UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

POLLYANA FERREIRA DA SILVA VIANNA

Desenvolvimento de células eletroquímicas para acoplamento
in situ com Ressonância Magnética Nuclear de Alta Resolução

São Carlos

2021

Ficha Catalográfica elaborada pela Seção de Referência e Atendimento ao Usuário do SBI/IQSC

Vianna, Pollyana Ferreira da Silva

Desenvolvimento de células eletroquímicas para acoplamento in situ com Ressonância Magnética Nuclear de Alta Resolução / Pollyana Ferreira da Silva Vianna. — São Carlos, 2021.

124 f.

Tese (Doutorado em Química Analítica e Inorgânica) — Instituto de Química de São Carlos / Universidade de São Paulo, 2021.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Alberto Colnago

1. Ressonância Magnética Nuclear. 2. Eletroquímica. 3. Acoplamento RMN-EQ. I. Título.

POLLYANA FERREIRA DA SILVA VIANNA

Desenvolvimento de células eletroquímicas para acoplamento
in situ com Ressonância Magnética Nuclear de Alta Resolução

Tese apresentada ao Instituto de Química de
São Carlos da Universidade de São Paulo
como parte dos requisitos para obtenção do
título de Doutora em Ciências.

Área de concentração: Química Analítica e
Inorgânica

Orientador: Dr. Luiz Alberto Colnago

São Carlos

2021

DEDICATÓRIA

*Dedico este trabalho aos meus pais
Vanda e Gilmar, à minha irmã
Larissa e ao meu esposo Yuri.*

AGRADECIMENTOS

À Deus por sua grande bondade e misericórdia em me conceder a vida, pelas bênçãos concedidas e, principalmente, por nunca me desamparar nas adversidades.

Aos meus pais, Vanda e Gilmar, por serem a base da minha formação pessoal e profissional.

À minha irmã, Larissa, pela amizade e parceria em todos os momentos.

Ao meu esposo, Yuri, por todo amor, paciência e compreensão durante toda a nossa caminhada juntos.

Ao meu orientador, Dr. Luiz Alberto Colnago, por toda sua dedicação e confiança, e, principalmente, pelo exemplo científico e pessoal que, certamente admirarei e seguirei por toda a vida.

Ao Dr. Marcelo Carmo, pela receptividade e confiança em me receber durante oito meses no Forschungszentrum Jülich durante o período do Doutorado Sanduíche.

À minha grande amiga e colaboradora, Dr^a. Bruna Ferreira Gomes Lobo, por seu companheirismo e auxílio pessoal e profissional.

Ao amigo, Prof. Dr. Luiz Henrique Keng Queiroz Jr. pela paciência e ensinamentos.

Ao amigo Dr. Carlos Manoel da Silva Lobo, pelas parcerias pessoais e profissionais.

À Prof^a. Dr^a. Tatiana Santana Ribeiro e ao Dr. Cauê Ribeiro de Oliveira, por todo auxílio e acolhimento durante o Doutorado Sanduíche, pela parceria e amizade.

A todo o grupo de RMN da Embrapa Instrumentação pela receptividade, amizade e auxílio desde o primeiro dia do meu Doutorado. Igualmente, aos técnicos e analistas dessa mesma instituição, especialmente, à Viviane e Silvine por toda paciência e colaboração.

Ao Instituto de Química de São Carlos pelo suporte acadêmico.

À Embrapa Instrumentação pelo suporte infraestrutural.

À CAPES pelo fomento das bolsas de Doutorado e de Doutorado Sanduíche.

A todas as pessoas que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho, meus sinceros agradecimentos!

“Ideias e somente ideias podem iluminar a escuridão.”

Ludwing von Mises

RESUMO

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) é uma técnica muito útil para acompanhar mecanismos reacionais, identificar e quantificar substâncias químicas. Desta forma, o acoplamento entre RMN e técnicas eletroquímicas (EQ) tem sido cada vez mais utilizado a fim de acompanhar as reações de eletro-oxirredução em tempo real. No entanto, esse acoplamento apresenta alguns desafios pois a inserção dos eletrodos de um sistema eletroquímico (SE) na sonda de um espectrômetro de RMN pode gerar interferências entre as técnicas que podem comprometer a qualidade das medições e até mesmo modificar mecanismos reacionais. Considerando-se as interferências originadas pelo acoplamento RMN-EQ o principal objetivo deste trabalho foi desenvolver células eletroquímicas miniaturizadas para o acoplamento RMN-EQ a fim de que as principais dificuldades desse acoplamento fossem minimizadas. Um dos principais efeitos provenientes do acoplamento RMN-EQ é o efeito de magnetoeletrólise que ocorre devido a formação de uma força magnética gerada pelo produto vetorial entre a corrente e campo magnético. Esse efeito pode causar alterações nas cinéticas reacionais, deste modo, ele foi avaliado para todas as reações eletroquímicas estudadas. Foram construídos e avaliados três sistemas eletroquímicos para o acoplamento RMN-EQ. O primeiro constituiu em eletrodos metálicos coaxiais e seu desempenho foi avaliado através do estudo da reação de oxidação do ácido ascórbico. No segundo os eletrodos de trabalho (ET) e o contra eletrodo (CE) foram feitos a partir de uma mistura de grafite e resina epóxi e o eletrodo de referência (ER) foi um eletrodo de Ag/AgCl miniaturizado. Com esse SE foram estudadas as reações de eletro-redução da *p*-benzoquinona e eletro-oxidação do isopropanol. O terceiro SE foi construído com folhas de carbono recobertas com Pt como ET e CE e eletrodos de Hg/Hg₂Cl₂ e Ag/AgCl miniaturizados como ER. As reações de oxidação do metanol e do ácido ascórbico foram estudadas para avaliar a performance desse SE para o acoplamento RMN-EQ. Os SEs construídos mostraram um bom desempenho para o acoplamento RMN-EQ *in situ*, desde que posicionados logo acima da RD e esse posicionamento somente foi considerado adequado devido à existência do efeito MHD que possibilitou a homogeneização das soluções da célula em tempo real.

Palavras-chave: espectro-eletroquímica, RMN-EQ, RMN, RMN de alta resolução, eletroquímica, acoplamento, célula eletroquímica miniaturizada, efeito de magnetoeletrólise.

ABSTRACT

Nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy is an extremely useful technique to monitor reaction mechanisms, identify and quantify chemical substances. Thus, the coupling between NMR and electrochemical techniques (EC) has been increasingly used to monitor redox reactions in real time. However, this coupling presents some challenges since the insertion of an electrochemical system (ES) in a NMR probe can generate interferences in both techniques that can compromise the quality of measurements and even modify reaction mechanisms. Taking to account the interferences caused by the NMR-EC coupling, the main objective of this work was to develop miniaturized electrochemical cells for the NMR-EC coupling so that the main difficulties of this coupling could be minimized. One of the main effects from the NMR-EC coupling is the magnetoelectrolysis effect that occurs due to the formation of a magnetic force generated by the cross product between the current and the magnetic field vectors. This effect can cause changes in the reaction kinetics; thus, it was evaluated for all electrochemical reactions studied in this doctoral thesis. Three electrochemical systems were constructed and evaluated for the NMR-EC coupling. The first consisted of coaxial metallic electrodes and its performance was evaluated by the study of the ascorbic acid oxidation reaction. The working (WE) and counter electrodes (CE) of second system were made with a mixture of graphite and epoxy resin and the reference electrode (RE) was a miniaturized Ag/AgCl electrode. The *p*-benzoquinone electro-reduction and the isopropanol electro-oxidation reactions were studied to verify the applicability of this electrochemical cell. The third ES was built using carbon sheets covered with Pt as WE and CE and miniaturized Hg/Hg₂Cl₂ and Ag/AgCl electrodes as RE, the oxidation reactions of methanol and ascorbic acid were studied to evaluate the performance of this ES for NMR-EC coupling. The built ESs showed a good performance for the *in situ* NMR-EC coupling, if the electrodes were positioned just above the DR and this positioning was only considered adequate due to the existence of the MHD effect that enabled the homogenization of cell solutions in real time.

Keywords: spectroelectrochemistry, NMR-EC, NMR, high resolution NMR, electrochemistry, coupling, miniaturized electrochemical cell, magnetoelectrolysis effect.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** - Orientação dos spins nucleares na ausência (a) e na presença (b) do campo magnético estático, B_0 . Sendo α o estado de menor energia e β o estado de maior energia. No exemplo, $I = 1/2$25
- Figura 2** - FID (Free Induction Decay)26
- Figura 3** - Espectro de Etanol obtido por Arnold e colaboradores em 195127
- Figura 4** - Representação esquemática de um espectrômetro de RMN de Alta Resolução e seus principais componentes.....28
- Figura 5** - Célula desenvolvida por Richards e Evans para acoplamento RMN-EQ *in situ*....29
- Figura 6** - Sistema eletroquímico desenvolvido por Klod e colaboradores para acoplamento RMN-EQ *in situ*.....32
- Figura 7** - Sistema eletroquímico utilizado por Zhang e colaboradores para acoplamento RMN-EQ-AR *in situ*. (a) Esquema da célula eletroquímica. (b) Imagem da célula eletroquímica.34
- Figura 8** - a) Cronoamperogramas referentes à oxidação da HQ *in situ* utilizando-se diferentes eletrodos de trabalho. Linha Rosa ET de ITO recoberto por um filme de polianilina e Linha azul ET de ITO. b) Espectros de RMN de ^1H da eletro-oxidação obtidos durante 60 minutos utilizando-se diferentes ET.....35
- Figura 9** - Forças atuantes na magnetoconvecção. (a) Força Magnética, F_B , atua sobre o volume contendo um fluxo de cargas, j , quando existe um campo magnético perpendicular. (b) Força de gradiente de Campo Magnético, F_{VB} : atua sobre as espécies paramagnéticas com concentração uniforme no volume. (c) A Força de Gradiente de Concentração, F_{VC} , independe da direção do campo magnético e atua sobre o volume que tem um gradiente de concentração das espécies paramagnéticas.39
- Figura 10** - Efeito MHD em um campo magnético uniforme. (a) Campo aplicado paralelamente à superfície do eletrodo. O fluxo MHD primário é paralelo à superfície. (b) O fluxo MHD primário é um vórtice ao redor da superfície, o Campo Magnético é perpendicular à superfície do eletrodo, (c) O Campo magnético é perpendicular à superfície do eletrodo, mas este possui irregularidades na superfície, o fluxo MHD formado é secundário, em volta das saliências superficiais.40
- Figura 11** - Variação da concentração de cobre em função do tempo de eletrólise realizado a 23 °C sob diferentes configurações: (■) $B \perp j$ (B perpendicular a j), (●) $B \parallel j$ (B paralelo a j), e (▲) $B = 0$. Solução aquosa: 0,1 mol L⁻¹ Na₂SO₄ e 0,01 mol L⁻¹ CuSO₄. Condições: $E_{\text{aplicado}} = -0,4 \text{ V versus. Ag/AgCl (3 mol L}^{-1} \text{ KCl)}$. O desvio padrão está indicado na barra de erros (n=3).⁴³41
- Figura 12** - Mecanismo do aumento do transporte de massas causado pelo campo magnético durante uma eletrólise.....42
- Figura 13** - Mapas de velocidade adquiridos durante as medições eletroquímicas com 75mA. A espessura da fatia da imagem é de 2mm. São mostrados os três componentes de velocidade e o gráfico de fluxo xz.43

Figura 14 - Célula eletroquímica utilizada no estudo do efeito de magnetoeletrólise para a reação de redução da BQ	45
Figura 15 - Reação global da eletro-redução da BQ.	46
Figura 16 - Voltamogramas cíclicos adquiridos <i>in situ</i> (linha vermelha, B=14T) e <i>ex situ</i> (linha preta, B=0T). O volume de 550 μL de uma solução BQ ($0,045 \text{ mol L}^{-1}$ em Na_2SO_4 $0,45 \text{ mol L}^{-1}$, pH 1, contendo 10% D_2O) foi utilizado para esse experimento. Os ciclos apresentados são os de número 4 de 4 adquiridos. A velocidade de varredura foi de 100 mV s^{-1} . ⁵²	48
Figura 17 - Cronoamperograma da redução da BQ realizada <i>in situ</i> (região vermelha) e <i>ex situ</i> (região cinza). O volume de 550 μL de uma solução BQ ($0,045 \text{ mol L}^{-1}$ em Na_2SO_4 $0,45 \text{ mol L}^{-1}$, pH 1, contendo 10% D_2O) foi adicionado à célula eletroquímica que permaneceu durante 10 minutos fora do campo magnético e após essa etapa foi inserida na presença do campo magnético durante 10 minutos, repetindo-se essa alternância três vezes. O potencial aplicado foi de -600 mV (<i>versus</i> Ag/AgCl). ⁵²	49
Figura 18 - Espectro de RMN após 30 minutos de redução da BQ <i>in situ</i> e <i>ex situ</i> . No canto superior direito mostra-se as cronoamperometrias obtidas durante as eletrólises. 50	
Figura 19 - Razão das áreas dos picos da HQ e da BQ obtidos pelos espectros de RMN de hidrogênio durante as eletro-reduções <i>in situ</i> (círculos vermelhos) e <i>ex situ</i> (quadrados pretos). A célula eletroquímica contém 550 μL de uma solução BQ ($0,045 \text{ mol L}^{-1}$ em Na_2SO_4 $0,45 \text{ mol L}^{-1}$, pH 1, contendo 10% D_2O). Adaptado de ⁵²	51
Figura 20 - Célula eletroquímica utilizada no estudo da magnetoeletrólise para a reação de oxidação do ácido ascórbico. Sistema de eletrodo duplo de Pt em forma de bobinas coaxiais.....	56
Figura 21 - Reação global da eletro-oxidação do ácido ascórbico.....	58
Figura 22 - Voltamogramas cíclicos adquiridos <i>in situ</i> (linha vermelha, B = 14 T), <i>ex situ</i> (linha preta, B = 0 T), e somente no eletrólito suporte H_2SO_4 $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ (linha cinza). O volume de 550 μL de uma solução AA ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, em D_2O) foi utilizado para esse experimento. Os ciclos apresentados são os de número 4 de 4 adquiridos. A velocidade de varredura foi de 100 mV s^{-1}	60
Figura 23 - Cronoamperogramas da oxidação do AA <i>in situ</i> (linha vermelha, B = 14 T) e <i>ex situ</i> (linha azul, B = 0 T). O volume de 550 μL de uma solução AA ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, em D_2O) foi utilizado para esse experimento. Foram aplicados pulsos de potencial de 20 s no potencial +1 V <i>versus</i> Ag/Ag ⁺ e de 5 s no potencial 0 V <i>versus</i> Ag/Ag ⁺ durante 1 h, apenas uma parte dos cronoamperogramas estão apresentados a fim de facilitar a visualização.....	61
Figura 24 - (a) espectros de RMN obtidos <i>in situ</i> antes e após 1h de oxidação. (b) espectros de RMN obtidos <i>ex situ</i> antes e após 1h de oxidação. Os picos referentes a cada núcleo de ^1H foram atribuídos.	62
Figura 25 - (a) Espectro de ^1H da oxidação <i>in situ</i> com o tempo do AA $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ durante 1 h. (b) Espectro de ^1H da oxidação <i>ex situ</i> com o tempo do AA $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ durante 1 h. (c) Gráfico da porcentagem de	

área com o tempo, da oxidação <i>in situ</i> do AA, de cada pico de ^1H do AA e do ADA durante 1 h. (d) Gráfico da porcentagem de área com o tempo, da oxidação <i>ex situ</i> do AA, de cada pico de ^1H do AA e do ADA durante 1 h.	64
Figura 26 – a) Esquema de célula eletroquímica, b) Esquema dos eletrodos auxiliar e de trabalho de grafite com resina.....	68
Figura 27 - Esquema representativo do ER de Ag/AgCl miniaturizado	69
Figura 28 - Avaliação da interferência nos espectros de RMN de ^1H da BQ devido posicionamento do SE. Linha preta SE posicionado 1 mm acima da RD e linha vermelha SE posicionado 1 cm dentro da RD.	73
Figura 29 - RMN de ^1H na região correspondente ao TSPD4 quando o SE foi posicionado 1mm acima da RD.	74
Figura 30 - Voltamogramas Cíclicos adquiridos <i>in situ</i> (linha vermelha) e <i>ex situ</i> (linha preta). O volume de 550 μL de uma solução de BQ 0,05 mol L^{-1} em H_2SO_4 0,1 mol L^{-1} preparada em D_2O foi utilizada para esse experimento. Os ciclos apresentados são os de número 3 de 3 adquiridos. A velocidade de varredura foi de 10 mV s^{-1}	75
Figura 31 – Cronoamperogramas adquiridos durante as medições <i>in situ</i> (linha vermelha) e <i>ex situ</i> (linha preta). O volume de 550 μL de uma solução de BQ 0,05 mol L^{-1} em H_2SO_4 0,1 mol L^{-1} preparada em D_2O foi utilizado para esse experimento.	76
Figura 32 - Espectros de RMN obtidos <i>in situ</i> antes (linha preta) e após (linha vermelha) 1h de redução da BQ. Os picos referentes a cada núcleo de ^1H (BQ ou HQ) foram atribuídos.	77
Figura 33 - Espectro de ^1H da redução <i>in situ</i> com o tempo da BQ 0,05 mol L^{-1} em H_2SO_4 0,1 mol L^{-1} durante 1 h.	78
Figura 34 - Gráfico da porcentagem de área com o tempo, da oxidação <i>in situ</i> da BQ, de cada pico de ^1H da BQ e da HQ durante 1 h.....	79
Figura 35 - Voltamogramas Clíclicos adquiridos <i>in situ</i> (azul) e <i>ex situ</i> (vermelho) para o ISP. O volume de 660 μL de uma solução de ISP 0,5 mol L^{-1} em HClO_4 0,1 mol L^{-1} contendo 10% D_2O) foi utilizado para esse experimento. Os ciclos apresentados são os de número 10 de 10 adquiridos. A velocidade de varredura foi de 100 mV s^{-1}	80
Figura 36 - Cronoamperograma da oxidação do ISP realizada <i>in situ</i> . O volume de 600 μL de uma solução ISP 0,5 mol L^{-1} em HClO_4 0,1 mol L^{-1} , contendo 10% D_2O) foi adicionado à célula eletroquímica. O potencial aplicado foi de +0,45 V (<i>versus</i> Ag/Ag $^+$) durante 5 s e o potencial de limpeza aplicado foi de -0,5 V (<i>versus</i> Ag/Ag $^+$) durante 5 s.	82
Figura 37 - Avaliação da interferência nos espectros de RMN de ^1H do ISP devido posicionamento do SE. Linha preta SE posicionado 1 mm acima da RD e linha vermelha SE posicionado 1 cm dentro da RD.	83
Figura 38 - RMN de ^1H na região correspondente ao TSPD4 quando o SE foi posicionado 1mm acima da RD.	84
Figura 39 - Espectros de RMN obtidos <i>in situ</i> antes (linha preta) e após (linha vermelha) 2h de oxidação do ISP. Os picos referentes a cada núcleo de ^1H foram atribuídos. ..	85

Figura 40 - Espectros de ^1H da oxidação <i>in situ</i> com o tempo do ISP $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ durante 2 h - a) consumo do ISP e b) formação da acetona.....	86
Figura 41 - Gráfico da porcentagem de área com o tempo, da oxidação <i>in situ</i> do ISP, dos picos referentes aos hidrogênios H_a (linha preta) e H_c (linha azul), o primeiro correspondente ao dubleto do ISP e o segundo ao singlete da acetona durante 2 h.	86
Figura 42 - Esquema de célula eletroquímica com eletrodos auxiliar e de trabalho de folha de carbono e eletrodo de referência de calomelano 3M miniaturizado.....	92
Figura 43 - Representação do eletrodo de trabalho de folha de carbono recoberta por Pt.....	92
Figura 44 - Representação do eletrodo auxiliar de folha de carbono	92
Figura 45 - Representação do eletrodo de referência de calomelano 3M miniaturizado	93
Figura 46 - a) Imagens de MEV do papel de fibras de carbono cobertas com Pt metálica, b) e c) são os mapas elementares de C e Pt, respectivamente.	97
Figura 47 - Voltamogramas cíclicos e cronoamperogramas adquiridos <i>ex situ</i> . a) Voltamogramas cíclicos do metanol $0,5 \text{ ml L}^{-1}$ adquiridos nos eletrólitos alcalino ($\text{KOH } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$, linha vermelha) e ácido ($\text{HClO}_4 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ linha preta). Os ciclos apresentados são os de número 30 de 30. b) Cronoamperogramas adquiridos nos eletrólitos alcalino (linha vermelha) e ácido (linha preta). Os volumes de solução utilizados foram de 3 mL.	99
Figura 48 - a) Voltamograma cíclico do eletrodo de papel de fibra de carbono recoberto com Pt em $\text{KOH } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ adquirido <i>ex situ</i> . b) Voltamogramas Cíclicos do eletrodo de papel de fibra de carbono recoberto com Pt em $\text{KOH } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (linha preta) e em $\text{MeOH } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em $\text{KOH } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (linha vermelha) adquiridos <i>in situ</i> . Os ciclos apresentados são os de número 30 de 30. Os volumes de solução utilizados para essas medições foram de $550 \mu\text{L}$	100
Figura 49 - Espectro de RMN de ^1H de 43 MHz após 72 horas da eletro-oxidação do $\text{MeOH } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em $\text{KOH } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$	102
Figura 50 - Gráfico da variação da concentração com o tempo da oxidação <i>in situ</i> do MeOH . Os dados são referentes aos hidrogênios do metanol (linha preta) e do formato (linha azul) durante 72 h.	103
Figura 51 - Voltamogramas Cíclicos adquiridos <i>in situ</i> (linha vermelha) e <i>ex situ</i> (linha preta). O volume de $550 \mu\text{L}$ de uma solução AA $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ em $\text{H}_2\text{SO}_4 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ preparada em D_2O foi utilizada para esse experimento. Os ciclos apresentados são os de número 3 de 3 adquiridos. A velocidade de varredura foi de 10 mV s^{-1}	104
Figura 52 - Avaliação da interferência nos espectros de RMN de ^1H do AA devido posicionamento do SE. Linha preta SE posicionado 1 mm acima da RD e linha vermelha SE posicionado 1 cm dentro da RD	106
Figura 53 - Cronoamperogramas adquiridos durante as medições <i>in situ</i> (linha vermelha) e <i>ex situ</i> (linha preta). O volume de $550 \mu\text{L}$ de uma solução de AA $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ em $\text{H}_2\text{SO}_4 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ preparada em D_2O foi utilizado para esse experimento.	107

Figura 54 - Espectros de RMN obtidos <i>in situ</i> antes (linha preta) e após (linha vermelha) 90 minutos de oxidação do AA. Os picos referentes a cada núcleo de ^1H foram atribuídos.	108
Figura 55 - Espectros de ^1H da oxidação <i>in situ</i> com o tempo do AA $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ durante 90 minutos.	109
Figura 56 - Gráfico da porcentagem de área com o tempo dos picos referentes aos hidrogênios H_c (linha preta) e H_f (linha azul), o primeiro correspondente ao AA e o segundo correspondente ao ADA durante 2 h da oxidação <i>in situ</i> do AA.	110

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Parâmetros utilizados durante as medições eletroquímicas para a avaliação do efeito MHD durante a reação de redução da BQ.	45
Tabela 2 - Parâmetros das medições eletroquímicas utilizados para a avaliação do sistema RMN-EQ e acompanhamento da eletro-oxidação do por RMN de ^1H 1D.....	57
Tabela 3 - Porcentagens iniciais e finais de área dos picos obtidos nos espectros de RMN de ^1H <i>in situ</i> e <i>ex situ</i> da oxidação do ácido ascórbico.	63
Tabela 4 - Parâmetros utilizados nas medições eletroquímicas da eletro-redução da BQ com o sistema de ECGE	70
Tabela 5 - Parâmetros utilizados nas medições eletroquímicas da oxidação do ISP com o sistema de ECGE	71
Tabela 6 - Parâmetros das medições eletroquímicas oxidação do metanol em meio ácido e básico para escolha do eletrólito suporte	95
Tabela 7 - Parâmetros das medições eletroquímicas oxidação do metanol em meio básico...	95
Tabela 8 - Parâmetros das medições eletroquímicas oxidação do AA em meio ácido	96

LISTA DE ABREVIATÖES

2D - bidimensional

AA – ácido ascórbico

ADA – ácido dehidroascórbico

AQ – tempo de aquisição

BQ – *p*-benzoquinona

CE – contra eletrodo

d1 – tempo de reciclagem

ECGE – eletrodo compósito de grafite e epóxi

ECGE-Pt - eletrodo compósito de grafite e epóxi modificado com Pt black

EPFC – eletrodo de papel de fibra de carbono

EPFC-Pt – eletrodo de papel de fibra de carbono modificado com Pt metálico

EQ – eletroquímica

ER – eletrodo de referência

ERH – eletrodo reversível de hidrogênio

ET – eletrodo de trabalho

HQ – hidroquinona

ISP – isopropanol

MeOH - metanol

MEV – microscopia eletrônica de varredura

MHD – magnetohidrodinâmico

RD - região de detecção

RF – radiofrequência

RMN – Ressonância magnética nuclear

RMN-EQ – acoplamento entre espectroscopia de RMN e técnicas eletroquímicas

RMN-EQ-AR – acoplamento entre espectroscopia de RMN de alta resolução e técnicas eletroquímicas

RMN-EQ-MR – acoplamento entre espectroscopia de RMN de média resolução e técnicas eletroquímicas

RMN-EQ-DT – acoplamento entre RMN no domínio do tempo e técnicas eletroquímicas

SE – sistema eletroquímico

UV-Vis – espectroscopia no ultravioleta visível

Do inglês:

CE – counter electrode

COSY - correlation spectroscopy

DOSY - Diffusion-ordered spectroscopy

DS – dummy scans

EC – electrochemistry

ES – electrochemical system

FID: free induction decay

FTIR - Fourier-transform infrared spectroscopy

FTO – Fluorinated Tin Oxide

ITO - Iridium Tin Oxide

NMR – Nuclear Magnetic Resonance

NS – number of scans

RE – Reference electrode

WE – Working electrode

LISTA DE SÍMBOLOS

α – estado de menor energia

β – estado de maior energia

ΔE – variação de energia

γ – constante magnetogírica

ω_0 – frequência de Larmor

E – potencial

E_{PA} – potencial de pico anódico

E_{PC} – potencial de pico catódico

h – constante de Planck

i – corrente

i_{PA} – corrente de pico anódico

i_{PC} – corrente de pico catódico

I – spin nuclear

k – constante de Boltzmann

N_α – número de spins alinhados paralelamente

N_β – número de spins alinhados antiparalelamente

T – temperatura

T_1 – tempo de relaxação longitudinal

T_2 – tempo de relaxação transversal

T_p – tempo de duração do pulso de RF

Vetores:

$\vec{\mu}$ – momento magnético

$\vec{B}_0$ – campo magnético estático

$\vec{B}_1$ - campo magnético oscilante

$\vec{F}_{VB}$ - força de gradiente de campo

$\vec{F}_{VC}$ - força de gradiente de concentração

$\vec{F}_B$ - força magnética

$\vec{F}_L$ - força de Lorentz

$\vec{F}_K$ - força de Kelvin

$\vec{j}$ - densidade de corrente

$\vec{M}_0$ - magnetização resultante

SUMÁRIO

RESUMO

ABSTRACT

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

LISTA DE ABREVIACÕES

LISTA DE SÍMBOLOS

CONTEXTUALIZAÇÃO

CAPÍTULO 1 - Acoplamento entre técnicas Eletroquímicas e a Espectroscopia de RMN.....22

1.1 Introdução.....23

1.2 RMN: Princípios básicos.....24

1.3 RMN de Alta Resolução no estado Líquido.....27

1.4 O Acoplamento RMN-EQ.....28

CAPÍTULO 2 - O efeito de magnetoeletrolise na RMN-EQ-AR37

2.1 Introdução.....38

2.2 Materiais e Métodos44

2.2.1 Reagentes e Soluções.....44

2.2.2. Sistema eletroquímico44

2.2.3. Técnicas e parâmetros utilizados nas medições eletroquímicas.....45

2.2.3 Parâmetros e sequências de RMN46

2.2.3.1 Zg30 (Bruker®).....46

2.3 Resultados e Discussão.....46

2.4 Considerações Finais52

CAPÍTULO 3 - Sistema eletroquímico metálico para acoplamento *in situ* com RMN-EQ-AR53

3.1 Introdução.....54

3.2 Materiais e Métodos54

3.2.1 Reagentes e Soluções.....54

3.2.2 Equipamentos e Vidrarias.....54

3.2.3 Célula eletroquímica.....55

3.2.4 Limpeza e estabilização dos eletrodos.....56

3.2.5 Parâmetros utilizados para as medições eletroquímicas.....56

3.2.6 Parâmetros e sequências de RMN	57
3.3 Resultados e Discussão.....	57
3.4 Considerações Finais	65
CAPÍTULO 4 - Célula eletroquímica construída com eletrodos compósitos de grafite e resina epóxi (ECGE) para acoplamento <i>in situ</i> com RMN de alta resolução	
4.1 Introdução.....	67
4.2 Materiais e Métodos	67
4.2.1 Equipamentos e Vidrarias.....	67
4.2.2 A célula RMN-EQ.....	67
4.2.3 Limpeza e estabilização dos eletrodos.....	69
4.2.4 Redução da BQ utilizando-se um sistema de ECGE miniaturizados	69
4.2.4.1 Reagentes e soluções	69
4.2.4.2 Medições eletroquímicas	70
4.2.4.3 Parâmetros e sequências de RMN	70
4.2.5 Oxidação do ISP utilizando-se um sistema de ECGE miniaturizados	70
4.2.5.1 Reagentes e Soluções	70
4.2.5.2 A célula RMN-EQ.....	71
4.2.5.3 Medições eletroquímicas	71
4.2.5.4 Parâmetros e sequências de RMN	71
4.3 Resultados e Discussão.....	72
4.3.1. Redução da BQ utilizando-se o sistema ECGE.....	72
4.3.2 Oxidação do ISP utilizando-se o sistema ECGE-Pt	80
4.4 Considerações Finais	87
CAPÍTULO 5 - Sistema de três eletrodos miniaturizados confeccionados com folhas de carbono para acoplamento <i>in situ</i> com RMN de média e alta resolução.....	
5.1 Introdução.....	90
5.2 Materiais e Métodos	90
5.2.1. A célula RMN-EQ.....	90
5.2.2. Limpeza e estabilização dos eletrodos.....	94
5.2.3. Caracterização dos eletrodos	94
5.2.4. Oxidação do MeOH em eletrodo de Papel de Fibras de Carbono com filme de Pt (EPFC-Pt)	94

5.2.4.1. Equipamentos	94
5.2.4.2. Reagentes e Soluções	94
5.2.4.3. A célula RMN-EQ	94
5.2.4.4. Medições eletroquímicas	94
5.2.4.5 Parâmetros de aquisição de RMN	95
5.2.5 Oxidação do AA em EPFC-Pt.....	96
5.2.5.1 Equipamentos e Vidrarias.....	96
5.2.5.2 Reagentes e Soluções	96
5.2.5.3 A célula RMN-EQ	96
5.2.5.5 Parâmetros de aquisição de RMN	97
5.3 Resultados e Discussão.....	97
5.3.1 Caracterização morfológica dos EPFC-Pt	97
5.3.2 Reação de eletro-oxidação do MeOH em EPFC-Pt acompanhada por acoplamento RMN-EQ de média resolução (RMN-EQ-MR)	98
5.3.2.1 Oxidação do MeOH em meio alcalino <i>in situ</i>	99
5.3.3 Oxidação do AA em EPFC-Pt in situ acompanhada por acoplamento RMN-EQ-AR	104
5.4 Considerações Finais	110
CONCLUSÕES	112
PERSPECTIVAS	114
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	115
ANEXO A	121

CONTEXTUALIZAÇÃO

Nesta tese são apresentados os resultados obtidos no desenvolvimento de sistemas eletroquímicos para acoplamento *in situ* com RMN de alta resolução. Dessa forma, esta tese foi dividida em cinco capítulos:

O capítulo 1 consiste em uma introdução que aborda os princípios básicos da RMN e a evolução do acoplamento entre técnicas eletroquímicas e de RMN de alta resolução, a fim de fornecer ao leitor o embasamento teórico para o entendimento dos quatro capítulos seguintes.

O capítulo 2 aborda o efeito de magnetoeletrolise, o qual apesar de conhecido previamente pouco era considerado ou muitas vezes nem citado em trabalhos de acoplamento RMN-EQ. Esse efeito consiste na geração de uma força magnética a partir dos vetores de campo magnético e corrente elétrica, sendo que essa força pode alterar o transporte de massa e consequentemente a taxa reacional durante a reação eletroquímica. Devido à sua importância esse fenômeno foi avaliado para todas as reações e sistemas eletroquímicos estudados.

O capítulo 3 apresenta os resultados provenientes da utilização de um sistema de três eletrodos metálicos coaxiais. Sendo os eletrodos de trabalho e contra eletrodo bobinas de Pt e o eletrodo de referência um fio de Ag. Neste estudo a reação de eletro-oxidação do ácido ascórbico foi utilizada para verificar a aplicabilidade do sistema eletroquímico desenvolvido.

No capítulo 4 as reações de eletro-redução da *p*-benzoquinona e eletro-oxidação do isopropanol foram utilizadas com o intuito de demonstrar a aplicabilidade do sistema de três eletrodos miniaturizados, em que eletrodo de trabalho e o contra eletrodo foram confeccionados a partir de uma mistura de carbono grafite com resina epóxi condutora e o eletrodo de referência consistia em um eletrodo de Ag/AgCl miniaturizado.

Por fim, o capítulo 5 traz os resultados obtidos com um sistema eletroquímico composto por eletrodos de trabalho e auxiliar feitos de folhas de carbono recobertas com Pt fisicamente depositada e eletrodos de referência de Ag/AgCl e Hg/Hg₂Cl₂ miniaturizados, que foram usados para estudar as reações de oxidação de metanol e do ácido ascórbico, respectivamente. Esse sistema foi aplicado para o acompanhamento de reações eletroquímicas *in situ* tanto em espectrômetros de alta quanto de média resolução.

CAPÍTULO 1

Acoplamento entre técnicas Eletroquímicas e a Espectroscopia de RMN

1.1 INTRODUÇÃO

O acoplamento de técnicas eletroquímicas (EQ) e espectroscópicas é de grande interesse uma vez que permite a elucidação de mecanismos reacionais e, principalmente, a detecção de intermediários e produtos de reação pelas técnicas espectroscópicas (KAIM; FIEDLER, 2009; LOZEMAN et al., 2020).

As principais técnicas que podem ser acopladas com medições eletroquímicas são as espectroscopias na região do ultravioleta-visível, UV-Vis, (HERNÁNDEZ et al., 2016; NEUDECK; MARKEN; COMPTON, 2005; OTERO; BENGOCHEA, 1999), infravermelho, FTIR, (BELLEC et al., 2001; DE BACKER; SAUVAGE, 2007), de fluorescência (JIN et al., 2010; LEI; HU; ACKERMAN, 2008) e a de Ressonância Magnética Nuclear, RMN, (BUSSY; BOUJTITA, 2015; FALCK; NIESSEN, 2015). A grande vantagem do acoplamento espectro-eletroquímico é que essas técnicas espectroscópicas anteriormente citadas não são destrutivas, entretanto, esse acoplamento de técnicas pode apresentar grandes desafios como a necessidade de células eletroquímicas adaptadas para cada aplicação e a interferência entre as técnicas EQ e espectroscopias.

A espectroscopia de RMN é uma técnica que vem sendo acoplada com sistemas eletroquímicos e é uma técnica altamente seletiva, pode ser aplicada para diferentes núcleos atômicos. É usada principalmente com os núcleos com maior abundância isotópica e alta sensibilidade como o ^1H e ^{19}F . Com esses isótopos há a possibilidade de aplicação de sequências rápidas de análise, assim caso existam intermediários reacionais estes podem ser observados em tempo real (BOISSEAU et al., 2015). A RMN também permite a determinação das estruturas moleculares e consequentemente a identificação dos produtos da reação.

Os acoplamentos RMN-EQ podem ser *online* ou *in situ*. Os acoplamentos *online* é quando as reações EQ são realizadas fora do equipamento de RMN e o meio reacional é transferido continuamente para a sonda de RMN através de um sistema de bombeamento e de uma sonda especial de RMN para análise de reações em fluxo. O acoplamento *in situ* é quando a reação eletroquímica acontece diretamente na região de detecção (RD) da sonda do espectrômetro. Entretanto, ambas as condições apresentam dificuldades de implementação. O acoplamento *online* necessita de uma célula eletroquímica de fluxo, além da dificuldade em ajustar a velocidade do fluxo e sincronizá-lo com as medições de RMN, uma vez que a passagem de solução pela RD pode distorcer o espectro de RMN. No caso do acoplamento *in situ* a construção de células também é um grande desafio, pois a inserção dos eletrodos na RD pode causar distorções no campo magnético e consequentemente a perda de resolução espectral,

além da diminuição da razão sinal/ruído. Os pulsos de radiofrequência (RF) de RMN também podem interferir no equipamento de medições eletroquímicas, gerando ruídos durante as medições (BUSSY; BOUJTITA, 2015).

Além desses desafios, há um outro fenômeno que deve ser considerado, no acoplamento RMN-EQ *in situ*, que é o efeito do campo magnético sobre as taxas das reações eletroquímicas, conhecido por magnetoeletrolise que será abordado no capítulo 2 (BUND et al., 2003; BUND; ISPAS; MUTSCHKE, 2008; HINDS et al., 2001).

Tendo em vista os desafios decorrentes do acoplamento RMN-EQ, o objetivo principal desta tese de doutorado foi estudar diferentes sistemas eletroquímicos para minimizar as interferências entre as técnicas e avaliar as perturbações e diferenças entre as medições realizadas *ex situ* (na ausência de um campo magnético) e *in situ*.

1.2 RMN: PRINCÍPIOS BÁSICOS

Apesar de Pauli, em 1924, ter sugerido a existência de núcleos magnéticos, que se comportavam como ímãs (PAULI, 1924), o fenômeno de ressonância magnética nuclear de lítio e cloro foi observado em 1938 por Rabi e colaboradores durante o desenvolvimento de uma metodologia para medição de momentos de spin nuclear (GIUNTA; MAINZ, 2020), o que o levou a ganhar o prêmio Nobel de Física de 1944. Mais tarde, entre 1945 e 1946 Bloch e Purcell também com o intuito de medir momentos magnéticos nucleares verificaram o fenômeno de RMN em amostras líquidas e sólidas através da absorção de radiofrequência da água e da parafina, respectivamente, o que os levou a ganhar o prêmio Nobel de Física, em 1952 (BLOCH; HANSEN; PACKARD, 1946; PURCELL; TORREY; POUND, 1946).

A ressonância magnética nuclear consiste na interação entre um núcleo atômico, cujo spin nuclear, I , é diferente de zero - que se comporta como um pequeno ímã - com um campo magnético estático $\vec{B}_0$ e um campo magnético oscilante, $\vec{B}_1$ (gerado por uma fonte de RF). Quando esses núcleos atômicos de ^1H , por exemplo, são submetidos ao $\vec{B}_0$ eles tendem a se orientar na direção do $\vec{B}_0$, podendo atingir dois diferentes estados de energia α , no sentido do campo, e β , no sentido contrário do campo, uma vez que a energia do sistema é quantizada (GIL; GERALDES, 2002). Os diferentes estados de energia magnética estão representados na Figura 1.

Figura 1 - Orientação dos spins nucleares na ausência (a) e na presença (b) do campo magnético estático, $\vec{B}_0$. Sendo α o estado de menor energia e β o estado de maior energia. No exemplo, $I = 1/2$.

Fonte: Autoria própria.

A diferença entre os níveis de energia é dada pela Equação (1), onde h é a constante de Planck, γ é a constante magnetogírica (característica de cada átomo), e $\vec{B}_0$ é o campo magnético estático. A distribuição dos spins nos dois níveis de energia é dada pela Equação de Boltzman, Equação (2), onde N_α é o número de spins alinhados paralelamente, N_β é o número de spins alinhados antiparalelamente, k é a constante de Boltzmann ($1,3805 \times 10^{-23}$ J/K) e T é a temperatura absoluta em K (GIL; GERALDES, 2002).

$$\Delta E = h\nu = \frac{h}{2\pi} \gamma B_0 \quad \text{Equação(1)}$$

$$\frac{N_\alpha}{N_\beta} = e^{-\frac{E}{kT}} \quad \text{Equação(2)}$$

Como o estado α é o estado de menor energia, há um excesso de núcleos com momento magnético, $\vec{\mu}$, na direção de $\vec{B}_0$, então surge uma magnetização resultante, $\vec{M}_0$, da soma dos momentos magnéticos de cada núcleo em excesso. Essa magnetização resultante, $\vec{M}_0$, não acontece imediatamente, é necessário esperar um tempo, $5T_1$, para que ela seja induzida. Esse tempo, T_1 , denomina-se constante de relaxação longitudinal (GIL; GERALDES, 2002).

A fonte de radiofrequência fornece energia para que a direção da $\vec{M}_0$ seja alterada, rotacionada por um ângulo, dado pela Equação 3, onde $\vec{B}_1$ é o campo magnético oscilante e T_p é o tempo de duração do pulso de radiofrequência. O máximo de sinal é observado quando se

usa um pulso de 90° . Essa alteração da direção da $\vec{M}_0$ é necessária para que ela seja observada pois sua magnitude é pequena se comparada ao $\vec{B}_0$ (MORAES; COLNAGO, 2014).

$$\theta = \gamma B_1 T_p \quad \text{Equação(3)}$$

A energia fornecida pela fonte de radiofrequência somente será absorvida pelo núcleo se a frequência emitida for igual à frequência de precessão ou Frequência de Larmor, ω_0 , frequência natural dos núcleos, dada pela Equação (4), por esse motivo a técnica foi denominada ressonância magnética nuclear (GIL; GERALDES, 2002; MORAES; COLNAGO, 2014).

$$\omega_0 = \gamma B_0 \quad \text{Equação(4)}$$

Após a excitação, a magnetização tende a voltar ao equilíbrio, paralela a $\vec{B}_0$, esse processo é denominado relaxação e pode acontecer através de dois mecanismos: pela relaxação longitudinal, cuja constante de tempo é T_1 , e pela relaxação transversal, cuja constante de tempo é T_2 . No retorno da magnetização para o equilíbrio os spins nucleares realizam o movimento de precessão livre em volta de $\vec{B}_0$ e durante esse processo o sinal do FID (Free Induction Decay), dados obtidos no domínio do tempo, é gerado (Figura 2) (GIL; GERALDES, 2002).

Figura 2 - FID (Free Induction Decay)

Fonte: Autoria própria.

O espectro de ressonância magnética nuclear é obtido pela transformada de Fourier do FID, esse procedimento matemático transforma os dados adquiridos no domínio do tempo para o domínio da frequência. Tendo em vista a Equação 4, esperava-se que os diferentes átomos de

hidrogênio de uma mesma molécula apresentassem apenas uma frequência de ressonância, e, portanto, apenas um sinal era previsto no espectro. Entretanto, em 1951, Arnold e colaboradores ao medirem os momentos magnéticos do etanol observaram um espectro contendo três sinais com intensidades diferentes (seguindo a proporção 3:2:1) e os atribuíram à estrutura química da molécula de etanol. O espectro de etanol obtido por Arnold e colaboradores está apresentado na Figura 3. O aparecimento desses três sinais deve-se ao efeito de blindagem diamagnética: uma vez que cada próton da molécula de etanol (a, b ou c) está circundado por uma densidade eletrônica diferente, cada um deles experimenta um campo magnético efetivo diferente (ARNOLD; DHARMATTI; PACKARD, 1951). Esse efeito foi denominado de deslocamento químico.

Figura 3 - Espectro de Etanol obtido por Arnold e colaboradores em 1951

Fonte: Adaptada de Arnold, J. T., Dharmatti, S. S. & Packard, M. E. Chemical Effects on Nuclear Induction Signals from Organic Compounds. **Journal of Chemical Physics**, v. 19, p. 507–507, 1951, com permissão de AIP Publishing (2021).

1.3 RMN DE ALTA RESOLUÇÃO NO ESTADO LÍQUIDO

A espectroscopia de RMN apresenta três áreas principais: RMN de baixa resolução, RMN de alta resolução e Imagem por RMN. Neste trabalho o foco será a RMN de alta resolução aplicada a amostras líquidas, utilizada no acoplamento RMN-EQ.

A RMN de alta resolução, também denominada RMN de alto campo, utiliza ímãs supercondutores que geram um campo magnético homogêneo, permitindo assim, a obtenção de sinais de alta resolução no domínio da frequência.

A Figura 4 apresenta um esquema simplificado de espectrômetro de RMN de alta resolução e seus principais componentes. As bobinas supercondutoras são responsáveis pela produção do campo magnético e ficam imersas em um frasco de dewar contendo hélio líquido, que sua por sua vez, é circundado por um frasco dewar contendo nitrogênio líquido. A sonda é o local onde ficam as bobinas de RF e onde a amostra é inserida. O transmissor de RF produz a radiação eletromagnética necessária para alterar a direção da magnetização inicial e o receptor detecta os sinais produzidos pelos núcleos em ressonância. Todo o equipamento é controlado por um computador e software dedicado ao aparelho.

Figura 4 - Representação esquemática de um espectrômetro de RMN de Alta Resolução e seus principais componentes.

Fonte: Autoria própria.

1.4 O ACOPLAMENTO RMN-EQ

O primeiro estudo, realizado em 1975 por Richards e Evans consistiu no monitoramento da eletrólise, a corrente constante, da *trans*-1-fenil-1-buten-3-ona por RMN de ^1H (60MHz). A célula eletroquímica desenvolvida por Richard e Evans, apresentada na Figura 5, operava em um sistema de fluxo e consistia num tubo de RMN com 5 mm de diâmetro com dois eletrodos: o eletrodo de trabalho (ET), formado por um fio de Pt recoberto com Hg, e o contra eletrodo (CE) foi um fio de platina enrolado na superfície externa de um tubo de 3mm de diâmetro. Um

dos principais problemas da utilização desse sistema é o alargamento da linha espectral e, conseqüentemente, a diminuição da resolução espectral. A vantagem principal dessa aplicação é a não modificação da sonda do RMN.

Figura 5 - Célula desenvolvida por Richards e Evans para acoplamento RMN-EQ *in situ*.

Fonte: Adaptada com permissão de Richards, J. A. & Evans, D. H. Flow cell for electrolysis within the probe of a nuclear magnetic resonance spectrometer. **Analytical Chemistry**, v. 47, p. 964–966, 1975. Copyright (2021) American Chemical Society.

Em 1987, Albert e colaboradores publicaram o segundo estudo de acoplamento RMN-EQ de alta resolução no qual a eletrólise do tri-terc-butilfenol em metanol foi monitorada por RMN de ^{13}C (22,63MHz). Nesse estudo os autores propuseram a utilização de duas configurações: A primeira consistiu numa célula eletroquímica com dois eletrodos inseridos num tubo de RMN com 10 mm de diâmetro sendo o cátodo: fio de platina fundida em um capilar de vidro e ânodo: fio de platina enrolado no capilar de vidro do cátodo. Na segunda configuração utilizada uma célula de fluxo de três eletrodos: ET (platina), CE (carbono vítreo) e um eletrodo de referência (ER, $\text{Ag}-0,01 \text{ mol L}^{-1} \text{ Ag}^+$). Avaliando ambas as configurações Albert e colaboradores chegaram à conclusão de que apenas a segunda permitia o

monitoramento da eletrólise por RMN de ^{13}C , pois como os SE não se encontrava na RD da sonda não houve o comprometimento da resolução espectral.

Três anos depois, em 1990, Mincey e colaboradores estudaram redução da *p*-benzoquinona para hidroquinona por RMN de ^1H (60MHz) utilizando um sistema de três eletrodos: um filme semicondutor de Sb-SnO₂ como ET, Pt como CE e um ER de Ag/AgCl em KCl 1 mol L⁻¹ inseridos num tubo de RMN de 5 mm de diâmetro. Uma limitação deste trabalho é a implementação complexa da célula desenvolvida pelos autores, devido a necessidade de deposição do filme semicondutor, o que dificulta a utilização desse acoplamento RMN-EQ por não especialistas.

Sandifer *et al.*, em 1993, determinaram a susceptibilidade magnética do íon ferro pelo monitoramento *in situ* do sinal próton do solvente a partir de misturas eletro-geradas de [Fe(CN)₆]⁴⁻ e [Fe(CN)₆]³⁻ em soluções aquosas por RMN de ^1H (400 MHz). A célula utilizada foi um tubo de RMN de 5 mm de diâmetro contendo três eletrodos: o ET consistia num fio de Au envolto em um tubo de Teflon[®] retrátil ao longo da seção mais ampla de uma inserção coaxial RMN convencional; o CE era um fio de Au enrolado em torno do tubo de Teflon[®] que revestia o ET; e o ER foi um eletrodo de calomelano saturado externo ao ímã. O contato eletrolítico com esse eletrodo foi obtido pela inserção de um tubo de teflon na tampa. No entanto, embora os sistemas que utilizam eletrodos de fio metálico sejam bastante simples e de fácil obtenção e aplicação, a presença desses fios tende a alargar os picos do espectro, diminuindo a resolução espectral.

Em 2000, Prenzler *et al.* investigaram a reação de redução da *p*-benzoquinona (BQ) por RMN de ^1H (400 MHz) utilizando como sistema eletroquímico de três eletrodos coaxiais inseridos em um tubo de RMN de 10 mm de diâmetro. O ET foi um filme de Au, com espessura aproximada de 20 Å, depositado na superfície externa de um tubo de vidro sem fundo. O CE foi uma gaze de Pt inserida no tubo de vidro no qual o filme de Au foi depositado e o ER foi um eletrodo de Ag/AgCl. Os pesquisadores concluíram que o eletrodo de Au restringe as medições no domínio catódico.

Webster, em 2004, monitorou a eletrólise de organohalogenados por RMN de ^1H (500 MHz) utilizando um sistema eletroquímico de dois compartimentos cilíndricos e três eletrodos. O ET consistia em um filme de Au com 10 nm de espessura depositado na parede interna do tubo de RMN de 7,49 mm de diâmetro. O CE foi feito com Pt inserida em um tubo RMN de 6,49 mm de diâmetro com uma membrana porosa e o ER foi um fio de Ag disposto acima do filme de Au, estes eletrodos foram inseridos num tubo RMN de 10 mm de diâmetro. O

monitoramento das espécies foi realizado apenas por RMN de ^1H , pois obtenção de espectros de ^{13}C demandava muito tempo, aproximadamente 12 horas, e a eletrólise durava no máximo uma hora.

Em 2009, Klod e colaboradores estudaram a reação de redução da *p*-BQ em soluções aquosas com diferentes pH por meio de RMN de ^1H (500 MHz) *in situ* utilizando um sistema eletroquímico mais simples quando comparado aos propostos anteriormente, empregando eletrodos de fibra de carbono como ET e CE e um fio de Ag como ER. Esses eletrodos foram inseridos em tubos de RMN de 5 e 10 mm de diâmetro. Assim como Webster, Klod *et al.* encontraram limitações de tempo de análise para realização de estudos utilizando RMN de ^{13}C , visto que, a aquisição de espectros de carbono utilizando sequências de pulso tradicionais demanda um longo tempo de aquisição, principalmente quando a concentração da amostra é baixa.

A célula desenvolvida por Klod e colaboradores em 2009, apresentada na Figura 6, tem sido aplicada para diferentes investigações espectroeletroquímicas por ser um dos sistemas mais simples que podem ser utilizados para a determinação de estruturas moleculares e mecanismos reacionais. No entanto, este sistema é limitado quanto à magnitude de corrente aplicada uma vez que correntes elétricas muito altas podem danificar as fibras de carbono presentes nos eletrodos. Outra limitação desse sistema é o fato de que são poucas as reações eletroquímicas que podem ser estudadas utilizando-se eletrodos de fibras de carbono sem modificações (BUSSY *et al.*, 2013; KLOD *et al.*, 2010; KLOD; DUNSCH, 2011; KLOD; ZIEGS; DUNSCH, 2009; ZALIBERA *et al.*, 2015).

Figura 6 - Sistema eletroquímico desenvolvido por Klod e colaboradores para acoplamento RMN-EQ *in situ*.

Fonte: Adaptada com permissão de Klod, S., Ziegls, F. & Dunsch, L. *In situ* NMR Spectroelectrochemistry of Higher Sensitivity by Large Scale Electrodes. **Analytical Chemistry**, v. 81, p. 10262-10267, 2009. Copyright (2021) American Chemical Society.

Em 2011 Zhang e Zwanziger (ZHANG; ZWANZIGER, 2011) utilizaram uma célula similar à desenvolvida por Webster (2004) para estudar a redução da BQ em soluções aquosas e soluções não aquosas, a eletrólise do ácido cafeico e do 9-cloroantraceno. O sistema espectroeletroquímico utilizado nesse estudo consistia em três eletrodos inseridos em um tubo de RMN de 5 mm de diâmetro. O ET era um filme de Au de 20 nm depositado em cima de uma camada de 3-mercaptopropiltrimetoxisilano para garantir maior aderência ao filme de ouro e a camada silanizada revestia, por sua vez, o exterior de um tubo de vidro de 3 mm de diâmetro, o CE de Pt e o ER de Ag/AgCl. A redução da BQ foi utilizada para mostrar a eficiência do sistema espectro-eletroquímico desenvolvido e os estudos com ácido cafeico e 9-cloroantraceno para explorar as aplicações do sistema no monitoramento e estudo de mecanismos reacionais. Os eletrodos de filmes depositados apresentam desempenho analítico melhor para aplicações de acoplamento, entretanto, para a confecção desse tipo de sistema são necessárias tecnologias específicas e, principalmente, conhecimento do analista.

Em 2014 Nunes e colaboradores acompanharam a oxidação do 9-cloroantraceno utilizando uma célula similar à usada por Klod e colaboradores (2009) num tubo de 10 mm com

Desenvolvimento de células eletroquímicas para acoplamento in situ com Ressonância Magnética Nuclear de Alta Resolução

eletrodos de fibra de carbono. Eles utilizaram a sequência de pulsos de precessão livre no estado estacionário (do inglês *steady-state free precession* (SSFP)), que lhes permitiu a obtenção de espectros de ^{13}C com maior razão sinal ruído e em menores tempos de aquisição (aproximadamente 11 minutos).

Em 2015, Boisseu e colaboradores aplicaram um sistema semelhante ao proposto por Klod e colaboradores (2009) inserido em um tubo de 5 mm de diâmetro para acompanhar a reação de redução do 9-cloroantraceno utilizando medições ultrarrápidas por RMN com o objetivo de minimizar problemas de alargamento de linhas e sobreposições de picos a partir da obtenção de espectros de RMN de duas dimensões ortogonais. A implementação de medições ultrarrápidas foi feita a fim de diminuir o tempo de aquisição de espectros 2D de RMN uma vez que estes demandam um alto tempo de aquisição, o que é inadequado para determinação de processos rápidos como os processos de redução e oxidação eletroquímicos.

Boisseu *et. al.* utilizaram técnicas bidimensionais (2D) de correlação homonuclear ultrarrápida (UF-COSY) que permitiu obter espectros 2D a cada 3 minutos. A aquisição de um espectro COSY normalmente é bem mais demorada e não permite que se obtenha espectros a cada 3 minutos com as concentrações utilizadas. Com o UF-COSY conseguiram obter o mecanismo reacional e verificar a formação de um intermediário instável. No entanto, uma grande limitação da aplicação das aquisições ultrarrápidas é a necessidade de operadores especialistas nesses tipos de aquisições, uma vez que estas demandam calibrações e cuidados muito específicos e processamento não encontrado nos pacotes de softwares convencionais.

Zhang e colaboradores, em 2018, acompanharam a reação de oxidação da hidroquinona (HQ) com um sistema de três eletrodos apresentado nas Figuras 7a e 7b, sendo os eletrodos de referência e auxiliar eram fios de Ag e Pt, respectivamente; e o eletrodo de trabalho uma lâmina de ITO (do inglês, Iridium Tin Oxide; traduz-se óxido de estanho e irídio) recoberta com um filme de polianilina.

Figura 7 - Sistema eletroquímico utilizado por Zhang e colaboradores para acoplamento RMN-EQ-AR *in situ*. (a) Esquema da célula eletroquímica. (b) Imagem da célula eletroquímica.

Fonte: Adaptada de **Electrochimica Acta**, v. 273, Zhang, X. P. *et al.* NMR spectroelectrochemistry in studies of hydroquinone oxidation by polyaniline thin films., p. 300-306, Copyright (2021), com permissão de Elsevier.

Nessa célula eletroquímica o eletrodo de trabalho ficava localizado na RD, no entanto, é possível verificar pelos espectros apresentados pelos autores que a qualidade dos sinais foi bastante comprometida apresentando distorções nos picos, além da largura aumentada dos sinais de RMN devido à essa inserção. Além disso, a separação entre os picos de BQ e HQ foi comprometida, como é possível observar na Figura 8b.

Figura 8 - a) Cronoamperogramas referentes à oxidação da HQ *in situ* utilizando-se diferentes eletrodos de trabalho. Linha rosa ET de ITO recoberto por um filme de polianilina e Linha azul ET de ITO. b) Espectros de RMN de ^1H da eletro-oxidação obtidos durante 60 minutos utilizando-se diferentes ET.

Fonte: Adaptada de **Electrochimica Acta**, v. 273, Zhang, X. P. *et al.* NMR spectroelectrochemistry in studies of hydroquinone oxidation by polyaniline thin films., p. 300-306, Copyright (2021), com permissão de Elsevier.

Um sistema semelhante ao proposto por Zhang e colaboradores (2018) foi utilizado em 2019 por Wang e colaboradores. O trabalho publicado por estes tinha como objetivo elucidar mecanismos, investigar e quantificar os produtos formados a partir de diferentes catalisadores utilizados para acompanhar a reação de oxidação de etanol *in situ*. No entanto, assim como observado para Zhang *et al.* a análise dos espectros permite verificar um comprometimento da homogeneidade do campo magnético causando alargamento e distorção no sinal de RMN, características observadas no sinal do padrão utilizado.

Em 2019, Cao *et al.* empregaram um sistema como o descrito por Zhang e colaboradores (2018) com uma alteração no eletrodo de trabalho: a substituição do ITO por FTO (Do inglês, Fluorinated Tin Oxide, traduz-se óxido de estanho dopado com flúor). Esse sistema foi utilizado para acompanhar reações de oxidação de álcoois como metanol, etanol e 1,2-propanodiol utilizando-se diferentes catalisadores a base de Pt.

Em geral, o principal objetivo do acoplamento RMN-EQ é a determinação da cinética e produtos reacionais, no entanto, um artigo de revisão escrito por Tong, publicado em 2017, destaca outra aplicação importante desse tipo de acoplamento: estudar o que acontece na superfície dos eletrocatalisadores durante processos redox. Um dos estudos citados neste trabalho utiliza RMN de ^{195}Pt para acompanhar, por exemplo, a formação de óxido de platina

na superfície dos catalisadores. No entanto, as medições de RMN devem ser realizadas à temperatura de 80 K, com o eletrólito congelado, para melhorar sua sensibilidade de detecção.

CAPÍTULO 2

O efeito de magnetoeletrólise na RMN-EQ-AR

Capítulo baseado em:

Gomes, B. F.; Ferreira da Silva, P.; Lobo, C. M. S.; Santos, M. S.; Colnago, L. A. Strong magnetoelectrolysis effect during electrochemical reaction monitored *in situ* by high-resolution NMR spectroscopy. **Analytica Chimica Acta**, v. 983, p. 91-95, 2017.

Desenvolvimento de células eletroquímicas para acoplamento in situ com Ressonância Magnética Nuclear de Alta Resolução

2.1 INTRODUÇÃO

Reações eletroquímicas realizadas *in situ* podem sofrer mudanças na cinética devido à presença do campo magnético. Entre as diferentes forças (Figura 9) que podem agir sobre o acoplamento RMN-EQ estão a força de Kelvin ou força de gradiente de campo magnético ($\vec{F}_{VB}$), a força do gradiente de concentração de íons paramagnéticos ($\vec{F}_{VC}$) e a força de Lorentz ($\vec{F}_L$) que é a força atuante sobre uma partícula, e, por fim, a força Magnética ($\vec{F}_B$) que é a força atuante no volume da solução (WESTON; GERNER; FRITSCH, 2010). Hinds e colaboradores ao comparar a magnitude dessas forças, observaram que as duas primeiras são menos intensas (G. HINDS et al., 2001). Desse modo, a $\vec{F}_B$ é uma das principais responsáveis pelo efeito de magnetoeletrólise ou efeito magnetohidrodinâmico (MHD), que é a criação de convecção durante a eletrólise (MONZON; COEY, 2014).

A força magnética, $\vec{F}_B$, é o produto vetorial dos vetores densidade de corrente, $\vec{j}$, proveniente da reação eletroquímica e campo magnético $\vec{B}_0$ (Equação 5). Portanto, teoricamente ela é máxima quando a corrente é ortogonal ao campo magnético, e nula quando os vetores são paralelos. Entretanto, experimentalmente, mesmo quando os vetores $\vec{j}$ e $\vec{B}_0$ são paralelos pode-se verificar fenômenos provenientes da ação da $\vec{F}_B$ devido aos efeitos micro-MHD: como a densidade de corrente não é uniforme em toda a superfície do eletrodo, em consequência de efeitos de borda e superfícies irregulares (devido ao crescimento desigual do eletrodepósito ou formação de bolhas na superfície do eletrodo, por exemplo), são gerados vórtices em volta das saliências locais que fazem com que nessas microrregiões as direções de $\vec{j}$ e $\vec{B}_0$ não sejam paralelas. O efeito na micro-MHD é apresentado na Figura 10 (MONZON; COEY, 2014).

$$F_B = j \times B \quad \text{Equação (5)}$$

Figura 9 - Forças atuantes na magnetoconvecção. (a) Força Magnética, $\vec{F}_B$, atua sobre o volume contendo um fluxo de cargas, $\vec{j}$, quando existe um campo magnético perpendicular. (b) Força de gradiente de Campo Magnético, $\vec{F}_{\nabla B}$: atua sobre as espécies paramagnéticas com concentração uniforme no volume. (c) A Força de Gradiente de Concentração, $\vec{F}_{\nabla C}$, independe da direção do campo magnético e atua sobre o volume que tem um gradiente de concentração das espécies paramagnéticas.

Fonte: Adaptada com permissão de Weston, M. C.; Gerner, M. D.; Fritsch, I. Magnetic fields for fluid motion. **Analytical Chemistry**, v. 82, p. 3411-3418, 2010. Copyright (2021) American Chemical Society.

Figura 10 - Efeito MHD em um campo magnético uniforme. (a) Campo aplicado paralelamente à superfície do eletrodo. O fluxo MHD primário é paralelo à superfície. (b) O fluxo MHD primário é um vórtice ao redor da superfície, o Campo Magnético é perpendicular à superfície do eletrodo, (c) O Campo magnético é perpendicular à superfície do eletrodo, mas este possui irregularidades na superfície, o fluxo MHD formado é secundário, em volta das saliências superficiais.

Fonte: Adaptada de **Electrochemistry Communications**, v. 42, Monzon, L. M. A. & Coey, J. Magnetic fields in electrochemistry: The Lorentz force. A mini-Review., p. 38-41, Copyright (2021), com permissão de Elsevier.

O efeito MHD foi demonstrado por Gomes *et al.* em 2014 em um acoplamento RMN-EQ no domínio do tempo (RMN-EQ-DT) onde estudaram a eletrodeposição de cobre. Eles observaram um aumento da taxa de deposição para as reações realizadas *in situ* de 27% quando $|\mathbf{B}_0|=0$ para cerca de 40% $|\mathbf{B}_0|=0,27$ T com 1 h de reação, conforme ilustrado na Figura 11.(GOMES *et al.*, 2014)

Figura 11 - Variação da concentração de cobre em função do tempo de eletrólise realizado a 23 °C sob diferentes configurações: (■) $B \perp j$ (B perpendicular a j), (●) $B \parallel j$ (B paralelo a j), e (▲) $B = 0$. Solução aquosa: $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ e $0,01 \text{ mol L}^{-1} \text{ CuSO}_4$. Condições: $E_{\text{aplicado}} = -0,4 \text{ V versus. Ag/AgCl (3 mol L}^{-1} \text{ KCl)}$. O desvio padrão está indicado na barra de erros (n=3). (GOMES et al., 2014)

Fonte: Adaptada com permissão de Gomes, B. F.; Nunes, L. M. S.; Lobo, C. M. S.; Cabeça, L. F. & Colnago, L. A. *In situ* Study of the Magnetoelectrolysis Phenomenon during Copper Electrodeposition Using Time Domain NMR Relaxometry. **Analitical Chemistry**, v. 86, p. 9391–9393, 2014. Copyright (2021) American Chemical Society.

Além da $\vec{F}_B$, quando o campo magnético apresenta gradiente de campo, é possível que haja o surgimento da componente Força de Kelvin, $\vec{F}_K$. Essa componente surge quando há íons paramagnéticos na presença de um gradiente de campo magnético (MONZON; COEY, 2014b). Gomes e colaboradores, em 2015, estudaram o surgimento dessa força durante o acoplamento entre RMN e EQ no domínio do tempo (RMN-EQ-DT) durante eletrodeposição de cobre *in situ* utilizando um ímã unilateral, cujo gradiente de campo é mais intenso que o encontrado no sistema estudado por Gomes *et al.* em 2014, no qual o gradiente de campo magnético utilizado era desprezível. Eles observaram um aumento na taxa de deposição ainda mais intenso que o encontrado no trabalho de 2014.

Hinds e colaboradores, em 2001, demonstraram que o efeito MHD é mais intenso quanto maior for a intensidade do campo magnético, além disso, eles compararam a magnetoeletrólise com agitação mecânica, utilizando um eletrodo rotatório e verificaram que os filmes depositados usando o MHD e usando o eletrodo rotatório apresentaram rugosidades diferentes.

Eles também observaram o aumento no transporte de massas, apresentado na Figura 12 devido redução da espessura da dupla camada elétrica pois a força magnética agindo no meio da solução produziu uma velocidade tangencial, U , resultando em um aumento da difusão em direção ao eletrodo.

Figura 12 - Mecanismo do aumento do transporte de massas causado pelo campo magnético durante uma eletrólise.

Fonte: Adaptada com permissão de Hinds, G.; Spada, F.; Coey, J.; Ní Mhíocháin, T.; Lyons, T. Magnetic field effects on copper electrolysis. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 105 (39), p. 9487-9502, 2001. Copyright (2021) American Chemical Society.

A existência do efeito MHD também pode aumentar a hidrólise da água para produção de H_2 (IIDA; MATSUSHIMA; FUKUNAKA, 2007), induzir uma orientação cristalográfica de eletrodepósitos metálicos (LEVESQUE et al., 2009) e induzir características morfológicas e de rugosidade nos filmes eletrodepositados (KOZA et al., 2010; YU et al., 2014).

Além disso, Kelly em 1977, verificou que o campo magnético pode modificar também os processos limitados pela transferência de cargas, devido a alterações dos níveis energéticos entre eletrodo e solução.

Benders e colaboradores, em 2020, através de medições de RMN de imagem puderam observar as mudanças no fluxo por efeito MHD. Eles utilizaram uma célula eletroquímica em formato de cubeta (como as utilizadas para medições de espectroscopias UV-Vis) e os ET e CE eram placas de cobre metálico de dimensões 10 mm x 60mm (largura x altura) fixadas em

paredes opostas da cubeta. A Figura 13 apresenta as imagens dos mapas de velocidade adquiridas durante as medições eletroquímicas a 75mA.

Figura 13 - Mapas de velocidade adquiridos durante as medições eletroquímicas com 75mA. A espessura da fatia da imagem é de 2mm. São mostrados os três componentes de velocidade e o gráfico de fluxo xz.

Fonte: Adaptada de **Journal of Magnetic Resonance**, v. 312, Benders, S.; Gomes, B. F.; Carmo, M.; Colnago, L. A.; Blümich, B. *In situ* MRI velocimetry of the magnetohydrodynamic effect in electrochemical cells, p. 106692, Copyright (2021), com permissão de Elsevier.

Considerando todas essas mudanças que podem ocorrer durante o acoplamento RMN-EQ, faz-se necessária a avaliação do efeito MHD para quaisquer reações eletroquímica realizadas *in situ*. Portanto, neste capítulo foi utilizado um sistema eletroquímico similar ao desenvolvido por Klod e colaboradores para avaliar o efeito de magnetoeletrólise durante acompanhamento *in situ* da eletro-redução da *p*-benzoquinona (BQ) através do acoplamento RMN-EQ-AR.

2.2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.2.1 REAGENTES E SOLUÇÕES

Para a avaliação do efeito de magnetoeletrólise na reação de redução da BQ foram utilizados os seguintes reagentes: *p*-benzoquinona (98%, Sigma-Aldrich®) recristalizada com água deionizada a 70°C; ácido sulfúrico (95%, Vetec®), sulfato de sódio anidro (99%, Sigma-Aldrich®) e água deuterada, D₂O (Sigma-Aldrich®). O eletrólito suporte foi uma solução de Na₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹, pH 1, acidificada com H₂SO₄. A solução de BQ utilizada nos experimentos eletroquímicos foi preparada no eletrólito suporte e a concentração da BQ foi de 0,05 mol L⁻¹. Um volume de 50 µL de D₂O foi diluído em 500 µL da solução de BQ 0,05 mol L⁻¹, assim as concentrações finais de BQ e Na₂SO₄ na célula eletroquímica foram 0,045 mol L⁻¹ e 0,45 mol L⁻¹, respectivamente.

2.2.2. SISTEMA ELETROQUÍMICO

A Célula RMN-EQ utilizada para acompanhar o efeito MHD durante a reação de redução da BQ consiste em um sistema de três eletrodos em um tubo de RMN de 5 mm com 14 cm de altura: o ET foi feito com fibras de carbono fixadas em um capilar de vidro com resina epóxi condutora Caldofix®. O comprimento exposto das fibras foi de 2 mm. Dentro do capilar, isolado da solução e em contato com a fibra de carbono foi usado um fio de cobre de 0,5 mm como contato elétrico. O CE utilizado foi feito com um fio de platina platinizado em uma das extremidades do capilar de vidro e esta foi selada com Caldofix®, dentro do capilar, assim como no eletrodo de trabalho, um fio de cobre foi utilizado para fazer contato elétrico. O ER foi construído como o CE, mas utilizando-se um fio de prata recoberto com cloreto de prata. A Figura 14 apresenta o esquema representativo da célula eletroquímica construída para o acompanhamento do efeito de magnetoeletrólise durante a redução da BQ.

Figura 14 - Célula eletroquímica utilizada no estudo do efeito de magnetoeletrólise para a reação de redução da BQ

Fonte: Adaptada de **Analytica Chimica Acta**, v.983. Gomes, B. F.; Ferreira da Silva, P.; Lobo, C. M. S.; Santos, M. S.; Colnago, L. A. Strong magnetoelectrolysis effect during electrochemical reaction monitored *in situ* by high-resolution NMR spectroscopy, p. 91-95, Copyright (2021), com permissão de Elsevier.

2.2.3. TÉCNICAS E PARÂMETROS UTILIZADOS NAS MEDIÇÕES ELETROQUÍMICAS

As características eletroquímicas dos eletrodos durante as reações *ex situ* e *in situ* foram estudadas utilizando técnicas de voltametria cíclica e cronoamperometria. Os parâmetros utilizados para a obtenção desses dados estão listados na Tabela 1.

Tabela 1 - Parâmetros utilizados durante as medições eletroquímicas para a avaliação do efeito MHD durante a reação de redução da BQ.

Voltametria cíclica	
Faixa de Potencial (V <i>versus</i> Ag/AgCl)	-1,0 a +1,0
Velocidade de Varredura (mV s ⁻¹)	100
Step Potential (mV)	10
Cronoamperometria	
Potencial (V <i>versus</i> Ag/AgCl)	-0,6
Tempo total (s)	1800

2.2.3 PARÂMETROS E SEQUÊNCIAS DE RMN

Antes das medições de RMN foi realizado o procedimento de “*shimming*”, que consiste no ajuste da homogeneidade do campo magnético, até que a largura de pico a meia altura do padrão utilizado (Sal de sódio do ácido 3-(trimetilsilil)propiónico-2,2,3,3,d4 (ou TSPD4), 98% da Sigma-Aldrich®) estivesse próxima de 1 Hz. Além disso, foi calibrado o pulso de 90° para cada amostra. Todas as medições foram realizadas à temperatura de 25°C.

2.2.3.1 Zg30 (Bruker®)

A sequência de um único pulso de 30° (zg30, padrão Bruker®) foi utilizada para acompanhar a reação de redução da BQ. O d1, tempo de reciclagem, foi de 2 s; o tempo de aquisição (AQ) foi de 6,4 s, o número de scans (NS) foi de 64.

2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A reação de redução da BQ foi escolhida para a avaliação do efeito de magnetohidrodinâmico uma vez que essa reação é amplamente utilizada para determinar a aplicabilidade dos sistemas desenvolvidos para o acoplamento RMN-EQ. um dos principais motivos é a simplicidade do espectro de RMN de hidrogênio do reagente e do produto. O espectro ^1H em D_2O da BQ apresenta apenas um pico em 6,8 ppm, enquanto a hidroquinona (HQ), nas mesmas condições apresenta apenas um pico em 6,6 ppm. A Figura 15 apresenta a reação global da eletro-redução da BQ.

Figura 15 - Reação global da eletro-redução da BQ.

Fonte: Autoria própria

O sistema eletroquímico utilizado neste estudo, esquematizado na Figura 14, foi semelhante ao desenvolvido por Klod e colaboradores em 2009 (KLOD; ZIEGS; DUNSCH, 2009). Esse SE foi escolhido pois apesar de os dados experimentais, principalmente os provenientes de medições eletroquímicas, obtidos para as medições na ausência e na presença do campo magnético serem bastante diferentes o efeito MHD não foi considerado no estudo publicado por Klod e colaboradores.

Na Figura 16 são apresentados os voltamogramas cíclicos obtidos *in situ* (linha vermelha) e *ex situ* (linha preta) do campo magnético de 14 T. Os resultados obtidos evidenciam as diferenças entre os perfis voltamétricos obtidos na ausência e na presença de um campo magnético. Quando o sistema eletroquímico é colocado dentro do espectrômetro, ou seja a ciclagem de potencial ocorre na presença de um campo magnético, o perfil perde sua simetria e a corrente catódica, i_c - que é a corrente no potencial de redução da BQ para HQ, é aproximadamente 4 vezes maior do que na ausência de campo $i_c(B = 14 \text{ T}) = -0,93 \text{ mA}$ e $i_c(B = 0 \text{ T}) = -0,23 \text{ mA}$ considerando o potencial de -600 mV *versus* Ag/AgCl .

Figura 16 - Voltamogramas cíclicos adquiridos *in situ* (linha vermelha, $B=14\text{T}$) e *ex situ* (linha preta, $B=0\text{T}$). O volume de $550\text{ }\mu\text{L}$ de uma solução BQ ($0,045\text{ mol L}^{-1}$ em Na_2SO_4 $0,45\text{ mol L}^{-1}$, pH 1, contendo 10% D_2O) foi utilizado para esse experimento. Os ciclos apresentados são os de número 4 de 4 adquiridos. A velocidade de varredura foi de 100 mV s^{-1} .

Fonte: Adaptada de **Analytica Chimica Acta**, v.983. Gomes, B. F.; Ferreira da Silva, P.; Lobo, C. M. S.; Santos, M. S.; Colnago, L. A. Strong magnetoelectrolysis effect during electrochemical reaction monitored *in situ* by high-resolution NMR spectroscopy, p. 91-95, Copyright (2021), com permissão de Elsevier.

As diferenças observadas entre os perfis voltamétricos ocorrem devido ao efeito MHD, que promove a convecção da solução, pela $\vec{F}_B$, fazendo com que mais moléculas de BQ consigam chegar à superfície do eletrodo para serem reduzidas à HQ, alterando a velocidade de reação. Além disso, segundo Kelly (1977), em alguns sistemas, o campo magnético aplicado também pode ser responsável por alterar níveis de energia entre a superfície do eletrodo e a solução, assim o mecanismo reacional também pode ser alterado, no entanto, a configuração experimental utilizada neste estudo não permite confirmar essa hipótese.

Alterações na corrente de oxidação também ocorreram, mas nesse caso, verifica-se a diminuição da corrente de pico anódico, i_{PA} , e a mudança do potencial de oxidação quando o sistema é submetido ao campo magnético. Isso acontece também devido ao efeito MHD, uma vez que quando a eletro-oxidação é realizada *in situ*, a concentração da HQ (produto da redução) próxima do eletrodo é reduzida devido à convecção, assim a HQ produzida é diluída na solução mais rapidamente devido a esse efeito. Os valores de corrente de pico anódico e dos potenciais

de oxidação da eletro-oxidação da benzoquinona dentro e fora do campo magnético são $i_{PA}(B = 14 \text{ T}) = +0,33 \text{ mA}$, $i_{PA}(B = 0 \text{ T}) = +0,85$ e $+0,34 \text{ V}$, $+0,42 \text{ V}$, respectivamente.

O cronoamperograma obtido na presença e na ausência do campo magnético durante a mesma medição é apresentado na Figura 17. Para a obtenção desse dado a célula foi mantida por 10 minutos fora do espectrômetro de RMN, com controle de temperatura a 25°C , e em seguida introduzida no espectrômetro por 10 minutos. Esse procedimento foi repetido três vezes para que o tempo total fosse de 60 minutos. O efeito instantâneo da presença do campo magnético também pôde ser observado nessa medição através da perturbação e aumento da corrente de redução, região vermelha. Os resultados obtidos na ausência do campo magnético correspondem à região cinza.

Figura 17 - Cronoamperograma da redução da BQ realizada *in situ* (região vermelha) e *ex situ* (região cinza). O volume de $550 \mu\text{L}$ de uma solução BQ ($0,045 \text{ mol L}^{-1}$ em Na_2SO_4 $0,45 \text{ mol L}^{-1}$, pH 1, contendo 10% D_2O) foi adicionado à célula eletroquímica que permaneceu durante 10 minutos fora do campo magnético e após essa etapa foi inserida na presença do campo magnético durante 10 minutos, repetindo-se essa alternância três vezes. O potencial aplicado foi de -600 mV (*versus* Ag/AgCl).

Fonte: Adaptada de **Analytica Chimica Acta**, v.983. Gomes, B. F.; Ferreira da Silva, P.; Lobo, C. M. S.; Santos, M. S.; Colnago, L. A. Strong magnetoelectrolysis effect during electrochemical reaction monitored *in situ* by high-resolution NMR spectroscopy, p. 91-95, Copyright (2021), com permissão de Elsevier.

A Figura 18 apresenta os espectros de ^1H RMN da solução de BQ na célula eletroquímica após 30 minutos de reação na ausência (a) e na presença do campo magnético (b). Ambas as medições foram realizadas a 25°C .

A eletro-redução da BQ foi acompanhada por RMN de ^1H durante as medições *in situ* e *ex situ*. Os espectros de ^1H *in situ* foram obtidos simultaneamente à reação eletroquímica em diferentes tempos enquanto os espectros ^1H *ex situ* foram obtidos antes da eletrólise e após 10, 20 e 30 minutos das reações eletroquímicas realizadas fora do campo magnético sob controle de temperatura. A partir desses espectros foi construída uma curva de porcentagem de área (Figura 19) que mostra a formação da HQ com o tempo a partir da razão das áreas dos picos de RMN de ^1H da BQ e da HQ. A razão das áreas foi calculada de acordo com a Equação 6. O pico referente a HQ, produto reacional da redução da BQ, na presença do campo magnético corresponde a 15% do valor total da área do espectro, enquanto na ausência do campo esse pico representa uma área de apenas 3% da área total do espectro.

$$R_A = \frac{A_{HQ}}{A_{BQ} + A_{HQ}} * 100\% \quad \text{Equação (6)}$$

Figura 18 - Espectro de RMN após 30 minutos de redução da BQ *in situ* e *ex situ*. No canto superior direito mostra-se as cronoamperometrias obtidas durante as eletrólises.

Fonte: Adaptada de **Analytica Chimica Acta**, v.983. Gomes, B. F.; Ferreira da Silva, P.; Lobo, C. M. S.; Santos, M. S.; Colnago, L. A. Strong magnetoelectrolysis effect during

electrochemical reaction monitored *in situ* by high-resolution NMR spectroscopy, p. 91-95, Copyright (2021), com permissão de Elsevier.

Figura 19 - Razão das áreas dos picos da HQ e da BQ obtidos pelos espectros de RMN de hidrogênio durante as eletro-reduções *in situ* (círculos vermelhos) e *ex situ* (quadrados pretos). A célula eletroquímica contém 550 μL de uma solução BQ ($0,045 \text{ mol L}^{-1}$ em Na_2SO_4 $0,45 \text{ mol L}^{-1}$, pH 1, contendo 10% D_2O).

Fonte: Adaptada de **Analytica Chimica Acta**, v.983. Gomes, B. F.; Ferreira da Silva, P.; Lobo, C. M. S.; Santos, M. S.; Colnago, L. A. Strong magnetoelectrolysis effect during electrochemical reaction monitored *in situ* by high-resolution NMR spectroscopy, p. 91-95, Copyright (2021), com permissão de Elsevier.

Para calcular a magnitude da $\vec{F}_B$, foi considerado que o ET era composto por 300 a 5000 microfibras de carbono e que a corrente de redução foi constante em cerca de $-0,6 \text{ mA}$. Desse modo, utilizando-se a Equação 5 estimou-se que a intensidade da $\vec{F}_B$ para essa configuração experimental encontra-se entre 40 e 700 N m^{-3} , o que está de acordo com os resultados descritos por Ragsdale e colaboradores(1998).

Os coeficientes de difusão das moléculas em solução durante a eletrólise da BQ foram estimados usando-se a técnica DOSY (do inglês, Diffusion-ordered spectroscopy). A fim de garantir maior confiabilidade nessas medições foram calculados apenas os valores do coeficiente de difusão da água uma vez que não há alteração significativa da sua concentração.

Os valores de coeficientes de difusão para moléculas de água estimados foram de $1,78 \times 10^{-9} \pm 6,79$ e $1,89 \times 10^{-9} \pm 5,14 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ antes e durante a reação eletroquímica na presença do campo magnético, respectivamente. Desta forma, verificou-se tem-se uma variação de cerca de 7% no coeficiente de difusão da água, o que indicou que a agitação causada pela força magnética atuou tanto no volume da célula quanto nas superfícies dos eletrodos.

Os resultados das medições de coeficientes de difusão são apresentados no Anexo A.

2.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O conjunto de resultados obtidos neste capítulo mostram a necessidade de avaliação do efeito de magnetoeletrólise quando reações eletroquímicas são realizadas num espectrômetro de RMN (sob influência de um campo magnético), principalmente para as reações que possam ser limitadas pelo transporte de massa e carga.

No caso da reação de eletro-redução da BQ, verificou-se um aumento de 4 vezes na corrente de redução e os dados obtidos através da análise da variação da razão das porcentagens de área dos sinais corroboraram com esse aumento de corrente.

CAPÍTULO 3

Sistema eletroquímico metálico para acoplamento *in situ* com RMN-EQ-AR

Capítulo baseado em:

Ferreira da Silva, P.; Gomes, B. F.; Lobo, C. M. S.; Queiroz Jr., L. H. K.; Danieli, E.; Blümich, B.; Colnago, L. Electrochemical NMR spectroscopy: Electrode construction and magnetic sample stirring. **Microchemical Journal**, v. 146, p. 658-663, 2019.

Desenvolvimento de células eletroquímicas para acoplamento in situ com Ressonância Magnética Nuclear de Alta Resolução

3.1 INTRODUÇÃO

O capítulo 3 apresenta o primeiro sistema eletroquímico (SE) projetado e testado para o acoplamento RMN-EQ-AR durante o desenvolvimento do projeto de doutorado. Devido à fragilidade das fibras de carbono, utilizadas por Klod *et al.* (2009) e principalmente à necessidade de otimização do espaço para a inserção de três eletrodos no tubo de RMN de 5 mm escolheu-se a utilização de um sistema eletroquímico com três eletrodos coaxiais.

O ácido ascórbico (AA), composto modelo usado para avaliar o SE, é uma molécula de grande importância química e bioquímica: é utilizado nas indústrias farmacêutica e alimentícia como conservante devido ao seu caráter anti-oxidante (VARVARA *et al.*, 2016) e é essencial ao organismo humano pois está associado à absorção e retenção de ferro, ao fortalecimento imunológico e muitas outras funções biológicas (SMIRNOFF, 2018). Por estes motivos a reação de oxidação dessa substância é amplamente estudada no âmbito eletroquímico (DHARA; DEBIPROSAD, 2019; XING *et al.*, 1993). Assim, o objetivo principal deste capítulo é demonstrar a eficiência da célula eletroquímica composta por três eletrodos coaxiais acompanhando-se a oxidação do AA em tempo real.

3.2 MATERIAIS E MÉTODOS

3.2.1 REAGENTES E SOLUÇÕES

Ácido *l*-ascórbico (98%, Sigma-Aldrich®), ácido sulfúrico (95%, Vetec®), e água deuterada, D₂O (Sigma-Aldrich®). O eletrólito suporte foi uma solução de H₂SO₄ 0,2 mol L⁻¹ preparado em D₂O e a concentração do AA na solução foi de 0,1 mol L⁻¹.

3.2.2 EQUIPAMENTOS E VIDRARIAS

As medidas eletroquímicas foram obtidas utilizando-se um potenciostato EmStat2 (PalmSens®). Os experimentos de ressonância de ¹H foram obtidos utilizando um espectrômetro 600 MHz Ascend 600 (Bruker®) com sonda de 5 mm BBO 600 MHz S3, com gradiente Z (Bruker®). Capilares de vidro comercial com volumes 40 µL e 200 µL da Blaubrand®.

3.2.3 CÉLULA ELETROQUÍMICA

A Célula RMN-EQ consiste em um sistema de três eletrodos coaxiais inseridos em um tubo de RMN de 5 mm com 14 cm de altura. Os eletrodos de trabalho e contra eletrodo foram construídos utilizando-se dois segmentos de 20 cm com espessura de 0,1 mm.

O ET consistiu em uma bobina de Pt enrolada na parte inferior de um capilar de vidro comercial de 200 μ L. Cerca de 6 cm desse fio foi enrolado em volta do capilar com diâmetro externo de 2,2 mm o que gerou uma bobina de 8,7 voltas. A parte restante do fio foi colocada dentro do capilar de vidro e o que ficou acima do capilar foi enrolada no conector de latão para a obtenção do contato elétrico; não foi utilizada solda para fazer essa conexão a fim de evitar distorções no campo magnético.

O CE foi feito a partir de outra bobina de Pt enrolada 5 mm acima do eletrodo de trabalho na parte externa do capilar. Cerca de 8 cm desse fio foi enrolado em volta do capilar o que gerou uma bobina de 11,6 voltas. A parte restante do fio de Pt que compunha o CE foi fixada externamente ao capilar e protegida com uma fita de politetrafluoretileno (PTFE) e o contato elétrico foi feito da mesma forma que o do WE, com conectores de latão.

O ER foi um fio de prata de 0,5 mm de espessura fixado em um capilar comercial de volume 40 μ L. Cerca de 5 mm do fio de Ag ficou na parte inferior do capilar exposto ao eletrólito. O tubo de vidro foi selado em ambas as extremidades utilizando-se cola de cianoacrilato (super cola). O contato elétrico do ER foi feito enrolando-se parte do comprimento do fio de Ag restante acima do capilar de vidro de 40 μ L no conector de latão.

Por fim, o ER foi inserido no capilar de vidro de 200 μ L, após a montagem dos ET e CE, e todo o sistema foi selado com super cola, para delimitar a área do ET e unir todo o sistema.

A Figura 20 apresenta o esquema da célula eletroquímica construída com eletrodos de Pt em forma de bobinas coaxiais. O sistema foi colocado 0,5 mm acima da RD do espectrômetro de RMN.

Figura 20 - Célula eletroquímica utilizada no estudo da magnetoeletrólise para a reação de oxidação do ácido ascórbico. Sistema de eletrodo duplo de Pt em forma de bobinas coaxiais.

Fonte: Adaptada de **Microchemical Journal**, v. 146. Ferreira da Silva, P.; Gomes, B. F.; Lobo, C. M. S.; Queiroz Jr., L. H. K.; Danieli, E.; Blümich, B.; Colnago, L. Electrochemical NMR spectroscopy: Electrode construction and magnetic sample stirring, p. 658-663, Copyright (2021), com permissão de Elsevier.

3.2.4 LIMPEZA E ESTABILIZAÇÃO DOS ELETRODOS

Todos os eletrodos utilizados foram lavados com água deionizada e estabilizados com voltametrias cíclicas no respectivo eletrólito suporte por 30 ciclos na faixa de potencial e velocidade de varredura correspondente a cada analito.

3.2.5 PARÂMETROS UTILIZADOS PARA AS MEDIÇÕES ELETROQUÍMICAS

Os perfis eletroquímicos dos eletrodos dentro e fora do campo magnético foram estudados utilizando as técnicas de voltametria cíclica e cronoamperometria. Os parâmetros utilizados para as medições eletroquímicas durante a reação de oxidação do ácido ascórbico estão listados na Tabela 2.

Tabela 2 - Parâmetros das medições eletroquímicas utilizados para a avaliação do sistema RMN-EQ e acompanhamento da eletro-oxidação do por RMN de ^1H 1D.

Voltametria cíclica	
Faixa de Potencial (V <i>versus</i> Ag)	-0,5 a +1,5
Velocidade de Varredura (mV s^{-1})	100
Step Potential (mV)	10
Cronoamperometria	
Potencial (V <i>versus</i> Ag)	+1,5 a cada 20s
Potencial (V <i>versus</i> Ag)	0 a cada 5s
Tempo total (s)	3600

3.2.6 PARÂMETROS E SEQUÊNCIAS DE RMN

Antes das medições de RMN foi realizado o procedimento de “*shimming*” até que a largura de pico a meia altura do padrão utilizado (TSPD4, 99% da Sigma Aldrich®) estivesse próxima de 1 Hz. Além disso, foi calibrado o pulso de 90° para cada amostra. Todas as medições foram realizadas à temperatura de 25°C .

A sequência de RMN ^1H utilizada para acompanhar a reação de oxidação do ácido ascórbico foi a zgpr da Bruker® para supressão de água com tempo de aquisição de 4,55 s, d1 de 5 s, NS = 8, e DS = 4.

As medições eletroquímicas e de RMN foram realizadas *in situ* e *ex situ* a fim de verificar possíveis alterações devido à presença do campo magnético do espectrômetro na cinética reacional.

3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O sistema de três eletrodos coaxiais descrito na seção 3.2.3, nas páginas 54 e 55, foi desenvolvido inspirado no primeiro sistema de acoplamento RMN-EQ, apresentado por Richards e Evans (1975) e o objetivo da escolha do arranjo coaxial foi a diminuição dos componentes no tubo de RMN, além do aumento da robustez do sistema e maior facilidade de manuseio. A utilização de fios metálicos enrolados em volta de um capilar de vidro foi para

otimizar espaço e ganhar área eletroativa e eficiência, fazendo com que a reação ocorresse mais rapidamente.

Além disso, uma grande vantagem desse sistema é a possibilidade de montagem por qualquer operador, sem a necessidade de sínteses de catalisadores e compósitos para a formação dos eletrodos, utilizando apenas fios metálicos comerciais de alta pureza.

A reação global da eletro-oxidação do ácido ascórbico é apresentada na Figura 21 e devido ao fato de ter sido bastante explorada na literatura (DHARA; DEBIPROSAD, 2019; XING et al., 1993), foi escolhida para demonstrar a eficácia do sistema desenvolvido. Essa reação também foi usada pois o efeito MHD durante a eletro-oxidação do AA não havia sido estudado anteriormente.

Figura 21 - Reação global da eletro-oxidação do ácido ascórbico

Fonte: Autoria própria.

Os voltamogramas cíclicos e os cronoamperogramas adquiridos utilizando a célula eletroquímica de eletrodos coaxiais durante medições *ex situ* e *in situ* são apresentados na Figura 22.

De acordo com os resultados obtidos através das medições voltamétricas (Figura 22), quando a reação foi feita na presença de um campo magnético, nesse caso, de 14 T, a corrente de pico anódica, correspondente à oxidação do AA, foi duas vezes maior do que quando essa reação foi realizada na ausência do campo magnético do espectrômetro, mas com controle de temperatura e sob as mesmas condições de concentração do eletrólito e do analito, na verdade, alíquotas da mesma solução foram utilizadas para ambas as medições. Além de mudanças na magnitude da corrente anódica, foram observadas alterações no potencial de pico anódico, E_{PA} , dependendo da condição experimental aplicada, medição *in situ* ou *ex situ*: E_{PA} (B = 0 T) = 0,88V *versus* Ag/Ag⁺ em contrapartida E_{PA} (B = 14 T) = 1,27 V *versus* Ag/Ag⁺.

Os aumentos dos valores de i_{PA} e E_{PA} observados quando *in situ* foram ocasionados pelo efeito de magnetoeletrólise. A agitação gerada pela força magnética faz com que mais moléculas do analito migrem do bulk para a superfície do eletrodo, gerando um efeito similar ao aumento da concentração do analito, que também acarreta alterações nos valores de corrente e potencial de pico.

Os cronoamperogramas correspondentes à oxidação do ácido ascórbico *in situ* e *ex situ* (Figura 23) foram obtidos durante 1h, no entanto foram aplicados pulsos de potencial de 20 s no potencial +1,2 V *versus* Ag/Ag⁺ e de 5 s no potencial 0 V *versus* Ag/Ag⁺ a fim de renovar a superfície do eletrodo para que não ocorresse a contaminação do eletrodo, o que poderia fazer com que a corrente do voltamograma chegasse ao equilíbrio rapidamente. Assim, para facilitar a visualização, utilizou-se apenas uma parte do cronoamperograma na Figura 23.

A análise dos cronoamperogramas também ajudou na comprovação do efeito de magnetoeletrólise, uma vez que os valores de corrente de oxidação *in situ* foram duas vezes maiores que os da corrente de oxidação *ex situ*, assim como observado nas medições voltamétricas. Além disso, foi possível verificar que, apesar da aplicação dos pulsos de potenciais, quando a eletro-oxidação do AA foi realizada fora do espectrômetro a corrente chegou ao equilíbrio rapidamente, mantendo-se constante após os primeiros 10-15 segundos de reação. No entanto, quando a mesma reação foi feita na presença de $\vec{B}_0$, o estado de equilíbrio não foi alcançado mesmo após os primeiros 20 segundos de potencial de oxidação aplicado.

Figura 22 - Voltamogramas cíclicos adquiridos *in situ* (linha vermelha, $B = 14$ T), *ex situ* (linha preta, $B = 0$ T), e somente no eletrólito suporte H_2SO_4 $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ (linha cinza). O volume de $550 \mu\text{L}$ de uma solução AA ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, em D_2O) foi utilizado para esse experimento. Os ciclos apresentados são os de número 4 de 4 adquiridos. A velocidade de varredura foi de 100 mV s^{-1} .

Fonte: Adaptada de **Microchemical Journal**, v. 146. Ferreira da Silva, P.; Gomes, B. F.; Lobo, C. M. S.; Queiroz Jr., L. H. K.; Danieli, E.; Blümich, B.; Colnago, L. Electrochemical NMR spectroscopy: Electrode construction and magnetic sample stirring, p. 658-663, Copyright (2021), com permissão de Elsevier.

Figura 23 - Cronoamperogramas da oxidação do AA *in situ* (linha vermelha, B = 14 T) e *ex situ* (linha azul, B = 0 T). O volume de 550 μL de uma solução AA ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, em D_2O) foi utilizado para esse experimento. Foram aplicados pulsos de potencial de 20 s no potencial +1 V *versus* Ag/Ag⁺ e de 5 s no potencial 0 V *versus* Ag/Ag⁺ durante 1 h, apenas uma parte dos cronoamperogramas estão apresentados a fim de facilitar a visualização.

Fonte: Adaptada de **Microchemical Journal**, v. 146. Ferreira da Silva, P.; Gomes, B. F.; Lobo, C. M. S.; Queiroz Jr., L. H. K.; Danieli, E.; Blümich, B.; Colnago, L. Electrochemical NMR spectroscopy: Electrode construction and magnetic sample stirring, p. 658-663, Copyright (2021), com permissão de Elsevier.

O sistema eletroquímico desenvolvido para essa aplicação mostrou-se bastante adequado, uma vez que permitiu a obtenção de correntes de pico anódicas da ordem de mA, requisito muito importante para o acoplamento RMN-EQ, devido à baixa sensibilidade da espectroscopia de ressonância magnética nuclear, ainda que realizada a 14 T.

O acoplamento RMN-EQ permitiu observar a formação *in situ* do ácido dehidroascórbico (ADA), produto da oxidação do ácido ascórbico, simultaneamente à obtenção do cronoamperograma. Os espectros de RMN de ^1H obtidos antes (tempo: 0 min) a após (tempo: 60 min) da reação de redução do ácido ascórbico *in situ* e *ex situ* são apresentados na Figura

23. Os picos de ressonância de ^1H de cada núcleo de hidrogênio do reagente e do produto foram atribuídos e relacionados por cores e letras diferentes na Figura 24.

Figura 24 - (a) espectros de RMN obtidos *in situ* antes e após 1h de oxidação. (b) espectros de RMN obtidos *ex situ* antes e após 1h de oxidação. Os picos referentes a cada núcleo de ^1H foram atribuídos.

Fonte: Adaptada de **Microchemical Journal**, v. 146. Ferreira da Silva, P.; Gomes, B. F.; Lobo, C. M. S.; Queiroz Jr., L. H. K.; Danieli, E.; Blümich, B.; Colnago, L. Electrochemical NMR spectroscopy: Electrode construction and magnetic sample stirring, p. 658-663, Copyright (2021), com permissão de Elsevier.

A Tabela 3 apresenta os valores das áreas dos picos correspondentes a cada composto e as percentagens iniciais e finais de cada um em relação à área total dos espectros de ^1H *in situ* e *ex situ*. Na presença do campo magnético os picos referentes ao ácido ascórbico diminuem

50% enquanto na ausência do campo magnético diminuem apenas 25%, assim como esperado devido à diferença de corrente observada nas medições eletroquímicas.

Tabela 3 - Porcentagens iniciais e finais de área dos picos obtidos nos espectros de RMN de ^1H *in situ* e *ex situ* da oxidação do ácido ascórbico.

Deslocamento Químico (ppm)	Hidrogênio	<i>In situ</i>		<i>Ex situ</i>	
		% inicial	% final	% inicial	% final
3,75	H _c	53,6	26,4	52,2	38,7
4,07	H _b	24,7	12,8	25,9	19,3
4,17	H _f	0,9	15,8	0,4	7,1
4,27	H _f	0,6	15,3	0,2	7,1
4,61	H _e	0,4	14,4	0,2	6,5
4,77	H _d	0,3	4,7	0,2	2,7
4,97	H _a	19,5	10,4	20,8	15,7

A Figura 25a apresenta o conjunto dos espectros de oxidação do AA *in situ*, adquiridos a cada 115 segundos, e a Figura 25b apresenta o conjunto dos espectros de oxidação do AA *ex situ*, adquiridos a cada 15 minutos, durante o tempo total de 1h. Os dados apresentados nas Figuras 25a e 25b foram utilizados para calcular as porcentagens de área referentes a cada núcleo em relação à área total do conjunto de sinais do reagente e do produto reacional e os gráficos resultantes desses cálculos para as medições *in situ* e *ex situ* são apresentados nas Figuras 25c e 25d, respectivamente.

Figura 25 - (a) Espectro de ^1H da oxidação *in situ* com o tempo do AA 0,1 mol L $^{-1}$ em H_2SO_4 0,2 mol L $^{-1}$ durante 1 h. (b) Espectro de ^1H da oxidação *ex situ* com o tempo do AA 0,1 mol L $^{-1}$ em H_2SO_4 0,2 mol L $^{-1}$ durante 1 h. (c) Gráfico da porcentagem de área com o tempo, da oxidação *in situ* do AA, de cada pico de ^1H do AA e do ADA durante 1 h. (d) Gráfico da porcentagem de área com o tempo, da oxidação *ex situ* do AA, de cada pico de ^1H do AA e do ADA durante 1 h.

a) *In situ* b) *Ex situ* c) *In situ* d) *Ex situ*

Fonte: Adaptada de **Microchemical Journal**, v. 146. Ferreira da Silva, P.; Gomes, B. F.; Lobo, C. M. S.; Queiroz Jr., L. H. K.; Danieli, E.; Blümich, B.; Colnago, L. Electrochemical NMR spectroscopy: Electrode construction and magnetic sample stirring, p. 658-663, Copyright (2021), com permissão de Elsevier.

Embora a reação de eletro-oxidação do AA tenha sido escolhida para verificar a eficiência do sistema de três eletrodos metálico coaxiais, sua aplicabilidade não se limita à essa

reação uma vez que os eletrodos de Pt podem ser utilizados para estudar outras reações nos domínios anódico e catódico.

As possíveis interferências causadas pela presença de eletrodos metálicos na RD do espectrômetro, como a diminuição da homogeneidade do campo magnético e, consequentemente, a perda de resolução espectral, foram minimizadas pelo fato de o sistema ter sido posicionado 0,5 mm acima dessa região. Essa condição experimental tornou-se viável devido ao aproveitamento da agitação da solução por convecção, derivada do efeito MHD. O posicionamento dos eletrodos logo acima da região de detecção contribuiu para que a largura do pico do padrão a meia altura obtida fosse de 1,32 Hz e a homogeneização da solução possibilitou que além de caracterizados o reagente e o produto fossem quantificados em tempo real, portanto, esse sistema se mostrou adequado e robusto para essa aplicação.

3.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A análise dos resultados obtidos neste capítulo reforçou a necessidade de avaliação do efeito MHD durante o acoplamento RMN-EQ. Além disso, verificou-se que esse efeito, quando conhecido, pode ser um aliado para minimizar os problemas de interferência causados pela inserção de sistemas eletroquímicos metálicos na RD dos espectrômetros, visto que a agitação gerada pela força magnética faz com que a solução contida na célula eletroquímica possibilitando que os eletrodos não sejam posicionados na RD.

Além disso, o sistema de três eletrodos coaxiais permitiu um maior aproveitamento do espaço pois sua conformação possibilita aumentar as áreas eletroativas dos ET e CE, o que contribuiu para aumentar a velocidade da reação apesar alta concentração do analito. Outras vantagens desse sistema são a facilidade de construção e manuseio e a possibilidade de ele ser aplicado para estudar diferentes reações eletroquímicas, utilizando-se fios de Pt ou substituindo-se esses materiais por outros fios metálicos comumente utilizados como eletrodos, como o Au.

CAPÍTULO 4

Célula eletroquímica construída com eletrodos compósitos de grafite e resina epóxi (ECGE) para acoplamento *in situ* com RMN de alta resolução

4.1 INTRODUÇÃO

O segundo sistema miniaturizado desenvolvido baseava-se na utilização de eletrodos compósitos feitos com grafite e resina epóxi condutora. Essa escolha foi feita devido à vasta aplicação eletroquímica de eletrodos de carbono(MANEA et al., 2009; MCCREERY, 2008; USLU; OZKAN, 2007; WEI et al., 2007) e às limitações decorrentes da inserção de eletrodos metálicos na região de detecção (RD) do espectrômetro de RMN(BUSSY; BOUITITA, 2015; SILVA et al., 2019).

Diversos trabalhos descreveram a aplicabilidade e as vantagens da utilização de eletrodos compósitos, como a boa resistência mecânica desses materiais, a possibilidade de renovação de suas superfícies por polimento, a possibilidade de aplicação de uma ampla faixa de potencial e a sua compatibilidade com solventes não aquosos.(CHANG; CHANG, 2001; CORB et al., 2007; PUMERA; MERKOÇI; ALEGRET, 2006) Desse modo, o objetivo deste capítulo foi desenvolver um sistema para acoplamento RMN-EQ utilizando-se eletrodos compósitos grafite-epóxi (ECGE) miniaturizados como eletrodo de trabalho e contra eletrodo.

As reações utilizadas para demonstrar a aplicabilidade desse sistema para o acoplamento RMN-EQ *in situ* foram: a eletro-redução da BQ e a eletro-oxidação do isopropanol (ISP).

4.2 MATERIAIS E MÉTODOS

4.2.1 EQUIPAMENTOS E VIDRARIAS

As medições eletroquímicas foram feitas utilizando-se um potenciostato EmStat2 (PalmSens®). Os experimentos de ressonância de ^1H foram realizados utilizando-se um espectrômetro de 600 MHz modelo Ascend 600 (Bruker®). Capilares de vidro comercial de volume 100 μL de 5,9 e 12,5 cm de altura da Blaubrand® foram utilizados para a confecção dos eletrodos.

4.2.2 A CÉLULA RMN-EQ

A célula RMN-EQ desenvolvida para acompanhar a reação de eletro-redução da BQ e a eletro-oxidação do ISP consiste em um sistema de três eletrodos em um tubo de RMN de 5 mm (Figura 26):

O eletrodo de trabalho e o contra eletrodo foram feitos com uma pasta de grafite e resina epóxi (Caldofix[®]) na proporção em massa 3:1, respectivamente, misturadas sob agitação mecânica durante 5 minutos. Essa pasta foi compactada dentro de um capilar de vidro comercial de 100 μL e 12,5 cm de altura. O contato elétrico com a pasta de grafite foi feito antes da cura da resina, que demanda pelo menos 24 horas, com um fio de cobre de 0,5mm de espessura inserido extremidade oposta do compósito.

O Eletrodo de Referência consistiu em um eletrodo de Ag/AgCl miniaturizado (Figura 27). Esse eletrodo foi construído a partir de um capilar de 100 μL de 5,9 cm de altura. Um fio de Pt foi fundido em uma das extremidades do capilar de vidro e este foi preenchido com solução saturada de KCl. Um filme de AgCl foi eletrodepositado em um fio de Ag de 0,1 mm devidamente limpo e esse fio foi inserido no capilar preenchido com a solução de KCl saturado. Por fim, o fio de Ag foi fixado na outra extremidade do capilar utilizando-se a resina epóxi Araldite[®].

Figura 26 – a) Esquema de célula eletroquímica, b) Esquema dos eletrodos auxiliar e de trabalho de grafite com resina

Fonte: Autoria própria.

Figura 27 - Esquema representativo do ER de Ag/AgCl miniaturizado

Fonte: Autoria própria.

4.2.3 LIMPEZA E ESTABILIZAÇÃO DOS ELETRODOS

Todos os eletrodos utilizados foram lavados com água deionizada e estabilizados com voltametrias cíclicas no respectivo eletrólito suporte por 30 ciclos na faixa de potencial e velocidade de varredura correspondente a cada analito.

4.2.4 REDUÇÃO DA BQ UTILIZANDO-SE UM SISTEMA DE ECGE MINIATURIZADOS

4.2.4.1 Reagentes e soluções

p-benzoquinona (98%, Sigma-Aldrich®) recristalizada com água quente a 70° C, ácido sulfúrico (95%, Vetec®) e água deuterada, D₂O (Sigma-Aldrich®). O eletrólito suporte foi uma solução de H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹. Uma solução de BQ na concentração 0,05 mol L⁻¹ foi preparada no eletrólito suporte e utilizada para o acompanhamento da redução desse analito *in situ*.

4.2.4.2 Medições eletroquímicas

As medições eletroquímicas foram realizadas utilizando-se as técnicas de voltametria cíclica e cronoamperometria. Os parâmetros utilizados para ambas as técnicas são descritos na Tabela 4.

Tabela 4 - Parâmetros utilizados nas medições eletroquímicas da eletro-redução da BQ com o sistema de ECGE

Voltametria cíclica	
Faixa de Potencial (V <i>versus</i> Ag/AgCl)	-0,8 a +0,8
Velocidade de Varredura (mV s ⁻¹)	10
Step Potential (mV)	1,0
Cronoamperometria	
Potencial (V <i>versus</i> Ag/AgCl)	-0,5
Tempo total (s)	3600

4.2.4.3 Parâmetros e sequências de RMN

Antes das medições de RMN foi realizado o procedimento de “*shimming*”, que consiste no ajuste da homogeneidade do campo magnético, até que a largura de pico a meia altura do padrão utilizado (sal de sódio do ácido 3-(trimetilsilil)propiónico-2,2,3,3-d₄, 98% da Sigma Aldrich®) estivesse próxima de 1 Hz. Além disso, foi calibrado o pulso de 90° para cada amostra. Todas as medições foram realizadas à temperatura de 25°C.

A sequência, zgpr (padrão Bruker®) foi utilizada para acompanhar a reação de redução da BQ. O d1, tempo de reciclagem, foi de 5,00 s; o tempo de aquisição (AQ) foi de 2,73 s, o número de *dummy scans* (DS) foi 4 e o número de scans (NS) foi de 8. Com esses parâmetros o tempo total de aquisição de cada espectro foi de 93 s.

4.2.5 OXIDAÇÃO DO ISP UTILIZANDO-SE UM SISTEMA DE ECGE MINIATURIZADOS

4.2.5.1 Reagentes e Soluções

Isopropanol (98%, Sigma-Aldrich®), ácido perclórico (70%, Sigma-Aldrich®), ácido cloroplático (37,5%, Sigma-Aldrich®), acetato de chumbo (95%, Sigma-Aldrich®) e água deuterada, D₂O (Sigma-Aldrich®). O eletrólito suporte foi uma solução de HClO₄ 0,1 mol L⁻¹.

A solução de ISP utilizada nos experimentos eletroquímicos foi preparada no eletrólito suporte e a concentração do analito foi de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. O volume total da célula eletroquímica foi $660 \text{ }\mu\text{L}$, sendo que $60 \text{ }\mu\text{L}$ de D_2O foi diluída em $600 \text{ }\mu\text{L}$ da solução de ISP $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

Solução para platinização do Eletrodo de trabalho: ácido cloroplático $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ contendo acetato de chumbo $3,2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

4.2.5.2 A célula RMN-EQ

A Célula RMN-EQ consiste em um sistema de três eletrodos em um tubo de RMN de 5 mm com 14 cm de altura semelhante ao descrito na sessão 4.2.2 (nas páginas 66, 67 e 68), entretanto o eletrodo de trabalho foi platinizado com potencial fixo em -2V durante 40s, três vezes.

4.2.5.3 Medições eletroquímicas

Assim como para a redução da BQ, para acompanhar o processo de eletro-oxidação do ISP foram utilizadas as técnicas de voltametria cíclica e de cronoamperometria. Os parâmetros utilizados para as medições eletroquímicas estão descritos na Tabela 5.

Tabela 5 - Parâmetros utilizados nas medições eletroquímicas da oxidação do ISP com o sistema de ECGE

Voltametria cíclica	
Faixa de Potencial (V <i>versus</i> Ag/Ag ⁺)	-0,5 a +1,5
Velocidade de Varredura (mV s^{-1})	100
Step Potential (mV)	10
Cronoamperometria	
Potencial (V <i>versus</i> Ag/Ag ⁺)	+0,45 durante 5 s
Potencial (V <i>versus</i> Ag/Ag ⁺)	-0,5 durante 5 s
Tempo total (s)	3600

4.2.5.4 Parâmetros e sequências de RMN

Assim como para a análise da redução da BQ *in situ*, antes das medições de RMN para acompanhar a reação de oxidação do ISP o procedimento de “*shimming*” foi realizado.

A sequência zg (padrão Bruker®) foi utilizada para acompanhar a eletro-oxidação do ISP. O d1, tempo de reciclagem, foi de 5,00 s; o tempo de aquisição (AQ) foi de 3,00 s, o número de *dummy scans* (DS) foi 4 e o número de scans (NS) foi de 16. Com esses parâmetros o tempo total de aquisição de cada espectro foi de 160 s.

4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A utilização de eletrodos metálicos para o acoplamento RMN-EQ causa diversos problemas de interferência entre as técnicas, como o aumento do ruído nas medições eletroquímicas e a perda da qualidade espectral (BUSSY; BOUJTITA, 2015). Dessa forma, um sistema de três eletrodos miniaturizados utilizando-se principalmente grafite e resina epóxi como matérias-primas foi desenvolvido a fim de minimizá-las. A aplicabilidade desse SE foi avaliada acompanhando-se as reações de eletro-redução da BQ e de eletro-oxidação do ISP em tempo real. Além disso, o efeito de magnetoeletrólise foi avaliado para ambas as reações.

Uma grande vantagem desse sistema é a possibilidade de substituição do grafite por outros materiais à base de carbono como catalisadores comerciais com diferentes porcentagens de nanopartículas ou mesmo para acompanhar diversas reações eletroquímicas.

4.3.1. REDUÇÃO DA BQ UTILIZANDO-SE O SISTEMA ECGE

O estudo da interferência nos espectros de RMN devido ao posicionamento dos eletrodos na célula eletroquímica em relação à RD do espectrômetro foi feito considerando-se duas posições: 1 mm acima da RD e 1 cm dentro da RD. Para essa análise foram acompanhados os picos do padrão TSPD4, a região de supressão da água e os picos referentes ao analito, BQ, e ao produto, HQ. A Figura 28 apresenta os espectros obtidos em ambas as condições.

Devido ao fato de o ET e o CE terem sido confeccionados a partir de um compósito de grafite e resina epóxi esperava-se que a inserção desses eletrodos na região de detecção não compromettesse significativamente a qualidade do espectro de RMN. No entanto, analisando-se a Figura 28 foi possível verificar que a homogeneidade do campo magnético foi bastante comprometida e, conseqüentemente, houve um alargamento de todos os picos do espectro: perdeu-se a definição do pico do padrão (Figura 28a), a supressão do solvente foi bastante prejudicada (Figura 28b) e perdeu-se a separação os picos referentes a BQ e a HQ (Figura 28c). Tendo em vista os resultados apresentados na Figura 28 e o efeito de magnetoeletrólise para a reação de eletro-redução da BQ (descrita no capítulo 2) optou-se por posicionar os eletrodos

logo acima da RD, uma vez que o efeito MHD promove a homogeneização da amostra devido à convecção gerada pela força magnética. Assim, foi possível manter a qualidade das medições de RMN.

Figura 28 - Avaliação da interferência nos espectros de RMN de ^1H da BQ devido posicionamento do SE. Linha preta SE posicionado 1 mm acima da RD e linha vermelha SE posicionado 1 cm dentro da RD.

Fonte: Autoria própria.

A Figura 29 apresenta o espectro de RMN de ^1H na região referente ao padrão TSPD4 quando o sistema eletroquímico foi posicionado acima da RD. A largura de pico a meia altura nessas condições foi de 1,86 Hz e esse valor foi considerado adequado, considerando-se a presença do SE, mesmo que acima da RD.

Figura 29 - RMN de ^1H na região correspondente ao TSPD4 quando o SE foi posicionado 1mm acima da RD.

Fonte: Autoria própria.

Os perfis voltamétricos correspondentes aos processos Redox da BQ 0,05 mol L⁻¹ em H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ dentro e fora do campo são apresentados na Figura 30. As mudanças observadas nesses resultados devem-se principalmente à presença do campo magnético, assim como descrito no capítulo 2 desta tese.

Quando o experimento foi realizado *in situ* (linha vermelha), foi possível observar deslocamentos dos potenciais de pico anódico e catódico. No âmbito catódico, referente à redução da BQ, o potencial de pico muda de -0,38 V (*ex situ*) para -0,80 V (*in situ*). E as correntes de pico catódico foram: -0,44 mA (*in situ*) e -0,11 mA (*ex situ*). Assim, verificou-se que a corrente catódica foi cerca de 4 vezes maior quando a reação foi realizada na presença do campo magnético.

Figura 30 - Voltamogramas Cíclicos adquiridos *in situ* (linha vermelha) e *ex situ* (linha preta). O volume de 550 μL de uma solução de BQ 0,05 mol L^{-1} em H_2SO_4 0,1 mol L^{-1} preparada em D_2O foi utilizada para esse experimento. Os ciclos apresentados são os de número 3 de 3 adquiridos. A velocidade de varredura foi de 10 mV s^{-1} .

Fonte: Autoria própria.

Os cronoamperogramas obtidos durante as medições *in situ* e *ex situ* com potencial fixo em -0,50 V (*versus* Ag/AgCl) são apresentados na Figura 31. Assim como a análise dos perfis voltamétricos, a observação dos cronoamperogramas permitiu verificar diferenças nas magnitudes de corrente obtidas nas diferentes condições experimentais: durante a medição *ex situ* a corrente catódica manteve-se próxima de -0,1 mA enquanto na medição *in situ* esse parâmetro manteve-se próximo de -0,4 mA, resultados concordantes com os obtidos nas medições voltamétricas. Além das alterações de magnitude da corrente, analisando-se os cronoamperogramas verificou-se que durante as medições *in situ* não ocorreu a estabilização da corrente com o tempo.

Os resultados observados nessas medições devem-se principalmente a agitação proveniente da força magnética gerada pelos vetores $\vec{j}$ e $\vec{B}_0$.

Figura 31 – Cronoamperogramas adquiridos durante as medições *in situ* (linha vermelha) e *ex situ* (linha preta). O volume de 550 μL de uma solução de BQ 0,05 mol L^{-1} em H_2SO_4 0,1 mol L^{-1} preparada em D_2O foi utilizado para esse experimento.

Fonte: Autoria própria.

Como o efeito magnetohidrodinâmico (MHD) depende do produto vetorial entre $\vec{F}_B$ e $\vec{j}$, a magnitude desse efeito depende do ângulo entre os vetores com esse sistema, assim, o sistema de ECGE foi projetado de modo que o vetor correspondente à corrente elétrica no eletrodo de trabalho fosse paralelo à direção do campo magnético aplicado. Portanto, esperava-se que o efeito MHD nesse sistema fosse praticamente nulo.

No entanto, as mudanças observadas nos perfis voltamétricos e cronoamperométricos podem ser explicadas pelo efeito micro-MHD. Esse efeito acontece porque as bordas dos eletrodos e a presença de imperfeições em suas superfícies geram pequenos sítios onde os vetores $\vec{j}$ e $\vec{B}_0$ são distorcidos e, conseqüentemente, não estão perpendiculares. Assim, nesses sítios existem vários pequenos vetores de força magnética e a soma desses vetores geram uma força magnética resultante ($\vec{F}_{BR}$) diferente de zero. Portanto, devido à convecção gerada pela

$\vec{F}_{BR}$, o transporte de massa das reações eletroquímicas na presença de um campo magnético pode ser alterado (BENDERS et al., 2020; MONZON; COEY, 2014a) e, como observado por Gomes e colaboradores (2017), a eletro-redução da BQ é bastante sensível ao aumento da convecção.

Os espectros de RMN de ^1H antes do início da reação (linha preta) e após 60 minutos de reação (linha vermelha) são apresentados na Figura 32. Nessa figura foi possível verificar os picos referentes a BQ e a HQ em 6,84 ppm e 6,76 ppm, respectivamente.

Figura 32 - Espectros de RMN obtidos *in situ* antes (linha preta) e após (linha vermelha) 1h de redução da BQ. Os picos referentes a cada núcleo de ^1H (BQ ou HQ) foram atribuídos.

Fonte: Autoria própria.

A Figura 33 apresenta os espectros de RMN de ^1H obtidos *in situ* durante a polarização do ET no potencial de -0,5 V (*versus* Ag/AgCl), para que ocorresse a eletro-redução da BQ

para HQ. Analisando-se essa figura notou-se a diminuição do pico da BQ, correspondente ao seu consumo, e o aumento do pico da HQ, correspondente à sua formação. Além disso, a observação desses espectros evidenciou um pequeno alargamento do sinal referente aos ^1H da BQ durante a o acompanhamento em tempo real da reação eletroquímica. No entanto, a separação entre os picos não foi comprometida, o que possibilitou a quantificação de ambos por porcentagem de área (Figura 34).

Figura 33 - Espectro de ^1H da redução *in situ* com o tempo da BQ $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ durante 1 h.

Fonte: Autoria própria.

A Figura 34 apresenta as curvas de porcentagem de área de consumo da BQ e formação da HQ *in situ* e *ex situ* calculadas através da Equação 6 (página 49, capítulo 2). Os pontos adquiridos *in situ* são representados pelos quadrados preenchidos de preto (BQ) e azul (HQ), e os adquiridos *ex situ* são representados pelos quadrados com preenchimento branco.

Os dados apresentados na Figura 34 mostram um consumo de 26,7% da BQ inicial e a formação da mesma quantidade de HQ quando a reação foi realizada dentro do espectrômetro

de RMN de 14 T. No entanto, quando essa reação foi realizada fora do espectrômetro, nas mesmas condições de concentração e temperatura, a quantidade de BQ consumida correspondeu a apenas 5,6 % da concentração inicial. Ou seja, os dados obtidos por espectroscopia de RMN de alta resolução confirmam os dados eletroquímicos, mostrando que a reação acontece mais rapidamente na presença do campo magnético do espectrômetro.

Figura 34 - Gráfico da porcentagem de área com o tempo, da oxidação *in situ* da BQ, de cada pico de ^1H da BQ e da HQ durante 1 h.

Fonte: Autoria própria.

O conjunto de resultados provenientes do acompanhamento da redução da BQ utilizando-se o SE criado com eletrodos capilares compósito de grafite e resina epóxi permitiu verificar sua efetividade para o acoplamento RMN-EQ *in situ*. Apesar da pequena área eletroativa desses eletrodos, foi possível converter cerca de 25% da BQ em HQ. No entanto, a qualidade do espectro de ressonância foi um pouco comprometida durante o acompanhamento em tempo real da reação eletroquímica, o que foi observado pelo alargamento e por um pouco de distorção dos picos referentes à BQ, em 6,85 ppm.

4.3.2 OXIDAÇÃO DO ISP UTILIZANDO-SE O SISTEMA ECGE-PT

A reação de eletro-oxidação do ISP *in situ* foi acompanhada a fim de demonstrar a versatilidade do sistema de ECGE. Essa reação foi escolhida para ser seguida em tempo real pois tem uma grande importância no âmbito de células combustíveis (HAUENSTEIN et al., 2020), além de seu principal produto reacional, a propanona ou acetona, ser facilmente identificável por RMN de ^1H , pois apresenta apenas um sinal correspondente em 2,2 ppm (HUMAN METABOLOME DATABASE: ^1H NMR SPECTRUM (HMDB0001659), [s.d.]).

Para esse estudo, no entanto, foi necessária a realização de uma modificação no eletrodo de trabalho para que a reação ocorresse mais facilmente. O ET foi modificado através da eletrodeposição de Pt como descrito no item 4.2.5.1 (na página 70) e o perfil voltamétrico correspondente à presença de Pt na superfície do ET está apresentado na linha cinza da Figura 35. Nesta figura também são apresentados os voltamogramas cíclicos correspondentes à eletro-oxidação *in situ* e *ex situ* do ISP, linhas vermelha e preta, respectivamente. A varredura anódica desse voltamograma apresenta duas bandas a primeira, cuja corrente máxima é obtida em +0,45 V (*versus* Ag/Ag⁺), deve-se à deshidrogenação do ISP e a segunda em +0,90 V (*versus* Ag/Ag⁺) correspondente à oxidação em massa do álcool (RODRIGUES et al., 1997). Além disso, a varredura catódica também apresenta uma banda em +0,1V (*versus* Ag/Ag⁺) devido à corrente de reativação do catalisador (Pt black).

Figura 35 - Voltamogramas Cíclicos adquiridos *in situ* (vermelha) e *ex situ* (preta) para o ISP. O volume de 660 μL de uma solução de ISP $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ contendo 10% D_2O) foi utilizado para esse experimento. Os ciclos apresentados são os de número 10 de 10 adquiridos. A velocidade de varredura foi de 100 mV s^{-1} .

Fonte: Autoria própria.

No caso da reação de eletro-oxidação do ISP em ECGEs modificados com Pt os resultados voltamétricos obtidos *in situ* e *ex situ* foram muito similares. Uma possível explicação para essa observação é que a corrente máxima de oxidação de álcoois normalmente é condicionada pela formação de óxidos de Pt e não pelo aumento da difusão do álcool (PUTHIYAPURA et al., 2018). Dessa forma, mesmo com o efeito de magnetoeletrolise contribuindo para um aumento no transporte de massas não foi possível observar uma mudança significativa no perfil voltamétrico obtido *in situ*. Tendo em vista a similaridade dos voltamogramas cíclicos adquiridos *in situ* e *ex situ* as medições de RMN de ^1H em tempo real para a eletro-oxidação do ISP foram realizadas apenas *in situ*.

A Figura 36 apresenta o cronoamperograma correspondente à oxidação do ISP na presença do campo magnético. Devido à adsorção das moléculas orgânicas na superfície do eletrodo os sítios ativos ficam bloqueados causando uma diminuição na corrente de oxidação,

assim, fez-se necessária a aplicação de um potencial de limpeza para reativar a superfície do eletrodo e impedir que a corrente de equilíbrio fosse alcançada rapidamente. O potencial de +0,45 V (versus Ag/Ag⁺) foi escolhido para essa medição uma vez que essa condição experimental favorece a formação de acetona.

Figura 36 - Cronoamperograma da oxidação do ISP realizada *in situ*. O volume de 600 μL de uma solução ISP 0,5 mol L⁻¹ em HClO₄ 0,1 mol L⁻¹, contendo 10% D₂O) foi adicionado à célula eletroquímica. O potencial aplicado foi de +0,45 V (versus Ag/Ag⁺) durante 5 s e o potencial de limpeza aplicado foi de -0,5 V (versus Ag/Ag⁺) durante 5 s.

Fonte: Autoria própria.

Assim como feito para o acoplamento RMN-EQ do sistema ECGE não modificado com Pt utilizado para acompanhar a eletro-redução da BQ, a influência do posicionamento dos eletrodos para o acompanhamento *in situ* da eletro-oxidação do ISP foi verificada (Figura 37). Analisando-se essa figura foi possível observar que a inserção do SE na região de detecção também comprometeu a qualidade espectral, como observado nos espectros da BQ. Dessa forma, aproveitando-se da agitação gerada pela presença da corrente elétrica e do campo magnético decidiu-se manter os eletrodos logo acima da RD, 1 mm acima, uma vez que nessas condições os sinais de RMN ficaram muito bem definidos e o sinal do padrão ficou com uma largura de pico a meia altura de 0,66 Hz (Figura 38).

Figura 37 - Avaliação da interferência nos espectros de RMN de ^1H do ISP devido posicionamento do SE. Linha preta SE posicionado 1 mm acima da RD e linha vermelha SE posicionado 1 cm dentro da RD.

Figura 38 - RMN de ^1H na região correspondente ao TSPD4 quando o SE foi posicionado 1mm acima da RD.

Fonte: Autoria própria.

Os espectros de ressonância obtidos antes e após a oxidação do ISP assim como a correspondência dos sinais de RMN de ^1H observados são apresentados na Figura 39. Os picos H_a e H_b são característicos do ISP, o primeiro é um dubleto (referente aos hidrogênios das duas metilas) de área 6 vezes maior que o segundo um septeto (referente ao hidrogênio ligado ao carbono ao qual a hidroxila é ligada, o carbono central). O pico H_c , característico da acetona, é singlete representativo dos hidrogênios das duas metilas desta molécula.

Figura 39 - Espectros de RMN obtidos *in situ* antes (linha preta) e após (linha vermelha) 2h de oxidação do ISP. Os picos referentes a cada núcleo de ^1H foram atribuídos.

Fonte: Autoria própria.

Na Figura 40 são apresentadas as regiões dos espectros de ^1H correspondentes aos picos H_a (Figura 40a) e H_c (Figura 40b) adquiridas durante a oxidação *in situ* do ISP. Analisando-se esses espectros pôde-se verificar que a qualidade espectral para essa reação não foi comprometida com o tempo uma vez que os sinais de RMN não apresentaram alargamentos nem desdobramentos.

As curvas de porcentagem de área de diminuição de H_a , correspondente ao consumo de ISP, e de aumento de H_c , correspondente à formação da acetona com o tempo, foram construídas utilizando-se os dados apresentados na Figura 40. Essas curvas são apresentadas na Figura 41 e por elas pôde-se verificar apenas 1,6% do ISP foi consumido durante duas horas e a mesma quantidade foi convertida em propanona. O pico correspondente ao H_b não foi utilizado para a

construção da curva uma vez que esse sinal fica muito próximo ao sinal do solvente ($\text{H}_2\text{O} + \text{D}_2\text{O}$). Além disso os picos H_a e H_c correspondem ao mesmo número de hidrogênios tendo sua proporção 1:1, o que facilitou a comparação.

Figura 40 - Espectros de ^1H da oxidação *in situ* com o tempo do ISP 0,5 mol L^{-1} em HClO_4 0,1 mol L^{-1} durante 2 h - a) consumo do ISP e b) formação da acetona.

Fonte: Autoria própria.

Figura 41 - Gráfico da porcentagem de área com o tempo, da oxidação *in situ* do ISP, dos picos referentes aos hidrogênios H_a (linha preta) e H_c (linha azul), o primeiro correspondente ao duplete do ISP e o segundo ao singlete da acetona durante 2 h.

Considerando-se o conjunto de resultados obtidos, foi possível verificar que o sistema eletroquímico que utiliza ECGE modificado com Pt apresentou um bom desempenho para o acompanhamento da eletro-redução do ISP em tempo real, principalmente se posicionado logo acima da RD. No entanto, devido à pequena área superficial do ET, a quantidade de ISP consumido e, conseqüentemente, a quantidade de acetona formada foi muito pequena, mesmo após duas horas de reação.

4.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O acoplamento RMN-EQ permite determinar e elucidar os produtos reacionais obtidos de uma reação eletroquímica, mas a grande dificuldade desse tipo de acoplamento é a necessidade de células eletroquímicas que não gerem interferências entre as técnicas, e estas geralmente são bastante complexas de serem construídas.

Na tentativa de desenvolver um sistema eletroquímico para o acoplamento RMN-EQ que apresentasse pouca interferência entre as técnicas utilizou-se eletrodos compósitos grafite-epóxi como ET e CE e um eletrodo de Ag/AgCl miniaturizado.

Entre as vantagens desse sistema encontram-se a simplicidade na sua construção e a possibilidade de modificação dos ET e CE, caso seja necessário para acompanhar diferentes reações eletroquímicas. No entanto, ainda há algumas limitações quanto ao posicionamento de SE em relação à região de detecção do espectrômetro de RMN e à corrente eletroquímica gerada e suportada por esse sistema.

A necessidade de posicionamento desse sistema acima da RD pode ser minimizada pelo efeito de magnetoeletrolise que contribui para a homogeneização da amostra durante a reação EQ *in situ*, mas este deve sempre ser avaliado e considerado durante as comparações entre as medições *in situ* e *ex situ*.

A versatilidade do SE desenvolvido foi demonstrada com o acompanhamento da eletroredução da BQ e da eletro-oxidação do ISP *in situ* e *ex situ*. A partir desse estudo, foi possível observar o consumo desses reagentes e a formação dos produtos HQ, proveniente da redução da BQ, e acetona, proveniente da oxidação do ISP, em tempo real. No entanto, a porcentagem de ISP consumido *in situ* 1,6% foi bastante inferior à porcentagem de BQ

consumida *in situ* 26,7%, mesmo com a modificação do ET com eletrodeposição de Pt para a oxidação do álcool.

CAPÍTULO 5

Sistema de três eletrodos miniaturizados confeccionados com folhas de carbono para acoplamento *in situ* com RMN de média e alta resolução

5.1 INTRODUÇÃO

O acompanhamento de reações em tempo real possibilita o conhecimento do mecanismo reacional através da identificação dos produtos e intermediários formados, além de agilizar tomadas de decisão caso haja necessidade de mudanças nas configurações experimentais. Por esse motivo o acoplamento RMN-EQ tem sido cada vez mais explorado e os desafios encontrados no acoplamento dessas duas técnicas, principalmente quando feito *in situ*, demandam ainda mais o desenvolvimento de diferentes sistemas eletroquímicos miniaturizados (BUSSY; BOUJTITA, 2015; LOZEMAN et al., 2020). Assim, este capítulo apresenta uma nova célula eletroquímica de três eletrodos de fácil confecção a partir da utilização de papel de fibra de carbono (PFC) para preparo dos eletrodos.

As reações de eletro-oxidação do ácido ascórbico (AA) e do metanol (MeOH) foram utilizadas para comprovar a eficiência desse sistema. Como descrito no capítulo 3, a eletro-oxidação do AA é bastante explorada na literatura devido à vasta utilização dessa molécula em diferentes áreas. O MeOH, por sua vez, é um dos principais combustíveis utilizados em células combustíveis por ser uma fonte de energia barata e abundante (ONG; KAMARUDIN; BASRI, 2017), desse modo, a eletro-oxidação desse álcool em diferentes condições experimentais por diversos eletrocatalisadores tem sido muito investigada (MUDRINIĆ et al., 2013; ONG; KAMARUDIN; BASRI, 2017; SORTE; JILANI; TONG, 2017; SORTE; TONG, 2016).

5.2 MATERIAIS E MÉTODOS

5.2.1. A CÉLULA RMN-EQ

A Figura 42 apresenta um esquema da célula RMN-EQ desenvolvida. Essa célula consistiu em um sistema de três eletrodos (ET, CE e ER) inseridos em um tubo de RMN de 5 mm. Os eletrodos foram produzidos utilizando-se capilares de vidro comercial da Blaubrand®.

O eletrodo de trabalho, representado na Figura 43, era composto por um filete de papel de fibras de carbono de 1,5 mm de largura e 5 cm de altura recoberto por um filme de Pt. O filete foi inserido em um capilar de vidro de 100 μL , com o intuito de que: a área geométrica exposta ($0,45\text{ cm}^2$, contando ambos os lados do papel) fosse delimitada, de modo que apenas 1,5 cm do PFC fosse exposto em solução; o seu manuseio fosse facilitado e o contato elétrico

entre filete de PFC e o fio de cobre (inserido pela outra extremidade do capilar) fosse isolado. A fixação do filete no capilar de vidro foi feita utilizando-se resina epóxi Caldofix®.

O filme de Pt, que recobriu o ET, foi obtido pelo processo de deposição catódica utilizando-se um equipamento da Quorum Technologies®, modelo Q150T. Esse procedimento foi feito dos dois lados do filete previamente cortado com 1,5 mm de largura por 5 cm de comprimento. A deposição foi realizada utilizando-se um alvo de PT com 99,95% de pureza (MaTeck®) com aplicação de uma corrente de 30 mA durante 360 segundos.

O eletrodo auxiliar (Figura 43), foi construído com um filete de PFC de largura 2 mm e comprimento 6 cm, sem recobrimentos. Apenas 3 cm desse filete ficava exposto ao eletrólito, dessa forma a área geométrica desse eletrodo foi de 1,2 cm² e seu isolamento elétrico foi feito com a utilização de capilares termo retráteis selados com resina epóxi na extremidade inferior.

Por fim, o eletrodo de referência foi um eletrodo de calomelano 3M miniaturizado, representado na Figura 44. A sua confecção foi feita a partir da inserção de uma mistura de mercúrio com cloreto de mercúrio I em um tubo capilar de vidro não comercial de diâmetro externo menor que o diâmetro interno do capilar comercial de 100 µL. Um fio de Pt de 0,2 mm de espessura foi fundido na extremidade superior do capilar interno (CI) para que fosse obtido o contato elétrico com a pasta de Hg/Hg₂Cl₂. O eletrodo foi ligado à solução de KCl 3M do capilar de 100 µL por uma ponte salina feita pela lã de vidro empacotada no CI.

Figura 42 - Esquema de célula eletroquímica com eletrodos auxiliar e de trabalho de folha de carbono e eletrodo de referência de calomelano 3M miniaturizado

Fonte: Autoria própria.

Figura 43 - Representação do eletrodo de trabalho de folha de carbono recoberta por Pt

Fonte: Autoria própria.

Figura 44 - Representação do eletrodo auxiliar de folha de carbono

Fonte: Autoria própria.

Figura 45 - Representação do eletrodo de referência de calomelano 3M miniaturizado

Fonte: Autoria própria.

5.2.2. LIMPEZA E ESTABILIZAÇÃO DOS ELETRODOS

Os eletrodos utilizados foram lavados com água deionizada e estabilizados no respectivo eletrólito suporte por 30 ciclos voltamétricos adquiridos na faixa de potencial e velocidade de varredura correspondente a cada eletrólito.

5.2.3. CARACTERIZAÇÃO DOS ELETRODOS

A morfologia e composição dos eletrodos de trabalho foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura. Um microscópio modelo JEM 2010, da Jeol®, equipado com um espectrômetro de raios-X por energia dispersiva, da Thermo Noran®, foi utilizado para essa finalidade.

5.2.4. OXIDAÇÃO DO MEOH EM ELETRODO DE PAPEL DE FIBRA DE CARBONO COM FILME DE PT (EPFC-PT)

5.2.4.1. Equipamentos

As medições eletroquímicas e espectroscópicas da reação de eletro-oxidação do MeOH foram feitas utilizando-se um potenciostato Autolab PGSTAT302N, da Metrohm® e um espectrômetro Spinsolve Carbon (1 T que opera em 43 MHz para núcleos de ^1H), da Magritek®.

5.2.4.2. Reagentes e Soluções

Metanol (98%, Sigma-Aldrich®), ácido perclórico (70%, Sigma-Aldrich®), hidróxido de potássio (85%, Sigma Aldrich®) e água deuterada, D_2O (99,9%, Sigma-Aldrich®). Os eletrólitos suportes testados foram soluções de HClO_4 0,5 mol L^{-1} e KOH 0,5 mol L^{-1} , preparados em solução 1:1 $\text{H}_2\text{O}:\text{D}_2\text{O}$. A solução de metanol (MeOH) utilizada nos experimentos eletroquímicos foi preparada no eletrólito suporte e a concentração de MeOH foi de 0,5 mol L^{-1} .

5.2.4.3. A célula RMN-EQ

A célula RMN-EQ utilizada para essas medições foi descrita na seção 5.2.1. nas páginas 89 a 92.

5.2.4.4. Medições eletroquímicas

As medições eletroquímicas foram feitas utilizando-se as técnicas de voltametria cíclica e cronoamperometria. Os parâmetros utilizados para as medições eletroquímicas estão descritos nas Tabelas 6 e 7.

Tabela 6 - Parâmetros das medições eletroquímicas oxidação do metanol em meio ácido e básico para escolha do eletrólito suporte

Voltametria cíclica	
Faixa de potencial (V <i>versus</i> ENH)	0 a +1,5
Velocidade de Varredura (mV s ⁻¹)	100
Step Potential (mV)	10

Tabela 7 - Parâmetros das medições eletroquímicas oxidação do metanol em meio básico

Voltametria cíclica	
Faixa de Potencial (V <i>versus</i> Calomelano 3M)	-0,8 a +0,8
Velocidade de Varredura (mV s ⁻¹)	100
Step Potential (mV)	10
Cronoamperometria	
Potencial (V <i>versus</i> Calomelano 3M)	+0,1 durante 20s
Potencial (V <i>versus</i> Calomelano 3M)	-0,6 durante 20s
Tempo total (h)	72

5.2.4.5 Parâmetros de aquisição de RMN

Antes das medições de RMN foi realizado o procedimento de “*shimming*” automático, que consiste no ajuste da homogeneidade do campo magnético. No equipamento de bancada (Spinsolve) esse ajuste foi realizado apenas uma vez ao dia com uma amostra padrão que consiste em uma mistura de H₂O e D₂O, na proporção, contendo 10% de H₂O.

A programação de monitoramento reacional do software Spinsolve All Users foi utilizada para o monitoramento da reação de eletro-oxidação do metanol. O d1, tempo de reciclagem, foi de 15 s; o tempo de aquisição (AQ) foi de 3,2 s e o número de scans (NS) foi de 256.

5.2.5 OXIDAÇÃO DO AA EM EPFC-PT

5.2.5.1 Equipamentos e Vidrarias

As medições eletroquímicas e espectroscópicas da reação de eletro-oxidação do AA foram feitas utilizando-se um potenciostato EmStat2 (PalmSens®) e um espectrômetro de RMN de 600 MHz Ascend 600 (Bruker®).

5.2.5.2 Reagentes e Soluções

Os reagentes Ácido *l*-ascórbico (98%, Sigma-Aldrich®), ácido sulfúrico (95%, Vetec®), e água deuterada, D₂O (Sigma-Aldrich®) foram utilizados nesses experimentos. O eletrólito suporte foi uma solução de H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ preparada em D₂O contendo e a concentração do AA na solução foi de 0,05 mol L⁻¹.

5.2.5.3 A célula RMN-EQ

A célula RMN-EQ utilizada para estas medições foi descrita na seção 5.2.1. nas páginas 89 a 92. No entanto, o eletrodo de referência foi substituído por um eletrodo de Ag/AgCl miniaturizado, semelhante ao descrito no capítulo 4, na seção 4.2.2 (página 68).

5.2.5.4 Medições eletroquímicas

As medições eletroquímicas foram feitas utilizando-se as técnicas de voltametria cíclica e cronoamperometria. Os parâmetros utilizados para as medições eletroquímicas estão descritos na Tabela 8.

Tabela 8 - Parâmetros das medições eletroquímicas oxidação do AA em meio ácido

Voltametria cíclica	
Faixa de Potencial (V <i>versus</i> Calomelano 3M)	-0,8 a +0,8
Velocidade de Varredura (mV s ⁻¹)	10
Step Potential (mV)	10
Cronoamperometria	
Potencial (V <i>versus</i> Ag/AgCl)	+0,4
Tempo total (min)	90

5.2.5.5 Parâmetros de aquisição de RMN

Antes das medições de RMN foi realizado o procedimento de “*shimming*” automático, ou seja, o ajuste da homogeneidade do campo magnético. Esse procedimento deve ser realizado antes de iniciar o acompanhamento em tempo real. Quando utilizado o espectrômetro de RMN de alta resolução, esse ajuste deve ser feito com a amostra de interesse.

A sequência, noesygppr1D (padrão Bruker®) foi utilizada para acompanhar a reação de oxidação do AA. O d1, tempo de reciclagem, foi de 4 s; o tempo de aquisição (AQ) foi de 3,9 s, o número de *dummy scans* (DS) 4 e, o número de scans (NS) foi de 16 o que gerou um tempo total de aquisição de 158 s.

5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O sistema de eletrodos construído nesse capítulo baseou-se na utilização de papel de fibra de carbono como parte principal dos eletrodos de trabalho e contra eletrodos. Esse material foi escolhido pois tem sido utilizado como eletrodo e camada de difusão gasosa em células combustíveis (GE; HIGIER; LIU, 2006; ZHANG; SHEN, 2002). Além disso, a escolha desse material para o acoplamento RMN-EQ deve-se à facilidade de modificá-lo com deposições metálicas ou até mesmo pelo ancoramento de catalisadores.

5.3.1 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DOS EPFC-PT

A Figura 46 apresenta as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura dos eletrodos confeccionados. Na Figura 46a pode-se observar as fibras que compõe o papel de carbono com cerca de 7µm de diâmetro recobertas com Pt metálico, enquanto na Figura 46c pode-se verificar o recobrimento de Pt, evidenciado por mapeamento elementar.

Figura 46 - a) Imagens de MEV do papel de fibras de carbono cobertas com Pt metálica, b) e c) são os mapas elementares de C e Pt, respectivamente.

Fonte: Autoria própria.

5.3.2 REAÇÃO DE ELETRO-OXIDAÇÃO DO MEOH EM EPFC-PT ACOMPANHADA POR ACOPLAMENTO RMN-EQ DE MÉDIA RESOLUÇÃO (RMN-EQ-MR)

Antes do início dos estudos de acoplamento avaliou-se a atividade catalítica dos EPFCs em diferentes eletrólitos: KOH 0,5 mol L⁻¹ e HClO₄ 0,5 mol L⁻¹. Para essa comparação foram utilizados eletrodos reversíveis de hidrogênio (ERH) comerciais da Gaskatel[®] e uma célula eletroquímica de vidro, cilíndrica, de apenas um compartimento com 2 cm de diâmetro e 10 cm de altura. Os voltamogramas cíclicos e os cronoamperogramas da reação de oxidação do MeOH nos diferentes eletrólitos (Figura 46).

Comparando-se os resultados voltamétricos (Figura 47a) obtidos nos diferentes eletrólitos, observou-se o favorecimento da reação quando realizada em meio alcalino (linha vermelha), uma vez que o potencial de oxidação do MeOH em KOH 0,5 mol L⁻¹ é mais próximo de zero (potencial padrão da reação redox do eletrodo de H) e a corrente de pico de oxidação direta nessas condições experimentais é 2,5 vezes maior que quando comparada à reação realizada em pH ácido (linha preta): $i_{PA(alkalino)} = 5\text{mA}$ e $i_{PA(ácido)} = 2\text{mA}$.

Os cronoamperogramas, apresentados da Figura 47b, foram obtidos durante a aplicação dos potenciais de pico anódicos correspondentes a cada eletrólito estudado: $E_{PA(alkalino)} = +0,8\text{ V}$ *versus* ERH e $E_{PA(ácido)} = +0,95\text{ V}$ *versus* ERH. A análise dos resultados cronoamperométricos confirmou o favorecimento da eletro-oxidação do MeOH em meio alcalino, uma vez que a corrente inicial, correspondente ao carregamento da dupla camada elétrica, em meio alcalino (linha vermelha) foi de 2,5 mA, ao passo que, em meio ácido (linha preta) essa corrente foi de 1,75 mA. Além disso, o tempo necessário para atingir o estado estacionário em KOH 0,5 mol L⁻¹ foi duas vezes maior que o tempo necessário para atingir o estado estacionário em HClO₄ 0,5 mol L⁻¹. Desse modo, o meio alcalino foi escolhido para a realização dos experimentos *in situ*.

Figura 47 - Voltamogramas cíclicos e cronoamperogramas adquiridos *ex situ*. a) Voltamogramas cíclicos do metanol 0,5 mol L⁻¹ adquiridos nos eletrólitos alcalino (KOH 0,5 mol L⁻¹, linha vermelha) e ácido (HClO₄ 0,5 mol L⁻¹ linha preta). Os ciclos apresentados são os de número 30 de 30. b) Cronoamperogramas adquiridos nos eletrólitos alcalino (linha vermelha) e ácido (linha preta). Os volumes de solução utilizados foram de 3 mL.

Fonte: Autoria própria.

5.3.2.1 Oxidação do MeOH em meio alcalino *in situ*

Para a realização dos experimentos *in situ* foi necessário substituir a célula eletroquímica utilizada na etapa anterior por um tubo de RMN de 5 mm de diâmetro e 18 cm de altura. Por esse motivo o eletrodo de referência utilizado foi substituído por um eletrodo de calomelano miniaturizado, mas os eletrodos de trabalho e auxiliar foram mantidos.

O voltamograma cíclico do eletrodo de folha de carbono recoberto por Pt em meio alcalino, KOH 0,5 mol L⁻¹, é apresentado na Figura 50. O voltamograma apresentou um perfil típico de um eletrodo de Pt, onde a região de hidrogênio foi observada entre os potenciais -0,8V e -0,4 V (*versus* Hg/Hg₂Cl₂). Além disso, foram verificadas a região de formação de óxidos de platina, na varredura anódica, entre -0,2 V e 0,7 V (*versus* Hg/Hg₂Cl₂), e o pico de redução dos mesmos em -0,12 V, na varredura catódica.

As medições voltamétricas feitas *in situ* e no eletrólito básico contendo 0,5 mol L⁻¹ de metanol (Figura 48) apresentaram duas bandas referentes à oxidação do MeOH na superfície do eletrodo de trabalho: a banda de oxidação direta, observada na varredura anódica em +0,08V,

e a banda de oxidação correspondente à corrente de reativação, observada na varredura catódica em -0,18V.

Figura 48 - a) Voltamograma cíclico do eletrodo de papel de fibra de carbono recoberto com Pt em KOH 0,5 mol L⁻¹ adquirido *ex situ*. b) Voltamogramas Cíclicos do eletrodo de papel de fibra de carbono recoberto com Pt em KOH 0,5 mol L⁻¹ (linha preta) e em MeOH 0,5 mol L⁻¹ em KOH 0,5 mol L⁻¹ (linha vermelha) adquiridos *in situ*. Os ciclos apresentados são os de número 30 de 30. Os volumes de solução utilizados para essas medições foram de 550 µL.

Fonte: Autoria própria.

O efeito de magnetoeletrolise foi avaliado para a eletro-oxidação de metanol realizada durante o acoplamento RMN-EQ. Entretanto, ele não foi observado. Isso se deve ao fato que a eletro-oxidação de álcoois depende, principalmente, da formação de óxidos de Pt (PUTHIYAPURA et al., 2018). Além disso, o efeito de agitação devido à força de Lorentz é pequeno uma vez que esta é diretamente proporcional ao o campo magnético cuja magnitude era pequena, 1 T, se comparada aos espectrômetros de alta resolução, 14 T, por exemplo.

A eletro-oxidação do metanol em meio alcalino foi acompanhada durante 72 horas por RMN média resolução, de 1 T. Para tal, foram aplicados dois potenciais por cronoamperometria. O primeiro potencial foi +0,08 V ($E_{PA(alkalino)}$) fixado por 20 segundos e o segundo -0,6 V fixado por 10 segundos para que espécies que pudessem causar o envenenamento da Pt fossem removidas.

Apesar de não ser necessária a utilização de solventes deuterados para fixar o lock no espectrômetro de RMN de bancada (utilizado para esse acoplamento), as amostras foram preparadas utilizando-se 50% de D₂O para que a intensidade do sinal da água fosse diminuída a fim de aumentar a possibilidade de observar sinais próximos à sua banda.

A Figura 49 apresenta o espectro obtido ao final do monitoramento da eletro-oxidação do MeOH por 72h. Esse espectro apresentou dois singletos, um em 3,29 ppm referente ao metanol e o segundo referente ao formato, produto da oxidação do metanol, em 8,39 ppm. Assim, a partir da análise dos espectros de ¹H, é possível verificar que a reação de eletro-oxidação do metanol ocorre parcialmente, sendo interrompida na formação de formato. Ou seja a reação segue uma cinética de primeira ordem ou pseudo-primeira ordem, como proposto por Mudrinic e colaboradores em 2013.

De acordo com os dados obtidos a cinética da eletro-oxidação do MeOH, nessas condições experimentais, segue as equações de 7 a 10:

Figura 49 - Espectro de RMN de ^1H de 43 MHz após 72 horas da eletro-oxidação do MeOH 0,5 mol L $^{-1}$ em KOH 0,5 mol L $^{-1}$.

Fonte: Autoria própria.

As curvas de decaimento da concentração do MeOH (preta) e crescimento da concentração do formato (azul) durante as 72 horas de reação são apresentadas na Figura 50. Os dados obtidos mostram o consumo de aproximadamente 25% do metanol após o final do monitoramento e a concentração do formato aumenta aproximadamente na mesma proporção.

O sinal de RMN de ^1H referente ao metanol foi facilmente monitorado devido à sua intensidade, por outro lado, o monitoramento do sinal de RMN de ^1H correspondente ao formato foi comprometido devido ao ruído causado pela inserção do sistema eletroquímico no espectrômetro. A utilização de indutores, como filtros antirruídos, durante as medições do acoplamento RMN-EQ de média resolução *in situ* não foi possível por falta de compatibilidade com a eletrônica do potenciostato utilizado para essas medições: quando os filtros foram utilizados o sinal das medições eletroquímicas foi nulo. Assim, estes não foram utilizados durante essas medições e por isso a qualidade dos espectros de RMN foi comprometida.

Figura 50 - Gráfico da variação da concentração com o tempo da oxidação *in situ* do MeOH. Os dados são referentes aos hidrogênios do metanol (linha preta) e do formato (linha azul) durante 72 h.

Fonte: Autoria própria.

A utilização de um SE onde o ET e o CE foram produzidos a partir de papel de carbono para o acoplamento RMN-EQ de média resolução possibilitou o acompanhamento da eletro-oxidação do MeOH em tempo real e observação da formação do formato, principal produto dessa reação. No entanto, umas das dificuldades desse tipo de acoplamento foi a geração de ruídos no espectro de RMN devido à inserção dos eletrodos no espectrômetro e à impossibilidade de utilização de filtros indutores, uma vez que estes inviabilizaram as medições eletroquímicas pelo equipamento utilizado.

Apesar das dificuldades encontradas, uma grande vantagem da utilização de espectrômetros de média resolução é os custos de aquisição e manutenção desse tipo de equipamento.

5.3.3 OXIDAÇÃO DO AA EM EPFC-PT IN SITU ACOMPANHADA POR ACOPLAMENTO RMN-EQ-AR

O SE de EPFC-Pt também foi utilizado para o acoplamento com RMN-EQ-AR, a fim de demonstrar possibilidade de diferentes aplicações deste sistema. No entanto, durante essas medições a reação de eletro-oxidação do ácido ascórbico (AA) foi acompanhada em tempo real.

Como relatado no capítulo 3, a reação de oxidação eletroquímica do AA pode ser favorecida quando realizada na presença de um campo magnético. Dessa forma, a Figura 51 apresenta os resultados das medições ciclo-voltamétricas para o SE de três eletrodos que utiliza um ET e um CE feitos com papel de fibras de carbono e, nesse caso, como a medição foi realizada em meio ácido (H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ contendo AA $0,05 \text{ mol L}^{-1}$) o ER foi um eletrodo de Ag/AgCl miniaturizado.

Figura 51 - Voltamogramas Cíclicos adquiridos *in situ* (linha vermelha) e *ex situ* (linha preta). O volume de $550 \mu\text{L}$ de uma solução AA $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ preparada em D_2O foi utilizada para esse experimento. Os ciclos apresentados são os de número 3 de 3 adquiridos. A velocidade de varredura foi de 10 mV s^{-1} .

Fonte: Autoria própria.

A análise dos voltamogramas permitiu verificar alterações nos valores de corrente de pico anódico: $I_{PA} (ex situ) = 2,85 \text{ mA}$ e $I_{PA} (in situ) = 0,90 \text{ mA}$. Além disso foram observadas alterações nos valores do potencial de pico anódico: $E_{PA} (ex situ) = +0,44 \text{ V}$ (*versus* Ag/AgCl) $E_{PA} (in situ) = +0,89 \text{ V}$ (*versus* Ag/AgCl). Esses resultados estão de acordo com as observações descritas, no capítulo 3, para essa reação.

O posicionamento desse SE em relação à região de detecção também foi avaliado; e a Figura 52 apresenta a comparação entre os espectros nas principais regiões de interesse do espectro de RMN do AA quando os eletrodos foram posicionados 1 mm acima da RD (linha preta) e 1 cm dentro da RD (linha vermelha).

A Figura 52a mostra o pico correspondente ao padrão TSPD4 e a análise desses espectros permite inferir que a inserção dos eletrodos na RD não compromete significativamente a qualidade desse sinal pois há apenas um pequeno alargamento do mesmo e o pico não foi desdobrado quando o SE foi colocado na RD. A largura a meia altura (LMA) do pico do padrão obtida quando o SE está acima da RD foi de 0,95 Hz, entretanto, quando os eletrodos foram posicionados nessa região a LMA obtida foi de 1,43 Hz.

A Figura 52b apresenta os espectros na região entre 5,5 e 4,6 ppm. Nessa região há um pico em 4,95 referente a um dos núcleos de ^1H do AA e a supressão do pico da água. Comparando-se os espectros apresentados na Figura 54b, foi possível observar que a inserção dos eletrodos na RD afetou a qualidade dos espectros de RMN nessa faixa de deslocamento químico, pois o pico da água sofreu um alargamento significativo, dessa forma sua supressão foi bastante comprometida. Além disso, houve o aparecimento de uma banda após o pico em 4,95 ppm. Sendo assim, as análises quali e quantitativas dos picos de ^1H entre 4,6 e 5,5 ppm quando o SE é colocado na RD não puderam ser corretamente realizadas.

As Figuras 52c e 52d apresentam faixas de deslocamento químico do espectro de RMN de ^1H referentes a diferentes núcleos do AA obtidas quando o SE foi posicionado fora e dentro da RD. A inserção do SE, assim como no caso do pico do padrão, não comprometeu significativamente a qualidade do espectro nessas regiões.

Assim, considerando-se os resultados apresentados na Figura 52b e o efeito MHD previamente conhecido, os eletrodos foram posicionados 1 mm acima da RD para as medições *in situ*.

Figura 52 - Avaliação da interferência nos espectros de RMN de ^1H do AA devido posicionamento do SE. Linha preta SE posicionado 1 mm acima da RD e linha vermelha SE posicionado 1 cm dentro da RD

Fonte: Autoria própria.

Os cronoamperogramas adquiridos no potencial de +0,45V durante as medições *in situ* (linha vermelha) e *ex situ* (linha preta) da eletro-oxidação do AA são apresentados na Figura 53. A análise desses resultados confirmou a existência de um efeito MHD para a redução do AA, como observado no capítulo 3, devido à diferença entre as magnitudes de corrente obtidas durante as medições realizadas nessas diferentes condições experimentais.

Figura 53 – Cronoamperogramas adquiridos durante as medições *in situ* (linha vermelha) e *ex situ* (linha preta). O volume de 550 μL de uma solução de AA 0,05 mol L^{-1} em H_2SO_4 0,1 mol L^{-1} preparada em D_2O foi utilizado para esse experimento.

Fonte: Autoria própria.

Os espectros de RMN de ^1H antes (linha preta) e após 90 minutos (linha vermelha) de reação de eletro-oxidação do AA *in situ* são apresentados na Figura 54. Os picos identificados pelas letras H_a , H_b e H_c são referentes aos diferentes átomos de hidrogênio do AA e os picos identificados pelas letras H_d , H_e e H_f são referentes aos diferentes átomos de hidrogênio do ácido dehidroascóbio (ADA). As correspondências desses sinais com cada átomo foram descritas no capítulo 3, na seção 3.3 (página 61).

Figura 54 - Espectros de RMN obtidos *in situ* antes (linha preta) e após (linha vermelha) 90 minutos de oxidação do AA. Os picos referentes a cada núcleo de ^1H foram atribuídos.

Fonte: Autoria própria.

Os espectros adquiridos durante os 90 minutos de reação *in situ* são apresentados na Figura 55. Observando-se esses espectros foi possível verificar a diminuição dos picos referentes aos hidrogênios do AA e o aumento dos picos referentes aos hidrogênios do ADA com o tempo.

Figura 55 - Espectros de ^1H da oxidação *in situ* com o tempo do AA $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ durante 90 minutos.

Fonte: Autoria própria.

Por fim, as curvas de porcentagem de área referentes aos picos H_c e H_f (que representam ambos dois átomos de ^1H do reagente e do produto, respectivamente) para as reações *in situ* e *ex situ* são apresentadas na Figura 56. Os pontos adquiridos *in situ* são representados pelos quadrados preenchidos de preto (AA) e azul (ADA), e os adquiridos *ex situ* são representados pelos quadrados com preenchimento branco.

Analisando-se as curvas *in situ* e *ex situ* pôde-se observar que a quantidade do AA consumido foi aproximadamente duas vezes maior quando a reação de eletro-oxidação do AA foi realizada na presença do campo magnético: 25,8% e 15,7%, respectivamente, assim como observado nas medições eletroquímicas. A quantidade de ADA formada foi a mesma quantidade de AA consumido.

Figura 56 - Gráfico da porcentagem de área com o tempo dos picos referentes aos hidrogênios H_c (linha preta) e H_f (linha azul), o primeiro correspondente ao AA e o segundo correspondente ao ADA durante 2 h da oxidação *in situ* do AA.

Fonte: Autoria própria.

O SE que utiliza PFC como ET e CE mostrou-se bastante eficiente para o acoplamento RMN-EQ com espectrômetro de alta resolução. A utilização de indutores como filtros de radiofrequência para esse acoplamento não comprometeu nenhuma das técnicas, diferentemente do que foi observado para o acoplamento RMN-EQ com espectrômetro de média resolução, dessa forma a qualidade dos espectros de RMN e das medições eletroquímicas não foram comprometidas por ruídos.

5.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A versatilidade do SE que utiliza papel de fibras de carbono recobertos com Pt como ET e CE pôde ser comprovada pelo acompanhamento das reações de oxidação do MeOH e do AA por diferentes acoplamentos RMN-EQ. A primeira foi acompanhada pelo acoplamento

RMN-EQ com um espectrômetro de média resolução (1 T) e a segunda por um espectrômetro de alta resolução (14 T).

Entre as vantagens da utilização desses materiais como eletrodos estão a possibilidade de fácil modificação que eles apresentam, seja por deposição física ou eletroquímica de diferentes metais, ou pela aderência de catalisadores comerciais em sua superfície. Além disso, sua construção foi bastante simples, podendo ser feita por operadores não especialistas na construção de eletrodos.

Deste modo, com os possíveis ajustes necessários, o SE desenvolvido mostrou-se adequado para o acoplamento RMN-EQ.

CONCLUSÕES

O grande desafio do acoplamento RMN-EQ é a necessidade de sistemas eletroquímicos que minimizem as interferências entre as técnicas, e essas células, geralmente são bastante complexas de serem construídas. Sendo assim, nesta tese foram desenvolvidas e avaliadas três células eletroquímicas para o acoplamento RMN-EQ todas de fácil construção e passíveis de serem utilizadas para acompanhar diversas reações eletroquímicas em diferentes faixas de potencial.

O primeiro sistema construído e estudado (apresentado no capítulo 3) consistiu em um conjunto de três eletrodos coaxiais, sendo o eletrodo de trabalho (ET) e o contra eletrodo (CE) duas bobinas de Pt enroladas em um capilar de vidro e o eletrodo de referência (ER) um fio de Ag. Essa célula foi utilizada para acompanhar a eletro-oxidação do ácido ascórbico (AA) *in situ* e seu desempenho foi bastante adequado para esta aplicação (aproximadamente 50% do AA foi consumido). Entre as principais vantagens desse sistema estão a alta área superficial dos eletrodos (maximizada pelo formato de bobina), a robustez e facilidade de manuseio por todos os eletrodos terem sido construídos e um só capilar de vidro. E sua principal característica negativa é ser composto por eletrodos metálicos que podem causar interferências quando posicionados na região de detecção (RD) do espectrômetro.

A célula eletroquímica que utiliza eletrodos compósitos de grafite e resina epóxi como ET e CE e um eletrodo de Ag/AgCl miniaturizado como ER (apresentada no capítulo 4) foi utilizada para acompanhar a eletro-redução da *p*-benzoquinona (BQ) e a eletro-oxidação do isopropanol (ISP). No caso da reação de redução da BQ o desempenho do sistema foi muito bom (26% da BQ foi consumida em 1h de reação). No entanto, para a reação de oxidação do ISP a pequena área superficial dos eletrodos (menor que 2 mm²) permitiu que apenas 1,6% do álcool fosse convertido em acetona durante 2 horas de reação. Além da facilidade de construção comum a todos os SEs confeccionados e apresentados nesta tese, a principal vantagem desta célula é a possibilidade de modificação dos eletrodos, seja pela utilização de materiais diferentes para a sua confecção ou mesmo pela deposição física ou eletroquímica de catalisadores em sua superfície. No entanto, apesar de ser feito de uma mistura de carbono e resina epóxi, a inserção desse sistema na RD do espectrômetro de RMN comprometeu a qualidade das medições espectroscópicas.

No capítulo 5 foi apresentado o sistema eletroquímico cujos ET e CE foram produzidos utilizando-se papel de fibra de carbono e eletrodos miniaturizados de calomelano e Ag/AgCl foram os ERs. Esta célula foi utilizada acoplada a espectrômetros de média e alta resolução para acompanhar as reações de oxidação do metanol em meio básico e do AA em eletrólito ácido, respectivamente. O acoplamento com espectrômetro de média resolução apresentou maiores problemas comparado ao com espectrômetro de alta resolução, especialmente com relação a ruídos nas medições devido à incompatibilidade da utilização dos filtros de alta frequência com o equipamento de medições eletroquímicas utilizado, mesmo assim, esse sistema mostrou-se adequado para o acoplamento EQ-RMN (cerca de 25% do metanol foi consumido em 72h e 25% do AA foi consumido em 90 minutos). Este SE, assim como o apresentado no capítulo 4, pode ser facilmente modificado pela deposição de diferentes materiais na superfície dos eletrodos. O posicionamento desses sistemas na RD da sonda do espectrômetro de RMN, por outro lado, comprometeu significativamente apenas a região da banda da água e dificultou sua supressão.

O efeito magnetohidrodinâmico (MHD), uma das principais interferências produzidas pelo acoplamento RMN-EQ, foi avaliado para diferentes reações nos diferentes eletrodos, como a redução da *p*-benzoquinona, a oxidação do ácido ascórbico, a oxidação do isopropanol e a oxidação do metanol. Para as duas primeiras reações foi possível observar, independente de qual célula eletroquímica foi utilizada (entre as desenvolvidas e descritas nesta tese) alterações nas medições eletroquímicas e espectroscópicas, mostrando um favorecimento da reação quando esta foi realizada *in situ*. Para as eletro-oxidações dos álcoois em eletrodos compósitos de grafite e resina epóxi/ e de papel de fibra de carbono modificados com Pt, no entanto, não foram observadas alterações nas medições eletroquímicas decorrentes da realização da medição *in situ*, uma vez que estas reações são limitadas principalmente pela formação dos óxidos de Pt na superfície dos eletrodos.

Como os eletrodos, em todos os sistemas, tiveram que ser posicionados 1 mm acima da RD a agitação da amostra devido ao efeito MHD, inerente ao acoplamento RMN-EQ foi considerada um ganho pois possibilitou a constante homogeneização das amostras e, conseqüentemente, a medição dos produtos reacionais em tempo real.

PERSPECTIVAS

Embora diversos sistemas eletroquímicos para acoplamento EQ-RMN tenham sido descritos nesta tese, todos eles apresentaram dificuldades com relação ao posicionamento dos eletrodos na região de detecção do espectrômetro. Entretanto, existe um trabalho em andamento no qual são utilizados sistemas eletroquímicos de carbono impressos.

Os primeiros resultados obtidos com esse novo sistema são bastante promissores tendo em vista que a sua inserção na RD não tem causado interferência nas medições eletroquímicas e espectroscópicas. Dessa forma, espera-se, em breve, ter mais uma alternativa de célula eletroquímica de baixo custo e fácil preparo para ser utilizada para o acoplamento *in situ* RMN-EQ e que não necessite da utilização do efeito de magnetoeletrólise para que os produtos reacionais sejam acompanhados em tempo real.

Além disso, as células RMN-EQ, desenvolvidas neste trabalho, poderão ser usadas para estudar diferentes reações eletroquímicas, principalmente nos âmbitos de geração de energia e estudos de eletroquímica ambiental.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ARNOLD, J. T.; DHARMATTI, S. S.; PACKARD, M. E. Chemical effects on nuclear induction signals from organic compounds. **The Journal of Chemical Physics**, Melville, v. 19, n. 4, p. 507–507, 1951. DOI: 10.1063/1.1748264.
- BELLEÇ, V.; DE BACKER, M. G.; LEVILLAIN, E.; SAUVAGE, F. X.; SOMBRET, B.; WARTELE, C. In situ time-resolved FTIR spectroelectrochemistry: study of the reduction of TCNQ. **Electrochemistry Communications**, Philadelphia, v. 3, n. 9, p. 483–488, 2001. DOI: 10.1016/S1388-2481(01)00158-8.
- BENDERS, S.; GOMES, B. F.; CARMO, M.; COLNAGO, L. A.; BLÜMICH, B. In-situ MRI velocimetry of the magnetohydrodynamic effect in electrochemical cells. **Journal of Magnetic Resonance**, Maryland Heights, v. 312, p. 106692, 2020. DOI: 10.1016/j.jmr.2020.106692.
- BLOCH, F.; HANSEN, W. W.; PACKARD, M. The nuclear induction experiment. **Physical Review**, College Park, v. 70, n. 7–8, p. 474–485, 1946. DOI: 10.1103/PhysRev.70.474.
- BOISSEAU, R.; BUSSY, U.; GIRAUDEAU, P.; BOUJTITA, M. *In Situ* Ultrafast 2D NMR Spectroelectrochemistry for Real-Time Monitoring of Redox Reactions. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 87, n. 1, p. 372–375, 2015. DOI: 10.1021/ac5041956.
- BUND, A.; KOEHLER, S.; KUEHNLEIN, H. H.; PLIETH, W. Magnetic field effects in electrochemical reactions. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 49, n. 1, p. 147–152, 2003. DOI: 10.1016/j.electacta.2003.04.009.
- BUND, A.; ISPAS, A.; MUTSCHKE, G. Magnetic field effects on electrochemical metal depositions. **Science and Technology of Advanced Materials**, Abingdon, v. 9, n. 2, p. 024208, 2008. DOI: 10.1088/1468-6996/9/2/024208.
- BUSSY, U.; BOUJTITA, M. Review of advances in coupling electrochemistry and liquid state NMR. **Talanta**, Amsterdam, v. 136, p. 155–160, 2015. DOI: 10.1016/j.talanta.2014.08.033.
- BUSSY, U.; GIRAUDEAU, P.; SILVESTRE, V.; JAUNET-LAHARY, T.; FERCHAUD-ROUCHER, V.; KREMPF, M.; AKOKA, S.; TEA, I.; BOUJTITA, M. In situ NMR spectroelectrochemistry for the structure elucidation of unstable intermediate metabolites. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, Heidelberg, v. 405, n. 17, p. 5817–5824, 2013. DOI: 10.1007/s00216-013-6977-z.
- CHANG, M. L.; CHANG, C. M. Voltammetric determination of sunscreen by convenient epoxy-carbon composite electrodes. **Journal of Food and Drug Analysis**, Philadelphia, v. 9, n. 4, p. 199–206, 2001. DOI: 10.38212/2224-6614.2783.
- CORB, I.; MANEA, F.; RADOVAN, C.; POP, A.; BURTICA, G.; MALCHEV, P.; PICKEN, S.; SCHOONMAN, J. Carbon-based composite electrodes: preparation, characterization and application in electroanalysis. **Sensors**, Basel, v. 7, n. 11, p. 2626–2635, 2007. DOI: 10.3390/s7112626.

DE BACKER, M.; SAUVAGE, F. X. In situ FTIR spectroelectrochemistry and spectral simulations using DFT: efficient complementary tools to elucidate complex electrochemical mechanisms. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Amsterdam, v. 602, n. 1, p. 131–137, 2007. DOI: 10.1016/J.JELECHEM.2006.12.012.

DHARA, K.; DEBIPROSAD, R. M. Review on nanomaterials-enabled electrochemical sensors for ascorbic acid detection. **Analytical Biochemistry**, Philadelphia, v. 586, n. August, p. 113415, 2019. DOI: 10.1016/j.ab.2019.113415.

FALCK, D.; NIESSEN, W. M. A. Solution-phase electrochemistry-nuclear magnetic resonance of small organic molecules. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, Amsterdam, v. 70, p. 31–39, 2015. DOI: 10.1016/J.TRAC.2015.03.010.

GE, J.; HIGIER, A.; LIU, H. Effect of gas diffusion layer compression on PEM fuel cell performance. **Journal of Power Sources**, Amsterdam, v. 159, n. 2, p. 922–927, 2006. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2005.11.069.

GIL, V. M. S.; GERALDES, C. F. G. C. **Ressonância magnética nuclear: fundamentos, métodos e aplicações**. Lisboa: Fundação Calouste GulbenKian, 2002.

GIUNTA, C. J.; MAINZ, V. V. Discovery of Nuclear Magnetic Resonance: Rabi, Purcell, and Bloch. **ACS Symposium Series**, Washington, v. 1349, p. 3–20, 2020. DOI: 10.1021/bk-2020-1349.ch001.

GOMES, B. F.; NUNES, L. M. S.; LOBO, C. M. S.; CARVALHO, A. S.; CABEÇA, L. F.; COLNAGO, L. A. In situ analysis of copper electrodeposition reaction using unilateral NMR sensor. **Journal of Magnetic Resonance**, Maryland Heights, v. 261, p. 83–86, 2015. DOI: 10.1016/j.jmr.2015.09.018.

GOMES, B. F.; NUNES, L. M. S.; LOBO, C. M. S.; CABEÇA, L. F.; COLNAGO, L. A. *In Situ* study of the magnetoelectrolysis phenomenon during copper electrodeposition using time domain NMR relaxometry. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 86, n. 19, p. 9391–9393, 2014. DOI: 10.1021/ac502361q.

GOMES, B. F.; SILVA, P. F.; LOBO, C. M. F.; SANTOS, M. S.; COLNAGO, L. A. Strong magnetoelectrolysis effect during electrochemical reaction monitored in situ by high-resolution NMR spectroscopy. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 983, p. 91–95, 2017. DOI: 10.1016/j.aca.2017.06.008.

HAUENSTEIN, P.; SEEBERGER, D.; WASSERSCHIED, P.; THIELE, S. High performance direct organic fuel cell using the acetone/isopropanol liquid organic hydrogen carrier system. **Electrochemistry Communications**, Oxford, v. 118, p. 106786, 2020. DOI: 10.1016/j.elecom.2020.106786.

HERNÁNDEZ, C. N.; GARCÍA, M. B. G.; SANTOS, D. H.; HERAS, M. A.; COLINA, A.; FANJUL-BOLADO, P. Aqueous UV–VIS spectroelectrochemical study of the voltammetric reduction of graphene oxide on screen-printed carbon electrodes. **Electrochemistry Communications**, Oxford, v. 64, p. 65–68, 2016. DOI: 10.1016/J.ELECOM.2016.01.017.

HINDS, G.; SPADA, F. E.; COEY, J. M. D.; MHIOCHAIN, T. R. N.; LYONS, M. E. G. Magnetic field effects on copper electrolysis. **Journal of Physical Chemistry B**, Washington, v. 105, n. 39, p. 9487–9502, 2001. DOI: 10.1021/jp010581u.

HUMAN Metabolome Database: ¹H NMR Spectrum (HMDB0001659). [S. l., s. n.], 2007. Disponível em: https://hmdb.ca/spectra/nmr_one_d/2577. Acesso em: 21 jan. 2021.

IIDA, T. I.; MATSUSHIMA, H.; FUKUNAKA, Y. Water electrolysis under a magnetic field. **Journal of The Electrochemical Society**, Pennington, v. 154, n. 8, p. E112, 2007. DOI: 10.1149/1.2742807.

JIN, L.; SHANG, L.; ZHAI, J.; LI, J.; DONG, S. Fluorescence spectroelectrochemistry of multilayer film assembled cdte quantum dots controlled by applied potential in aqueous solution. **The Journal of Physical Chemistry C**, Washington, v. 114, n. 2, p. 803–807, 2010. DOI: 10.1021/jp908574z.

KAIM, W.; FIEDLER, J. Spectroelectrochemistry: the best of two worlds. **Chemical Society Reviews**, Cambridge, v. 38, n. 12, p. 3373, 2009. DOI: 10.1039/b504286k.

KELLY, E. J. Magnetic field effects on electrochemical reactions occurring at metal/flowing-electrolyte interfaces. **Journal of The Electrochemical Society**, Pennington, v. 124, n. 7, p. 987, 1977. DOI: 10.1149/1.2133514.

KLOD, S.; HAUBNER, K.; JAEHNE, E.; DUNSCH, L. Charge stabilisation by dimer formation of an endcapped thiophene tetramer-an in situ NMR spectroelectrochemical study. **Chemical Science**, Cambridge, v. 1, n. 6, p. 743–750, 2010. DOI: 10.1039/c0sc00350f.

KLOD, S.; DUNSCH, L. A combination of in situ ESR and in situ NMR spectroelectrochemistry for mechanistic studies of electrode reactions: the case of p-benzoquinone. **Magnetic Resonance in Chemistry**, Oxford, v. 49, n. 11, p. 725–729, 2011. DOI: 10.1002/mrc.2819.

KLOD, S.; ZIEGS, F.; DUNSCH, L. In Situ NMR Spectroelectrochemistry of higher sensitivity by large scale electrodes. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 81, n. 24, p. 10262–10267, 2009. DOI: 10.1021/ac901641m.

KOZA, J. A.; KARNBACH, F.; UHLEMANN, M.; MCCORD, J.; MICKEL, C.; GEBERT, A.; BAUNACK, S.; SCHULTZ, L. Electrocrystallisation of CoFe alloys under the influence of external homogeneous magnetic fields—properties of deposited thin films. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 55, n. 3, p. 819–831, 2010. DOI: 10.1016/J.ELECTACTA.2009.08.069.

LEI, C.; HU, D.; ACKERMAN, E. J. Single-molecule fluorescence spectroelectrochemistry of cresyl violet. **Chemical Communications**, Cambridge, n. 43, p. 5490, 2008. DOI: 10.1039/b812161c.

LEVESQUE, A.; CHOUCANE, S.; DOUGLADE, J.; REHAMNIA, R.; CHOPART, J. P. Effect of natural and magnetic convections on the structure of electrodeposited zinc–nickel alloy. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 255, n. 18, p. 8048–8053, 2009. DOI: 10.1016/j.apsusc.2009.05.012.

- LOZEMAN, J. J. A.; FÜHRER, P.; OLTHUIS, W.; ODIJK, M. Spectroelectrochemistry, the future of visualizing electrode processes by hyphenating electrochemistry with spectroscopic techniques. **Analyst**, Cambridge, v. 145, n. 7, p. 2482–2509, 2020. DOI: 10.1039/c9an02105a. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2020/an/c9an02105a>. Acesso em: 15 jan. 2021.
- MANEA, F.; RADOVAN, C.; POP, A.; CORB, I.; BURTICA, G.; MALCHEV, P.; PICKEN, S.; SCHOONMAN, J. Carbon composite electrodes applied for electrochemical sensors. In: **SENSORS for environment, health and security**. Dordrecht: Springer, 2009. p. 179–189. (, NATO Science for Peace and Security Series C: Environmental Security). DOI: 10.1007/978-1-4020-9009-7_11.
- MCCREERY, R. L. Advanced carbon electrode materials for molecular electrochemistry. **Chemical Reviews**, Washington, v. 108, n. 7, p. 2646–2687, 2008. DOI: 10.1021/cr068076m.
- MONZON, L. M. A.; COEY, J. M. D. Magnetic fields in electrochemistry: the Lorentz force. A mini-review. **Electrochemistry Communications**, Oxford, v. 42, p. 38–41, 2014. a. DOI: 10.1016/J.ELECOM.2014.02.006.
- MONZON, L. M. A.; COEY, J. M. D. Magnetic fields in electrochemistry: the Kelvin force. A mini-review. **Electrochemistry Communications**, Oxford, v. 42, p. 42–45, 2014. b. DOI: 10.1016/J.ELECOM.2014.02.005.
- MORAES, T. B.; COLNAGO, L. A. Simulation of nmr signals through the bloch equations. **Química Nova**, São Paulo, v. 37, n. 8, p. 1410–1416, 2014. DOI: 10.5935/0100-4042.20140210.
- MUDRINIĆ, T. M.; MOJOVIĆ, Z. D.; IVANOVIĆ-ŠAŠIĆ, A. Z.; VUKELIĆ, N. S.; ČUPIĆ, Ž. D.; JOVANOVIĆ, D. M. Methanol electrooxidation in alkaline solutions on platinum-based electrodes: classical and dynamical approach. **Russian Journal of Physical Chemistry A**, Moscow, v. 87, n. 13, p. 2127–2133, 2013. DOI: 10.1134/S0036024413130177.
- NEUDECK, A.; MARKEN, F.; COMPTON, R. G. UV/Vis/NIR Spectroelectrochemistry. In: Scholz F. (ed.). **Electroanalytical Methods**. Springer, Berlin: Heidelberg, 2005. p. 167–189. DOI: 10.1007/978-3-662-04757-6_9.
- ONG, B. C.; KAMARUDIN, S. K.; BASRI, S. Direct liquid fuel cells: a review. **International Journal of Hydrogen Energy**, London, v. 42, n. 15, p. 10142–10157, 2017. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2017.01.117.
- OTERO, T. F.; BENGOCHEA, M. UV–Visible spectroelectrochemistry of conducting polymers. energy linked to conformational changes. **Langmuir**, Washington, v. 15, n. 4, p. 1323–1327, 1999. DOI: 10.1021/la971311z.
- PAULI, W. Zur frage der theoretischen deutung der satelliten einiger spektrallinien und ihrer beeinflussung durch magnetische felder. **Die Naturwissenschaften**, Heidelberg, v. 12, n. 37, p. 741–743, 1924. DOI: 10.1007/BF01504828.

PUMERA, M.; MERKOÇI, A.; ALEGRET, S. Carbon nanotube-epoxy composites for electrochemical sensing. **Sensors and Actuators, B: chemical**, Amsterdam, v. 113, n. 2, p. 617–622, 2006. DOI: 10.1016/j.snb.2005.07.010.

PURCELL, E. M.; TORREY, H. C.; POUND, R. V. Resonance absorption by nuclear magnetic moments in a solid. **Physical Review**, College Park, v. 69, n. 1–2, p. 37–38, 1946. DOI: 10.1103/PhysRev.69.37.

PUTHIYAPURA, V. K.; LIN, W. F.; RUSSELL, A. E.; BRETT, D. J. L.; HARDACRE, C. Effect of mass transport on the electrochemical oxidation of alcohols over electrodeposited film and carbon-supported pt electrodes. **Topics in Catalysis**, New York, v. 61, n. 3–4, p. 240–253, 2018. DOI: 10.1007/s11244-018-0893-6.

RAGSDALE, S. R.; GRANT, K. M.; WHITE, H. S. Electrochemically generated magnetic forces. Enhanced transport of a paramagnetic redox species in large, nonuniform magnetic fields. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 120, n. 51, p. 13461–13468, 1998. DOI: 10.1021/ja982540q.

RICHARDS, J. A.; EVANS, D. H. Flow cell for electrolysis within the probe of a nuclear magnetic resonance spectrometer. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 47, n. 6, p. 964–966, 1975. DOI: 10.1021/ac60356a016.

RODRIGUES, I. A.; DE SOUZA, J. P. I.; PASTOR, E.; NART, F. C. Cleavage of the C-C bond during the electrooxidation of 1-propanol and 2-propanol: effect of the Pt morphology and of codeposited Ru. **Langmuir**, Washington, v. 13, n. 25, p. 6829–6835, 1997. DOI: 10.1021/la9704415.

SILVA, P. F.; GOMES, B. F.; LOBO, C. M. S.; QUEIROZ JÚNIOR, L. H. K.; DANIELI, E.; CARMO, M.; BLÜMICH, B.; COLNAGO, L. A. Electrochemical NMR spectroscopy: electrode construction and magnetic sample stirring. **Microchemical Journal**, Philadelphia, v. 146, p. 658–663, 2019. DOI: 10.1016/j.microc.2019.01.010.

SMIRNOFF, N. Ascorbic acid metabolism and functions: a comparison of plants and mammals. **Free Radical Biology and Medicine**, Philadelphia, v. 122, p. 116–129, 2018. DOI: 10.1016/j.freeradbiomed.2018.03.033.

SORTE, E. G.; JILANI, S.; TONG, Y. J. Methanol and ethanol electrooxidation on PtRu and PtNiCu as studied by high-resolution in situ electrochemical NMR spectroscopy with interdigitated electrodes. **Electrocatalysis**, New York, v. 8, n. 2, p. 95–102, 2017. DOI: 10.1007/s12678-016-0344-8.

SORTE, E. G.; TONG, Y. J. Interdigitated metal electrodes for high-resolution in situ electrochemical NMR. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Amsterdam, v. 769, p. 1–4, 2016. DOI: 10.1016/j.jelechem.2016.03.003.

USLU, B.; OZKAN, S. A. Electroanalytical application of carbon based electrodes to the pharmaceuticals. **Analytical Letters**, New York, v. 40, n. 5, p. 817–853 2007. DOI: 10.1080/00032710701242121.

VARVARA, M.; BOZZO, G.; CELANO, G.; DISANTO, C.; PAGLIARONE, C. N.; CELANO, G. V. The use of ascorbic acid as a food additive: technical-legal issues. **Italian Journal of Food Safety**, Pavia, v. 5, n. 1, p. 7–10, 2016. DOI: 10.4081/ijfs.2016.4313.

WEBSTER, R. D. In Situ electrochemical-NMR spectroscopy. reduction of aromatic halides. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 76, n. 6, p. 1603–1610, 2004. DOI: 10.1021/ac0351724.

WEI, Z. D.; JI, M. B.; CHEN, S. G.; LIU, Y.; SUN, C. X.; YIN, G. Z.; SHEN, P. K.; CHAN, S. H. Water electrolysis on carbon electrodes enhanced by surfactant. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 52, n. 9, p. 3323–3329, 2007. DOI: 10.1016/j.electacta.2006.10.011.

WESTON, M. C.; GERNER, M. D.; FRITSCH, I. Magnetic fields for fluid motion. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 82, n. 9, p. 3411–3418, 2010. DOI: 10.1021/ac901783n.

XING, X.; BAE, I. T.; SHAO, M.; LIU, C. C. Electro-oxidation of l-ascorbic acid on platinum in acid solutions: an in-situ FTIRRAS study. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Amsterdam, v. 346, n. 1–2, p. 309–321, 1993. DOI: 10.1016/0022-0728(93)85021-8.

YU, Y. D.; SONG, Z. L.; GE, H. L.; WEI, G. Y. Influence of magnetic fields on cobalt electrodeposition. **Surface Engineering**, Abingdon, v. 30, n. 2, p. 83–86, 2014. DOI: 10.1179/1743294413Y.0000000229.

ZALIBERA, M.; MACHATA, P.; CLIKEMAN, T. T.; ROSENKRANZ, M.; STRAUSS, S. H.; BOLTALINA, O. V.; POPOV, A. A. ¹⁹F NMR-, ESR-, and vis-NIR-spectroelectrochemical study of the unconventional reduction behaviour of a perfluoroalkylated fullerene: dimerization of the C₇₀(CF₃)₁₀[–] radical anion. **Analyst**, Cambridge, v. 140, n. 21, p. 7209–7216, 2015. DOI: 10.1039/C5AN01129A. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C5AN01129A>. Acesso em: 25 jul. 2018.

ZHANG, X.; ZWANZIGER, J. W. Design and applications of an in situ electrochemical NMR cell. **Journal of Magnetic Resonance**, Maryland Heights, v. 208, n. 1, p. 136–147, 2011. DOI: 10.1016/j.jmr.2010.10.013.

ZHANG, X.; SHEN, Z. Carbon fiber paper for fuel cell electrode. **Fuel**, Oxford, v. 81, n. 17, p. 2147–2300, 2002. DOI: 10.1016/S0016-2361(02)00166-7.

ANEXO A

Medições de coeficiente de difusão utilizando-se a técnica DOSY

Para a obtenção dos coeficientes de difusão utilizou-se a sequência ledbpqp2s da Bruker®. As medições foram realizadas utilizando-se um espectrômetro de RMN de 600 MHz para ^1H . Durante todas as medições (antes, durante e após a eletro-redução da *p*-benzoquinona) os eletrodos foram posicionados logo acima da região de detecção. Os parâmetros utilizados nos cálculos dos coeficientes de difusão em todas as condições são apresentados na Tabela A1.

Os dados relacionados neste anexo foram adaptados de **Analytica Chimica Acta**, v.983. Gomes, B. F.; Ferreira da Silva, P.; Lobo, C. M. S.; Santos, M. S.; Colnago, L. A. Strong magnetoelectrolysis effect during electrochemical reaction monitored *in situ* by high-resolution NMR spectroscopy, p. 91-95, Copyright (2021), com permissão de Elsevier.

Tabela A 1 - Parâmetros utilizados durante a estimativa dos coeficientes de difusão

Função ajustada:	$f(x) = I_0 e^{-D(x\gamma\delta)^2(\Delta - \delta/3)} \times 10^4$
γ utilizado:	26752 rad/(s*Gauss)
δ utilizado:	0.0014000 s
Δ utilizado:	0.089900 s
Força do gradiente utilizada nas medições:	Variável entre 4,8-38,5 G cm ⁻¹
Estimativa de erros aleatórios variáveis:	RMS por espectro (ou traço/plano)
Estimativa de erros sistemáticos:	pior caso por cenário de pico
Método de estimativa de erro de parâmetro de ajuste:	Ajuste feito utilizando-se incertezas de y arbitrárias
Nível de confiança	95%
Picos utilizados:	
Integrais utilizadas:	Integral de áreas
Força do gradiente utilizado para os cálculos:	Todos os valores

Figura A 1 – Dosy antes da medição eletroquímica. [BQ] = 0,045 mol L⁻¹ e [H₂SO₄] = 0,45 mol L⁻¹

Tabela A 2 - Estimativa dos coeficientes de difusão antes da reação eletroquímica

Nome do Pico	F2 (ppm)	I ₀	erro	D [m ² s ⁻¹]	erro
H ₂ O	4,702	2,25e+10	5,682+07	1,77e-09	6,782e-12
BQ	6,812	3,29e+07	4,243e+04	8,18e-10	1,920e-12

Figura A 2 - Dosy durante a medição eletroquímica. $[BQ] = 0,045 \text{ mol L}^{-1}$ e $[H_2SO_4] = 0,45 \text{ mol L}^{-1}$

Tabela A 3 - Estimativa dos coeficientes de difusão durante a reação eletroquímica

Nome do Pico	F2 (ppm)	I ₀	Erro	D [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$]	erro
H ₂ O	4,702	1,94e+10	3,476e+08	1,90e-09	5,137e-11
BQ	6,812	2,79e+07	5,956e+05	9,22e-10	5,768e-11

Figura A 3 - Dosy após a medição eletroquímica. [BQ] = 0,045 mol L⁻¹ e [H₂SO₄] = 0,45 mol L⁻¹

Tabela A 4 - Estimativa dos coeficientes de difusão após a reação eletroquímica

Nome do Pico	F2 (ppm)	I ₀	erro	D [m ² s ⁻¹]	erro
H ₂ O	4,775	1,98e+10	4,306+07	1,77e-09	5,901e-12
BQ	6,880	2,01e+07	5,457e+04	8,14e-10	3,440e-12
HQ	6,795	5,13e+06	4,848e+04	6,41e-10	9,987e-12