UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

LUIZA MARIA DA SILVA NUNES

Desenvolvimento de sistemas eletroquímicos acoplados
a RMN de baixo e alto campo para análises *in situ*

São Carlos

2012

LUIZA MARIA DA SILVA NUNES

Desenvolvimento de sistemas eletroquímicos acoplados a
RMN de baixo e alto campo para análises *in situ*

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

Área de Concentração: Química Analítica

Orientador: Dr. Luiz Alberto Colnago

Exemplar Revisado

(O exemplar original encontra-se disponível no Serviço de Pós-Graduação do IQSC-USP)

São Carlos

2012

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

Nunes, Luiza Maria da Silva

Desenvolvimento de sistemas eletroquímicos acoplados a RMN de baixo
e alto campo para análises *in situ*. / Luiza Maria da Silva Nunes. -- São
Carlos, 2012.

100 p.

Tese (Doutorado) – Instituto de Química de São Carlos /
Universidade de São Paulo, 2012.

Edição revisada

Orientador: Prof. Dr. Luiz Alberto Colnago

1. Ressonância Magnética Nuclear. 2. Eletroquímica. 3.
Espectroeletroquímica. 4. Análise *in situ*. I. Título.

*Referências Bibliográficas
conferidas pelo SBI/IQSC*

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais José Lúcio e Gerarda, aos meus irmãos Lúcio Filho, João Paulo e Natália, e a minha sobrinha Beatriz Amanda pelo amor e apoio em todos os momentos.

AGRADECIMENTOS

A Deus e a Nossa Senhora por todas as bênçãos recebidas durante a minha vida, e em especial, aquelas para o início e desenvolvimento desta pesquisa de doutorado.

Aos meus pais, José Lúcio e Gerarda, por serem meus exemplos de vida, por todo amor, confiança e apoio dispensados a mim em todos os momentos.

Aos meus irmãos Lúcio Filho, João Paulo e Natália por serem amigos em todos os momentos.

À minha sobrinha Beatriz Amanda, por ser a vida que anima toda a família.

Em especial, ao Dr. Luiz Alberto Colnago pelo aceite da orientação, apoio e confiança para o desenvolvimento deste trabalho, pela forma como conduz a pesquisa e esclarece as dúvidas, pelo dinamismo e bom humor, sobretudo, por respeitar a dignidade da pessoa humana. Muito obrigada por tudo!

Ao Prof. Dr. Lúcio Leonel Barbosa, pela amizade e por todo apoio no início deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Luiz Henrique Mazo, pela amizade e colaboração durante a realização desse trabalho.

Ao MSc. Tiago Bueno de Moraes pela amizade, apoio, disposição em ajudar na aplicação do método de FDM para o processamento dos dados.

Ao Dr. Luis Fernando Cabeça, pela amizade e colaboração no trabalho de pesquisa com a RMN Unilateral.

Ao Prof. Dr. Tiago Venâncio e Prof. Dr. Germano Tremiliosi Filho pela participação e sugestões no meu exame de qualificação.

Ao Dr. Wilson Tadeu Lopes da Silva pela amizade, confiança e apoio para utilização de equipamento durante a pesquisa.

A Dra. Lucimara Aparecida Forato pela ajuda e esclarecimento de dúvidas sobre o espectrômetro de RMN.

Ao Dr. Washington Luiz de Barros Melo pelo curso de Eletricidade Básica e Eletromagnetismo.

Ao Marcelo Simões, Joana Bresolin, Silviane, Viviane, Adriana por todo suporte nos laboratórios da Embrapa e apoio para o bom andamento da pesquisa.

Ao Renê, Godoy, Ferrazini, André, por todo suporte para o desenvolvimento da instrumentação.

A Ana, Edílson, Suzane, Valentim, Valéria pela amizade, ajuda nos trâmites de relatório de finanças, impressão de pôsteres e pesquisa na biblioteca.

Aos amigos do grupo de RMN, André Carvalho, André Sousa, Cabeça, Daniele, Eduarda, Fabiana, Fabíola, Gabriela, Giovanne, Lucimar, Lucinéia, Lucas, Márcia, Maiara, Mateus, Neto, Paulo, Poliana, Roberta, Tatiana, Tiago, pela amizade, apoio, ajuda no laboratório e momentos de descontração.

À Alexandra, Rafaela, Clarisse, Taciane, Juliana, pela amizade e convivência na salinha de orientados.

À Caroline Galharde e Úrsula pela amizade, apoio e incentivo.

Ao casal amigo, Marcilene e Nelson, pela amizade, apoio, compreensão, confiança, sobretudo, por terem sido sinais do amor e da misericórdia de Deus na minha vida. Muito obrigada por tudo que fizeram por mim!

Aos amigos Wellington e Cássia pelo apoio, amizade e por todos os momentos que passamos juntos em São Carlos.

Às amigas Ivana, Karol, Geísa, Juliana, Letícia, pela amizade, apoio e por todos os momentos de descontração.

Às amigas Dasciana e Francimeyre pela amizade e apoio em diversos momentos.

À amiga Inês Marinho, pela amizade, apoio e por torcer e rezar por mim.

A Sra.Inês e Sr.Sebastião pela amizade, acolhimento e almoços em família.

À Beatriz Amanda e Marta Cordeiro pela amizade, incentivo, apoio em diversos momentos.

Ao Josecildo, Jacinta, Karine, Joana e demais amigos maranguapenses, pela amizade, incentivo e apoio em diversos momentos.

Ao Pedro Sertek pela amizade e suporte técnico do potenciostato.

Ao Ademir pela amizade e suporte técnico na construção dos eletrodos.

Ao João Carlos Souza pela amizade e suporte técnico do espectrômetro de RMN.

À Embrapa Instrumentação pela infra-estrutura dos laboratórios e pelo bom ambiente para o desenvolvimento da pesquisa de doutorado.

Ao Instituto de Química de São Carlos-USP pelo suporte acadêmico.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, FAPESP, pelo suporte financeiro através do processo 2007/07436-8, imprescindível para o bom andamento da pesquisa.

E a todas as pessoas que contribuíram de forma direta ou indireta para a realização deste trabalho ao longo desses quatro anos.

RESUMO

Neste trabalho é descrito o desenvolvimento de sistemas eletroquímicos (EQ) acoplados com a RMN de baixo e alto campo para análises *in situ*. Para a análise EQ-RMN de baixo campo, foi construído um sistema eletroquímico para ser utilizado tanto em um espectrômetro RMN-DT ($B_0 = 0,23$ T) quanto em um sensor unilateral ($B_0 = 0,4$ T). A platina foi utilizada como eletrodo de trabalho e contra-eletrodo e um fio de prata como eletrodo de referência. A reação de eletrodeposição do cobre foi monitorada por meio do valor do tempo de relaxação transversal (T_2), adquirido através da sequência de CPMG, em intervalos de 10 minutos durante a eletrólise, a potencial constante, no tempo de 3 horas. Ambas as análises, EQ-RMN-DT e EQ-RMN Unilateral, apresentaram bom desempenho analítico. No entanto, foi observado que a análise de EQ-RMN Unilateral permitiu o monitoramento da reação eletroquímica com um volume detectável de amostra muito menor, em torno de 300 μL , do aquele para a RMN-DT (2,8 mL). O efeito do campo magnético ($B_0 = 0,4$ T) sobre o processo eletrolítico foi avaliado pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (SEM). A análise SEM mostrou que o eletrodepósito de cobre obtido sob o efeito do campo apresenta uma morfologia rugosa. Para a análise *in situ* de EQ-RMN de alto campo, o sistema eletroquímico foi desenvolvido em um tubo de RMN de 10 mm de diâmetro, para ser utilizado em um espectrômetro de 9,4 T. A fibra de carbono foi o material mais adequado para ser utilizado como eletrodo de trabalho. A sequência de Precessão Livre no Estado Estacionário (SSFP, *Steady State Free Precession*), que não tem dependência do tempo de relaxação longitudinal T_1 , e permite a aquisição de centenas de espectros por segundo, foi utilizada para monitorar a eletrólise do 9-cloroantraceno por RMN de ^{13}C . A célula EQ-RMN de alto campo construída possibilitou a aquisição de espectros de RMN de ^1H e SSFP de ^{13}C durante a eletrólise do 9-cloroantraceno. O Método da Diagonalização Filtrada (FDM, *Filter Diagonalization Method*) foi utilizado para processar sinais no domínio do tempo de SSFP ^{13}C , para resolver os problemas de anomalia de fase e melhorar a resolução espectral. Os sistemas eletroquímicos construídos apresentaram um bom desempenho analítico para o interfaceamento com a RMN, e as metodologias empregadas propiciaram o monitoramento em tempo real de uma reação eletroquímica.

ABSTRACT

In this work it is described the development of electrochemical (EC) systems coupled to the Low and High-field NMR for in situ analysis. By low-field NMR-EC analysis, it was constructed an electrochemical system to be utilized both TD-NMR spectrometer ($B_0 = 0.23$ T) and unilateral sensor ($B_0 = 0.4$ T). Platinum was used as working electrode and counter electrode and a silver wire as reference electrode. The copper electrodeposition reaction was monitored by Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG) pulse sequence. The measurements of the transverse relaxation time (T_2) were collected in the interval of 10 minutes during electrolysis, constant potential, in 3 hours time. Both *in situ* analyses, TD-NMR-EC and Unilateral NMR-EC, demonstrated good analytical performance. However, the Unilateral NMR-EC allowed the monitoring copper concentration during electrolysis using detectable volume much smaller, approximately 300 μ L, than TD-NMR (2.8 mL). The magnetic field effect ($B_0 = 0.4$ T) on electrolytic process was available by scanning electron microscopy (SEM) technique. The SEM analysis showed copper electrodeposits obtained on the field effect observes a rough morphology. For the *in situ* high-field NMR-EC analysis, the electrochemical system was developed in a tube NMR of 10 mm diameter to be utilized 9.4 T spectrometer. Carbon fiber was the most appropriated material to be used as working electrode. The Steady-state free precession (SSFP) sequence that has no dependence on the longitudinal relaxation time T_1 , allows it to acquire up to hundreds of spectra per T_1 value, it was utilized to monitor the electrolysis of 9-chloroanthracene for ^{13}C NMR. The high-field NMR-EC cell constructed allowed the acquisition of the ^1H NMR and ^{13}C SSFP spectra during the electrolysis of 9-chloroanthracene. The Filter Diagonalization Method (FDM) was used to process signals in the time domain of ^{13}C SSFP, to solve problems of phase anomalies and improve the spectra resolution. The electrochemical systems constructed showed good analytical performance for coupling with NMR and the methodologies employed provided of the monitoring in real time of the electrochemical reaction.

LISTAS DE FIGURAS

Figura 1 - Sistema EQ-RMN no estado sólido (a) circuito eletrônico e (b) sonda espectroeletroquímica.	18
Figura 2 - Detectores de RMN de ^7Li com geometria (a) solenoidal e (b) toroidal. ...	19
Figura 3 - Sistema EQ-RMN de ^7Li <i>in situ</i> (a) bateria plástica tipo Bellcore e (b) acoplamento do espectrômetro com uma bateria plástica tipo Bellcore. ...	19
Figura 4 - Sistema EQ - RMN-DT.....	21
Figura 5 - Célula EQ - RMN-DT (a) suporte construído (a esquerda) e o suporte original do espectrômetro da <i>Spin Lock</i> e (b) disposição dos eletrodos na célula eletroquímica.....	22
Figura 6 - Célula de EQ-RMN com sistema em fluxo.....	23
Figura 7 - Célula EQ-RMN com eletrodo de ouro.....	25
Figura 8 - Célula coaxial EQ-RMN.	25
Figura 9 - Célula EQ-RMN com eletrodo de filme de ouro.	26
Figura 10 - Célula EQ-RMN com eletrodos de fibra de carbono 27	27
Figura 11 - Célula EQ-RMN com filme de ouro em um tubo de RMN de 5 mm. 28	28
Figura 12 - Sequência de Precessão Livre no Estado Estacionário.....30	30
Figura 13 - Sinais de RMN SSFP de ^{13}C de brucina processados por (a) transformada de Fourier e (b) FDM.....34	34
Figura 14 - Representação de uma sonda unilateral.....35	35
Figura 15 - Sinais de CPMG para emulsões de óleo de girassol/água de 10% e 67% v/v obtidos em um espectrômetro de (a) RMN-DT e (b) RMN Unilateral. 36	36
Figura 16 - RMN Unilateral (a) sensor unilateral (b) bobina de superfície.....40	40
Figura 17 - Célula de EQ-RMN de Alto campo: (a) tubo de RMN de 10 mm de diâmetro externo, (b) tampa da célula, (c) hastes, (d) suporte para cabo, (e) cabo dos eletrodos, (f) fio de conexão do ET, (g) fio de conexão do CE, (h) fio de conexão do ER, (i) aferidor da posição de RF, e (j) região de detecção de RF. 42	42
Figura 18 - Representação da sequência de CPMG.....45	45

Figura 19 - Representação da sequência padrão para análise de ^{13}C	45
Figura 20 - Representação da sequência SSFP.	46
Figura 21 - Configuração de sistema EQ-RMN-DT (a) porta-amostra original (b) suporte construído com a célula eletroquímica (c) RMN-DT (<i>Spin Lock</i>)	47
Figura 22 - Sistema EQ-RMN Unilateral: (a) sensor unilateral e base de acrílico, (b) célula eletroquímica sobre a bobina de detecção de superfície e (c) eletrodos conectados ao potenciostato e fio terra fixado a gaiola de Faraday.	48
Figura 23 - Sistema EQ-RMN de alto campo: (a) sistema de rotação da amostra, (b) inserção da célula eletroquímica no espectrômetro, (c) célula eletroquímica disposta na sonda de RMN 10 mm e (d) disposição dos eletrodos na célula eletroquímica, ER: fio de prata, ET: fibra de carbono, CE: fibra de carbono. O retângulo branco destaca os itens descritos....	50
Figura 24 - Decaimento do sinal de CPMG para uma solução de CuSO_4 $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ preparada em KCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ em uma célula eletroquímica (a) sem eletrodos e (b) com eletrodos ligados ao potenciostato	53
Figura 25 - Curva analítica do tempo de relaxação transversal em função de diferentes concentrações de íons Cu^{2+}	54
Figura 26 - Curva analítica da taxa de relaxação transversal em função de diferentes concentrações de íons Cu^{2+}	55
Figura 27 - Voltamograma cíclico do eletrodo de platina em solução de CuSO_4 $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ preparada em meio de KCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$	56
Figura 28 - Variação da densidade de corrente em função do tempo sob efeito de campo magnético $B_0 = 0,23 \text{ T}$. Condição de Eletrólise: $E_{\text{cte}} = -0,5 \text{ V}$. ET: Pt, CE: Pt, ER: Ag. Solução de CuSO_4 $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ preparada em KCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$	58
Figura 29 - Variação do tempo de relaxação transversal em função do tempo de eletrólise. CPMG: $\tau = 300 \mu\text{s}$, 1000 ecos, 32 scans.	58
Figura 30 - Densidade de corrente e taxa de relaxação transversal em função do tempo de eletrólise.	59
Figura 31 - Variação da concentração de íons Cu^{2+} em função do tempo de eletrólise.	60
Figura 32 - Variação da intensidade do sinal de CPMG de uma solução de $300 \mu\text{L}$ de CuSO_4 $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ preparada em KCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ em função da distância entre a célula eletroquímica e a bobina de superfície do sensor unilateral.....	61

Figura 33 - Intensidade do sinal de CPMG da solução de CuSO_4 $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ preparada em KCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ na célula eletroquímica (a) sem eletrodos e (b) com eletrodos ligados ao potenciostato.....	62
Figura 34 - Amplitude do sinal do CPMG em função da concentração de CuSO_4 na célula eletroquímica (a) sem e (b) com eletrodos ligados ao potenciostato.....	63
Figura 35 - Variação da taxa de relaxação transversal efetivo em função da concentração de íons Cu^{2+}	64
Figura 36 - Variação do valor de $T_{2\text{ef}}$ em função do tempo de eletrólise. Condição de Eletrólise: $E_{\text{cte}} = -0,5 \text{ V}$. ET: Pt, CE: Pt, ER: Ag. Solução de CuSO_4 $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ em KCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. CPMG: $\tau = 100 \mu\text{s}$, 650 ecos, 300 scans.....	65
Figura 37 - Variação da densidade de corrente e taxa de relaxação transversal efetivo em função do tempo de eletrólise.....	66
Figura 38 - Variação da concentração de íons Cu^{2+} em função do tempo de eletrólise.	66
Figura 39 - Variação da densidade de corrente e taxa de relaxação transversal em função do tempo de eletrólise sob efeito do campo magnético: (a, c) RMN-DT ($B_0 = 0,23 \text{ T}$) e (b, d) sensor unilateral ($B_0 = 0,4 \text{ T}$).	67
Figura 40 - Variação da concentração de íons Cu^{2+} na análise <i>in situ</i> com (a) RMN Unilateral e (b) RMN-DT.....	68
Figura 41 - Volume da amostra analisado na região da bobina de detecção de RF em (a) RMN-DT e (b) RMN Unilateral	69
Figura 42 - Variação da densidade de corrente em função do tempo de eletrólise realizada (a) sem campo magnético, (b) com campo magnético ($B_0 = 0,4 \text{ T}$) e (c) aquisição do sinal de CPMG a cada 10 minutos. Condição de Eletrólise: $E_{\text{cte}} = -0,5 \text{ V}$. ET: Pt, CE: Pt, ER: Ag.....	70
Figura 43 - Micrografias de eletrodepósitos de cobre (a) sem efeito do campo magnético e (b) com efeito do campo magnético ($B_0 = 0,4 \text{ T}$). Ampliação: 5000x.	72
Figura 44 - Voltamogramas cíclicos de diferentes sistemas eletroquímicos, (a) Au (ET), Pt (CE), Ag (ER) e (b) fibra de carbono (ET), fibra de carbono (CE), Ag (ER), em uma de solução de 9-cloroantraceno $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ com Bu_4NPF_6 $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ preparada em CD_3CN . $v = 30 \text{ mV s}^{-1}$	73
Figura 45 - Espectro de RMN de ^1H (400 MHz) da solução de 9-cloroantraceno $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ com Bu_4NPF_6 $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ preparada em CD_3CN com eletrodos posicionados na região de RF.....	76

- Figura 46 - Espectros de SSFP de ^{13}C (100,5 MHz) da solução de 9-cloroantraceno $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ com Bu_4NPF_6 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ preparada em CD_3CN adquiridos sob diferentes condições: a) sem microindutores ligados ao cabo dos eletrodos, (b) sem eletrodos, (c) com eletrodos, (d) potenciostato ligado, (e) $1000 \mu\text{H}$ posicionados a 1 m da sonda e $270 \mu\text{H}$ próximo ao potenciostato e uso de fio terra. 78
- Figura 47 - Variação do potencial em função do tempo de eletrólise da solução de 9-cloroantraceno $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ com Bu_4NPF_6 $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ preparada em CD_3CN . ET: Fibra de carbono, CE: fibra de carbono e ER: fio de Ag. $I_{\text{cte}} = -2 \text{ mA}$. $V_{\text{célula}} = 2,3 \text{ ml}$. A região em destaque com círculos pontilhados vermelhos indica o momento da aquisição dos espectros de RMN de ^1H 79
- Figura 48 - Espectro de RMN de ^1H (400 MHz) da 9-cloroantraceno $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ com Bu_4NPF_6 $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ preparado em CD_3CN obtido em diferentes tempo de eletrólise. Sonda de RMN de 10 mm. ET: Fibra de Carbono, CE: Fibra de Carbono e ER: fio de Ag. $I_{\text{cte}} = -2 \text{ mA}$ 81
- Figura 49 - Espectros de RMN de ^{13}C (100,5 MHz) da solução de 9-cloroantraceno $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ com Bu_4NPF_6 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ preparada em CD_3CN adquiridos com a (a) sequência padrão e (b) sequência SSFP. 82
- Figura 50 - Espectro de SSFP de ^{13}C (100,5 MHz) da solução de 9-cloroantraceno $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ com Bu_4NPF_6 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ preparado em CD_3CN durante a eletrólise. Condições espectroeletroquímicas *in situ*. Sonda de 10 mm. ET: Fibra de Carbono; CE: Fibra de Carbono, ER; fio de Ag. $I_{\text{cte}} = -2 \text{ mA}$ 83
- Figura 51 - Espectro de RMN-SSFP de ^{13}C (100,5 MHz) das soluções (a) 9-cloroantraceno (b) antraceno e (c) 9-cloroantraceno + antraceno preparados em CD_3CN 84
- Figura 52 - Amplitude dos sinais característicos do organoclorado em função do tempo de eletrólise. 84
- Figura 53 - Sinais de SSFP de ^{13}C (100,5 MHz) da solução de 9-cloroantraceno $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ com Bu_4NPF_6 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ preparado em CD_3CN durante o tempo de eletrólise de 1h processados por (a) transformada de Fourier e (b) FDM. 87
- Figura 54 - Voltamograma cíclico da fibra de carbono em uma solução de p-benzoquinona $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ em NaSO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ preparada em D_2O . .88
- Figura 55 - Espectros de RMN-SSFP de ^{13}C (100,5 MHz) da solução p-benzoquinona $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ em NaSO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ preparada em D_2O (a) antes da eletrólise e (b) após 30 min de eletrólise. 89

LISTAS DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

RMN - Ressonância Magnética Nuclear

EQ - Eletroquímica

EQ - RMN - Acoplamento entre a técnica eletroquímica e a RMN

SSFP - Steady-state free precession

RMN-SSFP - Espectros de RMN de precessão livre no estado estacionário

RMN-DT - RMN no domínio do tempo

CPMG - Carr-Purcell-Meiboom-Gill

FDM- Filter Diagonalization Method

S/R - razão sinal/ruído

RF- radiofrequência

FID - Free induction decay

B_0 - campo magnético estático

B_1 - campo magnético oscilante

T_1 - tempo de relaxação longitudinal

T_2 - tempo de relaxação transversal

t_a - tempo de aquisição

τ - duração do pulso

T_r - tempo de reciclo

n_t - número de espectros promediados

T_p - intervalo de tempo entre os pulsos

CD_3CN - acetonitrila deuterada

D_2O - água deuterada

Bu_4NPF_6 - hexafluorofosfato de tetrabutilamônio

TMS - tetrametilsilano

ET - eletrodo de trabalho

CE - contra-eletrodo

ER - eletrodo de referência

PTFE - politetrafluoretileno

SUMÁRIO

RESUMO

ABSTRACT

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

1 Introdução	16
1.1 Revisão da Literatura	17
1.1.1 Análise de EQ-RMN no estado sólido	17
1.1.2 Análise de EQ-RMN no estado líquido	20
1.1.2.1 Análise de EQ-RMN-DT	21
1.1.2.2 Análise de EQ-RMN de Alto Campo	23
1.2 Ressonância Magnética Nuclear de Precessão Livre no Estado Estacionário	30
1.3 RMN Unilateral	34
2 Objetivos	39
3 Materiais e Métodos	40
3.1 Equipamentos	40
3.2 Células eletroquímicas	40
3.2.1 Célula eletroquímica para análise <i>in situ</i> com a RMN-DT	41
3.2.2 Célula eletroquímica para análise <i>in situ</i> com a RMN de alto campo	41
3.3 Eletrodos de Trabalho	43
3.4 Reagentes e Soluções	43
3.4.1 Reagentes e soluções para análises <i>in situ</i> com EQ-RMN-DT	43
3.4.2 Reagentes e soluções para análises <i>in situ</i> com EQ-RMN de alto campo	43
3.5 Metodologia	44
3.5.1 Estudos Eletroquímicos	44
3.5.2 Sequências de RMN	44
3.5.2.1 Sequência de CPMG	44
3.5.2.2 Sequências de RMN de ^{13}C	45
3.5.3 Método da Diagonalização Filtrada	46
3.5.4 Caracterização do eletrodepósito de cobre	46

3.5.5 Análises <i>in situ</i> EQ-RMN	47
3.5.5.1 Análise <i>in situ</i> EQ - RMN-DT	47
3.5.5.2 Análise <i>in situ</i> EQ - RMN Unilateral.....	48
3.5.5.3 Análise <i>in situ</i> EQ - RMN de Alto Campo	49
4 Resultados e Discussão	52
4.1 Estudos espectroeletroquímicos <i>in situ</i> com a RMN-DT	52
4.1.1 Espectrômetro de RMN-DT ($B_0 = 0,23$ T).....	52
4.1.2 Espectrômetro de RMN Unilateral ($B_0 = 0,4$ T).....	60
4.1.2.1 Região de detecção do sensor de RMN Unilateral.....	60
4.1.2.2 Influência dos eletrodos na razão sinal/ruído do sinal de CPMG	62
4.1.2.3 Influência dos eletrodos no gradiente de campo magnético do sensor unilateral.....	63
4.1.2.4 Análise <i>in situ</i> EQ-RMN Unilateral.....	64
4.1.3 Comparação entre as análises <i>in situ</i> EQ -RMN-DT e EQ -RMN Unilateral.....	67
4.1.4 Influência do campo magnético na medida eletroquímica.....	69
4.1.5 Influência do campo magnético na morfologia do eletrodepósito de cobre	71
4.2 Estudos espectroeletroquímicos <i>in situ</i> com a RMN de alto campo.....	73
4.2.1 Estudo do processo de redução e oxidação do 9-cloroantraceno.....	73
4.2.2 Influência do material do eletrodo no sinal de RMN	75
4.2.3 Estudo da interferência do acoplamento entre a RMN e Eletroquímica	77
4.2.4 Análise <i>in situ</i> EQ - RMN de ^1H	80
4.2.5 Análise <i>in situ</i> EQ-RMN-SSFP de ^{13}C	81
4.2.6 Aplicação do FDM para processar os sinais de SSFP de ^{13}C	86
4.2.7 Análises <i>ex situ</i> de RMN-SSFP de ^{13}C para p-benzoquinona	88
5 Conclusões	91
6 Perspectivas Futuras	92
7 Referências Bibliográficas	93

1 Introdução

Os métodos espectroeletroquímicos *in situ* agregam as vantagens das técnicas espectroscópicas e eletroquímicas, como o aumento da especificação, o estudo dos mecanismos de reação e a identificação em tempo real das espécies formadas ao longo de uma reação.¹⁻⁴

As espectroscopias de absorção na região do ultravioleta e do visível (UV-Vis)⁵⁻⁷ e do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)⁸⁻⁹ são as principais técnicas utilizadas para o acoplamento com a técnica eletroquímica (EQ).

O acoplamento com essas técnicas é mais comum, por serem acessíveis na maioria dos laboratórios de pesquisa e desenvolvimento, terem baixo custo e apresentarem acoplamento menos complicado, quando comparado com aquele entre a EQ e a espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN).¹ Apesar de essas técnicas apresentarem uma maior sensibilidade frente a RMN, não possibilitam a determinação estrutural dos compostos estudado.

O principal problema do acoplamento da EQ-RMN é a distorção do campo magnético do equipamento de RMN causado pelos eletrodos, e consequentemente, a grande interferência dos pulsos de radiofrequência (RF) da RMN no equipamento eletroquímico. No entanto, o acoplamento da EQ-RMN vem sendo cada vez mais estudado nos últimos anos devido a maior capacidade de determinação estrutural da RMN, se comparado com UV-Vis ou FTIR.

Além disso, a RMN pode distinguir moléculas bastante similares, o que torna a análise EQ-RMN *in situ* bastante atrativa por fornecer o maior número de informações em tempo real.^{3-4, 10-16}

Assim, o principal objetivo deste trabalho de doutorado foi desenvolver sistemas espectroeletroquímicos, EQ-RMN, para análise *in situ*, visando o estudo de eletrodeposição de íons paramagnéticos, com a RMN de baixo campo, e reações eletroquímicas de compostos orgânicos, com a RMN de alto campo.

Antes de propor e definir sistemas espectroeletroquímicos, visando uma análise *in situ* por RMN em uma reação eletroquímica foi importante compreender os desafios experimentais para o interfaceamento, bem como conhecer as principais metodologias e aplicações analíticas.

Dessa forma, será apresentada uma revisão da literatura sobre as análises de EQ-RMN em baixo e alto campo, com a descrição das principais células e reações eletroquímicas já estudadas.

Além disso, serão também abordados a sequência de pulso de Precessão Livre no Estado Estacionário¹⁷, o processamento espectral pelo Método da Diagonalização Filtrada¹⁸ e a RMN Unilateral¹⁹, como ferramentas alternativas para estabelecer novas metodologias de análise e aumentar o potencial das análises *in situ* por EQ-RMN.

1.1 Revisão da Literatura

1.1.1 Análise de EQ-RMN no estado sólido

A maioria dos trabalhos, envolvendo o acoplamento da espectroscopia de RMN com a eletroquímica, está associada à RMN no estado sólido, principalmente em estudos com eletrocatalise, devido à possibilidade de investigar estruturas eletrônicas, dinâmicas e estáticas de moléculas adsorvidas sobre superfícies de catalisadores metálicos.²

Wieckowski e colaboradores foram os pioneiros a associarem análises *in situ* de RMN de ¹³C e de ¹⁹⁵Pt em sistemas eletroquímicos com eletrocatalise.

O primeiro trabalho foi desenvolvido por Slazak & Wieckowski²⁰ em 1993, ao construírem uma célula eletroquímica acoplada com uma de sonda de RMN de ¹³C (75 MHz), para fazer o monitoramento de adsorvatos de monóxido de carbono enriquecidos com ¹³C, em função do potencial de eletrodo aplicado, por meio da sequência de pulso spin-eco. Nesse trabalho, os adsorvatos foram obtidos via decomposição catalítica de metanol enriquecido com ¹³C sobre eletrodo de platina. Os autores observaram que ao aplicarem potenciais mais positivos, nos valores de -0,2 V, 0,0 V e 1,15 V (vs. Ag/AgCl), durante a eletrólise ocorria o estreitamento do sinal de RMN, indicando a transformação de uma mistura, predominantemente CO₂ e CO, para essencialmente CO.²⁰

Posteriormente, Wu et al.² (1997) aprimoraram esse sistema ao desenvolverem uma célula eletroquímica acoplada com um espectrômetro de 8,45 T (360 MHz), ao construírem uma sonda que propiciava além da caracterização, a preparação da amostra dentro do magneto.

Tong et al.²¹, com o sistema desenvolvido por Wu et al.², conforme Figura 1, conseguiram investigar a interface metal/solução sob controle potencioestático e deduzir as propriedades eletrônicas do eletrodo de platina e dos adsorbatos (CO, CN ou NO) e estudar a superfície de difusão dos adsorbatos.

Figura 1 - Sistema EQ-RMN no estado sólido (a) circuito eletrônico e (b) sonda espectroeletroquímica.

Fonte: Tong et al. NMR for electrocatalysts. **Journal Physics Chemistry B**, v.106, p. 2434-2446, 2002

As principais aplicações desse sistema foram realizadas para estudos de superfície de eletrodos nanoestruturados²², na investigação da difusão de CO sobre eletrocatalisador de platina²³⁻²⁵, alterações eletrônicas causadas por rutênio em nanopartículas de liga Pt-Ru²⁶ e nanopartículas de Pt-Ru suportadas sobre diferentes nanomateriais de carbono²⁷.

Além disso, a análise EQ-RMN *in situ* também vem sendo bastante difundida para o monitoramento do crescimento e redissolução de microestruturas de lítio em baterias de íon lítio por RMN de ^7Li durante ciclagem eletroquímica.²⁸

A primeira análise de RMN de ^7Li acoplada com uma célula eletroquímica foi realizada por Gerald et al.²⁹, em 2001, ao investigarem a especiação de lítio sobre eletrodos de carbono com dois tipos de detectores.

A primeira bobina da sonda para RMN de ^7Li foi construída na forma solenoidal, sendo mais apropriado para investigar reações de óxido/redução e a mobilidade de íons perto do eletrodo de trabalho e em solução do eletrólito suporte. Já a segunda bobina, na forma toroidal, foi usada para estudos de eletrodos laminares planares, Figura 2.²⁹

Figura 2 - Detectores de RMN de ^7Li com geometria (a) solenoidal e (b) toroidal.

Fonte: Gerald et al. *In situ* nuclear magnetic resonance investigations of lithium ions in carbon electrode materials using a novel detector. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v.13, p. 8269-8285, 2001.

Letellier et al.³⁰⁻³¹ desenvolveram uma bateria plástica grafite/lítio, que consistia da utilização de lítio metálico como contra-eletródo e $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiPF}_6$ /carbonato etileno + eletrólito dietilcarbonato, e utilizaram em análises EQ-RMN para verificar mudanças estruturais em eletrodos de grafite e de carbono amorfo.

Key et al.³² descreveram o emprego da bateria tipo Bellcore associado com a sonda de RMN em análises *in situ*, como mostra a Figura 3.

Figura 3 - Sistema EQ-RMN de ^7Li *in situ* (a) bateria plástica tipo Bellcore e (b) acoplamento do espectrômetro com uma bateria plástica tipo Bellcore.

Fonte: Key et al. **Journal American Chemical Society**, v. 131, p. 9239-9249, 2009

Bhattacharyya et al.³ utilizaram espectros de RMN de ^7Li (77,8 MHz) para fornecer em tempo real informações qualitativas e quantitativas, sobre microestruturas de lítio depositadas sobre eletrodo de Li em um ciclo eletroquímico carga/descarga, no decorrer de 420 minutos, adquiridos em intervalos de 10, 400 e 420 min, em uma célula de $\text{LiCoO}_2\text{-Li}$.

Assim, o emprego da RMN aplicada em estudos *in situ*, com eletrocatalise e baterias íon lítio, é de grande importância pelo fornecimento de um maior número de informações do processo eletroquímico, tanto em solução quanto na superfície do eletrodo.

Além dessas aplicações, a análise *in situ* EQ-RMN pode ser empregada com a RMN no estado líquido, tanto em baixo quanto em alto campo.

1.1.2 Análise de EQ-RMN no estado líquido

A RMN, dependendo da intensidade e da homogeneidade do campo magnético externo, pode ser dividida em RMN de baixo e alto campo.

A RMN de baixo campo ($B_0 < 2$ Tesla) abrange campos magnéticos de baixa intensidade e pouco homogêneos, e a análise é expressa por meio dos decaimentos dos tempos de relaxação longitudinal (T_1) e transversal (T_2).

A RMN de alto campo ($B_0 > 2$ Tesla) abrange campos magnéticos mais intensos e com alta homogeneidade, e a análise é expressa com base no deslocamento químico e acoplamento escalar.

A análise *in situ* envolvendo o acoplamento da EQ com a RMN de baixo campo tem sido aplicada em estudos de íons paramagnéticos por meio da medida de T_2 . E para a RMN de alto campo, tem sido aplicada no monitoramento de espécies eletrogeradas por RMN de ^1H .

A RMN de baixo campo ou no domínio do tempo (RMN-DT) por apresentar baixa homogeneidade de campo magnético, a inserção dos eletrodos na região de detecção de RF não interfere de modo tão elevado para a distorção do campo e não causa uma redução significativa na razão S/R.

Assim, a análise *in situ* EQ-RMN-DT apresenta uma menor dificuldade experimental para o interfaceamento quando comparado com a RMN de alto campo, mas ainda existem poucos trabalhos na área.

1.1.2.1 Análise de EQ-RMN-DT

Em 2010, Barbosa et al.³³ publicaram o primeiro trabalho envolvendo o acoplamento de uma célula eletroquímica com a RMN-DT para observar a variação da concentração de cobre complexado com sorbitol durante a eletrólise, por meio da medida do tempo de relaxação longitudinal (T_2) dos hidrogênios da água através da sequência de pulso de CPMG (Carr-Purcell-Meiboom-Gill).³⁴

Nesse trabalho, o acoplamento foi realizado pela inserção da célula no espectrômetro com uma bobina de detecção de radiofrequência, tipo Helmholtz, posicionada abaixo dos eletrodos. Foi utilizado um potenciostato posicionado a três metros do espectrômetro, com o objetivo de evitar a interferência do campo magnético na parte eletrônica, Figura 4.

Os eletrodos utilizados foram Pt ($A = 0,2 \text{ cm}^2$), Au e Hg/HgO ($\text{NaOH } 1 \text{ mol.L}^{-1}$, $E^0 = 0,0977\text{V}$) como eletrodo de trabalho (ET), contra-eletrodo (CE) e eletrodo de referência (ER), respectivamente.

Com esse sistema, Barbosa et al.³³ observaram a variação de 10% da concentração de cobre complexado com sorbitol, $[\text{Cu}(\text{sorb}_2)]^{-2}$, durante a eletrólise, por meio da medida de T_2 , sendo assim, demonstrada pela primeira vez a análise *in situ* EQ-RMN de baixo campo para o monitoramento de espécies paramagnéticas.

Figura 4 - Sistema EQ - RMN-DT.

Fonte: Barbosa et al. Low-field NMR-electrochemical cell for *in situ* measurements of paramagnetic species. **ECS Transactions**, v. 25, n.33, p. 215-221, 2010.

Em 2011, Cobra et al.³⁵ publicaram um trabalho envolvendo o monitoramento da eletrólise do cobre em solução aquosa com um espectrômetro de RMN-DT de menor campo magnético (0,23 T, 9 MHz para ^1H) do que aquele utilizado por Barbosa et al.³³, $B_0 = 2,1$ Tesla.

Para isso, os autores construíram uma célula convencional de três eletrodos, utilizando Au ($0,8 \text{ mm}^2$), Pt e Hg/HgO ($\text{NaOH } 1 \text{ mol.L}^{-1}$) como ET, CE e ER, respectivamente, e ainda, construíram um suporte em alumínio, para que a mesma pudesse ser inserida no espectrômetro e ficasse posicionada na região de detecção de RF, conforme Figura 5.

Com esse sistema, foi possível adquirir valores de T_2 a cada 10 minutos durante a eletrólise, a potencial constante de $-0,7 \text{ V}$ (vs. Hg/HgO), no tempo de 1 hora, e assim, determinar a concentração de cobre ao longo da reação de eletrodeposição.

Dificuldades experimentais foram apresentadas para o acoplamento entre a EQ e a RMN-DT, como a construção do sistema espectroeletroquímico e o desenvolvimento da metodologia da realização da análise *in situ*, porém essas são bem inferiores com àquelas encontradas com a RMN de alto campo.

Figura 5 - Célula EQ - RMN-DT (a) suporte construído (a esquerda) e o suporte original do espectrômetro da *Spin Lock* e (b) disposição dos eletrodos na célula eletroquímica.

A inserção dos eletrodos na região da bobina de detecção de RF em espectrômetros de RMN-DT, por utilizarem ímãs de baixa homogeneidade de

campo, não causa uma grande distorção no campo magnético, favorecendo assim uma menor interferência mútua entre a EQ e RMN.

Por outro lado, a principal vantagem do acoplamento da EQ com a RMN de alto campo é a determinação estrutural das espécies formadas ao longo da reação.

1.1.2.2 Análise de EQ-RMN de alto campo

O primeiro estudo de monitoramento de uma reação de eletrólise utilizando uma célula eletroquímica acoplada a um espectrômetro de RMN de alto campo foi realizado por Richards e Evans¹⁰ em 1975.

Richards e Evans¹⁰ desenvolveram uma célula eletroquímica com dois eletrodos, um eletrodo de Hg, depositado sobre um fio de Pt, utilizado como ET, e um fio de Pt como CE, inseridos em um tubo de RMN de 5 mm de diâmetro, e colocados na sonda de 5 mm, conforme Figura 6.

Nesse trabalho, a célula operava com sistema em fluxo na faixa de 0,28 e 0,40 ml/min. A eletrólise do composto *trans*-1-fenil-1-buten-3-ona foi realizada a corrente constante e monitorada por RMN de ¹H (60 MHz).

Figura 6 - Célula de EQ-RMN com sistema em fluxo.

Fonte: Adaptada de Richards & Evans. Flow cell electrolysis within the probe of a nuclear magnetic resonance. **Analytical Chemistry**, v. 47, n. 6, p.964-966, 1975

Após 12 anos, em 1987, Albert et al.¹¹ publicaram o segundo estudo envolvendo o acoplamento de um espectrômetro de RMN (90 MHz para ^1H) com um sistema eletroquímico. Neste trabalho, os autores monitoraram a eletrólise de 2,4,6-tri-*tert*-butilfenol em meio de metanol por RMN de ^{13}C (22,63 MHz). Para isso, investigaram dois tipos de configuração do sistema espectroeletroquímico.

A primeira configuração consistiu de uma célula com eletrodos inseridos na sonda de RMN, e a segunda, uma célula com eletrodos dispostos fora do magneto, e com sistema em fluxo para carrear a amostra para dentro do espectrômetro e possibilitar a análise *in situ* por RMN.

Por meio desse estudo, Albert et al.¹¹ verificaram que somente a segunda configuração da célula, possibilitava o monitoramento por RMN de ^{13}C da reação eletroquímica, e ao contrário da primeira, não propiciava a grande distorção do campo magnético, causado pela inserção dos eletrodos.

Em 1990, Mincey et al.¹² investigaram por EQ-RMN de ^1H (60 MHz) a reação eletroquímica do composto *p*-benzoquinona para hidroquinona. A célula eletroquímica consistia de um tubo de RMN de 5 mm de diâmetro, com sistema convencional de três eletrodos.

Nessa célula, um filme semicondutor de Sb-SnO_2 , depositado na parede interna da célula eletroquímica, foi utilizado como ET. E os eletrodos de Ag/AgCl ($\text{KCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$) e Pt foram empregados como ER e CE, respectivamente.¹²

Em 1993, Sandifer et al.¹³ determinaram a susceptibilidade magnética atômica do íon ferro pelo monitoramento *in situ* do sinal do próton do solvente a partir de misturas eletrogeradas $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ e $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ em soluções aquosas.

Para isso, foi utilizada uma célula eletroquímica, tubo de RMN 5 mm de diâmetro, com sistema de três eletrodos, inserida em um espectrômetro de 400 MHz para frequência de ^1H com uma sonda de 5 mm, conforme Figura 7.

O sistema eletroquímico consistia de um fio de ouro (0,5 mm de diâmetro), um fio de ouro (0,25 mm de diâmetro) e eletrodo de calomelano saturado ($\text{Hg/Hg}_2\text{Cl}_2$), os quais foram utilizados como ET, CE e ER, respectivamente.¹³

Em 2000, Prenzler et al.¹⁴ desenvolveram um sistema coaxial de três eletrodos para inserção em um tubo de RMN de 10 mm de diâmetro, visando o monitoramento *in situ* por meio da análise de RMN de ^1H (400 MHz), da eletrólise do composto da *p*-quinona em meio aquoso e não aquoso, conforme Figura 8.

Além da disposição coaxial dos eletrodos, os autores ainda estudaram a influência do diferentes tipos de material de eletrodo no perfil do sinal espectral. E observaram que ao utilizar um filme de ouro como ET, favorecia um sinal com menor largura de linha a meia altura do que aquele obtido com um fio de platina.

Figura 7 - Célula EQ-RMN com eletrodo de ouro.

Fonte: Adaptada de Sandifer et al. *In situ* nuclear magnetic resonance determination of paramagnetic susceptibilities of electrogenerated species. **Analytical Chemistry**, v. 65, p. 2093-2095, 1993.

Figura 8 - Célula coaxial EQ-RMN.

Fonte: Adaptada de Prenzler et al. High-field NMR spectroelectrochemistry of spinning solutions: simultaneous in situ detection of electrogenerated species in a standard probe under potentiostatic control. **Electrochemistry Communications**, v. 2, p. 516-521, 2000.

Em 2004, Webster¹⁵ desenvolveu uma célula EQ-RMN para monitorar a eletrólise de organohalogenados, em meio aquoso e não-aquoso, por meio de análises de RMN de ^1H (500 MHz).

Nesse trabalho, a célula consistia de um tubo de RMN de 10 mm de diâmetro contendo três eletrodos, dispostos em tubos de RMN de menor diâmetro, inseridos na célula, conforme Figura 9.¹⁵

Um filme de ouro, depositado na parede interna do tubo de RMN de 7,49 mm de diâmetro, foi utilizado como eletrodo de trabalho; o contra-eletrodo, platina inserida em tubo de RMN de 6,49 mm de diâmetro com uma membrana porosa, e o eletrodo de referência, um fio de prata, disposto acima do filme de ouro, os quais foram inseridos dentro do tubo de RMN de 10 mm de diâmetro.

Ainda nesse trabalho, também foram investigadas diferentes espessuras do eletrodo de filme de ouro, na faixa entre 2,5 e 47 nm. Como esse eletrodo ficava posicionado na região da bobina de detecção de RF, a espessura mais adequada para ser utilizada foi a de 10 nanômetros, por promover uma menor largura de linha a meia altura no sinal espectral.

Figura 9 - Célula EQ-RMN com eletrodo de filme de ouro.

Fonte: Adaptada de Webster, R.D. *In situ* Electrochemical-NMR Spectroscopy. Reduction of Aromatic Halides. **Analytical Chemistry**, v. 76, n.6, p.1603-1610, 2004

Com esse sistema, Webster¹⁵ estudou o monitoramento *in situ* da eletrólise dos organoclorados por análises de RMN de ^1H . No entanto, ressalta que a RMN de

^{13}C , ainda é uma limitação apresentada, por ser uma análise que requer por medida, um longo tempo de análise (12 horas), o que torna incompatível com o tempo total de eletrólise de 1 hora.

Em 2009, Klod et al.¹⁶ desenvolveram um célula EQ-RMN mais simples que a de Webster¹⁵, por empregarem eletrodos de fibra de carbono, os quais poderiam ser inseridos em tubos de RMN de 5 ou 10 mm de diâmetro, conforme Figura 10.

Essa célula foi utilizada para estudar a redução de p-benzoquinona em soluções aquosas com diferentes valores de pH. As espécies eletrogeradas foram investigadas por meio de análises *in situ* de RMN de ^1H (500 MHz).

Nesse trabalho, foi constatada a influência do pH no caminho da reação de redução da p-benzoquinona. Para soluções com valor de pH 1, foi possível observar a redução de p-benzoquinona para hidroquinona, bem como a sua reoxidação por meio de RMN de ^1H . Já para solução com valor de pH 7, houve a formação do radical semiquinidrona e quinidrona, que não foi detectável devido à formação de precipitado.

Figura 10 - Célula EQ-RMN com eletrodos de fibra de carbono.

Fonte: Adaptada de Klod et al. *In situ* NMR spectroelectrochemistry of higher sensitivity by large scale electrodes. **Analytical Chemistry**, v. 81, p.10262-10267, 2009.

Nesse trabalho, Klod et al.¹⁶ ressaltaram também, como no trabalho de Webster¹⁵, a impossibilidade da realização de análise de RMN de ^{13}C em sistema *in*

situ, por requerer um longo tempo de análise, incompatível com o tempo de eletrólise.

Em 2011, Zhang et al.⁴ desenvolveram uma célula EQ-RMN similar ao trabalho de Webster¹⁵, por utilizarem os mesmos tipos de materiais para eletrodos, mas dimensionados para uso em um tubo de RMN de 5 mm de diâmetro em um espectrômetro de alta resolução com uma sonda de 5 mm, conforme Figura 11.

Nesse trabalho, para avaliar a eficácia do sistema espectroeletroquímico construído, foram realizadas eletrólise com compostos já relatados na literatura, 9-cloroantraceno e benzoquinona. E o sistema construído foi utilizado para realizar o monitoramento da reação de oxidação eletroquímica do ácido caféico por RMN de ^1H .

Figura 11 - Célula EQ-RMN com filme de ouro em um tubo de RMN de 5 mm.

Fonte: Adaptada de Zhang et al. Design and applications of an *in situ* electrochemical NMR cell. **Journal of Magnetic Resonance**, v. 208, p.136-147, 2011

Em 2011, Klod et al.³⁶ investigaram por EQ - Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) *in situ* a reação eletroquímica da benzoquinona em soluções aquosas com diferentes valores de pH, e compararam os resultados com aqueles obtidos com a análise EQ-RMN *in situ*¹⁶. Por ambas as análises, demonstraram a influência do mecanismo da reação pela concentração do próton em soluções aquosas.

O acoplamento da EQ com RPE apresenta também um grande potencial de análise, por propiciar um estudo bem detalhado das espécies paramagnéticas intermediárias formadas durante uma reação eletroquímica.³⁷⁻³⁸

No entanto, a análise de EQ-RMN quando comparado com a EQ-EPR tem avançado e despertado um maior interesse de diferentes grupos de pesquisa para o monitoramento da reação eletroquímica por meio da RMN de ^1H .

A análise por RMN de ^1H tem sido mais utilizada, devido esse núcleo possuir tempos de relaxação muito curtos, e proporcionar uma aquisição espectral com uma razão S/R maior do que 100 em poucos minutos. Além disso, a abundância natural de 99,98% e a elevada sensibilidade (alta razão magnetogírica) favorecem de sobremaneira o monitoramento *in situ* por RMN de ^1H .³⁹

Uma desvantagem apresentada para esse núcleo é a pequena faixa de deslocamento químico, de pouco mais de 10 ppm, o que pode levar a muita sobreposição de sinais espectrais, dificultando a determinação estrutural.

Em virtude disso, tem sido sugerida a análise com o núcleo de ^{13}C , que tem deslocamento químico de mais de 200 ppm, e associado com as análises de ^1H , facilita a determinação estrutural das análises obtidas com ^1H com sobreposição de sinais. No entanto, essa análise tem se tornado inviável, devido à baixa razão S/R apresentada em seus espectros.^{11,15}

O núcleo de ^{13}C por possuir uma baixa abundância natural, 1,1%, baixa sensibilidade (baixa razão magnetogírica) e um tempo de relaxação que pode chegar até minutos, faz com que, o tempo de uma análise seja de várias horas, impedindo o monitoramento em pequenos intervalos durante o período de eletrólise.³⁹

Em 2011, Santos et al.¹⁷ demonstraram que a RMN usando a sequência de Precessão Livre no Estado Estacionário (SSFP, *Steady State Free Precession*) pode ser utilizada para obter espectros de ^{13}C com um tempo de análise em torno de 20 vezes menor do que aquele obtido com o método padrão.

Dessa forma, a sequência de SSFP traz uma boa perspectiva para viabilizar a análise de RMN de ^{13}C em experimentos espectroeletroquímicos *in situ*, por propiciar a aquisição de centenas de espectros por segundos e favorecer uma melhor razão S/R, tornando assim essa análise compatível com o tempo de eletrólise de 1 hora, por exemplo.

1.2 Ressonância Magnética Nuclear de Precessão Livre no Estado Estacionário

A sequência de Precessão Livre no Estado Estacionário (SSFP, *Steady State Free Precession*) foi desenvolvida por Carr⁴⁰ em 1958 para promover uma aquisição espectral rápida e um aumento da razão S/R.

A SSFP consiste de um trem de pulso de um campo magnético oscilante aplicado à amostra de mesma fase, duração e intensidade, utilizando um curto período de repetição T_p entre os pulsos de RF em comparação com os tempos de relaxação longitudinal (T_1) e o tempo de relaxação transversal (T_2), com $T_p \ll T_2 \leq T_1$.⁴¹

Na condição de SSFP, em um determinado momento após aplicação de um trem de pulso, a magnetização não decai a zero e apresenta uma amplitude constante, e com a utilização de um $T_p \ll T_2, T_1$ há formação de dois processos simultâneos: o FID (*free induction decay*) e o eco, conforme Figura 12.⁴²

Nessa condição, logo após o pulso de RF ocorre à formação do FID, resultante da magnetização longitudinal transferida ao plano transversal, e do eco, a refocalização da magnetização transversal residual, antes do próximo pulso da sequência.

Figura 12 - Sequência de Precessão Livre no Estado Estacionário.

Fonte: SANTOS, P.M. **Desenvolvimento da técnica de precessão livre no estado estacionário para aumento da razão sinal ruído em espectros de alta resolução.** 2009. 107f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009

Kronenbitter e Schwenk⁴³ expressaram a relação do vetor magnetização do estado estacionário (M_{SSFP}), por dedução das equações de Bloch, em função do

decaimento da magnetização desde a condição de equilíbrio térmico, M_0 , e dos tempos de relaxação T_1 e T_2 , conforme equação 1:

$$M_{SSFP} = M_0 \frac{T_2}{(T_1 + T_2)} \quad (1)$$

Assim, a amplitude do sinal SSFP não é tão dependente de T_1 (equação 1), mas sim da razão entre T_1 e T_2 , o que permite a aquisição de sinais com muita rapidez e o aumento da razão S/R, sendo essa sua principal vantagem em relação às sequências convencionais de RMN.

Em RMN de baixo campo a SSFP tem sido bastante estudada, desde a dedução matemática da magnetização no estado estacionário, as características do perfil do sinal espectral, bem como suas principais aplicações para a determinação quantitativa de teor de óleo de sementes oleaginosas, medida de difusividade térmica, determinação dos tempos de relaxação.⁴⁴⁻⁵¹

Já para a RMN de alta resolução existem poucos trabalhos, devido à presença da componente eco no sinal, o que leva problemas de anomalias de fase no espectro, após a transformada de Fourier.

No entanto, alguns autores já apresentaram diferentes estudos para solucionar problemas de sinais truncados e anomalias de fase: Ernst e Anderson⁵², em 1966, propuseram o uso de um T_p na ordem de $3T_2$; Freemann e Hill⁵³, em 1971, a utilização de valores de T_p variados; e Kronenbitter e Schwenk⁴³, em 1977, a variação da frequência de radiação.

Em 2009, Santos⁴² investigou a sequência de SSFP para aumento da razão S/R em experimentos com RMN de alta resolução (400 MHz para ^1H) por meio de um estudo bem detalhado das metodologias sugeridas por Ernst e Anderson⁵³, Freemann e Hill⁵³, Kronenbitter e Schwenk⁴³.

Nesse trabalho, Santos⁴² verificou que a sequência de SSFP possibilitava a aquisição rápida de espectros de RMN de ^{13}C , com uma redução de pelo menos 20 vezes o tempo de análise quando comparado com a sequência padrão. No entanto, verificou que as metodologias sugeridas na literatura não solucionavam totalmente os problemas de anomalias de fase.

Em 2010, Santos et al.⁵⁴ aplicaram a SSFP para aquisição rápida de espectros de RMN de ^{13}C de acetato de etila, e observaram que ao utilizar uma variação de T_p em passos constantes, ocorria a supressão de forma mais eficiente das anomalias quando comparada às da literatura.

Já em 2011, Santos et al.¹⁷ empregaram a SSFP para aquisição rápida de espectros de RMN de ^{13}C de brucina e ainda investigaram a influência de diferentes valores de pulsos, 90° e 60° , e diferentes tempos de repetição, 300 e 100 ms, na formação do eco e compararam com a sequência padrão de RMN de ^{13}C .

Nesse trabalho, foi observada uma maior formação de eco com a redução do valor de $T_p = 100$ ms, resultando em um sinal espectral com uma maior anomalia de fase. No entanto, o processamento no modo magnitude e utilização da função de apodização TRAF com a transformada de Fourier, propiciaram um aumento da razão S/R no sinal espectral e a solução dos problemas de anomalias de fase.¹⁷

Ainda nesse trabalho, Santos et al.¹⁷ constataram que a aplicação da SSFP de ^{13}C favoreceu uma redução em torno de 20 vezes o tempo de análise e um aumento de 5 vezes na razão S/R em relação à sequência padrão de RMN de ^{13}C .

Além da utilização de uma função de apodização, como a função TRAF, para melhorar o sinal de RMN adquirido com a transformada de Fourier, outro método tem sido proposto para processar sinais truncados adquiridos no domínio do tempo em experimentos de RMN, o Método da Diagonalização Filtrada (FDM, *Filter Diagonalization Method*).¹⁸

Em 2001, Mandelshtam¹⁸ apresentou as principais vantagens da aplicação do FDM para processar sinais truncados e com anomalias de fase adquiridos em experimentos de RMN uni e bidimensional.

Para a RMN unidimensional, a principal vantagem do FDM é a possibilidade da separação da componente FID do eco, o que propicia o processamento de sinais truncados e favorece uma melhor resolução espectral por resolver problemas de anomalias de fase e largura de linha de base.¹⁸

O FDM tem por objeto ajustar um dado sinal temporal complexo, o FID como $cn = c(tn)$, definido em uma grade temporal equidistante, $tn = n\tau$, $n = 0; 1; 2 \dots N - 1$, por uma soma de funções harmônicas exponencialmente moduladas, conforme equação 2.¹⁸

$$c_n = \sum_{k=0}^{K-1} |d_k| e^{i\theta_k} e^{-i2\pi n\tau f_k} e^{-n\tau\gamma_k} = \sum_{k=0}^{K-1} d_k e^{-in\tau\omega_k}. \quad (2)$$

Esta definição introduz um total de $4K$ incógnitas reais: partes real e imaginária de K amplitudes complexas, $d_k = |d_k| e^{i\theta}$, e partes real e imaginária de K frequências complexas, $\omega_k = 2\pi f_k - i\gamma_k$. A parte real da frequência complexa fornece a posição da linha, f_k , e a parte imaginária é a largura da linha, γ_k . O valor absoluto da amplitude, $|d_k|$, corresponde à integral da linha e o ângulo de fase, θ_k , define a fase da linha.¹⁸

Dessa forma, o método de FDM não equivale a transformada de Fourier, pois se trata de um método que utiliza procedimentos de ajuste de sinais baseados na equação 2.

Em 2011, Moraes⁵⁵ investigou o FDM para processar os sinais de SSFP de ^{13}C de brucina, adquiridos com pulsos de 45° e com diferentes valores de T_p na faixa de 300 a 10 ms. Nesse trabalho, para todos os tempos estudados, o FDM foi capaz de propiciar sinais com uma menor largura de linha à meia altura e melhor resolução espectral do que aqueles processados com a transformada de Fourier obtidos sob as mesmas condições.

A Figura 13 apresenta os espectros de SSFP de ^{13}C para brucina, adquiridos com pulsos de 45° e T_p de 100 ms, processados com a transformada de Fourier e com o FDM.

Com base na Figura 13, Moraes⁵⁵ mostrou a vantagem da aplicação do FDM para resolver problemas de anomalias de linha de base e promover uma menor largura de linha a meia altura nos sinais de SSFP adquiridos em experimentos de rotina com RMN.

Portanto, neste trabalho de doutorado serão investigados a sequência de SSFP para promover a aquisição de espectros de ^{13}C em tempo real durante a eletrólise e o processamento dos sinais no domínio do tempo (FID) com FDM, visando dar uma melhor resolução espectral e aumentar a razão S/R.

Figura 13 - Sinais de RMN SSFP de ^{13}C de brucina processados por (a) transformada de Fourier e (b) FDM.

Fonte: MORAES, T. B. O método da diagonalização filtrada (FDM) e suas aplicações para a ressonância magnética. 2011. 97 f. Dissertação (Mestrado em Física) – IFSC - USP, 2011.

Além disso, pretende-se também fazer o acoplamento da EQ com a RMN Unilateral²⁰, por se tratar de uma análise de menor custo em relação à de alto campo e apresentar uma instrumentação mais simples do que as demais RMN-DT.

1.3 RMN Unilateral

A RMN-DT Unilateral, ou simplesmente RMN Unilateral, tem um pouco mais de quinze anos de implantação e ainda é pouco difundida.⁵⁶

Em virtude disso, será feito uma breve descrição da configuração do sensor unilateral, dos parâmetros que influenciam o sinal adquirido e das diferenças em relação aquele obtido com a RMN-DT de campo mais homogêneo, e uma pequena abordagem sobre suas aplicações.

As principais características da RMN Unilateral são os tipos de bobina de detecção de RF (superfície, barra ou em forma de “u”) que podem ser utilizadas e o tamanho reduzido, os quais permitem que amostras com diferentes geometrias sejam analisadas, com exceção daquelas com superfícies muito convexas.⁵⁷

Blümich et al.⁵⁷ abordaram amplamente no trabalho de revisão, além dessas características, a parte de hardware da RMN Unilateral, diferentes metodologias de

análise, e diversas aplicações, inclusive para a RMN de imagem, abrangendo desde a biomedicina a geofísica.

Em 1996, Eidmann et al.⁵⁸ desenvolveram o primeiro espectrômetro de RMN Unilateral, ao construírem um sensor para análises diretas e não destrutivas, sem necessitar de um pré-tratamento, utilizando diferentes tipos de amostras, como madeira, polietileno, maçã, queijo, chocolate etc.

Em virtude do tamanho reduzido e portabilidade, Eidmann et al.⁵⁸ denominaram a sonda construída de RMN MOUSE® (*Mobile Universal Surface Explorer*), sendo esta uma designação comercial e mais conhecida.

A sonda unilateral pode ser representada por dois ímãs com magnetização anti-paralela produzindo o campo magnético B_0 , com as linhas de campo magnético projetadas acima de ambos os ímãs, e com a bobina de RF posicionada em um orifício entre os dois magnetos, de forma que, o campo magnético polarizado estático, B_0 , e o campo de RF, B_1 , sejam aproximadamente ortogonais entre si, Figura 14.⁵⁹

Figura 14 - Representação de uma sonda unilateral.

Fonte: Adaptada de Pedersen et al. Application of the NMR-MOUSE to food emulsions. **Journal of Resonance Magnetic**, v. 165, p. 49-58, 2003.

A forma e o volume sensível da amostra para detecção do RMN unilateral dependem do tipo de bobina de detecção de radiofrequência (superfície, barra, forma de “u”) e da frequência de ressonância utilizada.

No entanto, para qualquer tipo de bobina utilizada, a região da amostra mais próxima da bobina de detecção é a que contribui para o sinal de RMN adquirido, pois à medida que se afasta da sonda unilateral de detecção, B_0 diminui.

O elevado gradiente de campo magnético da RMN Unilateral não permite a detecção do FID, que decai durante o tempo morto da sonda. Assim, os sinais de RMN Unilateral são obtidos com técnicas de eco de spin. Dessa maneira, em amostras líquidas e de baixa viscosidade como água, o sinal do eco não é dependente apenas de T_2 , mas também da difusão molecular. Em virtude disso, os materiais de alta viscosidade, como a borracha, são mais adequados para avaliar o funcionamento de uma sonda unilateral.

Pedersen et al.⁵⁹ investigaram o efeito desse gradiente em sinais de CPMG de emulsões de óleo de girassol/água de 10% e 67% v/v obtidos em espectrômetros de RMN-DT e RMN Unilateral, Figura 15.

Nesse trabalho, os autores observaram que o perfil do decaimento da amostra com maior teor de óleo medido no RMN Unilateral, conforme Figura 15(b), foi inverso daquele obtido com o RMN-DT, Figura 15(a). Esse resultado foi atribuído ao maior gradiente de campo magnético do RMN Unilateral que diminui muito o tempo de relaxação devido ao efeito da difusão.

Figura 15 - Sinais de CPMG para emulsões de óleo de girassol/água de 10% e 67% v/v obtidos em um espectrômetro de (a) RMN-DT e (b) RMN Unilateral.

Fonte: Pedersen et al. Application of the NMR-MOUSE to food emulsions. **Journal of Resonance Magnetic**, v. 165, p. 49-58, 2003.

Segundo Carr e Purcell, a intensidade do eco em função de um tempo t (M_t) em uma sequência de pulso de N ecos (para tempos $t = n\tau$, com $n = 1, 2, \dots, N$),

utilizando um τ infinitamente pequeno, está relacionada com o tempo de relaxação longitudinal (T_2) e coeficiente de difusão (D) em um gradiente de campo magnético, conforme equação (3).^{34,59}

$$M_t \text{ (eco para } t) \propto \exp\left(-\frac{t}{T_2} - \frac{\gamma^2 \cdot G^2 D \tau^2 t}{3}\right) \quad (3)$$

Onde: M_t = magnetização no tempo t , γ = razão magnetogírica, G = gradiente do campo magnético e D = coeficiente de difusão.

Em um espectrômetro de RMN-DT, a não homogeneidade de campo magnético é tão pequena que os pequenos valores de τ fazem com que o segundo termo da equação (3) seja desprezível, eliminando assim o efeito da difusão, e a intensidade do eco pode ser expressa pela equação (4):³⁴

$$M_t \text{ (eco para } t) \propto \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) \quad (4)$$

Já para a RMN Unilateral, ao contrário da RMN-DT, o gradiente de campo magnético é tão elevado, que o segundo termo da equação (3) não pode ser desprezado. Assim, ao utilizar amostras de baixa viscosidade, o efeito da difusão torna-se o fator dominante do decaimento do sinal.

Ainda nesse trabalho, Pedersen et al.⁵⁹ atribuíram à diferença da razão S/R entre os sinais de RMN Unilateral e RMN-DT, em torno de 10 vezes menor para a RMN Unilateral devido ao volume de amostra para a detecção. Uma vez que, para análise com a RMN-DT todo o volume da amostra é utilizado, enquanto que, para a RMN Unilateral, apenas o volume mais próximo da bobina de RF é detectável.

Em 2011, Cabeça et al.¹⁹ desenvolveram uma sonda unilateral para monitorar uma reação de transesterificação de biodiesel por meio do tempo de relaxação transversal (T_2) obtido através da sequência de pulso de CPMG.

Para esse estudo, os autores inicialmente avaliaram a influência da mistura de óleo de soja/biodiesel em função do valor de T_2 . Posteriormente, o monitoramento da reação de transesterificação de biodiesel foi realizado pela

aquisição de sinais de CPMG durante o tempo de reação, e o percentual de biodiesel formado pode ser determinado pela equação da curva analítica do teor de óleo de soja/biodiesel em função de T_2 .

Além disso, os autores avaliaram os sinais adquiridos com a RMN Unilateral com àqueles obtidos nas análises com a RMN-DT e a RMN de ^1H (400 MHz), os quais apresentaram uma boa correlação entre si para a análise de biodiesel, mesmo sendo medidas baseadas em propriedades físicas diferentes.

Assim, Cabeça et al.¹⁹ constataram o bom desempenho do sensor unilateral construído, e observaram que a RMN Unilateral pode ser utilizada para o monitoramento *in situ* de reação química de transesterificação, através da aquisição do valor de T_2 ao longo do tempo de reação.

Com base nessa literatura, pretende-se neste trabalho investigar de forma pioneira o monitoramento da eletrodeposição de cobre com um espectrômetro de RMN Unilateral por meio da medida de CPMG.

2 Objetivos

O principal objetivo deste projeto de doutorado foi desenvolver sistemas eletroquímicos para serem acoplados com a espectroscopia de RMN de baixo e alto campo visando análises *in situ*.

E os objetivos específicos deste projeto foram:

- Construir dois sistemas eletroquímicos para monitorar a eletrodeposição do cobre com a RMN-DT e RMN Unilateral por meio da sequência de pulso Carr-Purcell-Meibomm-Gill (CPMG);
- Construir um sistema eletroquímico para monitorar a reação eletroquímica do 9-cloroantraceno e da p-benzoquinona com a RMN de alto campo por meio da análise de RMN de ^{13}C utilizando a sequência de Precessão Livre no Estado Estacionário (SSFP, *Steady State Free Precession*).

3 Materiais e Métodos

3.1 Equipamentos

Para as análises espectroscópicas foram utilizados três espectrômetros:

(a) espectrômetro de RMN-DT, SLK-100 da empresa *Spin Lock* modelo SL.IM.01, com campo magnético de 0,23 Tesla, correspondendo a frequência de 9 MHz para ^1H , usando uma sonda de 32 mm de diâmetro, utilizando o software CONDOR IDE para programação da sequência de pulso;

(b) espectrômetro de RMN Unilateral utilizando um console CAT-100 da Tecmag, um pré-amplificador Mitec 1054 com um atenuador de 6 dB. O sensor unilateral utilizado foi construído por Cabeça et al.¹⁹, com campo magnético de 0,4 T. O sensor consistia de dois magnetos de liga de NdFeB (2,54 x 2,54 x 1,27 cm), montados em uma barra de ferro com polarização anti-paralela e separados por 2,25 cm. Neste espaço de 2,25 cm, foi posicionada uma sonda de excitação e detecção de radiofrequência sob a forma de bobina de superfície, a qual foi gravada em uma placa de circuito impresso padrão e sintonizada em 14,3 MHz¹⁹, conforme Figura 16.

Figura 16 - RMN Unilateral (a) sensor unilateral (b) bobina de superfície.

(c) espectrômetro de RMN de alto campo, Varian modelo Inova 400, com campo magnético 9,4 Tesla, correspondendo às frequências de 400 MHz para ^1H e 100,5 MHz para ^{13}C .

Para as análises eletroquímicas foram utilizados dois potenciostatos da Palm Instruments BV, modelos EmStat2 e PalmSens.

3.2 Células eletroquímicas

3.2.1 Célula Eletroquímica para a análise *in situ* com a RMN-DT

A célula eletroquímica foi construída em acrílico com as seguintes dimensões: 19 mm de altura; 20 mm de diâmetro externo; 16 mm de diâmetro interno; 0,8 mm espessura de fundo.

A tampa da célula foi feita em politetrafluoretileno (PTFE) com três orifícios para inserção dos eletrodos. Os fios dos três eletrodos construídos foram inseridos diretamente na tampa da célula e fixados com resina epóxi.

Os eletrodos utilizados foram: uma placa de platina ($A = 1,1 \text{ cm}^2$) disposta em forma de L utilizada como eletrodo de trabalho (ET), um fio de platina em forma de espiral como contra-eletrodo (CE) e um fio de prata (1 mm de diâmetro) como eletrodo de referência (ER).

Para análise EQ-RMN-DT, foi necessária a construção de um suporte em alumínio, o qual consistia de duas hastes (14 cm de comprimento) fixadas em uma barra retangular (5,3 cm de comprimento e 1 cm de altura), a qual posicionada a 5 cm de uma das extremidades das hastes. Na outra extremidade, foi fixada uma base cilíndrica em PTFE (4 cm diâmetro externo, 2 cm de diâmetro interno) para encaixe na base do porta-amostra original do espectrômetro.

Para análise EQ-RMN Unilateral, foi construída uma base (9 x 9 cm) em acrílico de 0,5 cm de espessura, com duas bordas laterais (1 cm de altura) para encaixe no sensor unilateral, e um orifício (2,00 cm de diâmetro) para inserção da célula, posicionado na região central da bobina de detecção do sensor unilateral.

Para ambas as análises, foram construídos três conectores de cobre (1,3 cm de comprimento e 0,4 cm de diâmetro), com um orifício em cada extremidade. Um orifício para conexão do eletrodo, o qual foi fixado por meio de uma solda, e o outro, para encaixe dos pinos (2 mm de diâmetro) do cabo de conexão dos eletrodos.

Vale ressaltar que os conectores de cobre tiveram que ser construídos, pois conectores convencionais tipo garra dentada, interferiam nas medidas espectroscópicas ao ficarem próximos ao ímã.

3.2.2 Célula eletroquímica para análise *in situ* com a RMN de Alto Campo

A célula EQ-RMN de alto campo foi construída utilizando um sistema com três eletrodos adaptados a um tubo de RMN de 10 mm de diâmetro externo, conforme Figura 17.

A tampa e a base do suporte da célula foram construídas em PTFE para evitar interferência de RF, ambas tinham 2,82 cm de diâmetro externo e 1,5 cm de altura.

O tubo de RMN de 10 mm de diâmetro e 6 cm comprimento (Figura 17(a)) foi fixado à tampa da célula (Figura 17(b)), por um anel de vedação posto na parte interna da mesma.

O suporte consistia de duas hastes em PTFE (Figura 17(c)) com 0,32 cm de diâmetro e 12 cm de comprimento, fixadas à tampa da célula por meio de um sistema de roscas, e uma base (Figura 17(d)), na qual foi inserido o cabo de conexão dos eletrodos (Figura 17(e)). Os fios de conexão dos eletrodos ET, EC e ER são apresentados nas Figuras 17 (f), 17(g) e 17(h), respectivamente.

A região de detecção da bobina de RF ficava posicionada a 2 cm abaixo da tampa da célula, conforme aferidor padrão (Figura 17(i)) da região de detecção de RMN, representada pela linha branca pontilhada (Figura 17(j)).

Figura 17 - Célula de EQ-RMN de Alto campo: (a) tubo de RMN de 10 mm de diâmetro externo, (b) tampa da célula, (c) hastes, (d) suporte para cabo, (e) cabo dos eletrodos, (f) fio de conexão do ET, (g) fio de conexão do CE, (h) fio de conexão do ER, (i) aferidor da posição de RF, e (j) região de detecção de RF.

Vale ressaltar que, para conexão dos eletrodos foi utilizado um cabo (3 m de comprimento) tipo manga 4 vias com malha de cobre estanhado (Figura 17(e)), em substituição ao cabo original (50 cm) do potenciostato, o qual precisava ficar distante do espectrômetro para evitar a interferência de RF na parte eletrônica.

Para esse sistema eletroquímico foram investigados diferentes materiais para construção dos eletrodos. Uma placa de ouro ($A = 1 \text{ cm}^2$) e fibra de carbono ($0,4 \text{ cm}^2$), platina e fibra de carbono, fio de prata ($0,3 \text{ mm}$ de diâmetro) foram estudados como eletrodos de trabalho (ET), contra-eletrodo (CE) e referência (ER), respectivamente.

3.3 Eletrodos de Trabalho

O eletrodo de fibra de carbono foi construído embutindo-se filamentos de fibra de carbono em um tubo de vidro, com uma área exposta de $0,4 \text{ cm}^2$, sendo utilizado um fio de cobre para contato elétrico e resina epóxi para vedação.

O eletrodo de ouro foi construído utilizando uma placa de ouro soldada em um fio de ouro, a qual tinha uma área exposta de 1 cm^2 .

3.4 Reagentes e soluções

3.4.1 Reagentes e soluções para análises *in situ* com EQ-RMN-DT

Uma solução estoque de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Quemis) $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ preparada em $\text{KCl } 1 \text{ mol.L}^{-1}$ (Quemis), o qual foi utilizado como eletrólito de suporte. A partir dessa solução estoque foram preparadas as demais soluções de cobre com menor concentração, as quais foram utilizadas para os estudos voltamétricos e espectroscópicos.

Todas as soluções de cobre foram preparadas com água originada de uma unidade de purificação Milli-Q, procedência Milipore Corporation.

3.4.2 Reagentes e soluções para análises *in situ* com EQ-RMN de alto campo

Soluções de 9-cloroantraceno (Aldrich) $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ foram preparadas em acetonitrila deuterada (CD_3CN) (CIL) com hexafluorofosfato de tetrabutylamônio

(Bu₄NPF₆) 0,2 mol.L⁻¹ grau eletroquímico (Fluka), o qual foi empregado como eletrólito de suporte. Essas soluções foram utilizadas nos estudos voltamétricos e nas análises de RMN de ¹H. Para análises de RMN de ¹³C foram preparadas soluções mais concentradas do organoclorado, 0,05 mol.L⁻¹. Para as análises de RMN foi utilizado o tetrametilsilano (TMS) como padrão de referência interno.

Soluções de *p*-benzoquinona (Aldrich) 0,05 mol L⁻¹ em NaSO₄ (Synth) 0,5 mol.L⁻¹ foram preparadas em água deuterada (D₂O) (CIL).

Para melhorar a solubilização, essas soluções foram levadas para banho ultrassônico.

3.5 Metodologia

3.5.1 Estudos Eletroquímicos

Nos estudos eletroquímicos foi primeiramente utilizada a técnica de voltametria cíclica para investigar os processos de redução e oxidação do cobre e do organoclorado.

Estabelecido o potencial de redução do cobre, foi utilizada a técnica de cronoamperometria para eletrodeposição do cobre para as análises *in situ*.

Para a reação eletroquímica do organoclorado, foi utilizada a técnica de cronopotenciometria para análises *in situ*.

3.5.2 Sequências de RMN

3.5.2.1 Sequência de CPMG

O monitoramento da reação de eletrodeposição do cobre por RMN-DT e RMN Unilateral foi realizado por meio da sequência de pulso de CPMG (Carr-Purcell-Meiboom-Gill) a cada 10 minutos por um período de três horas de reação.

A sequência de CPMG consiste de um pulso de RF de 90°, aplicado no eixo x', seguido de um intervalo de tempo, τ , e de um trem de pulsos de 180°, aplicado no eixo y'. A intensidade do sinal de RMN da sequência CPMG (eco), obtida em função do tempo, decai exponencialmente com uma constante de tempo T₂, conforme Figura 18.

O tempo de relaxação transversal T_2 , ou relaxação spin-spin, é resultante da perda de coerência de fase entre os momentos magnéticos individuais na sua precessão, devido a um processo entrópico.

Figura 18 - Representação da sequência de CPMG.

Para a RMN-DT, os parâmetros utilizados para a sequência de CPMG foram: largura de pulso de 5,96 μs , intervalo entre os pulsos (τ) de 300 μs , 1000 ecos, 32 scans e tempo de reciclagem de 500 ms. Os ecos foram adquiridos no tempo $\tau/2$ após os pulsos de 180 graus.

Para a RMN Unilateral, os parâmetros utilizados para a sequência de CPMG foram: largura de pulso de 3 μs , intervalo entre os pulsos (τ) de 100 μs , 650 ecos, 300 scans e tempo de reciclagem de 500 ms.

Todas as medidas foram realizadas a temperatura de $22 \pm 0,5^\circ\text{C}$.

3.5.2.2 Sequências de RMN de ^{13}C

A sequência padrão de RMN de ^{13}C consiste de pulso de 30° , tempo de aquisição de 900 ms, um tempo $T_r = 480$ ms, e $T_p = 1,38$ s, conforme Figura 19.

Figura 19 - Representação da sequência padrão para análise de ^{13}C .

Para a sequência de SSFP de ^{13}C foram utilizados os seguintes parâmetros: pulsos de 45° , $at = 30 \text{ ms}$ e $T_r = 300 \text{ } \mu\text{s}$, obtendo-se um $T_p = 30 \text{ ms}$, e $n_t = 8\,000$ scans, conforme Figura 20.

Figura 20 - Representação da sequência SSFP.

3.5.3 Método da Diagonalização Filtrada

O algoritmo do FDM utilizado foi desenvolvido por Magon⁶⁰ e processado por Moraes⁵⁵, ambos do Instituto de Física de São Carlos (IFSC/USP). O algoritmo foi desenvolvido em linguagem C/C+ para processamento concomitante com o software *Origin 8.0*.

Os dados processados foram adquiridos dos espectros SSFP de ^{13}C obtidos nas análises *in situ*, os quais tinham 240 pontos e janela espectral de 8000 Hz. A análise de FDM foi processada com base no fator de regularização de Tikhonov⁵⁵ (também conhecida como *ridge regression*), utilizando um parâmetro de regularização $q = 0,02$ e um fator de resolução artificial de $\alpha = 0,03$.

3.5.4 Caracterização do Eletrodepósito de Cobre

A caracterização do eletrodepósito de cobre foi realizada por meio da técnica microscopia eletrônica de varredura de alta resolução utilizando um equipamento JEOL modelo JSM-6510.

Para as análises de caracterização, o filme de cobre depositado sobre o eletrodo de platina foi levado diretamente para a análise, sem a necessidade da utilização de um outro corpo de prova.

3.5.5 Análises *in situ* EQ - RMN

3.5.5.1 Análise *in situ* EQ - RMN-DT

A análise *in situ* EQ-RMN-DT foi realizada com o potenciostato (Palm Instruments BV, modelo EmStat2) acoplado ao espectrômetro de RMN-DT (*Spin Lock* -SLK-100, modelo SL.IM.01), pela inserção da célula eletroquímica e aquisição de sinais de CPMG durante o tempo de reação, conforme Figura 21.

Figura 21- Configuração de sistema EQ-RMN-DT (a) porta-amostra original (b) suporte construído com a célula eletroquímica (c) RMN-DT (*Spin Lock*)

O procedimento para a análise *in situ* pode ser descrito nas seguintes etapas:

- 1) A célula eletroquímica foi inserida no espectrômetro, com auxílio de um suporte de alumínio, o qual fixava a posição da célula na região de detecção da bobina de RF, Figura 21(b);
- 2) O cabo dos eletrodos foi conectado ao potenciostato e o sistema eletroquímico ligado, deixando a conexão do fio terra (pino verde da Figura 21(b)) disposto para fora do espectrômetro;
- 3) O funcionamento do sistema espectroeletroquímico foi checado por meio de uma medida de voltametria cíclica e uma medida de CPMG;
- 4) Dado início ao experimento de eletroquímica, eletrólise a potencial constante, e a intervalos durante o período estabelecido para reação, foram adquiridos espectros de CPMG, sem a interrupção da medida eletroquímica, configurando assim uma análise *in situ* de EQ - RMN-DT.

3.5.5.2 Análise *in situ* EQ - RMN Unilateral

A análise *in situ* EQ - RMN Unilateral foi realizada com o potenciostato (Palm Instruments BV, modelo EmStat2) acoplado ao espectrômetro de RMN Unilateral, através do posicionamento do sistema eletroquímico sobre a bobina de superfície do sensor unilateral e aquisição de sinais de CPMG durante o tempo de reação, conforme Figura 22.

Figura 22 - Sistema EQ-RMN Unilateral: (a) sensor unilateral e base de acrílico, (b) célula eletroquímica sobre a bobina de detecção de superfície e (c) eletrodos conectados ao potenciostato e fio terra fixado a gaiola de Faraday.

O procedimento para a análise *in situ* pode ser descrito nas seguintes etapas:

1) O sensor unilateral foi inserido em uma caixa de madeira (30 por 33cm) forrada com papel alumínio (Figura 22(a)), a qual tinha função de uma Gaiola de Faraday, minimizar o efeito de antena do cabo de conexão dos eletrodos devido estar próximo ao magneto;

2) A base de acrílico foi colocada sobre o sensor unilateral (Figura 22(a)), e a célula eletroquímica inserida no orifício dessa base (Figura 22(b)), cuja função era tornar fixa a posição da célula na região central na bobina de detecção de RF;

3) Os pinos dos eletrodos, ET/CE/ER, foram inseridos nos conectores de cobre (Figura 22(c)), os quais previamente já haviam sido soldados aos eletrodos;

4) Os cabos dos eletrodos foram enrolados com papel alumínio, para minimizar o ruído na medida espectroscópica. Além disso, o pino do fio terra também foi enrolado com papel alumínio e colocado em contato com a caixa de madeira forrada com papel alumínio, por meio da fixação com uma fita, com intuito de eliminar também o ruído no sistema;

5) O sistema espectroeletroquímico foi ligado e o seu funcionamento checado por meio de uma medida de voltametria cíclica e uma medida de CPMG;

6) Foi dado início ao experimento de eletroquímica, eletrólise a potencial constante, e a intervalos durante o período estabelecido para reação, foram adquiridos espectros de CPMG, sem interrupção da medida eletroquímica, configurando assim uma análise *in situ* de EQ-RMN Unilateral.

Vale ressaltar que, para a realização das análises *in situ*, foi necessário envolver os conectores de cobre com fita isolante, a fim de evitar curto-circuito.

Além disso, foi essencial envolver o pino do fio terra com papel alumínio e fixá-lo à parede da gaiola de Faraday, e ainda, recobrir os cabos de conexão dos eletrodos também com papel alumínio, com intuito de aumentar a razão S/R no sinal de RMN.

3.5.5.3 Análise *in situ* EQ- RMN de alto campo

As medidas espectroeletroquímicas *in situ* foram realizadas com o potenciostato (Palm Instruments BV, modelo PalmSens) acoplado ao espectrômetro de alto campo (Varian modelo Inova 400) pela introdução da célula eletroquímica na sonda de RMN de 10 mm. O potenciostato foi posicionado a 3 metros do magneto supercondutor para evitar a interferência da radiofrequência.

O procedimento para a análise *in situ* pode ser descrito nas seguintes etapas:

1) O tubo do sistema de ar de rotação da amostra foi posicionado para fora do magneto, sem desconectá-lo do sistema de fios junto ao espectrômetro, para que assim, após as análises *in situ*, o mesmo pudesse ser inserido novamente no magneto para utilização em medidas convencionais de RMN. A célula foi inserida no magneto, com o auxílio do próprio cabo de conexão dos eletrodos, até o encaixe na sonda de RMN de 10 mm, conforme Figura 23.

Figura 23 - Sistema EQ-RMN de alto campo: (a) sistema de rotação da amostra, (b) inserção da célula eletroquímica no espectrômetro, (c) célula eletroquímica disposta na sonda de RMN 10 mm e (d) disposição dos eletrodos na célula eletroquímica, ER: fio de prata, ET: fibra de carbono, CE: fibra de carbono. O retângulo branco destaca os itens descritos.

A Figura 23(c) mostra a célula eletroquímica inserida na sonda de 10 mm e os eletrodos conectados aos seus respectivos fios, por meio de uma solda de estanho, a qual foi protegida por um fio termoretrátil, a fim de evitar curto-circuito. Conectores convencionais do tipo garra dentada por serem constituídos de materiais ferromagnéticos, não poderiam ser inseridos no espectrômetro.

2) O cabo de conexão dos eletrodos foi conectado ao potenciostato, o qual foi ligado.

3) Os procedimentos operacionais padrão de sintonia, trava de campo (*lock*) e correção do campo magnético (*shimming*) foram realizados no espectrômetro sem girar a amostra, devido à presença dos eletrodos.

4) Foi dado início o experimento de eletroquímica, eletrólise a corrente constante, e a intervalos durante o período estabelecido para eletrólise, foram adquiridos os espectros de RMN de ^1H , sem a interrupção da medida eletroquímica. Para análise de RMN de ^{13}C , uma outra reação eletroquímica sob as mesmas condições foi iniciada, porém a cada 30 minutos de eletrólise, com intuito de minimizar o ruído, houve a interrupção da medida eletroquímica, para a aquisição da medida de SSFP. Posteriormente, retomada a reação eletroquímica, sendo esse ciclo realizado até o final do tempo estabelecido para eletrólise.

Vale ressaltar, que a inserção dos eletrodos na sonda de RMN de 10 mm impossibilitava a rotação da amostra durante a análise *in situ*. Acarretando assim, um sinal com uma largura de linha a meia altura maior do que a adquirida com uma sonda convencional e sob rotação da amostra.

No entanto, por meio do ajuste da homogeneidade do campo magnético B_0 , com 16 bobinas de correção de campo (*shimming*), o valor inicial da largura de linha a meia altura pode ser reduzido para um valor mínimo.

4 Resultados e Discussão

Neste capítulo serão apresentados, discutidos e avaliados os resultados obtidos da construção de células eletroquímicas para serem utilizadas em RMN de baixo campo e alto campo. Para RMN de baixo campo, serão também discutidos os resultados sobre estudos de eletrodeposição de cobre, as análises de caracterização e monitoramento da reação. Para RMN de alto campo, a aplicação da sequência de SSFP para o monitoramento de uma reação eletroquímica de um organoclorado e processamento por FDM também serão avaliados.

4.1 Estudos Espectroeletroquímicos *In Situ* com a RMN-DT

4.1.1 Espectrômetro de RMN-DT ($B_0 = 0,23$ T)

O estudo do acoplamento entre a técnica eletroquímica com a espectroscopia de RMN de baixo campo, foi inicialmente avaliado em um espectrômetro de RMN-DT com campo magnético de 0,23 T (9 MHz para ^1H) pela introdução da célula eletroquímica com os eletrodos ligados ao potenciostato, conforme descrito no item 3.5.5.1.

A influência dos eletrodos na medida espectroscópica foi avaliada pelo valor da razão S/R do decaimento do sinal de CPMG de uma solução CuSO_4 $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ preparada em KCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ em um célula eletroquímica com e sem eletrodos ligados ao potenciostato, conforme Figura 24.

Ao comparar as Figuras 24(a) e 24(b), observa-se um aumento do ruído no sinal de RMN pela inserção dos eletrodos na região da bobina de RF. Os valores da razão S/R para o sinal de decaimento da solução em estudo com e sem eletrodos foram 2,4 e 9,4, respectivamente.

A diferença observada na razão S/R nos sinais obtidos, pode ser explicada pela composição dos eletrodos. Por serem condutores elétricos, os eletrodos absorvem tanto a radiação eletromagnética dos pulsos de RF quanto do sinal de RF induzido pelos spins nucleares. Isso leva consequentemente à piora da S/R. Além disso, os eletrodos apresentam uma elevada susceptibilidade magnética, que distorce o campo magnético do aparelho, levando a uma degradação da

homogeneidade do campo e consequentemente uma degradação da resolução espectral.

Mesmo com a redução da razão S/R e resolução espectral, esses resultados mostraram que é possível à aquisição de um sinal de RMN no domínio do tempo na presença de um sistema eletroquímico, o que permite a realização de análises *in situ*.

Figura 24 - Decaimento do sinal de CPMG para uma solução de CuSO_4 $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ preparada em KCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ em uma célula eletroquímica (a) sem eletrodos e (b) com eletrodos ligados ao potenciostato.

Então, com o sistema eletroquímico inserido no espectrômetro, foi adquirido uma curva analítica com os valores de T_2 em função da concentração de cobre na faixa de $1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ a $3 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, conforme Figura 25.

Na Figura 25 pode-se perceber que a concentração de cobre influencia o valor de T_2 . À medida que o valor da concentração de cobre aumenta o valor de T_2 diminui.

Com base na Figura 25, a concentração de cobre escolhida para as análises *in situ* foi de $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ por apresentar uma menor variação de T_2 . Uma vez que, durante o experimento de eletrólise a concentração de cobre na solução de eletrodeposição diminui e essa variação poderia ser determinada pelo valor de T_2 , pois para soluções mais diluídas esse valor aumenta.

Figura 25 - Curva analítica do tempo de relaxação transversal em função de diferentes concentrações de íons Cu^{2+} .

Segundo Bloembergen et al.⁶¹ os íons paramagnéticos geram fortes variações nos campos magnéticos locais, devido aos elétrons desemparelhados, fazendo com que a relaxação nuclear do solvente se torne mais eficiente. Isso explica o porquê de quando há uma maior concentração de íons cobre em solução, a relaxação dos hidrogênios da água se torna mais eficiente refletindo um menor valor de T_2 .

Bloembergen et al.⁶¹ demonstrou a dependência linear entre a taxa de relaxação $1/T_1$ e a concentração de íons paramagnéticos dissolvidos pela equação:

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_{i.p} = 12\pi^2 \gamma^2 \mu_{\text{eff}}^2 N' \frac{\eta}{5kT} \quad (5)$$

Onde: i.p.= íon paramagnético, N' = número de íons paramagnético por unidade de volume, μ_{eff} = momento magnético do íon paramagnético, γ = razão magnetogírica, η = viscosidade, k = constante de Boltzmann e T = temperatura

Assim, para uma solução contendo um mesmo íon paramagnético e sob efeito do campo, a taxa de relaxação longitudinal $1/T_1$ pode ser relacionada diretamente com a concentração. Além disso, os autores estabeleceram a razão de $T_1/T_2 = 1$ para soluções de íons paramagnéticos.

Com base nessa literatura, foi estabelecido que a taxa de relaxação longitudinal é igual a taxa de relaxação transversal $1/T_2$. Dessa forma, ao utilizarmos os resultados da Figura 25, pudemos estabelecer a dependência linear da taxa de relaxação transversal $1/T_2$ em função da concentração da solução de cobre, conforme Figura 26.

Figura 26 - Curva analítica da taxa de relaxação transversal em função de diferentes concentrações de íons Cu^{2+} .

A curva analítica (Figura 26) apresentou uma linearidade entre as medidas de $r = 0,999$ ($n=9$) e uma equação da reta de $1/T_2 = 2,5818 \times 10^{-4} + 1,4902933 [\text{Cu}^{2+}](\text{mol L}^{-1})$, que foi utilizada para determinar a concentração de cobre em solução durante a eletrólise na análise *in situ*.

Antes da análise *in situ*, foi empregada a técnica de voltametria cíclica para conhecer os processos de redução e oxidação do cobre sobre o eletrodo de platina, conforme Figura 27.

Na Figura 27, observa-se que a partir do potencial de -0,2 V (vs. fio de Ag) a densidade de corrente aumenta, indicando o início do processo de redução do cobre sobre a superfície do eletrodo de platina até atingir um valor máximo, em -0,3 V, e depois decresce até o potencial de varredura inversa de -0,6 V.

Na varredura inversa, o valor da intensidade de corrente aumenta próximo a -0,13V indicando o início do processo de oxidação do cobre, atingindo um valor

máximo de densidade de corrente e depois decresce continuamente, indicando que praticamente todo o cobre depositado foi redissolvido.

Assim, o potencial escolhido para realização da eletrólise foi de $-0,5\text{ V}$ (vs. fio de Ag). Uma vez que, esse potencial favorece uma eletrodeposição de cobre mais rápida do que o potencial de $-0,3\text{ V}$, levando uma maior variação da concentração de íons cobre em solução para um mesmo tempo de reação, propiciando assim o monitoramento da eletrodeposição pelo valor de T_2 , pois para soluções mais diluídas a variação de T_2 é maior.

Figura 27 - Voltamograma cíclico do eletrodo de platina em solução de CuSO_4 $0,02\text{ mol.L}^{-1}$ preparada em meio de KCl $0,1\text{ mol.L}^{-1}$. $v = 50\text{ mV.s}^{-1}$.

A técnica eletroquímica utilizada para eletrodeposição foi a cronoamperometria, que consiste por meio da aplicação de um sobrepotencial ao eletrodo de trabalho que é mantido fixo sob um determinado tempo, a partir de um eletrólito contendo íons metálicos, camadas de depósitos são formadas sobre um substrato.⁶²

Para a formação da camada de depósito são necessárias duas etapas: a formação dos núcleos de crescimento (nucleação) e o crescimento do depósito a partir de tais núcleos.

As etapas de nucleação e crescimento ocorridas durante a formação do filme podem ser observadas pelo registro da variação da intensidade de corrente em função do tempo, o qual é denominado cronoamperograma.

Em um cronoamperograma, o aumento brusco e a posterior redução da magnitude de corrente até atingir um patamar correspondem às etapas de formação dos núcleos e nucleação/crescimento do filme, respectivamente.⁶²

Para análise *in situ*, as medidas eletroquímicas e espectroscópicas foram realizadas de modo simultâneo, sem que houvesse a interrupção de uma para a aquisição da outra. A medida de CPMG foi adquirida a cada 10 minutos durante a eletrólise, a potencial constante, no período de 3 horas.

A Figura 28 apresenta o cronoamperograma, variação da densidade de corrente em função do tempo, e ainda o registro da interferência da medida de CPMG no sinal eletroquímico a cada 10 minutos, sob a forma de uma barra.

No cronoamperograma é observado nos instantes iniciais um aumento abrupto da densidade de corrente, o que representa a etapa de formação dos núcleos do depósito de cobre. Passado esse tempo, a densidade de corrente diminui, representando a etapa de nucleação/crescimento do depósito de cobre na superfície do eletrodo de trabalho.

No tempo de 10 min é realizada a primeira aquisição da medida de CPMG, que interfere no registro do sinal eletroquímico, pois a amplitude da densidade de corrente passa a ter uma variação aleatória sob a forma de uma barra. Isso acontece somente no período de 3 minutos, o tempo de duração da medida de CPMG.

Terminada essa aquisição, há o restabelecimento do perfil inicial da amplitude da densidade de corrente, que só volta a ter a forma de barra quando é realizada uma outra medida de CPMG, a cada 10 minutos ao longo do tempo de três horas de eletrólise.

Após a primeira medida de CPMG, a densidade de corrente aumenta até o tempo de 40 min de eletrólise, e depois diminui atingindo um patamar constante, representando às etapas de nucleação/crescimento do depósito de cobre.

Além disso, também pode ser observado no período entre 10 a 90 min um aumento acentuado na amplitude da densidade de corrente sob a forma de uma barra, e a partir de 100 min a amplitude passa a ser constante. No entanto, não foi possível atribuir o porquê isso ocorre.

Figura 28 - Variação da densidade de corrente em função do tempo sob efeito de campo magnético $B_0 = 0,23$ T. Condição de Eletrolise: $E_{cte} = -0,5$ V. ET: Pt, CE: Pt, ER: Ag. Solução de CuSO_4 $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ preparada em KCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

A Figura 29 apresenta os valores de T_2 obtidos dos sinais de CPMG adquiridos a cada 10 minutos durante o tempo de eletrólise de 3 horas. A redução de íons cobre na solução durante a eletrodeposição promoveu um aumento no valor de T_2 .

Figura 29 - Variação do tempo de relaxação transversal em função do tempo de eletrólise. CPMG: $\tau = 300 \mu\text{s}$, 1000 ecos, 32 scans.

Com intuito de relacionar a medida eletroquímica com a espectroscópica, foi feito um gráfico da densidade de corrente e da taxa de relaxação transversal em função do tempo de eletrólise, conforme Figura 30.

Na Figura 30 pode ser observado que a intensidade da densidade de corrente aumenta até os 20 minutos iniciais de eletrólise, em seguida, ocorre uma redução, atingindo um patamar a partir do tempo de 80 minutos. Paralelo a isso, no perfil do sinal espectroscópico, há uma redução da taxa de relaxação transversal, que atinge também um patamar a partir desse tempo.

Figura 30 - Densidade de corrente e taxa de relaxação transversal em função do tempo de eletrólise.

Ao utilizar os valores da taxa de relaxação transversal $1/T_2$ (Figura 30) e substituí-los na equação da reta da curva analítica (Figura 26), foi possível determinar que a concentração de cobre na solução inicial após 3 horas de eletrólise foi reduzida para $2 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, o que representa uma remoção de 90% de íons da solução inicial, conforme Figura 31.

Figura 31 - Variação da concentração de íons Cu^{2+} em função do tempo de eletrólise.

Portanto, é possível a utilização concomitante de um espectrômetro de RMN-DT ($B_0 = 0,23 \text{ T}$) com um potenciostato para análises *in situ* visando o monitoramento da eletrodeposição de cobre, por meio dos valores de T_2 adquiridos nas medidas de CPMG da solução de eletrodeposição no decorrer da eletrólise.

Dessa forma, ao desenvolver o sistema eletroquímico, conhecer as interferências mútuas entre os equipamentos utilizados e estabelecer os parâmetros necessários para a realização de uma análise *in situ* com a espectroscopia de RMN-DT, será possível desenvolver um sistema espectroeletroquímico visando o acoplamento com um espectrômetro de RMN Unilateral.

4.1.2 Espectrômetro de RMN Unilateral ($B_0 = 0,4 \text{ T}$)

4.1.2.1 Região de detecção do sensor de RMN Unilateral

Diferente do sistema utilizado EQ-RMN-DT, na RMN Unilateral a amostra é colocada sobre o sensor e somente uma fração é analisada, conforme descrito no item 3.5.5.2.

Para determinar a região de análise, foi realizado o monitoramento das amplitudes dos cinco primeiros ecos do sinal de CPMG de uma solução de $300 \mu\text{L}$

Resultados e Discussão

de CuSO_4 $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ preparada em KCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, em função da distância entre a célula eletroquímica contendo os eletrodos e a bobina de superfície do sensor unilateral (Figura 32).

A variação dessa distância foi realizada pela inserção de lamínulas de vidro de espessura de $0,155 \text{ mm}$ entre a bobina de superfície e a base da célula eletroquímica. Dessa forma, a distância mínima para a aquisição do sinal de CPMG foi à espessura da base da célula ($0,8 \text{ mm}$), a qual foi considerada distância inicial zero.

A Figura 32 mostra que a intensidade do sinal dos cinco primeiros ecos do CPMG diminuiu com o aumento da distância entre a célula e a superfície do sensor, ou seja, quanto menor a distância maior é a amplitude do sinal.

Figura 32 - Variação da intensidade do sinal de CPMG de uma solução de 300 uL de CuSO_4 $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ preparada em KCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ em função da distância entre a célula eletroquímica e a bobina de superfície do sensor unilateral.

Dessa forma, foi determinado que o volume distante até 1 mm do sensor unilateral representa a fração detectável da solução de eletrodeposição.

4.1.2.2 Influência dos eletrodos na razão sinal/ruído do sinal de CPMG

Diante da possibilidade do RMN Unilateral detectar o sinal de CPMG em um volume distante até 1 mm da bobina de superfície, foi avaliada a interferência dos três eletrodos (ET, CE, ER) ligados ao potenciostato e inseridos na célula, na razão S/R do sinal de CPMG de uma solução de CuSO_4 $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ preparada em KCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, conforme Figura 33.

Os eletrodos ficaram posicionados a 1 cm do sensor unilateral, e os respectivos cabos de conexão foram enrolados em papel alumínio para possibilitar a aquisição do sinal.

De acordo com a Figura 33, observa-se nitidamente a influência dos eletrodos no perfil do sinal de CPMG, pois há um aumento acentuado do ruído na linha de base do sinal espectral, Figura 33(b), quando comparado aquele sem eletrodos, Figura 33(a). No entanto, mesmo com a redução da razão S/R, há possibilidade da aquisição do sinal espectral com a inserção dos eletrodos ligados ao potenciostato na célula eletroquímica, o que favorece a análise *in situ*.

Figura 33 - Intensidade do sinal de CPMG da solução de CuSO_4 $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ preparada em KCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ na célula eletroquímica (a) sem eletrodos e (b) com eletrodos ligados ao potenciostato.

4.1.2.3 Influência dos eletrodos no gradiente de campo magnético do sensor unilateral

Sabendo que os eletrodos diminuem a razão S/R do sinal espectral, também foi investigado se os mesmos poderiam influenciar o gradiente de campo magnético do sensor unilateral, e consequentemente, alterar o valor do decaimento do sinal de CPMG da solução em estudo.

Na RMN Unilateral, o decaimento do sinal de CPMG expressa o valor de tempo de relaxação transversal efetivo (T_{2ef}), que é influenciado pelo gradiente de campo magnético e pelo efeito da difusão molecular. Os eletrodos ficaram dispostos a 1 cm acima da região de detecção de RF e poderiam aumentar a inomogeneidade do campo.

Para fazer essa avaliação, foram comparados os valores de T_{2ef} obtidos da solução em estudo na faixa de concentração de 1×10^{-4} mol.L⁻¹ a 2×10^{-1} mol.L⁻¹ na célula eletroquímica com e sem eletrodos ligados ao potenciostato (Figura 34).

A Figura 34 apresenta valores similares dos tempos de relaxação transversal efetivo para a faixa de concentração estudada obtidos na célula eletroquímica com e sem eletrodos. Assim, é possível utilizar uma célula com eletrodos posicionados a 1 cm acima do sensor unilateral sem interferir no valor de T_{2ef} .

Figura 34 - Amplitude do sinal do CPMG em função da concentração de CuSO₄ na célula eletroquímica (a) sem e (b) com eletrodos ligados ao potenciostato.

Com base nos dados da Figura 34(a) foi calculada a taxa de relaxação transversal efetivo $1/T_{2\text{ef}}$.

A Figura 35 mostra a dependência linear de $1/T_{2\text{ef}}$ em função da concentração de íons Cu^{2+} .

Figura 35 - Variação da taxa de relaxação transversal efetivo em função da concentração de íons Cu^{2+} .

A equação obtida com a curva analítica (Figura 35) foi $1/T_{2\text{ef}} = 0,0191758 + 1,12275 [\text{Cu}^{2+}](\text{mol L}^{-1})$, com $r = 0,998$ ($n=9$), para as faixas de concentração de $1,0 \times 10^{-4}$ a $2 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$. Essa equação foi utilizada para monitorar a concentração de cobre na solução de eletrodeposição das análises *in situ*.

4.1.2.4 Análise *in situ* EQ-RMN Unilateral

A análise *in situ* EQ-RMN Unilateral foi realizada em quintuplicata. A eletrólise foi realizada a potencial constante de $-0,5 \text{ V}$ (vs. fio de Ag) no tempo de 3 horas e o monitoramento da concentração da solução de cobre foi realizado a cada 10 minutos por meio da aquisição do sinal de CPMG durante o tempo de 3 horas de eletrólise, conforme Figura 36.

Na Figura 36, o valor de $T_{2\text{ef}}$ aumenta ao longo do tempo de eletrólise, pois com menos íons paramagnéticos em solução, o decaimento do sinal de CPMG torna-se mais longo, elevando o valor de $T_{2\text{ef}}$.

No entanto, para o tempo de 110 min de eletrólise, ocorreu uma redução no valor de T_{2ef} , o que poderia indicar que parte do cobre eletrodepositado estaria voltando para o meio reacional.

Figura 36 - Variação do valor de T_{2ef} em função do tempo de eletrólise. Condição de Eletrólise: $E_{cte} = -0,5$ V. ET: Pt, CE: Pt, ER: Ag. Solução de $CuSO_4$ $0,02$ mol.L⁻¹ em KCl $0,1$ mol.L⁻¹. CPMG: $\tau = 100$ μ s, 650 ecos, 300 scans.

A partir dos resultados da Figura 36 foi calculada a taxa de relaxação transversal efetiva $1/T_{2ef}$. E os resultados obtidos foram confrontados com o valor médio da densidade de corrente das cinco medidas cronoamperométricas (dados não mostrados), em função do tempo de eletrólise, conforme Figura 37.

Na Figura 37, nota-se que os perfis dos valores da $1/T_{2ef}$ e da densidade de corrente ao longo da eletrólise são concordantes entre si.

A densidade de corrente aumenta ao longo de 30 min de eletrólise, com uma redução a partir desse tempo, atingindo em 90 min um patamar. O aumento e a posterior redução da densidade de corrente até atingir um patamar correspondem às etapas de formação dos núcleos e nucleação/crescimento do depósito de cobre, respectivamente.

Os valores de $1/T_{2ef}$ reduzem ao longo de 90 min de eletrólise, atingindo a partir desse tempo um patamar. No entanto, observa-se um aumento da $1/T_{2ef}$ no tempo de 110 min, no qual a corrente já passa a ter um patamar constante.

Figura 37 - Variação da densidade de corrente e taxa de relaxação transversal efetivo em função do tempo de eletrólise.

A Figura 38 apresenta a variação da concentração de cobre na solução de eletrodeposição, que foi obtida por meio da substituição dos valores encontrados de $1/T_{2ef}$ (Figura 37) na equação linear da curva analítica (Figura 35).

A concentração inicial da solução de eletrodeposição foi reduzida para $8,85 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, o que indica que 57,5% dos íons em solução foram depositados na superfície do eletrodo de trabalho.

Figura 38 - Variação da concentração de íons Cu^{2+} em função do tempo de eletrólise.

Dessa forma, foi mostrada a eficácia da utilização de um espectrômetro de RMN Unilateral para o monitoramento *in situ* de eletrólise, mesmo utilizando um volume detectável da solução de eletrodeposição distante até 1 mm do sensor unilateral.

4.1.3 Comparação entre as análises *in situ* EQ-RMN-DT e EQ-RMN Unilateral

A Figura 39 apresenta os resultados da densidade de corrente e da taxa de relaxação transversal obtidos nas análises *in situ* com EQ-RMN-DT e EQ-RMN Unilateral.

Nas Figuras 39(a) e 39(b), pode ser observado que a densidade de corrente aumenta no início da reação e depois atinge um patamar a partir do tempo de 80 minutos.

Nas Figuras 39(c) e 39(d), pode ser observado que a taxa de relaxação transversal diminui ao longo do tempo de eletrólise, com exceção daquele observado em 110 min.

Para a análise *in situ* com a RMN Unilateral, Figura 39(d), o aumento desse valor em 110 min ocorreu de maneira mais acentuada do que aquele apresentado no RMN-DT, Figura 39(c), provavelmente pelo sinal de decaimento ser mais susceptível ao efeito da difusão e ao gradiente de campo.

Figura 39 - Variação da densidade de corrente e taxa de relaxação transversal em função do tempo de eletrólise sob efeito do campo magnético: (a, c) RMN-DT ($B_0 = 0,23$ T) e (b, d) sensor unilateral ($B_0 = 0,4$ T).

A descontinuidade do valor da taxa de relaxação transversal no ponto de 110 min pode estar associada à alteração do processo no meio reacional, quando a corrente passa a ter um patamar constante, ou simplesmente, por parte do cobre eletrodepositado no substrato cair para o fundo da célula devido ao excesso de camadas formadas, e conseqüentemente, altere a região de detecção do sensor unilateral. No entanto, não foi possível determinar o porquê isso ocorre.

A Figura 40 apresenta a variação da concentração de cobre na solução de eletrodeposição obtida nas análises *in situ* com a RMN Unilateral e RMN-DT durante uma hora de eletrólise.

Figura 40 - Variação da concentração de íons Cu^{2+} na análise *in situ* com (a) RMN Unilateral e (b) RMN-DT.

Na Figura 40, pode ser observado o decréscimo da concentração de cobre em solução ao longo da eletrólise. No entanto, a redução mais acentuada foi observada quando utilizado o RMN-DT, Figura 40 (b).

Isso pode ser explicado pelo fato de ambos os espectrômetros utilizarem volumes distintos da amostra na região de detecção de RF, Figura 41.

A Figura 41(a) mostra que a RMN-DT detecta o volume total da amostra, uma vez que, a solução preenche toda a região da bobina de detecção de RF. Assim, o valor de T_2 apresenta uma variação da concentração do cobre desde o começo da eletrodeposição (Figura 40(b)).

Por outro lado, o decaimento do sinal CPMG na RMN Unilateral quase não varia nos primeiros 20 minutos (Figura 40(a)). Isso ocorre porque a difusão é mais

pronunciada inicialmente na região mais próxima do eletrodo, que fica longe da região detectável até 1 mm no fundo da célula (Figura 41(b)). Assim, é necessário um tempo maior para que a difusão tenha um efeito significativo na concentração de cobre na região sensível e consequentemente no valor de $T_{2\text{ef}}$.

Figura 41 - Volume da amostra analisado na região da bobina de detecção de RF em (a) RMN-DT e (b) RMN Unilateral

Assim, foi mostrada a eficácia de RMN de baixo campo para o monitoramento da reação de eletrodeposição do cobre, tanto com a RMN-DT quanto para a RMN Unilateral.

Os resultados da análise *in situ* por EQ-RMN Unilateral foram muito expressivos, pois mesmo utilizando um volume detectável reduzido da amostra, foi possível monitorar uma reação eletroquímica.

Dessa forma, a análise *in situ* EQ-RMN unilateral apresenta boas perspectivas para estudos de banhos de eletrodeposição que contenham íons paramagnéticos, sendo de interesse de indústria de galvanoplastia e áreas afins. Além disso, a RMN Unilateral possui uma instrumentação de pequeno porte, fácil operacionalidade e baixo custo.

Estabelecidos os sistemas e as metodologias para as análises *in situ* com a RMN-DT e RMN Unilateral, foi avaliado o efeito do campo magnético na reação de eletrodeposição do cobre.

4.1.4 Influência do campo magnético na medida eletroquímica

A influência do campo magnético sobre a medida eletroquímica também foi estudada, como mostra a Figura 42.

Para a eletrólise realizada fora do campo magnético, ocorreu o aumento abrupto da intensidade de corrente no instante inicial, com posterior redução, atingindo logo um patamar, Figura 42(a).

Para a eletrólise realizada sob efeito do campo magnético ($B_0 = 0,4$ T), Figura 42(b), ocorreu um aumento bem acentuado da intensidade de corrente, após os instantes iniciais, até atingir um patamar em torno de 50 min.

Figura 42 - Variação da densidade de corrente em função do tempo de eletrólise realizada (a) sem campo magnético, (b) com campo magnético ($B_0 = 0,4$ T) e (c) aquisição do sinal de CPMG a cada 10 minutos. Condição de Eletrólise: $E_{cte} = -0,5$ V. ET: Pt, CE: Pt, ER: Ag.

Para a eletrólise realizada com a aplicação do pulso de radiofrequência, conforme Figura 42(c), além do aumento da intensidade de corrente, pode ser observada a interferência da radiofrequência no sinal eletroquímico. O sinal de CPMG foi adquirido a cada 10 minutos no período de 3 horas de eletrólise, e a cada aquisição houve a variação da intensidade de corrente, sob a forma de uma barra.

Ao comparar as Figuras 42(a) e 42(b), observa-se que o campo magnético influencia a eletrodeposição, por propiciar um aumento da intensidade de corrente, observado no tempo de 20 a 50 min.

Esses dados foram concordantes com os apresentados por Hinds *et al.*⁶³, que demonstraram que o campo magnético induz a convecção da solução, tendo um efeito equivalente ao eletrodo de disco rotatório, propiciando um aumento do transporte de massa, acarretando no aumento da densidade de corrente.

Segundo a literatura, o efeito do campo magnético sobre os processos eletrolíticos é atribuído à força de Lorentz. Uma vez que, o campo magnético

modifica o fluxo hidrodinâmico via força de Lorentz $\vec{F}_L = \vec{j} \times \vec{B}$ (n/m³), onde $\vec{j}$ é a densidade de corrente e $\vec{B}$ é a indução do campo magnético, de tal forma que reduz a espessura da camada de difusão, sendo este efeito denominado de magneto-hidrodinâmico (MHD, *magnetohydrodynamics*).⁶³⁻⁶⁶

Portanto, nesse trabalho de doutorado além de verificar o efeito magnetohidrodinâmico, foi possível determinar em tempo real a variação concentração de íons cobre durante a eletrólise por meio de uma medida espectroscópica (CPMG).

4.1.5 Influência do campo magnético na morfologia do eletrodepósito de cobre

Na literatura, a influência do campo sobre a morfologia de metais e ligas metálicas eletrodepositadas^{67,68} também tem sido relatada, o que também foi investigado neste trabalho.

Para investigar a influência do campo magnético na morfologia do eletrodepósito de cobre, foram realizadas análises de microscopia eletrônica de varredura do cobre depositado após uma hora de eletrólise, $E_{cte} = -0,5$ V (vs. fio de Ag), com e sem a influência do campo magnético, conforme Figura 43.

As micrografias mostraram que o campo magnético influencia a morfologia do eletrodepósito de cobre, promovendo um aspecto rugoso (Figura 43(b)). Para a eletrólise realizada sem o campo magnético, observa-se uma morfologia com um aspecto mais definido (Figura 43(a)).

Figura 43 - Micrografias de eletrodepósitos de cobre (a) sem efeito do campo magnético e (b) com efeito do campo magnético ($B_0 = 0,4$ T). Ampliação: 5000x.

Estes resultados foram concordantes com os apresentados por Hinds et al.⁶³, que também observaram uma morfologia com aspecto rugoso para eletrodepósitos de cobre obtidos sob o efeito do campo magnético.

No entanto, esses autores não observaram por análises de Raios-X uma variação na estrutura cristalina dos eletrodepósitos obtidos com e sem o efeito do campo magnético durante a eletrólise.

4.2 Estudos Espectroeletroquímicos *In Situ* com a RMN de alto campo

4.2.1 Estudo do processo de redução e oxidação do 9-cloroantraceno

O estudo do processo de redução e oxidação do 9-cloroantraceno foi realizado por meio da técnica de voltametria cíclica com dois sistemas eletroquímicos, denominados de ouro e fibra, como mostra a Figura 44.

O sistema ouro consistia em uma placa de ouro (1 cm^2), platina e fio de prata, os quais foram utilizados como ET, CE e ER, respectivamente. E o sistema fibra consistia em eletrodos de fibras de carbono, utilizados como ET e CE e um fio de prata como ER.

Ao comparar os voltamogramas cíclicos desses dois sistemas (Figura 44), pode ser observado que os substratos utilizados como ET, ouro e fibra, foram favoráveis a reação eletroquímica do 9-cloroantraceno, e que não apresentaram uma diferença acentuada entre os potenciais de redução.

Figura 44 - Voltamogramas cíclicos de diferentes sistemas eletroquímicos, (a) Au (ET), Pt (CE), Ag (ER) e (b) fibra de carbono (ET), fibra de carbono (CE), Ag (ER), em uma de solução de 9-cloroantraceno $0,02\text{ mol L}^{-1}$ com Bu_4NPF_6 $0,2\text{ mol L}^{-1}$ preparada em CD_3CN . $v = 30\text{ mv s}^{-1}$.

Para o sistema fibra, o processo de redução do organoclorado inicia próximo ao potencial de $-0,85\text{ V}$ (vs. fio de Ag), no qual a intensidade de corrente começa a aumentar, atingindo um valor máximo em $-1,10\text{ V}$, sendo este o potencial de redução do 9-cloroantraceno. Na varredura inversa, não houve aumento da intensidade de

corrente, a qual tendeu a zero, indicando assim que se trata de uma reação irreversível.

Para o sistema ouro, o voltamograma cíclico apresenta perfil similar ao apresentado para o sistema fibra, reação irreversível, mas com maiores magnitudes de intensidade de corrente. A redução do organoclorado ocorre no potencial de -1,0 V (vs. fio de Ag).

Segundo a literatura, o processo de redução de compostos orgânicos halogenados em solvente orgânico aprótico, ocorre por dois mecanismos ECE e DISP1⁶⁹.

O mecanismo ECE (E representa a etapa eletroquímica no eletrodo e C representa a etapa química em solução) ocorre quando a reação química está acoplada a duas transferências de cargas.

Quando a segunda transferência de elétron acontece no seio da solução, denomina-se mecanismo DISP1, mas quando ocorre na superfície do eletrodo, é denominado ECE, sendo difícil à distinção entre esses dois processos.

No processo de redução, o haleto orgânico forma um radical aniônico, que se separa para formar um radical neutro e um íon halogeneto, segundo as equações 6 e 7.

O radical neutro arila sofre redução mais facilmente do que o haleto orgânico, em potenciais mais positivos do que o composto inicial, e pode sofrer novamente redução na superfície do eletrodo (equação 8) ou pela reação de desproporcionamento homogêneo (equação 9) para formar um ânion arila.

As reações 6, 7 e 8 compreendem o mecanismo ECE, enquanto que as reações 6, 7 e 9 correspondem ao mecanismo DISP1. O ânion arila como é uma base forte, pode sofrer protonação se houver traços de águas (equação 10), ou retirar um hidrogênio a partir do solvente (equação 11) ou do eletrólito suporte (equação 12) para formar o produto final ArH.

Uma reação paralela pode ocorrer (transferência de elétrons das reações 8 e 9 pelo mecanismo de transferência do átomo de hidrogênio (HAT), no qual o radical neutro arila retira um átomo de hidrogênio a partir do solvente ou eletrólito, conforme equação 13.

Posteriormente, reações com o ânion do solvente (S^-) ou com radical ($\text{S}^\bullet$) podem ocorrer e resultar em produtos adicionais para formar ArH .⁶⁹

Os dois sistemas eletroquímicos estudados propiciaram a redução eletroquímica do 9-cloroantraceno, mas para a determinação do mais adequado visando uma análise *in situ*, foi necessário fazer o estudo da interferência de cada eletrodo no sinal espectral.

4.2.2 Influência do material do eletrodo no sinal de RMN

Para a escolha do sistema eletroquímico mais adequado, foi realizado o estudo da influência do material utilizado na construção dos eletrodos nos espectros de RMN.

Assim, os eletrodos foram inseridos individualmente na célula espectroeletroquímica com a solução do organoclorado para a aquisição do espectro de RMN de ^1H , conforme Figura 45.

A interferência dos substratos, posicionados na região de detecção da radiofrequência, foi avaliada na faixa espectral de 1 a 3 ppm, deslocamento químico do eletrólito suporte e solvente deuterado, por apresentar sinais mais intensos do que aqueles presentes na região entre 7 e 9 ppm, favorecendo assim, uma avaliação mais fácil e segura.

Ao avaliar os espectros apresentados na Figura 45, nota-se que o eletrodo de platina causou a maior largura de linha nos sinais de RMN, em comparação aos demais eletrodos estudados, tornando-se menos indicado para a análise *in situ*.

A fibra de carbono por possuir uma menor susceptibilidade magnética quando comparada aos eletrodos metálicos, propiciou uma menor interferência no espectro, e conseqüentemente, permitiu um ajuste mais rápido na homogeneização do campo magnético.

Já o eletrodo de prata, não causou alargamento na linha de base do sinal espectral, mas gerou ruído intenso em 6 ppm. O eletrodo de ouro apresentou alargamento da linha do sinal menor do que a prata, porém maior do que a fibra de carbono, e por isso não foi o material adequado para análise *in situ*.

Figura 45 - Espectro de RMN de ^1H (400 MHz) da solução de 9-cloroantraceno $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ com Bu_4NPF_6 $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ preparada em CD_3CN com eletrodos posicionados na região de RF.

Os espectros também foram adquiridos e avaliados com todos os eletrodos posicionados acima da região de detecção de RF, porém esta disposição por requerer um maior volume de amostra, dificultou demasiadamente a realização do procedimento padrão de trava do campo (*lock*).

Desta forma, por apresentar uma menor interferência na RF, o sistema eletroquímico com eletrodo de fibra de carbono foi o mais adequado para análise *in situ*. E a disposição dos eletrodos ET, CE e ER ao centro, abaixo, e acima da bobina de detecção de RF, respectivamente, foi a adequada para obter uma menor largura de linha a meia altura dos sinais espectrais, conforme descrito na Figura 23(d).

4.2.3 Estudo da interferência do acoplamento entre a RMN e eletroquímica

Depois de estabelecido o sistema eletroquímico e a disposição dos eletrodos na célula, foi realizado uma medida *in situ*, porém sem êxito, pois a razão S/R do espectro obtido foi muito baixa, devido ao aumento do ruído de forma demasiada.

Em virtude disso, foi realizado um estudo para reduzir a interferência mútua entre as técnicas utilizadas, por meio da inserção de componentes eletrônicos (filtros) no cabo dos eletrodos, a fim de minimizar o ruído e possibilitar a análise *in situ*.

Os componentes eletrônicos utilizados foram capacitores de 3 e 10 nF e filtros de 270 e 1000 μ H, sendo conectados de forma individual para cada eletrodo no cabo de conexão. Um fio terra também foi utilizado para minimizar o ruído.

Os capacitores foram posicionados próximo ao potenciostato. E os filtros de 1000 μ H foram dispostos a 1m da célula eletroquímica, e os de 270 μ H próximo ao potenciostato.

Esses dispositivos eletrônicos não foram colocados no cabo de conexão dos eletrodos próximo a sonda de RMN, em virtude dos mesmos serem constituídos de materiais ferromagnéticos.

A Figura 46 apresenta os sinais espectrais de RMN-SSFP de ^{13}C da solução de interesse sob a influência dos eletrodos e dispositivos eletrônicos no sistema espectroeletroquímico.

Na Figura 46(a), pode ser observado somente ruído no espectro obtido da solução com todo o sistema eletroquímico montado e potenciostato ligado, mas sem uso de dispositivos eletrônicos (filtros) no cabo de conexão dos eletrodos.

E ao configurar o sistema espectroeletroquímico por etapas, conforme Figuras 46(b) 46(c) e 46(d), os sinais de interesse na faixa de 125 a 130 ppm podem ser visualizados. Ao comparar os sinais dessas figuras, pode-se notar que cada componente da célula eletroquímica causa um incremento do ruído.

E a inserção de dispositivos eletrônicos de 1000 μ H e 270 μ H e uso de fio terra, Figura 46(e), promoveu a redução da interferência mútua entre os equipamentos quando ambos foram ligados, pela permanência do sinal espectral durante a análise *in situ*.

Ao contrário do apresentado na Figura 46(a), que sem a utilização desses dispositivos, não foi possível observar o sinal de RMN, apenas ruído.

Os capacitores não reduziram a interferência mútua entre os aparelhos, por isso os espectros adquiridos da solução não foram apresentados, pois foram iguais ao obtidos na Figura 46(a).

Figura 46 - Espectros de SSFP de ^{13}C (100,5 MHz) da solução de 9-cloroantraceno $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ com Bu_4NPF_6 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ preparada em CD_3CN adquiridos sob diferentes condições: a) sem microindutores ligados ao cabo dos eletrodos, (b) sem eletrodos, (c) com eletrodos, (d) potenciostato ligado, (e) $1000 \mu\text{H}$ posicionados a 1 m da sonda e $270 \mu\text{H}$ próximo ao potenciostato e uso de fio terra.

Na análise potenciométrica, a interferência mútua foi observada pela alteração do perfil do sinal obtido durante o intervalo de tempo da aquisição dos espectros de RMN de ^1H , o qual está destacado com círculo vermelho pontilhado, conforme Figura 47.

Na Figura 47, pode ser observado nos instantes iniciais, um aumento abrupto da intensidade do sinal, porém no tempo de 30s em que foi adquirido o espectro de RMN de ^1H , ocorre uma alteração do perfil do sinal.

Após a aquisição espectral, ocorre a retomada do perfil inicial da intensidade de corrente que aumenta até o tempo de 500s e depois decresce ao longo do período da reação eletroquímica.

No tempo de 1400s, quando é adquirido um novo espectro de RMN ^1H , ocorre novamente a mudança no perfil da curva, indicando a interferência do pulso de RMN no sistema eletroquímico. Essa peculiaridade também foi observada nos tempo de 2250s e 3250s, quando novamente foram realizadas outras medidas de RMN.

Figura 47 - Variação do potencial em função do tempo de eletrólise da solução de 9-cloroantraceno $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ com Bu_4NPF_6 $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ preparada em CD_3CN . ET: Fibra de carbono, CE: fibra de carbono e ER: fio de Ag. $I_{\text{cte}} = -2 \text{ mA}$. $V_{\text{célula}} = 2,3 \text{ ml}$. A região em destaque com círculos pontilhados vermelhos indica o momento da aquisição dos espectros de RMN de ^1H .

Com base nos resultados apresentados nas Figuras 46 e 47, pode ser verificada a interferência do acoplamento entre a RMN e a eletroquímica, que foi minimizada pelo uso de filtros no sistema eletroquímico.

Dessa forma, para a análise *in situ* EQ-RMN de alto campo foi necessária à utilização de indutores conectados ao cabo dos eletrodos, além do emprego de eletrodos de fibra de carbono, por fornecer uma menor largura de linha a meia altura do sinal de RMN.

4.2.4 Análise *in situ* EQ-RMN de ^1H

Após minimizar a interferência mútua entre EQ e RMN, foi realizada a análise *in situ* com a célula espectroeletroquímica construída, por meio do monitoramento da eletrólise do organoclorado por RMN de ^1H .

Os espectros de RMN de ^1H foram adquiridos nos intervalos de 17 a 22, 43 a 48 e 55 a 60 min durante a eletrólise do organoclorado, a corrente constante, Figura 48.

A redução do 9-cloroantraceno em meio de solvente aprótico ocorre pela perda do haleto, e consequente substituição por um hidrogênio do solvente, segundo mecanismos de reação descritos no item 4.2.1, conforme equação 14.

Os sinais do produto da reação, antraceno, ocorrem em torno de 8,5 ppm, 8,1 ppm e 7,5 ppm.¹⁵ Na Figura 48, esses sinais estão destacados na cor vermelha, porém, os sinais mais intensos ocorrem em 8,1 e 7,5 ppm, diferente do que ocorreu no trabalho de Webster¹⁵, em que todos apresentam a mesma intensidade.

Além disso, houve o aparecimento de outros sinais nos deslocamentos químicos de 7,9 ppm, 8,3 ppm e 7,7 ppm durante a eletrólise, os quais podem ser da redução de eventuais impurezas presentes na solução ou mesmo à condição de eletrólise estudada esteja favorecendo a reações paralelas.

Mesmo havendo a formação de produtos diferentes do trabalho de Webster¹⁵, a célula construída foi eficaz para propiciar a aquisição *in situ* de espectros de RMN de ^1H em uma reação eletroquímica.

Figura 48 - Espectro de RMN de ^1H (400 MHz) da 9-cloroantraceno $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ com Bu_4NPF_6 $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ preparado em CD_3CN obtido em diferentes tempo de eletrólise. Sonda de RMN de 10 mm. ET: Fibra de Carbono, CE: Fibra de Carbono e ER: fio de Ag. $I_{\text{cte}} = -2 \text{ mA}$.

Dessa forma, a célula espectroeletróquímica construída neste trabalho apresentou um bom desempenho quanto às descritas na literatura.

4.2.5 Análise *in situ* EQ-RMN SSFP de ^{13}C

Para investigar a viabilidade da aplicação da sequência de SSFP em análises espectroeletróquímicas *in situ*, foram adquiridos espectros de ^{13}C com as sequência padrão e SSFP da solução em estudo e feita comparação entre o tempo de análise e razão S/R, como mostra a Figura 49.

Para ambas as sequências, a aquisição espectral foi realizada com 3000 scans. Para esse número de espectros promediados, o tempo de análise para sequência padrão de RMN de ^{13}C foi de 3 horas e 9 min, enquanto que, para a SSFP foi de 5 min e 26 s.

A sequência de SSFP além de propiciar um menor tempo de análise, em torno de 36 vezes quando comparada à técnica padrão, apresentou uma melhor razão S/R, ficando assim constatado sua viabilidade para análise *in situ*.

Figura 49 - Espectros de RMN de ^{13}C (100,5 MHz) da solução de 9-cloroantraceno $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ com Bu_4NPF_6 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ preparada em CD_3CN adquiridos com a (a) sequência padrão e (b) sequência SSFP.

A Figura 50 apresenta a sequência de SSFP para monitoramento da reação por RMN de ^{13}C durante a reação eletroquímica.

Para facilitar a visualização dos sinais de interesse durante o tempo de eletrólise (280 min) foi utilizada uma janela espectral de 8000 Hz, equivalente a 115 a 140 ppm.

Com base na Figura 50, os sinais característicos do 9-cloroantraceno na solução inicial antes da eletrólise ocorrem em 125, 126,5, 128 e 129 ppm. Ao iniciar a eletrólise, a intensidade desses sinais diminui, e após 30 min de reação, pode ser observada a ausência dos sinais em 125 e 126,5 ppm.

Entre 60 e 100 min, foi observado de forma mais acentuada a redução dos sinais em 128 e 129 ppm. Após 150 min de eletrólise, os sinais iniciais desapareceram, o que indica o fim da degradação do organoclorado.

Como esses espectros apresentaram anomalias na linha de base e sinais de interesse largos, não foi possível visualizar o aparecimento de novos sinais provenientes do produto da degradação do organoclorado, após o tempo de 120 minutos.

Vale ressaltar, que os espectros obtidos entre o tempo de 190 e 280 minutos não foram mostrados, em virtude dos mesmos, não apresentarem um perfil diferente daquele obtido em 190 minutos, já que não houve o aparecimento de novos sinais.

Figura 50 - Espectro de SSFP de ^{13}C (100,5 MHz) da solução de 9-cloroantraceno $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ com Bu_4NPF_6 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ preparado em CD_3CN durante a eletrólise. Condições espectroeletroquímicas *in situ*: Sonda de 10 mm. ET: Fibra de Carbono; CE: Fibra de Carbono, ER; fio de Ag. $I_{\text{cte}} = -2 \text{ mA}$

Ao fazer uma análise conjunta dos espectros SSFP de ^{13}C (Figura 50) com os espectros de RMN de ^1H (Figura 48), nota-se que os espectros são concordantes entre si, pois ao longo do tempo de 1 hora de eletrólise, ocorre a redução dos sinais característicos do 9-cloroantraceno.

E com o intuito de identificar o perfil da degradação eletroquímica, foram realizadas análises de SSFP de ^{13}C para o meio reacional, conforme Figura 51.

Na Figura 51, pode ser observado que os sinais do 9-cloroantraceno em 125,76 e 127,96 ppm seriam os mais adequados para avaliar essa degradação, pois esses valores de deslocamento químico, encontram-se mais separados dos sinais característicos do antraceno.

Figura 51 - Espectro de RMN-SSFP de ^{13}C (100,5 MHz) das soluções (a) 9-cloroantraceno (b) antraceno e (c) 9-cloroantraceno + antraceno preparados em CD_3CN .

Dessa forma, com base nesses resultados, o perfil de degradação do 9-cloroantraceno foi determinado pela variação do somatório das amplitudes dos sinais obtidos em 125,76 e 127,96 ppm em função do tempo de 280 minutos de eletrólise, conforme Figura 52.

Figura 52 - Amplitude dos sinais característicos do organoclorado em função do tempo de eletrólise.

Na Figura 52, nota-se a redução da amplitude dos sinais do 9-cloroantraceno durante o tempo de eletrólise, com um perfil linear até o tempo de

210 min de reação. E por não haver uma variação na amplitude do sinal a partir desse tempo, pode-se dizer que houve completa degradação do organoclorado.

Além disso, ao final da reação eletroquímica foi constatada a mudança de cor da solução, passando de amarelo claro para escuro, o que também foi constatado no trabalho de Webster.¹⁵

Webster¹⁵ ressaltou que dependendo do meio da reação do organoclorado, se em meio aquoso ou não-aquoso, a solução passa a ter cor esverdeada escura ou amarela escura, respectivamente. No entanto, o autor ressalta que essa mudança de colocação na solução não se deve a reação com o anel aromático, mas sim a ocorrência de reações paralelas com o solvente, além da formação do antraceno.

Webster¹⁵ ressalta ainda que a eletrólise do 9-cloroantraceno realizada acima do E= -1,35V (vs. fio de Ag) sobre eletrodo de filme de ouro, favorece também a formação de novos produtos, além do antraceno, porém não identificou-os.

Zhang et al.⁴ também investigaram esse organoclorado com um sistema eletroquímico similar ao de Webster¹⁵, realizando a eletrólise sob potenciais de -2,3V e -2,7V. E encontraram resultado similar ao do Webster, somente a formação do antraceno.

Mesmo sem a elucidação estrutural dos produtos das reações paralelas, os resultados encontrados neste trabalho de doutorado são satisfatórios, por ser inédito frente a literatura em questão, por possibilitar uma análise rápida de RMN de ¹³C em experimentos EQ-RMN.

A técnica de SSFP permitiu a aquisição de espectros de ¹³C mais rápida (~10 min) do que uma sequência de aquisição de espectros de ¹³C convencional (mais de 1 hora) para uma similar razão S/R. No entanto, esse resultado é passível de ser melhorado, em virtude das anomalias de fases apresentadas no sinal espectral.

Com este intuito, foi avaliada a aplicação da FDM para processar os sinais de SSFP, por se tratar de um método que permite o processamento de sinais truncados e com anomalias de fase.

4.2.6 Aplicação do FDM para processar os sinais de SSFP de ^{13}C

O método de FDM é um processamento de ajuste dos sinais, que possibilita a obtenção de espectros sem distorções de anomalia de fase e resolução digital causadas pelo truncamento no sinal do FID.¹⁸

A Figura 53 apresenta o processamento por FDM e transformada de Fourier dos espectros de SSFP de ^{13}C adquiridos durante o tempo de 60 min de eletrólise.

Ao comparar os espectros obtidos com a transformada de Fourier (Figura 53(a)) e com FDM (Figura 53(b)), observa-se que o processamento por FDM propiciou uma melhor razão S/R dos sinais de RMN do que os processados com a transformada de Fourier (TF).

Apesar de a TF ser amplamente empregada para processar sinais de RMN no domínio do tempo, há casos que o algoritmo TF não consegue resolver, gerando um sinal com baixa resolução, anomalias de fase e amplitude.

No caso dos espectros adquiridos com a SSFP, devido a uma redução do tempo de aquisição e da presença do eco, mesmo aplicando funções de apodização e utilizando *zero-filling* para estender a dimensão do sinal, o processamento por TF gera ainda sinais com baixa razão S/R e problemas de fase.

Uma vez que, a TF é limitada pelo princípio da Incerteza, no qual o produto da incerteza da faixa de frequência pela incerteza do intervalo do tempo é constante ($\Delta\nu \cdot \Delta t \geq 1$), ou seja, ao utilizar um Δt muito pequeno, a $\Delta\nu$ é grande e o sinal torna-se largo. Assim, a resolução, $\delta F = 1/N\tau$, fica limitada pelo número de pontos do sinal (N) e pelo tempo entre os pontos (τ), onde o tempo de aquisição do FID é $t = N\tau$. Diferente do FDM, no qual a resolução é limitada pela densidade local dos picos com $N \geq 2k$, onde K é o número de picos associados ao sinal e ao ruído.

O FDM processa os dados transformados dentro de uma matriz sob a forma diagonal. E a diagonalização das matrizes feita através da diagonalização de submatrizes, tornando o processamento computacional numericamente estável.

Assim, o FDM utiliza um processamento com submatrizes em intervalo de frequência específica, ou seja, ao invés de computar todos os dados espectrais de uma vez, somente as características na região espectral desejada são estimadas. Após a diagonalização, parte do sinal filtrado pode ser melhorada por métodos de correção de ruído e linha de base, como o método de Tikhonov.⁵⁵

O método de Tikhonov tem a função de eliminar o ruído, mantendo a estrutura básica do espectro, porém dependendo do valor do fator de regularização, pode acarretar alargamento da linha de base do espectro.

Por outro lado, o fator de resolução artificial α pode ser utilizado para estreitar as linhas lorentzianas. Quanto menor o valor de α mais estreita é a linha, onde este valor deve estar compreendido entre $0 < \alpha < 1$. A escolha do valor para α e q depende de cada caso.

Neste trabalho, os valores de $q = 0,03$ e $\alpha = 0,02$ foram os adequados para solucionar os problemas de anomalias de fase e truncamento dos sinais de SSFP adquiridos durante os experimentos eletroquímicos.

Figura 53 - Sinais de SSFP de ^{13}C (100,5 MHz) da solução de 9-cloroantraceno $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ com Bu_4NPF_6 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ preparado em CD_3CN durante o tempo de eletrólise de 1h processados por (a) transformada de Fourier e (b) FDM.

O processamento com FDM (Figura 53(b)) forneceu uma melhor resolução espectral para os sinais do organoclorado, mas não foi possível perceber os sinais do antraceno, ou mesmo, o aparecimento de novos sinais resultantes das reações paralelas, o que impossibilitou a elucidação estrutural do composto formado.

Por outro lado, o processamento por FDM agrega ainda mais vantagens ao emprego da sequência de SSFP de ^{13}C na análise espectroeletroquímica *in situ*, por solucionar distorções inerentes da técnica de SSFP.

4.2.7 Análises *ex situ* de RMN-SSFP de ^{13}C para p-benzoquinona

Além dos estudos com o organoclorado, a sequência de SSFP também foi estudada para monitorar a redução de p-benzoquinona para hidroquinona. Para as análises *ex situ*, a reação eletroquímica foi realizada fora do espectrômetro e os espectros de SSFP ^{13}C foram adquiridos somente com a solução em estudo na sonda de RMN.

Inicialmente foi realizada a análise de voltametria cíclica para identificar os processos de redução e oxidação de p-benzoquinona, conforme Figura 54.

Na Figura 54, observa-se que a partir do potencial de -0,2 V (vs. fio de Ag) a intensidade de corrente aumenta, indicando o início do processo de redução da p-benzoquinona sobre o eletrodo de fibra de carbono até atingir um valor máximo, em -0,5 V, e depois decresce até o potencial de varredura inversa de -0,8 V.

Na varredura inversa, o valor da intensidade de corrente aumenta próximo a -0,4 V indicando o início do processo de oxidação, atingindo um valor máximo em -0,3 V, seguido da redução da intensidade de corrente até o potencial zero.

Assim, pode ser observado que a reação é reversível, em virtude de ter um máximo de corrente, tanto na varredura direta e reversa. O potencial escolhido para eletrólise foi -0,6 V (vs. fio de Ag), que foi realizada no tempo de 30 minutos.

Figura 54 - Voltamograma cíclico da fibra de carbono em uma solução de p-benzoquinona $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ em NaSO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ preparada em D_2O .
 $v = 30 \text{ mV.s}^{-1}$

As análises *ex situ* de RMN-SSFP de ^{13}C foram realizadas sem eletrodos inseridos no magneto, conforme Figura 55.

A Figura 55(a) apresenta os sinais RMN-SSFP de ^{13}C característicos para a p-benzoquinona, que ocorrem em 190,1 ppm e 137,7 ppm, sem a reação de eletrólise. E após a realização da eletrólise do tempo de 30 min, surgiu um novo sinal em 117,1 ppm.

Segundo a literatura, os sinais característicos de RMN de ^{13}C da p-benzoquinona aparecem em 190 e 137ppm, os quais apresentam menor e maior intensidade, respectivamente. Já os sinais da hidroquinona, produto da eletrólise, aparecem em 150 e 118 ppm, apresentando menor e maior intensidade, respectivamente.

Assim, os resultados obtidos nas análises *ex situ* foram concordantes com os da literatura¹⁶, pois após 30 min foi possível observar um dos sinais característicos da hidroquinona.

Além disso, ao comparar os resultados de SSFP da análise *ex situ* (Figura 55) com os obtidos da análise *in situ* (Figura 53(a)), pode ser observado que os sinais espectrais apresentam uma largura de linha a meia altura menor do que aquela obtida com a célula eletroquímica inserida no magneto.

Figura 55 - Espectros de RMN-SSFP de ^{13}C (100,5 MHz) da solução p-benzoquinona 0,05 mol.L⁻¹ em NaSO₄ 0,5 mol.L⁻¹ preparada em D₂O (a) antes da eletrólise e (b) após 30 min de eletrólise.

Resultados e Discussão

Portanto, a utilização da sequência de SSFP para análise *ex situ* também é muito promissora, por propiciar uma análise rápida de RMN ^{13}C para estudos de reações eletroquímicas que utilizam sistemas convencionais.

5 Conclusões

Os sistemas eletroquímicos desenvolvidos para serem acoplados com a RMN de baixo e alto campo apresentaram um bom desempenho analítico.

As análises EQ-RMN-DT e EQ-RMN Unilateral propiciaram o monitoramento da eletrodeposição de cobre por meio da medida de CPMG.

A RMN Unilateral apresentou um resultado mais expressivo quando comparado com a RMN-DT, pois mesmo abrangendo um menor volume de amostra na região de detecção de radiofrequência, foi possível fazer o monitoramento da reação.

A EQ-RMN Unilateral apresenta excelentes perspectivas para estudos de banho de eletrodeposição e de ligas metálicas que contenham íons paramagnéticos, por ser um equipamento de pequeno porte e baixo custo.

A RMN de alto campo apresentou uma maior dificuldade experimental para implantação de uma análise *in situ*, porém a célula eletroquímica construída propiciou o desenvolvimento de uma metodologia para uma medida *in situ*.

A fibra de carbono apresentou uma menor interferência na homogeneidade de campo do que os eletrodos metálicos estudados.

A sequência de SSFP foi eficaz para aquisição rápida de espectros de RMN de ^{13}C , por possibilitar uma análise espectral no período de 10 minutos, sendo um tempo compatível para o monitoramento de uma eletrólise.

O processamento por FDM dos sinais de SSFP de ^{13}C proporcionou uma melhor resolução espectral e uma menor largura de linha a meia altura do sinal espectral, do que aqueles processados com a transformada de Fourier.

6 Perspectivas Futuras

O bom desempenho dos sistemas eletroquímicos desenvolvidos para RMN-DT e RMN Unilateral, associado à escassez de trabalhos na área de espectroeletroquímica *in situ*, traz boas perspectivas para o monitoramento de reações eletroquímicas que contenham íons paramagnéticos.

A implantação de análises *in situ* com a RMN de ^{31}P e RMN de ^{19}F , por serem núcleos mais sensíveis do que os de ^{13}C , com uma abundância natural de 100% e elevada razão magnetogírica, possibilitaria não só o estudo de agroquímicos, mas de outros compostos de interesse industrial e farmacológico.

7 Referências Bibliográficas

1 GALE, R.J. **Spectroelectrochemistry**: theory and practice. New York: Plenum Press, 1988. 450 p.

2 WU, J.; DAY, J. B.; FRANASZCZUK, K.; MONTEZ, B.; OLDFIELD, E; WIECKOWSKI, A.; VUISSOZ, P.-A. ; ANSERMET, J.-P. Recent progress in surface NMR-electrochemistry. **Journal Chemical Society, Faraday Transitions**, v. 93, n. 6, p. 1017-1026, 1997.

3 BRATTACHARRYA, R.; KEY, B.; CHEN, H.; BEST, A. S.; HOLLENKAMP, A. F.; GREY, C.P. *In situ* NMR observation of the formation metallic lithium microstructures in lithium batteries. **Nature Materials**, v. 9, p. 504-510, 2010.

4 ZHANG, X.; ZWANZINGER, J. W. Design and applications of an *in situ* electrochemical NMR cell. **Journal of Magnetic Resonance**, v. 208, p. 136-147, 2011.

5 SCHWARZ, J.; OELßNER, W.; KADEN, H.; SCHUMER. F.; HENNIG, H. Voltammetric and spectroelectrochemical studies on 4-aminophenol at gold electrodes in aqueous and organic media. **Electrochimica Acta**, v. 48, p. 2479-2486, 2003.

6 BILAL, S.; HOLZE, R. *In situ* UV-Vis spectroelectrochemistry of poly (o-phenylenediamine-co-m-toluidine). **Electrochimica Acta**, v. 52, p. 5346-5356, 2007.

7 SIVAKUMAR, C.; VASUDEVAN, T.; GOPALAN, A.; WEN, TEN-CHIN. Chemical oxidative polymerization and *in situ* spectroelectrochemical studies of a sulfonated aniline derivative by UV-visible spectroscopy. **Industrial Engineering Chemistry Research**, v. 40, p. 40-51, 2001.

8 ZIMMERMANN, A.; KÜNZELMANN, U.; DUNSCH, L. Initial states in the electropolymerization of aniline and p-aminodiphenylamine as studied by *in situ* FT-IR and UV-Vis spectroelectrochemistry. **Synthetic Metals**, v. 93, p. 17-25, 1998.

9 ZHOU, ZHI-YOU.; TIAN, NA; CHEN, YOU-JIANG; CHEN, SHENG-PEI; SUN, SHI-GANG. *In situ* rapid-scan time-resolved microscope FTIR spectroelectrochemistry: study of the dynamic processes of methanol oxidation on a nanostructured Pt electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 573, p. 111-119, 2004.

10 RICHARDS, J.A.; EVANS, D.H. Flow cell for electrolysis the probe of a nuclear magnetic resonance spectrometer. **Analytical Chemistry**, v. 47, p. 964-966, 1975.

11 ALBERT, K.; DREHER, E-L.; STRAUB, H.; RIEKER, A. Monitoring electrochemical reactions by ^{13}C NMR spectroscopy. **Magnetic Resonance Chemistry**, v. 25, p. 919-922, 1987.

12 MINCEY, D.W.; POPOVICH, M.J.; FAUSTINO, M.J.; HURST, M.M.; CARUSO, J.A. Monitoring of electrochemical reactions by nuclear magnetic resonance spectrometry. **Analytical Chemistry**, v. 62, p. 1197-1200, 1990.

13 SANDIFER, M.E.; ZHAO, M.; KIM, S.; SHERSON, D.A. *In situ* nuclear magnetic resonance determination paramagnetic susceptibilities of electrogenerated species. **Analytical Chemistry**, v. 65, p. 2093-2095, 1993.

14 PRENZLER, P.D.; BRAMLEY, R.; DOWNING, S.R.; HEATH, A. G. High-field NMR spectroelectrochemistry of spinning solutions: simultaneous in situ of electrogenerated species in a standard probe under potentiostatic control. **Electrochemistry Communications**, v. 2, p. 516-521, 2000.

15 WEBSTER, R.D. *In situ* electrochemical-NMR spectroscopy. Reduction of aromatic halides. **Analytical Chemistry**, v. 76, p. 1603-1610, 2004.

16 KLOD, S.; ZIEGS, F.; DUNSCH, L. *In situ* NMR spectroelectrochemistry of sensitivity by large scale electrodes. **Analytical Chemistry**, v. 81, p. 10262-10267, 2009.

17 SANTOS, P.M.; SOUSA, A.A.; COLNAGO, L. A. Fast acquisition of ^{13}C NMR spectra using the steady-state free precession sequence. **Applied Magnetic Resonance**, v. 40, p. 331-338, 2011.

18 MANDELSHTAM, V. A. FDM: the filter diagonalization method for data processing in NMR experiments. **Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy**, v. 38, p. 159-196, 2001.

19 CABEÇA, L.F.; MARCONCINI, L.V.; MAMBRINI, G.P.; AZEREDO, R.B.V.; COLNAGO, L.A. Monitoring the transesterification reaction used in biodiesel production, with a low cost unilateral nuclear magnetic resonance sensor. **Energy & Fuels**, v. 25, n. 6, p. 2696-2701, 2011.

- 20 SLEZAK, P.J.; WIECKOWSKI, A. Interfacing surface electrochemistry with solid-state NMR. Characterization of surface CO on polycrystalline platinum. **Journal of Magnetic Resonance Series A**, v. 102, p. 166-172, 1993.
- 21 Tong, Y.Y.; WIECKOWSKI, A.; OLDFIELD, E. NMR of electrocatalysts. **Journal Physics Chemistry B**, v. 106, p. 2434-2446, 2002.
- 22 BABU, P.K.; TONG, Y.Y.; KIM, H.S.; WIECKOWSKI, A. Nanostructured electrode surfaces studied by electrochemical NMR. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 524-525, p. 157-167, 2002.
- 23 KOBAYASHI, T.; BABU, P.K.; CHUNG, J.H.; OLDFIELD, E.; WIECKOWSKI, A. An NMR determination of CO diffusion on platinum electrocatalysts. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, p. 14164-14165, 2005.
- 24 KOBAYASHI, T.; BABU, P.K.; CHUNG, J.H.; OLDFIELD, E.; WIECKOWSKI, A. Coverage dependence of CO surface diffusion on Pt nanopartículas: An EC-NMR study. **Journal Physical Chemistry C**, v. 111, p. 7078-7083, 2007.
- 25 BABU, P.K.; CHUNG, J.H.; OLDFIELD, E.; WIECKOWSKI, A. CO surface diffusion on platinum fuel cell catalysts by electrochemical NMR. **Electrochimica Acta**, v. 53, p. 6672-6679, 2008.
- 26 BABU, P.K.; KIM, H.S.; OLDFIELD, E.; WIECKOWSKI, A. Electronic alterations caused by ruthenium in Pt-Ru alloy nanoparticles as revealed by electrochemical NMR. **Journal Physical Chemistry B**, v. 107, p. 7595-7600, 2003.
- 27 TAN, F.; DU, B.; DANBERRY, A.L.; PARK, I.-S.; SUNG, UYNG-EUN; TONG, Y.Y. A comparative *in situ* ¹⁹⁵Pt electrochemical NMR investigation of PtRu nanoparticles supported on diverse carbon nanomaterials. **Faraday Discussions**, v. 140, p. 139-153, 2008.
- 28 TREASE, N.M.; KÖSTER, K.-J.; GREY, P.C. *In situ* NMR studies of lithium ion batteries. **The Electrochemical Society Interface**, v. 20, n. 3, p. 69-73, 2011.
- 29 GERALD, R.E.; SANCHEZ, J.; JOHNSON, C.S.; KLINGLER, R.J.; RATHKE, J.W. *In situ* nuclear magnetic resonance investigations of lithium in carbon electrode materials using a novel detector. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 13, p. 8269-8285, 2001.

30 LETELLIER M.; CHEVALLIER, F.; CLINARD, C.; FRACKOWIAK, E.; ROUZAUD, JN.; BÉHUIN, F. The first *in situ* ^7Li nuclear resonance study of lithium insertion in hard-carbon anode materials for Li-ion batteries. **Journal Chemical Physics**, v. 118, n. 13, p. 6038-6045, 2003.

31 LETELLIER, M.; CHEVALLIER, F.; MORCRETTE, M. *In situ* ^7Li nuclear magnetic resonance observation of the electrochemical intercalation of lithium in grafite; 1st cycle. **Carbon**, v. 45, p. 1025-1034, 2007.

32 KEY, B.; BRATTACHARYYA, R.; MORCRETTE, M.; SEZNEC, V.; TARASCON, J.M.; GREY, C.P. Real-time NMR investigations of structural changes in silicon electrodes for lithium-ion batteries. **Journal Americal Chemical Society**, v. 131, p. 9239, 2009.

33 BARBOSA, L.L.; COLNAGO, L.A.; CARLOS, I.A.; NUNES, L.M.S. Low-field NMR-electrochemical cell for *in situ* measurements of paramagnetic species. **ECS Transactions**, v. 25, n. 33, p. 215-221, 2010.

34 GILL, V.M.S.; GERALDES, C.F.C. **Ressonância magnética nuclear: fundamentos, métodos e aplicações**. Lisboa: Calouste Gulbenkian, 1987. 1012 p.

35 COBRA, P.F.; NUNES, L.M.S.; BARBOSA, L. L.; COLNAGO, L.A. Construção de uma célula eletroquímica-RMN de baixo campo para estudo *in situ* de íons paramagnéticos em solução. In: JORNADA BRASILEIRA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR, 11., 2010, Curitiba. **Livro de resumos...** Paraná: Associação dos Usuários de Ressonância Magnética Nuclear, 2010. ref. TR-73.

36 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**, v. 49, n. 11, p. 725-729, 2011.

37 WEBSTER, R.D.; BOND, A.M.; COLES, B.A.; COMPTON, R.G. ESR-electrochemical cells: a comparative study. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 404, p. 303-308, 1996.

38 WEBSTER, R. D.; DRYFE, R.A.W.; COLES, B.A.; COMPTON, R. G. *In situ* electrochemical EPR studies of charge transfer across the liquid/liquid interface. **Analytical Chemistry**, v. 70, p. 792-800, 1998.

- 39 SILVERSTEIN, R.M.; WEBSTER, F.X.; KIEMLE, D.J. Tradução de Ricardo Bicca de Alencastro. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. Rio de Janeiro: LTC, 2007. 490 p.
- 40 CARR, H.Y. Steady-state free precession in nuclear magnetic resonance. **Physical Review**, v.112, p. 1693-1701, 1958.
- 41 SCHWENK, A. Steady-state techniques for low sensitivity and slowly relaxing nuclei. **Progress in NMR Spectroscopy**, v. 17, p. 69-140, 1985.
- 42 SANTOS, P.M. **Desenvolvimento da técnica de precessão livre no estado estacionário para aumento da razão sinal ruído em espectros de alta resolução**. 2009. 107 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.
- 43 KRONENBITTER, J.; SCHWENK, A. New technique for measuring relaxation-times T_1 and T_2 . **Journal of Magnetic Resonance**, v.25, p. 147-165, 1977.
- 44 AZEREDO, R.B.V.; ENGELSBERG, M.; COLNAGO, L.A. Flow sensitivity and coherence in steady-state free spin precession. **Physical Review E**, 64, 016309, 2001.
- 45 AZEREDO, R.B.V. **Espectroscopia de RMN CWFP**. 2004. 85 f. Tese (Doutorado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2004.
- 46 VENÂNCIO, T. **Novas aplicações da precessão livre em onda contínua em Ressonância Magnética Nuclear de baixa e alta resolução**. 2006. 152 f. Tese (Doutorado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.
- 47 AZEREDO, R.B.V.; COLNAGO, L.A.; ENGELSBERG, M. Quantitative analysis using steady-state free precession nuclear magnetic resonance. **Analytical Chemistry**, v. 72, p. 2401-2405, 2000.
- 48 AZEREDO, R.B.V.; COLNAGO, L.A.; SOUZA A.A.; ENGELSBERG, M. Continuous wave free precession a practical analytical tool for low resolution NMR measurements. **Analytica Chimica Acta**, v. 478, p. 313-320, 2003.

49 VENÂNCIO, T.; ENGELSBERG, M.; AZEREDO, R.B.V.; ALEM, N.E.R.; COLNAGO, L. A. Fast and simultaneous measurement of longitudinal and transverse NMR relaxation times in a single continuous wave free precession experiment. **Journal of Magnetic Resonance**, v. 173, p. 34-36, 2005.

50 VENÂNCIO, T.; ENGELSBERG, M.; AZEREDO, R.B.V.; COLNAGO, L. A. Thermal diffusivity and nuclear spin relaxation: a continuous wave free precession NMR study. **Journal of Magnetic Resonance**, v. 181, p. 29-34, 2006.

51 COLNAGO, L.A.; ENGELSBERG, M.; SOUZA, A.A.; BARBOSA, L.L. High-throughput, non-destructive, determination of oil content in intact seeds by continuous wave-free precession NMR. **Analytical Chemistry**, v. 79, p. 1271-1274, 2007.

52 ERNST, R.R.; ANDERSON, W.A. Application of fourier transform spectroscopy to magnetic resonance. **The Review of Scientific Instrument**, v. 37, p. 93-102, 1966.

53 FREEMAN, R.; HILL, H.D.W. Phase and intensity anomalies in fourier transform NMR. **Journal of Magnetic Resonance**, v. 4, p. 66-383, 1971.

54 SANTOS, P.M.; SOUSA, A.A.; COLNAGO, L.A. Supressão das anomalias de fase e batimentos laterais em espectros de RMN ¹³C obtidos com a sequência de precessão livre no estado estacionário. **Química Nova**, v. 33, n. 4, p. 954-956, 2010.

55 MORAES, T.B. **O método da diagonalização filtrada (FDM) e suas aplicações para a ressonância magnética**. 2011. 97 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.

56 BLÜMICH, B.; BLÜMER, P.; EIDMANN, G.; GUTHAUSEN, A.; HAKEN, R.; SCHMITZ, SAITO, K.; ZIMMER, G. The NMR-mouse: construction, excitation, and applications. **Magnetic Resonance Imaging**, v. 16, n. 5/6, p. 479-484, 1998.

57 BLÜMICH, B.; PERLO, J.; CASANOVA, F. Mobile single-sided NMR. **Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy**, v. 52, p. 197-269, 2008.

58 EIDMANN, G.; SAVELSBERG, R.; BLÜMER, P.; BLÜMICH, B. The NMR mouse, a mobile universal surface explorer. **Journal of Magnetic Resonance Series A**, v. 122, p. 104-109, 1996.

59 PEDERSON, H. T.; ABLETT, S.; MARTIN, D.R.; MALLETT, M.J.D.; ENGELSEN, S.B. Application of the NMR-mouse to food emulsions. **Journal of Magnetic Resonance**, v. 165, p. 49-58, 2003.

60 MAGON, C.J. **A inversão harmônica do espectro de ressonância magnética: uma solução para o problema dos autocampos**. 2007. 148 f. Tese (Livre Docente) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo. 2007.

61 BLOEMBERGEN, N.; PURCELL, E.M.; POUND, R.V. Relaxation effects in nuclear magnetic resonance absorption. **Physics Review**, v. 73, p. 679-712, 1948.

62 GRUJICIC, D.; PESIC, B. Electrodeposition of copper: the nucleation mechanisms. **Electrochimica Acta**, v. 47, p. 2901- 2912, 2002.

63 HINDS, G.; SPADA, F.E.; COEY, J.M. D.; MHÍOCHÁIN, T.R.N.; LYONS, M.E.G. Magnetic effects on copper electrolysis. **Journal Physical Chemistry B**, v. 105, p. 9487-9502, 2001.

64 LIOUBASHEVSKI, O.; KATZ, E.; WILLNER, I. Magnetic field effects on electrochemical process: a theoretical hydrodynamic model. **Journal Physical Chemistry B**, v. 108, p. 5778-5784, 2004.

65 YANG, X.; ECKERT, K.; SEIDEL, K.; UHLEMANN, M. The start of natural convection during copper electrolysis in the presence of an opposing lorentz force. **Electrochimica Acta**, v. 54, p. 352-359, 2008.

66 YANG, X.; ECKERT, K.; SEIDEL, K.; MÜHLENHOFF, S.; UHLEMANN, M.; ODENBACH, S. Pulse magnetoelectrolysis. **Electrochemistry Communications**, v. 11, p. 318-322, 2009.

67 MUTSCHKE, G.; TSCHULIK, K.; UHLEMANN, M.; BUND, A.; FRÖHLICH, J. On the action of magnetic gradient forces in micro-structured copper deposition. **Electrochimica Acta**, v. 55, p. 9060-9066, 2010.

68 ZIELINSKI, M.; MIEKÓS, E. Influence of constant magnetic field on the electrodeposition of Co-Mo-W alloys. **Journal Applied Electrochemistry**, v. 38, p. 1771-1778, 2008.

Referências Bibliográficas

---

69 WIPF, D.O.; WIGHTMAN, M. Rapid cleavage reactions of haloaromatic radical anions measured with fast-scan cyclic voltammetry. **Journal Physical Chemical**, v. 93, p. 4286-4291, 1989.