

Bruna Ferreira Gomes Lobo

**Estudo da magnetoelétrólise durante o acoplamento
RMN-Eletroquímica *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 e Inorgânica

Orientador: Dr. Luiz Alberto Colnago

São Carlos
Março de 2018

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Assinatura:

Data: 11/06/2018



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

Lobo, Bruna Ferreira Gomes

Estudo da magnetoeletrólise durante o acoplamento RMN-Eletroquímica in situ / Bruna Ferreira Gomes Lobo. — São Carlos, 2018.

109 f.

Tese (Doutorado em Química Analítica e Inorgânica) — Instituto de Química de São Carlos / Universidade de São Paulo, 2018.

Edição revisada

Orientador: Prof. Dr. Luiz Alberto Colnago

1. Ressonância Magnética Nuclear. 2. Eletroquímica. 3. Campo magnético.
I. Título.

*Referências Bibliográficas
conferidas pelo SBI/IQSC*

Dedicatória

Dedico esta tese a todos os que fizeram parte da minha base:

- Ao Pai Maior, por todas as dádivas a mim concedidas;
- À minha mãe Cidinha, que me ensinou que batalhar é a chave do sucesso;
- À minha melhor amiga e irmã Mayara Silvestre, que me lembrou dia a dia que eu era capaz de tudo;
- Ao meu grande amor, melhor amigo e parceiro de trabalho Carlos Lobo, que além de me apoiar na pesquisa, me proporcionou um ambiente de amor e tranquilidade, essencial para o meu bom desenvolvimento pessoal e profissional;
- Aos meus primeiros mentores acadêmicos Hidetake Imasato e Ubirajara Pereira Rodriguez Filho, por me ensinarem a ser independente e a ultrapassar barreiras;
- Ao meu orientador e amigo Luiz Alberto Colnago, que sempre incentivou o meu trabalho e deu todo apoio para que esse fosse realizada com excelência, me dando sempre total liberdade para crescer profissionalmente;
- À minha querida amiga Pollyana Ferreira da Silva, pelo companheirismo, por sonhar comigo e me ajudar no dia a dia.

Agradecimentos

- Agradeço à FAPESP pelas duas bolsas concedidas:
 - Processo nº 2012/22281-9 e;
 - Bolsa BEPE processo nº 2016/01537-6;
- Agradeço ao CNPq pela bolsa concedida, processo nº 140362/2013-4;
- Agradeço à Universidade de São Paulo e ao Instituto de Química de São Carlos pela formação e infraestrutura proporcionada;
- Agradeço à Embrapa pela infraestrutura oferecida e aos funcionários da Embrapa pelo apoio técnico e cordialidade, entre eles cito: Viviane, Silviane, Adriana, Paulo, Matheo, Ana Felicori, Suzane, Daniel, Godoy e Jorge;
- Agradeço aos meus amigos e colegas de trabalho: Carlos, Cirlei, Tatiane, Gabriela, Paulo, Flávio, Rodrigo, Diego, Angel, Douglas, Luiz, Polyana, Luiza e Keng;
- Agradeço ao meu orientador, Dr. Luiz Alberto Colnago;
- Agradeço à todos os envolvidos no meu estágio BEPE: à RWTH-Aachen University, ao meu supervisor Prof. Dr. Bernhard Blümich, ao Dr. Ernesto Danieli, ao Dr. Marcelo Carmo e ao MSc. Stefan Benders.

“A abelha fazendo o mel, vale o tempo que não voou...”
(Beto Guedes/Ronaldo Bastos)

Resumo

Recentemente foi demonstrado que a técnica de ressonância magnética nuclear no domínio do tempo (RMN-DT) é uma importante ferramenta analítica que é passível de ser acoplada com a eletroquímica (EQ-RMN). No entanto, a técnica de RMN não é passiva, ou seja, o campo magnético do equipamento atua sobre as reações eletroquímicas aumentando a velocidade das reações realizadas *in situ* quando estas são limitadas por transporte de massas e/ou transferência de cargas. Essa alteração da taxa de reação é ocasionada por um fenômeno conhecido por magnetoeletrólise, que tem como principal resultante a Força Magnética, que é o produto vetorial entre o campo magnético e o fluxo de íons gerado durante a eletrólise. Tendo isso em vista, nesse trabalho o campo magnético do espectrômetro de RMN foi utilizado para estudar a magnetoeletrólise. O efeito do campo magnético sobre diferentes sistemas eletroquímicos foi comprovado na presença de campo magnético de equipamentos de RMN de baixa e alta resolução, os quais possuíam diferentes intensidades de campo magnético. Além do foco dado para a magnetoeletrólise durante o acoplamento EQ-RMN, novas células eletroquímicas foram miniaturizadas para a utilização com a RMN a partir de um método simples, rápido e robusto. Também foram feitas medições da velocidade do fluxo em solução causado pela magnetoeletrólise. Para isso foi utilizada a técnica de imagem por spin eco com a qual foi possível visualizar e quantificar o efeito do campo magnético atuando sobre a reação de eletrodeposição de cobre realizada *in situ*. Além disso, neste trabalho de doutorado também foi utilizado um espectrômetro de RMN de bancada de alta resolução para o acoplamento com a eletroquímica. A vantagem desse equipamento frente aos outros espectrômetros de RMN de alta resolução convencionais é o fato do equipamento ser robusto, ser de pequeno porte e possuir um ímã permanente que não exige altos custos de manutenção para mantê-lo refrigerado. Portanto, nesse trabalho foram feitas melhorias no acoplamento EQ-RMN com diferentes equipamentos de RMN (de baixa e alta resolução) e o campo magnético do espectrômetro foi aplicado para estudar a magnetoeletrólise.

Palavras-chave: Acoplamento RMN-eletroquímica; Magnetoeletrólise; Células Eletroquímicas Miniaturizadas.

Abstract

Recently it was demonstrated that time domain Magnetic Nuclear Resonance (TD- NMR) is an important analytical technique which can be coupled to electrochemistry (EC-NMR). However, NMR is not a passive technique, in other words it affects the electrochemical reactions performed *in situ* by increasing the reaction rate of mass transport and/or charge transfer limited reactions, due to the magnetic field of the spectrometer. This change in the reaction rate is caused by a phenomenon known as magnetoelectrolysis, which has as main resultant the Lorentz force, which is the vectorial product between the magnetic field vector and the ion flow produced during the electrolysis. Taking this into account, in this work the magnetic field of the NMR spectrometer was used to study the magnetoelectrolysis and this effect was demonstrated in several electrochemical systems using high and low-field spectrometers. Furthermore, new miniaturized electrochemical cells were developed for use in EC-NMR experiments using a simple, fast and robust method. Flow velocity measurements on solutions under the magnetoelectrolysis effect were also made using spin echo imaging. This allowed the quantification and visualization of the effect of the magnetic field on the copper electrodeposition reaction performed *in situ*. A bench-top high-resolution NMR spectrometer was also used during this Ph.D. work. This spectrometer brings some advantages over high-field spectrometers, namely that it is small and based on permanent magnets, which reduces the maintenance costs. In summary, improvements have been made in the EC-NMR coupling using different NMR spectrometers (both high and low field) and the magnetic field of the spectrometer was used to study the magnetoelectrolysis effect.

Key-words: Electrochemistry-NMR coupling. Magnetoelectrolysis. Miniaturized electrochemical cells.

Lista de ilustrações

Figura 1 – Ilustração da sequência de pulsos CPMG.	34
Figura 2 – Célula desenvolvida por Richards e Evans para inserção no probe de RMN. Essa célula foi aplicada tanto para estudos online quanto <i>in situ</i>	36
Figura 3 – Espectro de ^1H para a redução de BQ <i>in situ</i> (A) Antes do início da eletrólise: $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de BQ em D_2O com $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de KCl como eletrólito suporte e $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ de DCl como doador de prótons; (B) após aproximadamente 30 s: queda da intensidade do pico referente a BQ e aparecimento do pico referente a HQ, com potencial aplicado de -500 mV ; Monitorando a reação eletroquímica por RMN: (C) depois de 80 s; (D) 140 s; (E) 200 s; (F) 250 s; (G) 308 s; (H) 360 s; (I) 410 s; (J) 480 s; (K) 550 s; (L) espectro apenas de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de HQ, após 680 s.	37
Figura 4 – Efeito da introdução do eletrodo de trabalho no sinal de RMN ^1H em 300 MHz. Foram usados como eletrodo de trabalho (A) fio de Pt em espiral; (B) malha cilíndrica de Pt; (C) filme fino de Au.	38
Figura 5 – Célula eletroquímica para EQ-RMN desenvolvida em 2009 por Klod e colaboradores.	38
Figura 6 – Célula eletroquímica para EQ-RMN desenvolvida em 2012 por Nunes e colaboradores (23). O eletrodo de trabalho (ET) e o contra eletrodo (CE) foram constituídos de Pt. O eletrodo de referência (ER) era um fio de prata. A célula era inserida na região de detecção da RMN e conectada com o potenciostato.	40
Figura 7 – A) (a) Decaimento medido pela CPMG sem eletrodos e em (b) Decaimento com eletrodos. Decaimento obtido com a solução de cobre com concentração de $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. B) Interferências causadas pelo pulso de RF na medida de cronoamperometria realizada a potencial constante $E = -0,5 \text{ V vs Ag/Ag}^+$	40
Figura 8 – Variação concentração de Cu^{2+} (\square) e da densidade de corrente (\blacksquare) durante a reação de eletrodeposição $E = -0,5 \text{ V (vs Ag/Ag}^+)$ <i>in situ</i>	41

Figura 9 – Ilustração das forças atuantes na magnetoconvecção. (a) A força Magnetohidrodinâmica, ou força Magnética (\mathbf{F}_B), atua sobre o fluido contendo um fluxo de íons (\mathbf{j}) quando existe um campo magnético (\mathbf{B}) perpendicular. Aqui, os íons negativos (roxo) são gerados no eletrodo negativo e os íons positivos (verde) são gerados no eletrodo positivo através de reações redox. Uma imagem expandida está ilustrada na metade inferior da figura e mostra a força atuando sobre os íons individualmente ($\mathbf{F}_{L,B}$) movendo-se com velocidade, \mathbf{v} . ($\mathbf{F}_{L,B}$) é a porção magnética da força de Lorentz (\mathbf{F}_L), uma componente do campo elétrico, $\mathbf{F}_{L,E}$ (migração, q é a partícula carregada em um campo elétrico \mathbf{E}), compõe a outra parte da \mathbf{F}_L . (b) A força do Gradiente de Campo Magnético ($\mathbf{F}_{\nabla B}$) atua sobre o fluido contendo espécies paramagnéticas com concentração uniforme, C_P . A magnitude de B está em escala colorida para diferentes linhas de campo no plano y - z para um disco magnético de Nd-FeB (cinza) de dimensões comuns; as linhas foram geradas com o equipamento AMPERES V64 (Integrated Engineering Software, Winnipeg, Manitoba). As magnitudes relativas dos vetores ($\mathbf{F}_{\nabla B}$) são mostradas pelo comprimento dos vetores e com multiplicador quando indicado. (c) A força do Gradiente de Concentração ($\mathbf{F}_{\nabla C}$) atua sobre o fluido que contém um gradiente de concentração de espécies paramagnéticas (∇C_P) e é independente da direção do campo magnético. As magnitudes relativas dos vetores $\mathbf{F}_{\nabla C}$ em diferentes locais ao longo do gradiente de concentração são representadas à escala para um campo \mathbf{B} uniforme (não mostrado). N_A é o número de Avogadro, m^* está relacionado à susceptibilidade magnética, e k é a constante de Boltzmann. Os vetores estão em negrito. 43

Figura 10 – Efeito do campo magnético sobre as correntes limitantes catódica (\bullet) e anódica (\circ) em pH 0,5. Correntes limitantes catódicas são tomadas a -0,5 V e correntes limitantes anódicas a +1,5 V em relação a Ag/AgCl. 44

Figura 11 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura de filmes de cobre depositados com (a) campo aplicado zero, (b) campo aplicado de 0,5 T, e (c) sob uma taxa de rotação de 10 rpm. 44

Figura 12 – Diagrama esquemático do mecanismo do aumento do transporte de massa causado pelo campo magnético durante a eletrólise. 45

Figura 13 – Fluxo hidrodinâmico no eletrodo em um campo magnético não uniforme. (A) Campo aplicado paralelamente à superfície do eletrodo. O fluxo MHD primário é paralelo à superfície. (B), (C) Campo aplicado perpendicular à superfície do eletrodo. Em (B) o fluxo MHD primário é um vórtice ao redor do eletrodo, mas em (C) o fluxo MHD secundário (micro-MHD) é gerado como vórtices ao redor das pretuberâncias da superfície.	46
Figura 14 – Esquema da célula A.	50
Figura 15 – Esquema da célula B.	51
Figura 16 – Imagem da célula C.	51
Figura 17 – Células utilizadas para acoplamento EQ-RMN com espectrômetros de RMN de alta resolução. (a) Célula eletroquímica adaptada em tubo de RMN de 5 mm. O ET era constituído por fibras de carbono. O CE e o ER foram construídos utilizando um fio de platina e um fio de prata, respectivamente. (b) Em um único capilar foi construído um eletrodo coaxial, com fios de platina como ET e CE, e um fio fino de prata foi fixado na lateral do capilar como ER.	52
Figura 18 – Célula utilizada para medidas de velocimetria da magnetoeletrólise utilizando imagem de RMN (500 MHz, ^1H). O ET e o CE eram duas placas de cobre fixadas na parede da cubeta (44).	54
Figura 19 – Equipamento de RMN no domínio do tempo (9,8 MHz para ^1H) - Spinlock. (a) Foto do equipamento. (b) Ilustração do corte transversal do equipamento. O posicionamento da célula eletroquímica também está representado no desenho.	54
Figura 20 – Equipamento de RMN unilateral no domínio do tempo (14,2 MHz para ^1H).	55
Figura 21 – Espectrômetro de RMN de bancada (43 MHz para ^1H) - Spinsolve (Magritek, Aachen - Alemanha). (a) Imagem do equipamento. (b) Representação do corte transversal do equipamento. A célula eletroquímica em um tubo de 5 mm está representada na ilustração.	55
Figura 22 – Esquema do acoplamento EQ-RMN. Na figura é ilustrado um equipamento de alta resolução, no entanto um esquema similar a esse foi utilizado para os outros equipamento de RMN.	57
Figura 23 – Ilustração do decaimento exponencial da intensidade dos ecos obtidos pela sequência CPMG. Um ajuste monoexponencial a partir dos máximos dos ecos é feito para a obtenção da constante de relaxação transversal, T_2 . O eixo y é a intensidade do sinal, o eixo x é o tempo e a A_1 e y_0 são constantes determinadas a partir do ajuste exponencial.	61

- Figura 24 – Variação da concentração de Cu^{2+} em função do tempo de eletrólise em (A) Célula A e (B) Célula C, a 25 °C sob diferentes configurações: (■) $\mathbf{B} \perp \mathbf{j}$, (●) $\mathbf{B} \parallel \mathbf{j}$ e (▲) $\mathbf{B} = \mathbf{0}$. Solução: 0,1 mol L⁻¹ de Na₂SO₄ como eletrólito suporte e 0,01 mol L⁻¹ de CuSO₄. Parâmetros eletroquímicos: $E_{\text{aplicado}} = -0,4$ V vs Ag/AgCl (3 mol L⁻¹ de KCl). A concentração de Cu^{2+} no decorrer da reação foi determinada pela sequência de CPMG, como indicado na página 58. O desvio padrão é representado pelas barras de erro (n=3). O experimento *in situ* foi realizado em um equipamento de RMN de 10 MHz para ¹H. 66
- Figura 25 – Variação da concentração de Cu^{2+} durante a eletrodeposição medida pela sequência CPMG (página 58) sob as diferentes configurações: $\mathbf{B} = \mathbf{0}$ (△), $\mathbf{B} \perp \mathbf{j}$ (□) e $\mathbf{B} \parallel \mathbf{j}$ (●). $E_{\text{aplicado}} = -0,5$ V vs fio de Ag à 25 °C. As barras de erros representam o desvio padrão (n=3). O experimento foi realizado em um equipamento de RMN de 14 MHz para ¹H. 67
- Figura 26 – Corrente ao longo do tempo para a eletrodeposição em platina utilizando a solução de 0,02 mol L⁻¹ de CuSO₄ em 0,1 mol L⁻¹ de Na₂SO₄ sob diferentes condições: sem campo magnético ($\mathbf{B} = \mathbf{0}$, linha preta), com campo magnético paralelo ($\mathbf{B} \parallel \mathbf{j}$, linha cinza claro) e com campo magnético perpendicular ($\mathbf{B} \perp \mathbf{j}$, linha cinza escuro). $E_{\text{aplicado}} = -0,5$ V vs fio de Ag. As linhas verticais são ruídos causados pelo pulso de radio frequência durante a sequência de CPMG (página 58). O experimento *in situ* foi realizado em um equipamento de RMN de 14 MHz para ¹H. 68
- Figura 27 – Representação da reação global da eletrorredução da *p*-benzoquinona para hidroquinona. 69
- Figura 28 – Voltamogramas adquiridos sob as condições *ex situ* (linha preta, $|\mathbf{B}| = 0$ T) e *in situ* (linha vermelha, $|\mathbf{B}| = 14$ T). A taxa de varredura utilizada foi de 100 mV s⁻¹ e o número de ciclos foi 4 (a varredura de número 4 é mostrada na figura). A amostra era uma alíquota de 550 μL de uma solução BQ (0,045 mol L⁻¹ em Na₂SO₄ 0,45 mol L⁻¹, pH = 1). Um eletrodo de fibra de carbono foi usado como eletrodo de trabalho (Figura 17A na página 52). O experimento *in situ* foi realizado em um espectrômetro de RMN de 600 MHz para ¹H. 70
- Figura 29 – Cronoamperograma realizado *ex situ* (região cinza, $|\mathbf{B}| = 0$ T) e *in situ* (região vermelha, $|\mathbf{B}| = 14$ T). Cada uma das condições testadas foi mantida durante 10 min. A célula eletroquímica (contendo 550 μL de uma solução de 0,045 mol L⁻¹ BQ em Na₂SO₄ 0,45 mol L⁻¹, pH = 1) alternou entre cada condição seis vezes. O potencial aplicado foi de -600 mV (vs Ag/AgCl pseudo-RE). O experimento foi realizado em um espectrômetro de RMN de 600 MHz para ¹H. 71

Figura 30 – Espectro de RMN adquirido sob as seguintes condições: <i>ex situ</i> (linha preta, $ \mathbf{B} = 0$ T) e <i>in situ</i> (linha vermelha, $ \mathbf{B} = 14$ T): pulso 30° , 64 varreduras, tempo morto (d1) de 2 s e 25°C . Os espectros foram registados após as medições cronoamperométricas (30 min, -600 mV (vs Ag/AgCl pseudo-RE), a) <i>ex situ</i> e b) <i>in situ</i> . O experimento foi realizado em um espectrômetro de RMN de 600 MHz para ^1H	72
Figura 31 – Razão das áreas dos picos de HQ e BQ, $\left(R_A = \frac{A_{HQ}}{A_{BQ}+A_{HQ}} \times 100\%\right)$, obtida através de medições de ^1H RMN durante as medidas eletroquímicas versus o tempo de reação, para condições <i>ex situ</i> (quadrados pretos) e <i>in situ</i> (círculos vermelhos). A célula eletroquímica continha $550\ \mu\text{L}$ de uma solução de $0,045\ \text{mol L}^{-1}$ BQ em Na_2SO_4 $0,45\ \text{mol L}^{-1}$, pH = 1. Condições: -600 mV (vs. Ag/AgCl pseudo-RE). Experimento realizado em um espectrômetro de RMN de 600 MHz para ^1H	73
Figura 32 – Razão sinal ruído (SR) versus valores dos chokes. Experimento realizado em um espectrômetro de RMN de 43 MHz para ^1H	74
Figura 33 – Variação do perfil do espectro de RMN (acetona) no espectrômetro Spinsolve com a posição dos eletrodos em relação à região de detecção. A célula representada na Figura é a célula utilizada para as reações de oxidação do 2-propanol (Figura 17B). Experimento realizado em um espectrômetro de RMN de 43 MHz para ^1H	75
Figura 34 – Curva de calibração para a hidroquinona utilizando o espectrômetro de RMN Spinsolve. O ajuste linear foi calculado conforme a Equação 3.4 e as medidas foram feitas em triplicata. Experimento realizado em um espectrômetro de RMN de 43 MHz para ^1H	76
Figura 35 – Espectros de RMN obtidos <i>in situ</i> para a reação de redução da BQ sob potencial constante de $-0,6$ V (vs Ag/Ag $^+$) durante 3 h. Foram utilizados $600\ \mu\text{L}$ de uma solução de $0,05\ \text{mol L}^{-1}$ BQ em H_2SO_4 $0,1\ \text{mol L}^{-1}$. A célula eletroquímica utilizada nesses experimentos está ilustrada na Figura 17.A (página 52). Experimento realizado em um espectrômetro de RMN de 43 MHz para ^1H	77

- Figura 36 – A) Concentração de HQ versus o tempo de reação medida *in situ* por RMN. A concentração foi obtida através da área do espectro de RMN na faixa 6,7 a 6.8 ppm. Para a conversão da área em concentração de HQ foi utilizado o ajuste linear para a curva de calibração mostrada na Figura 34 (página 76). B) Concentração de HQ versus o tempo estimada pela densidade de carga obtida pelos dados eletroquímicos. A reação de redução da BQ foi realizada *in situ* sob potencial constante de $-0,6$ V (vs Ag/Ag⁺) durante 3 h. Foram utilizados 600 μ L de uma solução de 0,05 mol L⁻¹ BQ em H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹. Experimento realizado em um espectrômetro de RMN de 43 MHz para ¹H. 78
- Figura 37 – A) Voltametria cíclica *in situ* (vermelho) (dentro do espectrômetro de RMN) e *ex situ* (azul) (fora do espectrômetro de RMN). B) Cronoamperometria. Potencial aplicado de $-0,6$ V (vs Ag/Ag⁺). As condições *ex situ* (região em azul) e *in situ* (região em vermelho) foram alternadas para uma mesma amostra de BQ. Foram utilizados 600 μ L de uma solução de 0,05 mol L⁻¹ BQ em H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹. Em ambos os experimentos a temperatura foi controlada à 28 °C. O experimento *in situ* realizado em um espectrômetro de RMN de 43 MHz para ¹H. 78
- Figura 38 – Curva de calibração para a A) Acetona e B) Isopropanol. Foi utilizado o espectrômetro de RMN Spinsolve. O ajuste linear foi calculado conforme a Equação 3.4 (página 62) e as medidas foram feitas em triplicata. Experimento realizado em um espectrômetro de RMN de 43 MHz para ¹H. 79
- Figura 39 – Espectros de RMN obtidos *in situ* para a reação da oxidação do isopropanol sob o potencial de $+0,9$ V (vs Ag/Ag⁺). Foram utilizados 600 μ L de uma solução de 1 mol L⁻¹ isopropanol em HClO₄ 0,5 mol L⁻¹. A célula eletroquímica utilizada nesses experimentos está ilustrada na Figura 17.B (página 52). Experimento realizado em um espectrômetro de RMN de 43 MHz para ¹H durante 30 minutos. 80
- Figura 40 – Concentração de acetona versus o tempo de reação sob potencial aplicado de A) $+0,3$ V e B) $+0,9$ V. Em cada gráfico se faz a comparação dos resultados calculados utilizando a RMN e a eletroquímica (carga total - na legenda expresso como Crono *in situ* e Crono *ex situ*). Os experimentos foram feitos *ex situ* e *in situ*. A curva de calibração usada aqui foi a para a acetona. Experimento realizado em um espectrômetro de RMN de 43 MHz para ¹H. O ajuste linear mostrado na figura foi feito considerando os dados para a RMN *in situ*. 81

Figura 41 – Voltametria cíclica <i>in situ</i> (vermelho) (dentro do espectrômetro de RMN) e <i>ex situ</i> (azul) (fora do espectrômetro de RMN). Foram utilizados 600 μL de uma solução de 1 mol L^{-1} isopropanol em HClO_4 0,5 mol L^{-1} . Em ambos os experimentos a temperatura foi controlada à 28°C. O experimento <i>in situ</i> realizado em um espectrômetro de RMN de 43 MHz para ^1H	81
Figura 42 – Reação de oxidação do ácido valérico para n-octano através da rota de Kolbe (52).	82
Figura 43 – Curva de calibração para a A) Ácido Valérico e B) n-Octano. Foi utilizado o espectrômetro de RMN Spinsolve. O ajuste linear foi calculado conforme a Equação 3.4 (página 62) e as medidas foram feitas em triplicata. Experimento realizado em um espectrômetro de RMN de 43 MHz para ^1H	82
Figura 44 – Cronoamperogramas para a reação de oxidação do ácido valérico sob diferentes potenciais constantes: A) 5 V, B) 7,5 V e C) 10 V. As medidas foram feitas <i>ex situ</i> (em preto) e <i>in situ</i> (em vermelho). O experimento <i>in situ</i> realizado em um espectrômetro de RMN de 43 MHz para ^1H	83
Figura 45 – Concentração do produto e do reagente durante a oxidação do ácido valérico versus o tempo. As reações foram realizadas <i>in situ</i> (\circ) e <i>ex situ</i> (\bullet). As reações foram realizadas em diferentes potenciais fixos: A e B a 5 V, C e D a 7,5 V e E e F a 10 V. Os gráficos A, C e E mostram o consumo de do ácido valérico e os gráficos B, D e F mostram a produção de n-octano. Experimento realizado em um espectrômetro de RMN de 43 MHz para ^1H	84
Figura 46 – Cronopotenciogramas para a reação de oxidação do ácido valérico sob diferentes correntes constantes: A) 10 mA, B) 15 mA, C) 20 mA e D) 30 mA. As medidas foram feitas <i>ex situ</i> (em preto) e <i>in situ</i> (em vermelho). O experimento <i>in situ</i> realizado em um espectrômetro de RMN de 43 MHz para ^1H	85
Figura 47 – Concentração do produto e do reagente durante a oxidação do ácido valérico versus o tempo. As reações foram realizadas <i>in situ</i> (\circ) e <i>ex situ</i> (\bullet). As reações foram realizadas aplicando diferentes valores de corrente constante: A e B a 10 mA, C e D a 15 mA V, E e F a 20 V e G e H a 30 mA. Os gráficos A, C, E e G mostram o consumo de do ácido valérico e os gráficos B, D, F e H mostram a produção de n-octano. Experimento realizado em um espectrômetro de RMN de 43 MHz para ^1H	87

Figura 48 – Taxa de conversão de ácido valérico à <i>n</i> -octano nos experimentos A) com potencial constante (cronoamperimetria) e B) com corrente constante (cronopotenciometria). Os dados comparados são para os experimentos <i>in situ</i> (■) e <i>ex situ</i> (○).	88
Figura 49 – Efeito do campo magnético sobre A) aumento da corrente em 10 min de reação (cronoamperimetria) e B) redução do potencial inicial (cronopotenciometria). Os dados para as medidas <i>ex situ</i> são representados por ○ e os dados para as medidas <i>in situ</i> por ■.	89
Figura 50 – Estimativa da concentração de <i>n</i> -octano ao longo da reação utilizando a RMN e eletroquímica. A) Dados obtidos pela cronoamperimetria, B) dados obtidos pela cronopotenciometria. Os valores nos quais as cronopotenciometrias e cronoamperometrias foram realizadas estão no eixo x.	90
Figura 51 – Velocidade do fluxo dentro de uma célula (mm s^{-1}) eletroquímica medida por imagem de RMN. Os eletrodos estão fixados na parede, conforme exemplificado na Figura 18. Foram aplicados diferentes valores de corrente elétrica: A) +20 mA; B) –20 mA; C) +5 mA e D) –5 mA. Experimento realizado em um espectrômetro de RMN de 500 MHz para ^1H	92
Figura 52 – Vetores de fluxo para uma célula contendo $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ CuSO}_4$ medida por velocimetria de imagem por spin eco. O plano mostrado é paralelo à superfície dos eletrodos. A escala colorida mostra a densidade de spins em unidades arbitrárias. Experimento realizado em um espectrômetro de RMN de 500 MHz para ^1H	92
Figura 53 – Imagens por RMN obtidas em tempos diferentes durante a magnetoeletrólise. Nas imagens em branco e preto mostra-se as densidades de spins e nas imagens coloridas mostram-se as velocidades do fluxo.	93
Figura 54 – DOSY antes de iniciar a reação eletroquímica. Os eletrodos foram inseridos próximos da região de detecção. Medidas realizadas no espectrômetro de RMN de 600 MHz para ^1H . Resultados adaptados de (43).	101
Figura 55 – DOSY durante a medida eletroquímica. Os eletrodos foram inseridos próximos da região de detecção. Medidas realizadas no espectrômetro de RMN de 600 MHz para ^1H . Resultados adaptados de (43)	101
Figura 56 – DOSY depois da medida eletroquímica. Os eletrodos foram inseridos próximos da região de detecção. Medidas realizadas no espectrômetro de RMN de 600 MHz para ^1H . Resultados adaptados de (43)	102

Figura 57 – Espectro de RMN (Spinsolve 43 MHz para ^1H) para a amostra oxidada <i>ex situ</i> de ácido valérico à 5 V (vs Ag/Ag $^+$) em diferentes tempos. Solução contendo 1 mol L $^{-1}$ de Ácido Valérico e 0,1 mol L $^{-1}$ de KOH em metanol.	103
Figura 58 – Espectro de RMN (Spinsolve 43 MHz para ^1H) para a amostra oxidada <i>in situ</i> de ácido valérico à 5 V (vs Ag/Ag $^+$) em diferentes tempos. Solução contendo 1 mol L $^{-1}$ de Ácido Valérico e 0,1 mol L $^{-1}$ de KOH em metanol.	103
Figura 59 – Espectro de RMN (Spinsolve 43 MHz para ^1H) para a amostra oxidada <i>ex situ</i> de ácido valérico à 7,5 V (vs Ag/Ag $^+$) em diferentes tempos. Solução contendo 1 mol L $^{-1}$ de Ácido Valérico e 0,1 mol L $^{-1}$ de KOH em metanol.	104
Figura 60 – Espectro de RMN (Spinsolve 43 MHz para ^1H) para a amostra oxidada <i>in situ</i> de ácido valérico à 7,5 V (vs Ag/Ag $^+$) em diferentes tempos. Solução contendo 1 mol L $^{-1}$ de Ácido Valérico e 0,1 mol L $^{-1}$ de KOH em metanol.	104
Figura 61 – Espectro de RMN (Spinsolve 43 MHz para ^1H) para a amostra oxidada <i>ex situ</i> de ácido valérico à 10 V (vs Ag/Ag $^+$) em diferentes tempos. Solução contendo 1 mol L $^{-1}$ de Ácido Valérico e 0,1 mol L $^{-1}$ de KOH em metanol.	105
Figura 62 – Espectro de RMN (Spinsolve 43 MHz para ^1H) para a amostra oxidada <i>in situ</i> de ácido valérico à 10 V (vs Ag/Ag $^+$) em diferentes tempos. Solução contendo 1 mol L $^{-1}$ de Ácido Valérico e 0,1 mol L $^{-1}$ de KOH em metanol.	105
Figura 63 – Espectro de RMN (Spinsolve 43 MHz para ^1H) para a amostra oxidada <i>ex situ</i> de ácido valérico à 10 mA em diferentes tempos. Solução contendo 1 mol L $^{-1}$ de Ácido Valérico e 0,1 mol L $^{-1}$ de KOH em metanol.	106
Figura 64 – Espectro de RMN (Spinsolve 43 MHz para ^1H) para a amostra oxidada <i>in situ</i> de ácido valérico à 10 mA em diferentes tempos. Solução contendo 1 mol L $^{-1}$ de Ácido Valérico e 0,1 mol L $^{-1}$ de KOH em metanol.	106
Figura 65 – Espectro de RMN (Spinsolve 43 MHz para ^1H) para a amostra oxidada <i>ex situ</i> de ácido valérico à 15 mA em diferentes tempos. Solução contendo 1 mol L $^{-1}$ de Ácido Valérico e 0,1 mol L $^{-1}$ de KOH em metanol.	107
Figura 66 – Espectro de RMN (Spinsolve 43 MHz para ^1H) para a amostra oxidada <i>in situ</i> de ácido valérico à 15 mA em diferentes tempos. Solução contendo 1 mol L $^{-1}$ de Ácido Valérico e 0,1 mol L $^{-1}$ de KOH em metanol.	107
Figura 67 – Espectro de RMN (Spinsolve 43 MHz para ^1H) para a amostra oxidada <i>ex situ</i> de ácido valérico à 20 mA em diferentes tempos. Solução contendo 1 mol L $^{-1}$ de Ácido Valérico e 0,1 mol L $^{-1}$ de KOH em metanol.	108

Figura 68 – Espectro de RMN (Spinsolve 43 MHz para ^1H) para a amostra oxidada *in situ* de ácido valérico à 20 mA em diferentes tempos. Solução contendo 1 mol L^{-1} de Ácido Valérico e $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de KOH em metanol.108

Figura 69 – Espectro de RMN (Spinsolve 43 MHz para ^1H) para a amostra oxidada *ex situ* de ácido valérico à 30 mA em diferentes tempos. Solução contendo 1 mol L^{-1} de Ácido Valérico e $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de KOH em metanol.109

Figura 70 – Espectro de RMN (Spinsolve 43 MHz para ^1H) para a amostra oxidada *in situ* de ácido valérico à 30 mA em diferentes tempos. Solução contendo 1 mol L^{-1} de Ácido Valérico e $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de KOH em metanol.109

Lista de tabelas

Tabela 1 – Estimativa da intensidade das principais forças resultantes atuantes na magnetoeletrólise.	69
Tabela 2 – Estimativa da força do campo magnético durante as diferentes reações acompanhadas com os diferentes equipamentos de RMN, versus o aumento causado na taxa de conversão.	91

Lista de abreviaturas e siglas

BQ	<i>p</i> -benzoquinona
CE	Contra Eletrodo
CPMG	Carr-Purcell-Meiboom-Gill
DOSY	Diffusion Ordered NMR Spectroscopy
EQ-RMN	Eletroquímica acoplada com RMN
ER	Eletrodo de Referência
ET	Eletrodo de Trabalho
FID	Free Induction Decay
HQ	Hidroquinona
LD	Limite de Detecção
LQ	Limite de Quantificação
MHD	Magnetohidrodinâmico
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
RF	Rádio Frequência
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
RMN-DT	RMN no domínio do tempo
TD-NMR	Time domain NMR
UV-Vis	Ultra-violeta - visível

Lista de símbolos

\mathbf{B}	Campo magnético em Tesla (T).
\mathbf{B}_0	Campo magnético permanente do espectrômetro de RMN em Tesla (T).
\mathbf{B}_1	Campo magnético perpendicular a \mathbf{B}_0 , o qual é gerado pelo pulso de radio frequência, em Tesla (T).
$\mathbf{B} \parallel \mathbf{j}$	Vetor campo magnético paralelo ao vetor densidade de fluxo.
$\mathbf{B} \perp \mathbf{j}$	Vetor campo magnético perpendicular ao vetor densidade de fluxo.
\mathbf{B}_z	Componente do campo magnético no eixo z, em Tesla (T).
$\nabla \mathbf{B}$	Gradiente do campo magnético, em Tesla por metro (T m^{-1}).
ΔC_P	Gradiente de concentração de íons paramagnéticos, em mol por metro (mol m^{-1}).
ΔE	Diferença de energia entre os níveis α e β , em Joule (J).
E	Potencial elétrico, em Volts, V.
F	Constante de Faraday, em coulomb por mol, $96485,33 \text{ C mol}^{-1}$.
\mathbf{F}_B	Força do campo magnético em Newton por metro cúbico, N m^{-3} .
$\mathbf{F}_{\nabla B}$	Força do gradiente de campo magnético, Força de Kelvin, dada em Newton por metro cúbico, N m^{-3} .
$\mathbf{F}_{\Delta C}$	Força do gradiente de concentração em Newton por metro cúbico, N m^{-3} .
\mathbf{F}_L	Força de Lorentz, em Newton, N.
$\mathbf{F}_{L,B}$	Componente magnética da Força de Lorentz, em Newton, N.
$\mathbf{F}_{L,E}$	Componente elétrica da Força de Lorentz, em Newton, N.
γ	Razão giromagnética específica para cada núcleo, em radianos por segundo por Tesla, $\text{rad s}^{-1} \text{ T}^{-1}$.
h	Constante de Planck, $6,626 \times 10^{-34} \text{ J s}$.
\hbar	Constante de Planck (h) dividida por 2π .

I	Número quântico momento angular de spin.
i	Corrente elétrica em Ampere, A.
i_a	Corrente anódica, em Ampere, A.
i_c	Corrente catódica, em Ampere, A.
j	Densidade de corrente elétrica, em Ampere por metros cúbicos, A m ⁻³ .
k_B	Constante de Boltzmann, $1,38 \times 10^{-23}$ J K ⁻¹ .
L	Número quântico de momento angular.
μ	Número quântico de momento magnético.
M_Z	Magnetização resultante em Ampere por metro quadrado, A m ⁻² .
n	Número de réplicas do experimento.
N_A	Número de Avogadro, $6,022 \times 10^{23}$.
Q	Carga, em Coulomb, C.
R_2	Inverso de T_2 , em s ⁻¹ .
σ	Desvio padrão.
T	Temperatura em Kelvin, K.
T_1	Constante de relaxação longitudinal (também conhecido por relaxação spin-rede).
T_2	Constante de relaxação transversal (também conhecido por relaxação spin-spin), em s.
θ	Ângulo entre M_Z e o eixo z em rad.
τ	Tempo entre os pulsos de radio frequência na sequência de RMN em s.
V	Volume em litros, L.

Sumário

	Lista de ilustrações	13
	Lista de tabelas	23
	Sumário	29
1	INTRODUÇÃO	31
1.1	Ressonância Magnética Nuclear: Princípios e Instrumentação	32
1.1.1	RMN de baixa resolução	33
1.1.2	RMN de alta resolução	34
1.1.3	Imagem por RMN	34
1.2	Acoplamento RMN-Eletroquímica	35
1.2.1	Acoplamento EQ-RMN de Alta Resolução	35
1.2.2	Acoplamento EQ-RMN de Baixa Resolução	39
1.3	Magnetoelétrólise	41
2	OBJETIVOS	47
2.1	Objetivos Gerais	47
2.2	Objetivos Específicos e Metas	47
3	MATERIAIS E MÉTODOS	49
3.1	Reagentes e Soluções	49
3.1.1	Soluções para medições com RMN no domínio do tempo - Relaxômetros	49
3.1.2	Soluções para medições com RMN de alta resolução	49
3.1.3	Solução para medições de velocimetria por imagem de RMN	50
3.2	Células Eletroquímicas	50
3.2.1	Células para medições com RMN no domínio do tempo - Relaxômetros	50
3.2.2	Células para medições com RMN de alta resolução	51
3.2.3	Célula para medições de velocimetria por imagem de RMN	53
3.3	Equipamentos Utilizados	54
3.3.1	Equipamentos de RMN	54
3.3.2	Potenciostatos	56
3.4	Acoplamento EQ-RMN	56
3.5	Parâmetros Eletroquímicos	57
3.6	Sequências de RMN	58
3.6.1	Redução do Cobre	58
3.6.2	<i>p</i> -Benzoquinona e Hidroquinona	59

3.6.3	2-Propanol e Acetona	59
3.6.4	Ácido Valérico e <i>n</i> -Octano	59
3.6.5	Medidas de Difusão por RMN	59
3.6.6	Velocimetria por Imagem de RMN	60
3.7	<i>Shimming</i> e <i>Lock</i> - Ajuste da homogeneidade do campo	60
3.8	Cálculos	60
3.8.1	Cálculo do coeficiente de relaxação transversal (T_2)	60
3.8.2	Curvas de Calibração para a Espectroscopia de RMN	62
3.8.3	Eficiência da reação eletroquímica calculada pela equação de Faraday	62
3.8.4	Estimativa da Força Magnética (Força de Lorentz)	62
3.8.5	Estimativa da Força do Gradiente de Campo Magnético (Força de Kelvin)	63
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	65
4.1	Curva de Calibração para a Técnica de Relaxometria	65
4.2	Acoplamento com Relaxômetros de RMN	65
4.2.1	Campo magnético homogêneo - Spinlock (9,8 MHz ^1H).	65
4.2.2	Campo magnético não homogêneo - Ímã unilateral (14,2 MHz ^1H)	67
4.3	Acoplamento com Espectroscopia de RMN (600 MHz ^1H)	69
4.4	Medidas DOSY Durante a Magnetoelétrólise (600 MHz ^1H)	73
4.5	Acoplamento com Espectroscopia de RMN (43 MHz ^1H)	74
4.5.1	Filtros de Radio Frequência e Posicionamento dos Eletrodos	74
4.5.2	Benzoquinona (BQ)	75
4.5.3	2-Propanol	79
4.5.4	Ácido Valérico	81
4.5.5	RMN vs Eletroquímica	89
4.6	Comparação da força do campo magnético nos diferentes equipamentos e nas diferentes reações eletroquímicas	90
4.7	Velocimetria por RMN de imagem durante a Magnetoelétrólise (500 MHz ^1H)	91
4.8	Conclusão	94
	Referências	95
	APÊNDICE A – ESPECTROS DOSY - MEDIDAS DE DIFUSÃO DURANTE A MAGNETOELETRÓLISE.	101
	APÊNDICE B – ESPECTROS DE RMN PARA AS REAÇÕES DE OXIDAÇÃO DO ÁCIDO VALÉRICO	103

1 Introdução

O acoplamento de técnicas analíticas visa aumentar as informações que podem ser extraídas de um sistema, auxiliando na compreensão de mecanismos reacionais. A eletroquímica é uma técnica comumente acoplada com diversas outras técnicas, entre elas podemos citar a espectroscopia de UV-Vis, cromatografia líquida, espectroscopia de massas e a ressonância magnética nuclear (RMN) (1). Esses acoplamentos são importantes pois auxiliam na determinação das espécies químicas envolvidas nos processos eletroquímicos. Uma vez que em casos de reações paralelas as técnicas eletroquímicas não são eficientes para indicar precisamente quais espécies estão sendo produzidas, não é possível determinar, apenas usando essa metodologia, a real eficiência reacional, ou seja, a quantidade de carga que realmente é utilizada para a formação dos produtos de interesse. Nesse ponto o acoplamento com outras técnicas analíticas pode auxiliar no estudo de sistemas químicos.

Dentre as técnicas citadas, a espectroscopia de RMN vem ganhando grande interesse para o acoplamento com eletroquímica, EQ-RMN, pois é uma técnica não destrutiva, com grande seletividade analítica e que permite a determinação estrutural das moléculas em solução. Para núcleos abundantes (^1H e ^{19}F , por exemplo), através do uso de sequências rápidas de análise é possível identificar intermediários reacionais com curto tempo de vida (2).

Porém, como em todo hifenamento de técnicas, há vários desafios que precisam ser solucionados e com a EQ-RMN não é diferente. Entre eles citamos a interferência dos eletrodos no sinal da RMN que reduz a razão sinal-ruído e a resolução do espectro durante o acoplamento *in situ* (célula eletroquímica colocada na região de detecção do espectrômetro de RMN) (3–6). Como alternativa, diferentes materiais e filmes finos vêm sendo usados na construção dos eletrodos (que precisam ser miniaturizados) (3). Filtros de rádio frequência também são usados para melhorar o sinal (6).

Cabe ressaltar que durante o acoplamento a EQ-RMN o efeito do campo magnético sobre as reações eletroquímicas realizadas *in situ* não pode ser negligenciado. Esse efeito é conhecido como magnetoeletrólise ou efeito magneto-convectivo (7, 8). Esse fenômeno tem como principal força resultante a Força de Magnética, \mathbf{F}_B , a qual é o produto vetorial entre o vetor campo magnético, \mathbf{B} , e o vetor fluxo de íons gerado pela reação eletroquímica, \mathbf{j} . Esta força sempre estará presente em sistemas eletroquímicos realizados na presença de um campo magnético, e a resultante, \mathbf{F}_B , agirá de forma similar a uma convecção mecânica aumentando a taxa reacional de reações limitadas por transporte de massas (9). Portanto, as reações eletroquímicas acompanhadas *in situ* pelo acoplamento EQ-RMN podem ter seu mecanismo e taxa reacional alterados, o que não pode ser negligenciado. Apesar desse efeito ser conhecido há muito tempo pela comunidade científica, até o início desse projeto de doutorado ele não havia sido levado em consideração nos sistemas ele-

troquímicos acoplados *in situ* com a RMN. Assim, o objetivo principal desse projeto de doutorado foi utilizar o campo magnético dos equipamentos de RMN para estudar avaliar a magnetoeletrólise durante o acoplamento *in situ* EQ-RMN.

A seguir, descreve-se brevemente sobre RMN, apresenta-se o estado da arte do acoplamento EQ-RMN e faz-se um detalhamento maior sobre o efeito magneto-convectivo.

1.1 Ressonância Magnética Nuclear: Princípios e Instrumentação

O fenômeno da RMN foi detectado pela primeira vez em 1938 por Isaac Rabi em feixes moleculares (10). Em 1945 Purcell, Torrey, e Pound observaram o fenômeno quando irradiaram com ondas de rádio frequência aproximadamente 1 kg de parafina na presença de um campo magnético (11). Na mesma época, Bloch, Hansen e Packard detectaram sinais do hidrogênio de uma amostra de água (12).

A RMN lida com a resultante de momentos magnéticos, $\boldsymbol{\mu}$ e momentos angulares, \mathbf{L} , de muitos núcleos submetidos a um campo magnético externo. A ressonância implica em sintonizar a frequência natural dos núcleos no campo magnético (também conhecida como frequência de Larmor - ω_0) com uma onda de rádio frequência (RF) aplicada no sistema. Um núcleo só irá absorver a energia de RF se a sua frequência for igual à frequência de Larmor do núcleo.

Portanto, para que um núcleo seja sensível à RMN ele precisa apresentar momento magnético, $\boldsymbol{\mu}$, diferente de zero. Por sua vez, $\boldsymbol{\mu}$ depende do momento angular de spin do núcleo de interesse, \mathbf{I} . A relação entre essas duas grandezas é mostrada na Equação 1.1 (13).

$$\boldsymbol{\mu} = \gamma \hbar \mathbf{I} \quad (1.1)$$

Onde γ é a razão giromagnética (pode ser positiva ou negativa) específica para cada núcleo e \hbar é a constante de Planck (h) dividida por 2π .

Logo, a RMN pode ser descrita como uma técnica espectroscópica, onde há absorção e emissão de radiação eletromagnética, o que gera transições entre os níveis energéticos da molécula.

O método de ressonância requer que a energia da radiação incidente seja igual à diferença de energia dos níveis energéticos. Logo, a detecção da ressonância só ocorrerá quando a frequência de RF for exatamente a mesma da mudança de estado de spin. Essa frequência é característica do ambiente químico que cada núcleo sente.

Para que a magnetização seja induzida na amostra pelo campo magnético externo é necessário um tempo T_1 , conhecido como constante de relaxação longitudinal.

Em comparação com \mathbf{B}_0 a magnetização resultante tem um módulo muito pequeno, portanto, para ser detectada aplicam-se pulsos de rádio frequência que gera um campo

magnético oscilante \mathbf{B}_1 , perpendiculares a \mathbf{B}_0 , a fim de polarizar a orientação de \mathbf{M}_z para um outro eixo no qual seja possível detectar o sinal.

Após a sequência de pulsos, \mathbf{M}_z estará em estado excitado e então tende ao equilíbrio. O processo de retornar ao equilíbrio é conhecido como relaxação, e existem dois mecanismos: a relaxação longitudinal (também conhecido por relaxação spin-rede) com constante de tempo T_1 e a relaxação transversal (também conhecido por relaxação spin-spin) com constante de tempo T_2 . Durante esse processo, os spins nucleares precessionam ao redor de \mathbf{B}_0 , gerando o sinal de RMN conhecido por decaimento livre induzido (FID, do inglês *Free Induction Decay*). O FID é o sinal no domínio do tempo (amplitude do sinal x tempo) enquanto o espectro é a transformada de Fourier desse sinal (amplitude x frequência).

Tendo em conta esses princípios, a RMN pode ser dividida em três grandes áreas: RMN no domínio do tempo ou de baixa resolução (RMN-DT), RMN de alta resolução e Imagem por RMN (IRMN).

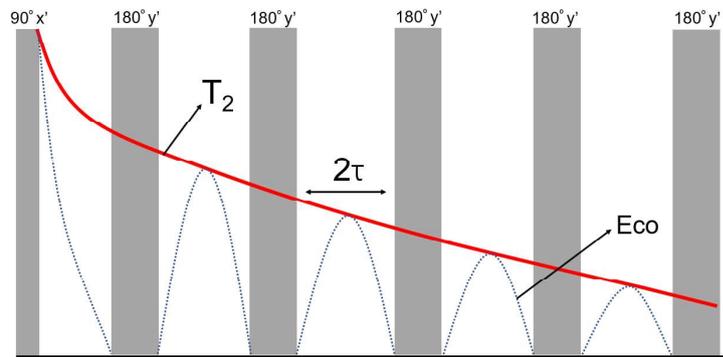
1.1.1 RMN de baixa resolução

Na RMN-DT trabalha-se no domínio do tempo e se analisa o tempo de relaxação das amostras (estudam-se as constantes T_1 e T_2). Através dessas medidas é possível determinar, por exemplo, a viscosidade, concentração de substâncias paramagnéticas em solução, porosidade de materiais, etc. A instrumentação dos equipamentos de RMN-DT geralmente é mais simples e robusta, pois faz uso de ímãs permanentes (geralmente de NdFeB) e não há necessidade de refrigeração com He líquido (como é o caso de espectrômetros de RMN de alta resolução). Porém, esses equipamentos não possuem um campo magnético suficientemente homogêneo para ter resolução espectral (sinal no domínio da frequência), logo, limita-se a fazer análises de relaxometria (T_1 e T_2).

Uma sequência de pulsos muito comumente utilizada para medidas no domínio do tempo é a CPMG, com a qual é possível determinar o T_2 da amostra. Esta sequência de pulsos foi desenvolvida por Carr e Purcell em 1954 e melhorada por Meiboom e Gill em 1958 (14, 15). Esta sequência é constituída por um pulso de 90° aplicado em x'^1 seguido por um trem de pulsos de 180° no eixo y' . Após um tempo τ após o pulso de 180° um eco surge devido à refocalização dos spins. Através dos máximos dos ecos é possível obter um decaimento exponencial que tem por constante T_2 (Figura 1). Os valores de T_2 variam com a concentração de íons paramagnéticos em solução, com a viscosidade e composição da amostra (16).

¹ O termo x' e y' referem-se às coordenadas no sistema de coordenadas girantes.

Figura 1 – Ilustração da sequência de pulsos CPMG.



Fonte: Autoria própria.

1.1.2 RMN de alta resolução

A RMN de alta resolução (muitas vezes denominada de alto campo - geralmente entre 5 a 14 T) usa equipamentos que fazem uso de ímãs supercondutores, os quais necessitam ser refrigerados com He líquido, o que implica em altos custos de manutenção. O ímã tem homogeneidade suficiente para trabalhar com o sinal no domínio da frequência. É uma técnica muito útil para a determinação de estruturas moleculares. Pode-se trabalhar tanto com amostras em estado líquido (as mais comumente utilizadas) como com amostras em estado sólido.

Ainda dentro da RMN de alta resolução pode-se citar os equipamentos de bancada, também conhecidos por espectrômetros RMN de baixo campo (aproximadamente 1 T), os quais não utilizam ímãs supercondutores mas seus ímãs permanentes possuem homogeneidade suficiente para a obtenção de resolução espectral. São equipamentos robustos e os custos associados à sua compra e manutenção são muito inferiores à um equipamento de RMN de alta resolução. A desvantagem é a menor sensibilidade do equipamento.

1.1.3 Imagem por RMN

A IRMN pode tanto fazer uso de magnetos permanentes quanto dos supercondutores. Na técnica de IRMN determina-se a distribuição espacial dos isótopos por codificação por gradientes de campo magnéticos. O contraste entre as diferentes regiões espaciais da amostra pode ser obtida por diferença de relaxação T_1 e T_2 , difusão ou fluxo. Com essas medições, é possível obter-se imagens de alimentos (com ou sem embalagem), bebidas, solos ou até seres vivos (humanos e animais), de forma não destrutiva.

1.2 Acoplamento RMN-Eletroquímica

Há vários trabalhos publicados sobre o acoplamento entre a eletroquímica e diversos outros métodos analíticos (cromatografia líquida e Espectroscopia UV-Vis, por exemplo) (6, 17–19). Esses acoplamentos podem ser subdivididos em duas categorias nomeadas por *online*² e *in situ*³.

Como a RMN é a técnica muito utilizada para elucidar estruturas químicas, ela vem sendo associada à eletroquímica desde 1975, quando Richards e Evans desenvolveram a primeira célula eletroquímica para acoplamento com a RMN no estado líquido (20).

A principal aplicação da EQ-RMN *in situ* está associada à determinação de espécies químicas instáveis. Uma vez que a reação é realizada *in situ* reduz-se o tempo entre a formação da espécie e a sua detecção, em comparação com as técnicas *ex situ*⁴ e *online*. Essa sessão foi dividida em acoplamento com a RMN de alta resolução (espectroscopia)⁵ e acoplamento com a RMN de baixa resolução (relaxometria)⁶.

1.2.1 Acoplamento EQ-RMN de Alta Resolução

O primeiro trabalho nessa área foi em 1975, publicado por Richards e Evans (20). Eles desenvolveram uma célula eletroquímica adaptada em tubos de RMN com 5 mm e 10 mm de diâmetro. Como eletrodo de trabalho utilizaram um fio de platina recoberto com mercúrio, conforme ilustrado na Figura 2. Eles estudaram a redução *online* (em fluxo) e *in situ* da *trans*-1-fenil-1-buten-3-ona. Com essa configuração, não foi preciso modificar a sonda de RMN, o que se caracteriza como a principal vantagem desse sistema. Como desvantagens pode-se citar o alargamento da linha do espectro, o uso de Hg para a confecção do eletrodo de trabalho bem como a dificuldade da sua construção e a baixa resolução espectral.

Em 1987 Albert et al. utilizaram um fio de platina como eletrodo de trabalho para aplicação em uma célula para sistema em fluxo para estudar a redução da 2,4,6-tri-*tert*-butilfenol (21). Com esse sistema eles obtiveram os espectros de ¹³C. Como o sistema é

² Reação *online*: Reação eletroquímica realizada fora do equipamento de RMN e conectada a este através de uma bomba mecânica que mantém a solução reacional sendo bombeada para dentro do equipamento de RMN.

³ Reação *in situ*: Reação realizada dentro do equipamento de RMN. As medições eletroquímicas e de RMN são feitas em tempo real.

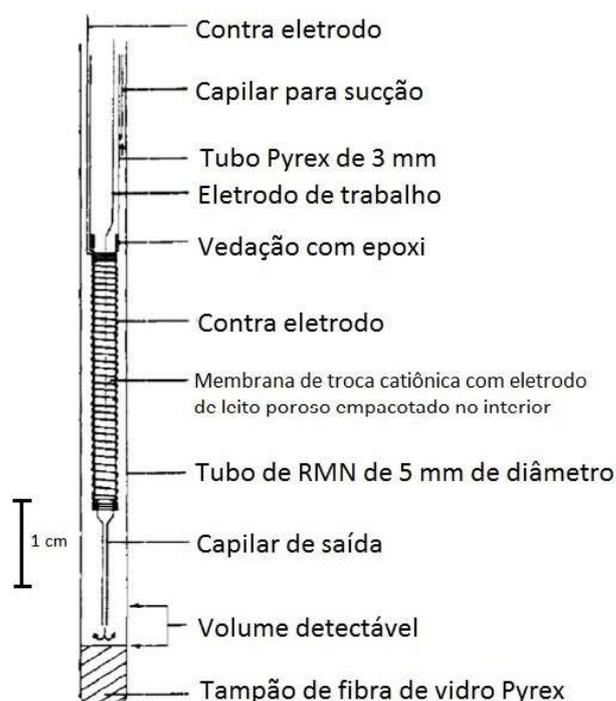
⁴ Reação *ex situ*: Reação realizada fora do equipamento de RMN. As medições de RMN são feitas após o término da reação eletroquímica. Alguns autores consideram esse termo sinônimo do termo *online*, mas nesse texto definimos *ex situ* como reações analisadas apenas no início e no final das reações.

⁵ RMN de alta resolução. Refere-se a espectrômetros de RMN com ímãs supercondutores, com intensidade de campo maiores que 5 T. Esses equipamentos são de grande porte e possuem resolução espectral. Frequência de ressonância para ¹H entre 200 a 600 MHz.

⁶ RMN de Baixa Resolução. Medições no domínio do tempo ou relaxometria se referem a experimentos feitos em equipamento de RMN de baixo campo (entre 0,2 e 0,5 T). Esses equipamentos não possuem resolução espectral (domínio da frequência), logo, trabalha-se no domínio do tempo (mede-se as constantes de relaxação). Frequência de ressonância para ¹H entre 10 e 15 MHz.

online, os ruídos associados ao acoplamento são minimizados e, portanto, não há alargamento das bandas do espectro de RMN. As desvantagens são o uso de grande quantidade de solvente e a necessidade da utilização de uma sonda de RMN adaptada para análise em fluxo.

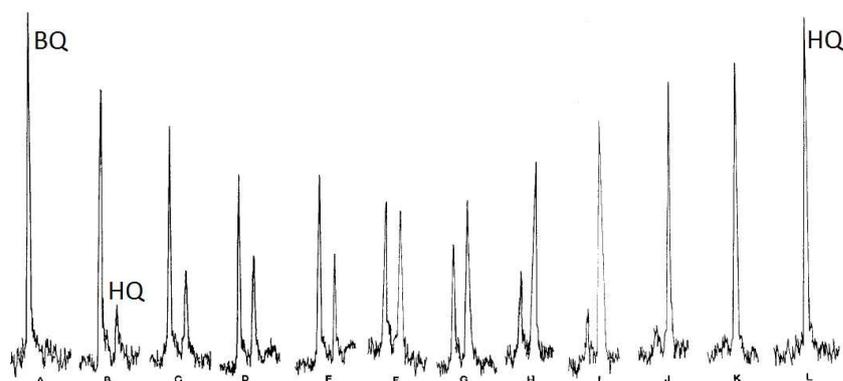
Figura 2 – Célula desenvolvida por Richards e Evans para inserção no probe de RMN. Essa célula foi aplicada tanto para estudos online quanto *in situ*.



Fonte: Adaptado de (20) com permissão (Copyright 2015 American Chemical Society).

Em 1990 Mincey et al. (22) depositaram um filme condutor utilizando Sb-SnO_2 na parede de um tubo de RMN, esse foi utilizado como eletrodo de trabalho num dispositivo rotatório. Em comparação com o uso de eletrodos metálicos, o filme condutor de Sb-SnO_2 apresentou menor interferência na homogeneidade do campo magnético. Esse dispositivo foi utilizado para a redução de *p*-benzoquinona (BQ) para hidroquinona (HQ), com um tempo de reação de 12 minutos (para $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de BQ em D_2O). O espectro de ^1H é mostrado na Figura 3. A desvantagem do sistema é o uso de um sistema rotatório e a dificuldade na obtenção do filme Sb-SnO_2 depositado na parede de um tubo de RMN.

Figura 3 – Espectro de ^1H para a redução de BQ *in situ* (A) Antes do início da eletrólise: $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de BQ em D_2O com $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de KCl como eletrólito suporte e $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ de DCl como doador de prótons; (B) após aproximadamente 30 s: queda da intensidade do pico referente a BQ e aparecimento do pico referente a HQ, com potencial aplicado de -500 mV ; Monitorando a reação eletroquímica por RMN: (C) depois de 80 s; (D) 140 s; (E) 200 s; (F) 250 s; (G) 308 s; (H) 360 s; (I) 410 s; (J) 480 s; (K) 550 s; (L) espectro apenas de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de HQ, após 680 s.

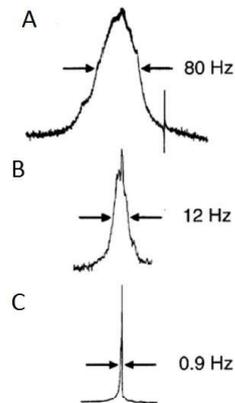


Fonte: Adaptado de (22) com permissão (Copyright 2015 American Chemical Society).

O sistema desenvolvido por Mincey et al. (22) é limitado pois apresenta grande dificuldade para a implementação por não especialistas devido à sua complexidade. Levando isso em conta, em 2000, Prenzler et al. (3), usando uma célula de três eletrodos adaptada em um tubo de 10 mm, acompanharam a redução da BQ. Eles fizeram uso de eletrodos de ouro e fizeram a comparação de três tipos de eletrodos de trabalho: fio de Pt, malha de Pt e filme fino de Au. Eles observaram que o filme fino apresenta o melhor resultado no que diz respeito ao não alargamento do sinal de RMN, enquanto o fio metálico apresentou o pior resultado, conforme mostrado na Figura 4.

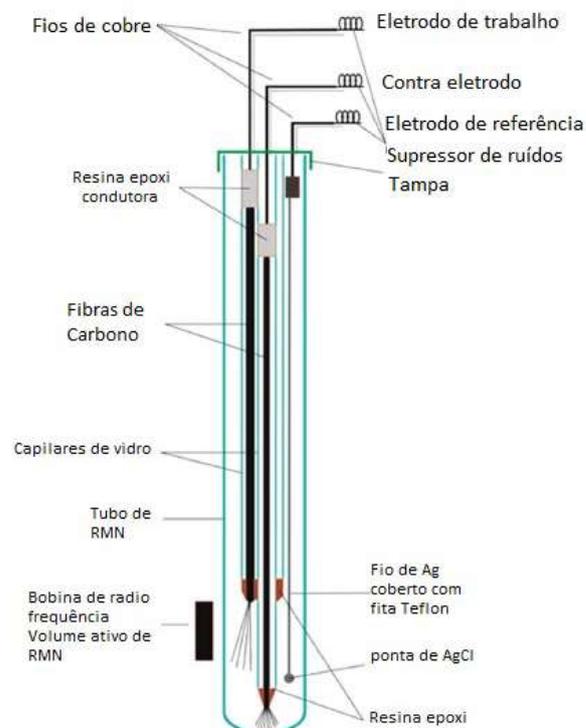
No entanto, a célula desenvolvida por Prenzler et al. exige uma tecnologia muito específica (vapor metálico gerado por plasma) para a deposição metálica nos eletrodos de trabalho (3). Portanto, como alternativa aos filmes finos de ouro, Klod et al. em 2009 propuseram o uso de microfibras de carbono como eletrodos de trabalho e auxiliar (5). Como vantagem, destacam-se o baixo custo dos eletrodos de fibra de carbono e a fácil construção dos eletrodos. A desvantagem é o tempo longo de reação (aproximadamente 6h). O esquema da célula é ilustrado na Figura 5.

Figura 4 – Efeito da introdução do eletrodo de trabalho no sinal de RMN ^1H em 300 MHz. Foram usados como eletrodo de trabalho (A) fio de Pt em espiral; (B) malha cilíndrica de Pt; (C) filme fino de Au.



Fonte: Retirado de (3) com permissão (Copyright 2015 Elsevier).

Figura 5 – Célula eletroquímica para EQ-RMN desenvolvida em 2009 por Klod e colaboradores.



Fonte: Adaptado de (5) com permissão (Copyright 2015 American Chemical Society).

Em 2012, Nunes e colaboradores (23) demonstraram que a RMN de baixo campo (relaxometria) pode ser aplicada para a quantificação de íons paramagnéticos em solução durante a eletrodeposição. Ela realizou experimentos em tempo real (*in situ*), no qual

através da medida do tempo de relaxação foi possível quantificar a quantidade de íons cobre reduzidos à cobre metálico.

Em 2014, Nunes et al. detectou ^{13}C durante o acoplamento EQ-RMN fazendo uso da sequência de precessão livre no estado estacionário (*steady-state free precession* - SSFP) na qual permitiu aumentar a razão sinal ruído em um menor tempo, melhorando o sinal obtido para a reação de eletrorredução do 9-cloroantraceno utilizado eletrodos de fibra de carbono (24).

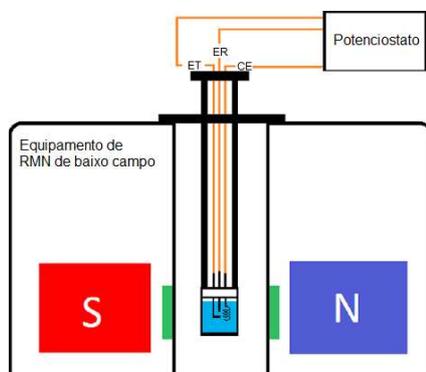
O acoplamento EQ-RMN facilita a observação de espécies instáveis eletroquimicamente geradas. Em oposição ao método online, as análises *in situ* apresentam uma maior vantagem pois as espécies são geradas na região de detecção e são rapidamente quantificadas. No entanto, essa configuração apresenta diversas dificuldades quanto ao alargamento do sinal devido à introdução da célula eletroquímica na região de detecção da RMN, por exemplo. Essa técnica, contudo, pode ser ainda melhorada, como, por exemplo, com o estudo de novos materiais para eletrodos e novas sequências rápidas de detecção (24).

1.2.2 Acoplamento EQ-RMN de Baixa Resolução

Em 2012 Nunes(23) e colaboradores publicaram o primeiro trabalho demonstrando que é possível acompanhar *in situ* a eletrodeposição de íons paramagnéticos (Cu^{2+}) através do acoplamento com um equipamento de RMN de baixa resolução (0,23 T). A técnica empregada para a quantificação dos íons em solução foi a medição de T_2 (tempo de relaxação transversal) através da sequência de pulsos CPMG. A presença de íons paramagnéticos altera o tempo de relaxação dos prótons em solução (neste caso os prótons do solvente água), dessa forma é possível relacionar a concentração dos íons paramagnéticos e o tempo de relaxação medido pela sequência de pulsos CPMG (16).

Nunes e colaboradores obtiveram uma curva de calibração e a partir dessa quantificaram em tempo real a quantidade de íons cobre em solução. Para fazer as medidas *in situ* eles utilizaram uma célula miniaturizada com compartimento preparado em acrílico, com os eletrodos de trabalho e auxiliar feitos de platina e como eletrodo de referência um fio de prata 6.

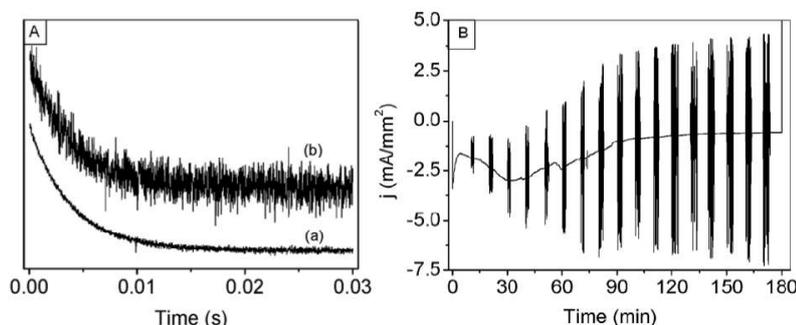
Figura 6 – Célula eletroquímica para EQ-RMN desenvolvida em 2012 por Nunes e colaboradores (23). O eletrodo de trabalho (ET) e o contra eletrodo (CE) foram constituídos de Pt. O eletrodo de referência (ER) era um fio de prata. A célula era inserida na região de detecção da RMN e conectada com o potenciostato.



Fonte: Adaptado de (23).

Ao se introduzir os eletrodos na região de detecção, observou-se o aumento do ruído, conforme mostrado na Figura 7A. Apesar do aumento do ruído, o perfil do decaimento medido pela CPMG não foi afetado, sendo possível assim obter medidas quantitativas. Além do aumento do ruído nas medidas de RMN, também é possível ver que há uma interferência dos pulsos de radio frequência da CPMG no perfil cronoamperométrico⁷, conforme ilustrado na Figura 7B. Esses ruídos surgem pois os autores não utilizaram filtros de RF (chokes).

Figura 7 – A) (a) Decaimento medido pela CPMG sem eletrodos e em (b) Decaimento com eletrodos. Decaimento obtido com a solução de cobre com concentração de $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. B) Interferências causadas pelo pulso de RF na medida de cronoamperometria realizada a potencial constante $E = -0,5 \text{ V vs Ag/Ag}^+$.



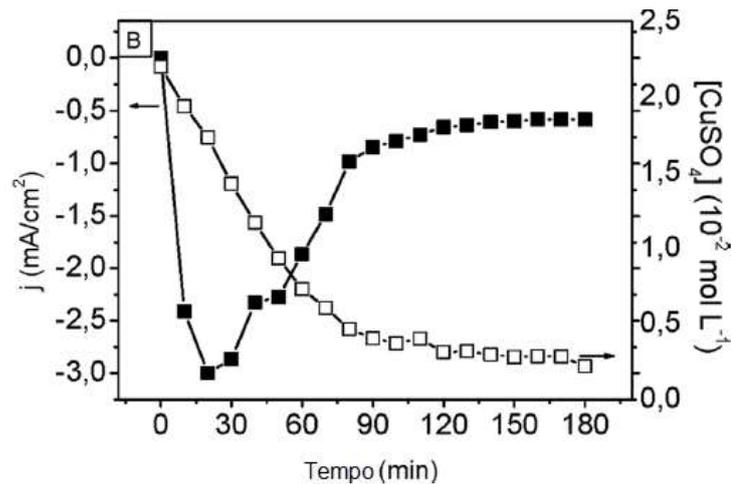
Fonte: Adaptado de (23).

Com essas medidas, eles conseguiram mapear a cinética de consumo de íons cobre

⁷ Cronoamperometria: Medida eletroquímica da corrente elétrica versus o tempo, obtida sob potencial constante.

durante a eletrodeposição (Figura 8). A vantagem desse método é que através da RMN é possível quantificar a eficiência de conversão da reação eletroquímica enquanto que pelas cronoamperometria só é possível contabilizar a quantidade de carga consumida na reação (que inclui a redução de cobre e a redução da água a hidrogênio).

Figura 8 – Variação concentração de Cu^{2+} (\square) e da densidade de corrente (\blacksquare) durante a reação de eletrodeposição $E = -0,5 \text{ V}$ (vs Ag/Ag^+) *in situ*.



Fonte: Adaptado de (23).

1.3 Magnetoelétrólise

O uso de um campo magnético para criar convecção em uma célula eletroquímica é denominado por efeito magnetohidrodinâmico (MHD), magneto-convectivo ou magnetoelétrólise (7). Há diversas forças que podem atuar sobre uma reação eletroquímica realizada na presença de um campo magnético, entre elas podemos citar a força de Lorentz, \mathbf{F}_L (também denominada por força Magnética (\mathbf{F}_B) quando considerado o volume da solução, é a componente mais importante na magnetoelétrólise) (7), a força de Kelvin ($\mathbf{F}_{\nabla B}$, ou do gradiente de campo magnético) (8) e força do Gradiente de Concentração dos íons paramagnéticos ($\mathbf{F}_{\nabla C}$) (25), sendo essas duas últimas de menor intensidade. Nessa tese, optou-se por dar maior ênfase para a força Magnética, portanto a seguir serão mostradas brevemente essas três componentes do efeito magneto-convectivo e em seguida será explicado mais profundamente a força de Magnética, \mathbf{F}_B .

Como ressaltado anteriormente, a principal resultante envolvida nesse processo é a força de Lorentz, \mathbf{F}_L . Quando considera-se apenas uma partícula a força atuante é a \mathbf{F}_L (cuja unidade de medida é N), a qual tem uma componente elétrica e uma componente magnética (Figura 9(a), porém, quando se analisa o efeito do campo magnético no volume da solução (ou seja, em todas as partículas ao mesmo tempo), considera-se a força Magnética, \mathbf{F}_B , cuja unidade de medida é N m^{-3} . Comumente encontra-se na literatura

a força Magnética sendo nomeada como força de Lorentz, mas cabe notar que \mathbf{F}_L é a força atuante sobre uma partícula individual, enquanto \mathbf{F}_B é o efeito sobre o volume todo de partículas, conforme representada na Equação 1.2 e ilustrado na Figura 9(a) (25). A interação entre o campo magnético, \mathbf{B} , e a densidade de corrente, \mathbf{j} , induz um fluxo que tende a reduzir a espessura da camada de difusão e aumenta o transporte de massas até o eletrodo. A corrente limite no regime controlado pela difusão aumenta devido à ação da magneto-convecção, que aumenta a agitação dos eletrólitos.

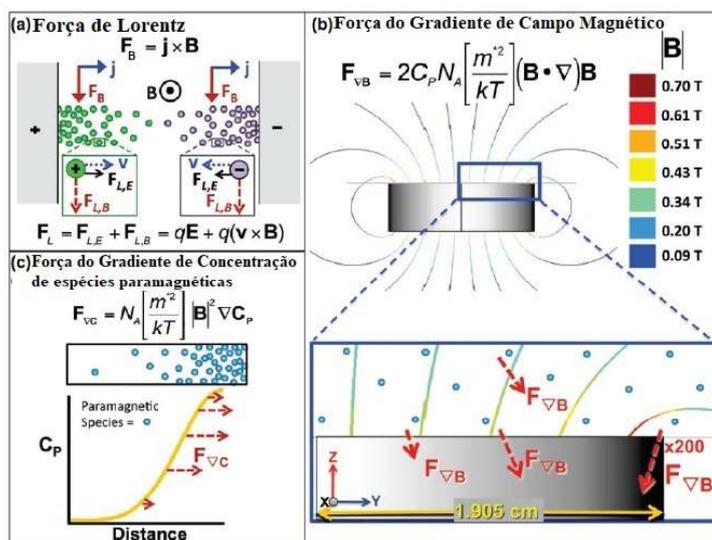
$$\mathbf{F}_B = \mathbf{j} \times \mathbf{B} \quad (1.2)$$

A força é nula quando \mathbf{B} e \mathbf{j} são paralelos e é máxima quando os vetores são ortogonais. Durante a eletrodeposição, a força Magnética pode ser comparada, em magnitude, com a força de empuxo devido às variações da densidade na ordem de 10% no eletrólito próximo ao cátodo (9).

Em aplicações em larga escala, os efeitos da convecção podem ser mais facilmente induzidos por agitação mecânica, no entanto, quando se trata de sistemas cujo volume é reduzido, a agitação magnética permite alcançar padrões de fluxos inalcançáveis de outra forma (por exemplo, com agitação mecânica). O efeito pode ser pontualmente localizado em regiões de alta densidade de corrente, onde é observado o efeito micro-MHD (7). Outra vantagem é que o fluxo dos eletrólitos pode ser dirigido em micro canais (25, 26).

Uma vez que \mathbf{j} é inevitavelmente não uniforme devido aos efeitos das bordas do eletrodo, há sempre um fluxo MHD circular quando \mathbf{B} é perpendicular à superfície do eletrodo, ou seja, paralelo à \mathbf{j} . Além disso, o crescimento desigual do depósito na superfície do cátodo, durante a eletrodeposição, produz uma distribuição de corrente localmente não uniforme, o que gera um fluxo em forma de vórtices ao redor do ponto de nucleação do depósito devido ao efeito MHD secundário ou micro-MHD (27, 28).

Figura 9 – Ilustração das forças atuantes na magnetoconvecção. (a) A força Magnetohidrodinâmica, ou força Magnética (\mathbf{F}_B), atua sobre o fluido contendo um fluxo de íons (\mathbf{j}) quando existe um campo magnético (\mathbf{B}) perpendicular. Aqui, os íons negativos (roxo) são gerados no eletrodo negativo e os íons positivos (verde) são gerados no eletrodo positivo através de reações redox. Uma imagem expandida está ilustrada na metade inferior da figura e mostra a força atuando sobre os íons individualmente ($\mathbf{F}_{L,B}$) movendo-se com velocidade, \mathbf{v} . ($\mathbf{F}_{L,B}$) é a porção magnética da força de Lorentz (\mathbf{F}_L), uma componente do campo elétrico, $\mathbf{F}_{L,E}$ (migração, q é a partícula carregada em um campo elétrico \mathbf{E}), compõe a outra parte da \mathbf{F}_L . (b) A força do Gradiente de Campo Magnético ($\mathbf{F}_{\nabla B}$) atua sobre o fluido contendo espécies paramagnéticas com concentração uniforme, C_P . A magnitude de B está em escala colorida para diferentes linhas de campo no plano y - z para um disco magnético de NdFeB (cinza) de dimensões comuns; as linhas foram geradas com o equipamento AMPERES V64 (Integrated Engineering Software, Winnipeg, Manitoba). As magnitudes relativas dos vetores ($\mathbf{F}_{\nabla B}$) são mostradas pelo comprimento dos vetores e com multiplicador quando indicado. (c) A força do Gradiente de Concentração ($\mathbf{F}_{\nabla C}$) atua sobre o fluido que contém um gradiente de concentração de espécies paramagnéticas (∇C_P) e é independente da direção do campo magnético. As magnitudes relativas dos vetores $\mathbf{F}_{\nabla C}$ em diferentes locais ao longo do gradiente de concentração são representadas à escala para um campo \mathbf{B} uniforme (não mostrado). N_A é o número de Avogadro, m^* está relacionado à susceptibilidade magnética, e k é a constante de Boltzmann. Os vetores estão em negrito.

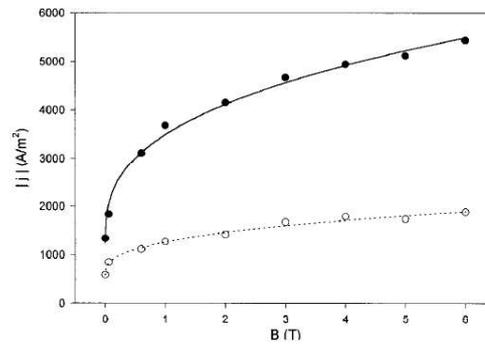


Fonte: Adaptado de (25) com permissão (Copyright 2015 American Chemical Society).

Em 2001 Hinds (9) e colaboradores demonstraram a magnetoelétrólise durante a eletrodeposição de cobre sob diferentes intensidades de campo magnético. Eles observaram que o campo magnético aumenta a densidade de corrente da reação sob potencial constante. O aumento do transporte de massas na presença de campo magnético é tal que uma

corrente limitante não é alcançada no ramo catódico⁸ antes que a evolução do hidrogênio se estabeleça (Figura 10).

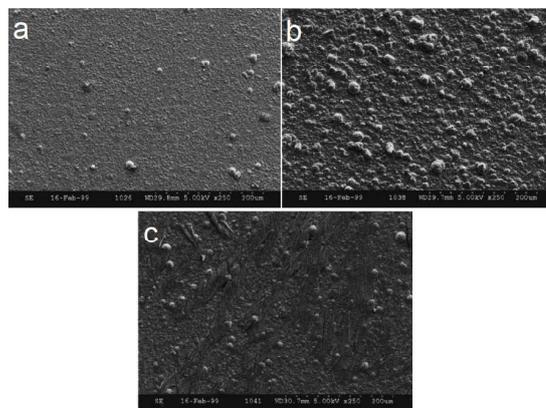
Figura 10 – Efeito do campo magnético sobre as correntes limitantes catódica (●) e anódica (○) em pH 0,5. Correntes limitantes catódicas são tomadas a -0,5 V e correntes limitantes anódicas a +1,5 V em relação a Ag/AgCl.



Fonte: Adaptado de (9).

Além do aumento no transporte de massas, Hinds e colaboradores observaram a mudança na rugosidade do depósito metálico quando crescido na presença de campo magnético. Eles compararam a magnetoeletrólise com a agitação mecânica através do uso de um eletrodo rotatório, e observaram que apesar da agitação mecânica causar também aumento da rugosidade em relação ao filme depositado sem agitação, ela não gera a mesma rugosidade observada para o filme depositado sob campo magnético (Figura 11).

Figura 11 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura de filmes de cobre depositados com (a) campo aplicado zero, (b) campo aplicado de 0,5 T, e (c) sob uma taxa de rotação de 10 rpm.

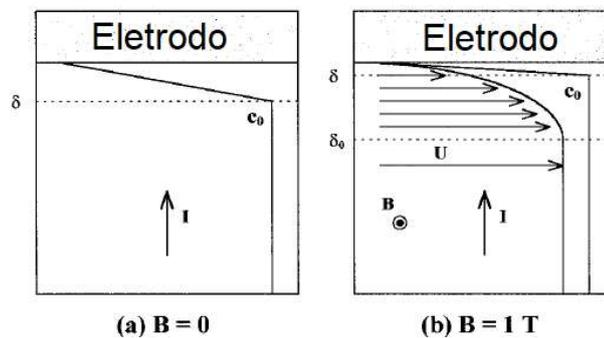


Fonte: Adaptado de (9).

⁸ Ramo Catódico: Onde ocorre a redução das espécies em solução.

Ainda neste trabalho os autores explicam que o aumento no transporte de massas se deve pela redução da espessura da dupla camada elétrica, δ (Figura 12A), devido a ação de uma componente com velocidade tangencial, U , gerada pela ação da força magnética no seio da solução. Isso gera uma camada limite hidrodinâmica com espessura δ_0 (Figura 12B). O resultado é um aumento na taxa de difusão em direção ao eletrodo, o que aumenta a corrente I no seio da solução, levando a um aumento em U e a uma redução adicional em δ .

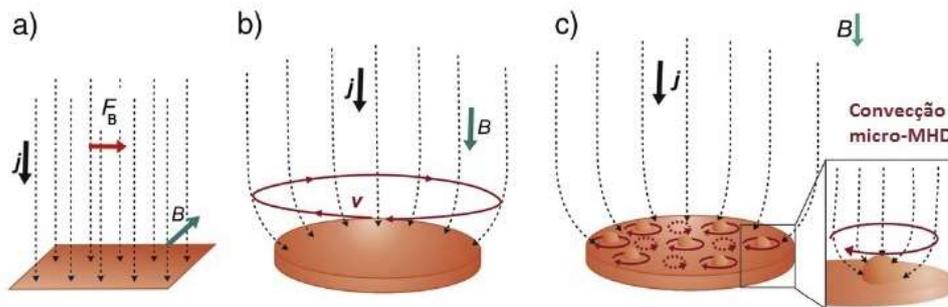
Figura 12 – Diagrama esquemático do mecanismo do aumento do transporte de massa causado pelo campo magnético durante a eletrólise.



Fonte: Adaptado de (9).

A formação de bolhas de hidrogênio e a liberação destas durante a eletrólise de água é fortemente influenciada por \mathbf{F}_B (29). As bolhas na superfície do eletrodo distorcem a densidade de corrente local, o que gera o efeito micro-MHD. As bolhas liberadas na presença de campo magnético são menores que aquelas liberadas na ausência de campo magnético, uma vez que são liberadas mais rapidamente devido à ação do efeito micro-MHD (30–32). Esse efeito é benéfico durante a eletrodeposição, uma vez que os filmes não apresentam os mesmos defeitos produzidos, tipicamente, pela evolução de hidrogênio (33). Quando \mathbf{B} é perpendicular à superfície ao cátodo a MHD é negligenciável, mas existe ainda o fluxo micro-MHD, que surge da deformação da distribuição da corrente devido às bolhas esféricas, que induz um fluxo que remove as bolhas da superfície do eletrodo antes que elas cresçam muito e liberando o sítio ativo. O esquema da força micro-MHD é ilustrado na Figura 13.

Figura 13 – Fluxo hidrodinâmico no eletrodo em um campo magnético não uniforme. (A) Campo aplicado paralelamente à superfície do eletrodo. O fluxo MHD primário é paralelo à superfície. (B), (C) Campo aplicado perpendicular à superfície do eletrodo. Em (B) o fluxo MHD primário é um vórtice ao redor do eletrodo, mas em (C) o fluxo MHD secundário (micro-MHD) é gerado como vórtices ao redor das protuberâncias da superfície.



Fonte: Adaptado de (7) com permissão (Copyright 2015 Elsevier).

A eficiência da eletrólise da água para produção de hidrogênio também pode ser melhorada magneticamente via MHD (29). O efeito micro-MHD também é responsável pelo melhoramento dos eletrodepósitos de níquel contendo nanopartículas de alumina quando são depositados por pulso na presença de \mathbf{B} (34).

Além do efeito sobre a taxa de reação, há estudos que mostram a ação do campo magnético sobre a morfologia, textura, rugosidade e característica dendrítica dos eletrodepósitos (35). O resultado depende da orientação do cátodo em relação a \mathbf{B} . Aogaki e Marimoto sugeriram que quando \mathbf{B} é aplicado paralelamente à superfície do eletrodo tende-se a suprimir a nucleação tridimensional e o crescimento dendrítico, mas o crescimento bidimensional e depósitos menos rugosos são favorecidos devido ao efeito micro-MHD. No entanto, campos perpendiculares ao cátodo usualmente produzem filmes mais rugosos. Muitas vezes o campo induz uma texturização cristalográfica preferencial em metais eletrodepositados (36).

O campo magnético também influencia a formação de gases e dos depósitos metálicos. Durante a eletrodeposição de metais, sabe-se que o número de pontos de nucleação aumenta na presença de campo magnético, independentemente da orientação (37, 38). A física básica por de trás da influencia de \mathbf{B} na nucleação ainda não é clara, embora o subsequente crescimento deva ser influenciado pelo efeito micro-MHD, como sugerido por Aogaki et al. (39).

Cabe notar que o campo magnético também pode alterar os níveis energéticos entre o eletrodo e a solução, modificando os processos limitados pela transferência de cargas. Nesses casos, o campo magnético pode alterar também o potencial eletroquímico (40).

2 Objetivos

2.1 Objetivos Gerais

Avaliar o efeito do campo magnético (magnetoelétrólise) dos espectrômetros de RMN durante o acoplamento RMN-EQ.

2.2 Objetivos Específicos e Metas

- Adaptar e desenvolver células eletroquímicas miniaturizadas para o acoplamento com a RMN de baixa (domínio do tempo) e alta resolução (espectroscopia).
- Desenvolver células eletroquímicas para RMN de imagem para quantificar a magnetoelétrólise durante a eletrólise de cobre por análises de velocimetria.
- Acoplamento EQ-RMN com relaxômetros de RMN de baixa resolução (domínio do tempo - 10 e 14 MHz para ^1H), espectrômetros de baixo campo e alta resolução (espectrômetros de bancada com ímãs permanentes - 43 MHz para ^1H) e com espectrômetros de alta resolução (espectrômetros com magnetos supercondutores - 600 MHz para ^1H).
- Avaliar o efeito do campo magnético sobre a cinética da eletrólise de substâncias paramagnéticas (redução de cobre) e diamagnéticas (redução de benzoquinona, oxidação de isopropanol e ácido valérico) durante o acoplamento EQ-RMN.

3 Materiais e Métodos

3.1 Reagentes e Soluções

3.1.1 Soluções para medições com RMN no domínio do tempo - Relaxômetros

Para os estudos do efeito de **B** durante o acoplamento da eletroquímica com os equipamentos de RMN no domínio do tempo (RMN-DT) (**B** homogêneo e não homogêneo) foram utilizadas duas soluções de cobre. A eletrodeposição de cobre foi utilizado como estudo de caso pois os íons Cu^{2+} são paramagnéticos e sua concentração é inversamente proporcional ao tempo de relaxação medido para o solvente (T_2).

Solução A. Em água deionizada foi preparada a solução contendo $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (QUEMIS) e $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 (ISO FAR) (41).

Solução B. Em água deionizada foi preparada a solução contendo $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (QUEMIS) e $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 (ISO FAR) (42).

3.1.2 Soluções para medições com RMN de alta resolução

Para o acoplamento EQ-RMN com espectrômetros de RMN¹ (600 MHz e 43 MHz para ^1H) foram usadas três soluções, conforme descrito a seguir.

Benzoquinona

A redução da Benzoquinona foi utilizada como uma reação modelo para avaliar a performance da célula eletroquímica e a magnetoeletrólise pois envolve apenas 2 elétrons e produz apenas 1 produto, a Hidroquinona. Em água deionizada foi preparada a solução contendo $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de benzoquinona (Sigma-Aldrich) e $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 (Sigma-Aldrich). A solução foi homogeneizada usando banho ultrassônico e em seguida filtrada para eliminar possíveis partículas insolúveis (43).

Isopropanol

A oxidação do isopropanol foi utilizada por ser uma reação simples que produz apenas um produto (acetona) quando realizada a baixos potenciais. Além disso, é uma reação que não é limitada pelo transporte de massas, mas sim pela limpeza do catalisador, servindo como reação modelo para avaliar se há ação do campo magnético nesse tipo de reação. Em água deionizada foi preparada a solução contendo 1 mol L^{-1} de 2-propanol (Sigma-Aldrich) e $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de HClO_4 (Sigma-Aldrich).

¹ O termo espectrômetro de RMN se refere aos equipamentos de RMN capazes de obter resolução espectral, ou seja, no domínio da frequência.

Ácido Valérico

A oxidação do ácido valérico é de interesse devido ao seu potencial como reciclagem da lignocelulose. Em metanol (Sigma-Aldrich) foi preparada a solução contendo 1 mol L⁻¹ de Ácido Valérico (Sigma-Aldrich) e 0,1 mol L⁻¹ de KOH (Sigma-Aldrich).

3.1.3 Solução para medições de velocimetria por imagem de RMN

Para acompanhar a magnetoeletrólise através de medidas de velocimetria por RMN utilizou-se a seguinte solução: Em água deionizada foi preparada a solução contendo 1 mol L⁻¹ de CuSO₄·5H₂O (Sigma-Aldrich) e 0,1 mol L⁻¹ de H₂SO₄ (Sigma-Aldrich).

3.2 Células Eletroquímicas

3.2.1 Células para medições com RMN no domínio do tempo - Relaxômetros

A célula A foi feita em acrílico, no formato de um cilindro e preenchido com 2 mL de solução. O eletrodo de trabalho (ET) foi composto com uma placa de platina com as dimensões de (5 x 10 x 0,3) mm³ com área útil de 100 mm². Como contra eletrodo (CE) foi utilizada uma placa de platina platinizada, com as mesmas dimensões do ET. Como eletrodo de referência (ER) foi utilizado um sistema Ag/AgCl em KCl 3 mol L⁻¹. A distância entre o ET e o CE foi de 5 mm (41).

Essa célula foi construída para avaliar o efeito do campo magnético homogêneo sobre a eletrodeposição de cobre *in situ*. A célula A (Figura 14) foi projetada a fim de possuir um pequeno volume para poder ser inserida na região de análise do equipamento de RMN de baixo campo. Os dados foram publicados por Gomes et al. em 2014 (41).

Figura 14 – Esquema da célula A.



Fonte: Autoria própria.

A célula B (Figura 15) foi feita em acrílico com capacidade de 2 mL de solução, teve-se o cuidado de manter a espessura do seu fundo em até 0,8 mm. Esta célula foi utilizada nas análises *in situ* na sonda unilateral (42) com região de detecção limitada a até 3 mm da sua superfície. O ET foi composto por placa de platina com as dimensões de (5 x 5 x 0,3) mm³ com área útil de 25 mm². Como CE foi utilizado uma placa de platina, com as

dimensões (5 x 10 x 0,3) mm³ com área útil de 100 mm². Como ER foi utilizado um fio de Ag. A distância entre o ET e o CE foi de 5 mm. Os eletrodos foram posicionados a 5 mm de distância da bobina de detecção do espectrômetro de RMN unilateral (42).

Figura 15 – Esquema da célula B.



Fonte: Autoria própria.

Para a Construção da célula C foi utilizado um ER de Ag/AgCl em KCl 3 mol L⁻¹. Como ET e CE foram utilizadas duas placas circulares de Pt com 5 mm de diâmetro e 0,3 mm de espessura, que foram embutidas em vidro deixando exposta apenas uma face com área de 19 mm², conforme ilustrado na Figura 16. As superfícies do ET e do CE foram posicionadas frontal e paralelamente, separadas a 5 mm. A célula foi preenchida com 4 mL de solução e foi utilizada nos experimentos realizados em campo magnético homogêneo, conforme publicado por Gomes et al. em 2014 (41).

Figura 16 – Imagem da célula C.



Fonte: Autoria própria.

3.2.2 Células para medições com RMN de alta resolução

Para o acoplamento EQ-RMN com espectrômetros de RMN de alta resolução² (Spin-solve, espectrômetro de bancada, 43 MHz ¹H, 1 T e Bruker, 600 MHz ¹H, 14 T) foram utilizadas duas células eletroquímicas como esquematizadas na Figura 17.

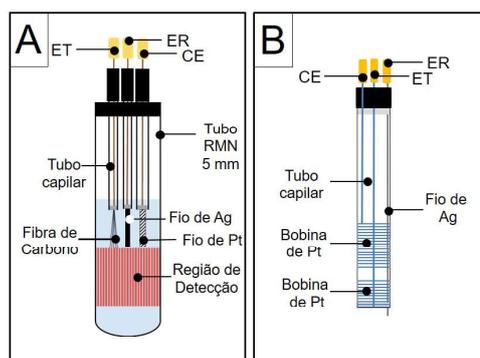
As células representadas da Figura 17A e B foram utilizadas nas reações de redução da benzoquinona e oxidação do isopropanol, respectivamente. Para a reação de oxidação do ácido valérico foram utilizados como ET e CE dois eletrodos de fio de platina e um

² O termo alta resolução neste texto se refere a equipamentos com resolução espectral, englobando nesse trabalho equipamentos com ímãs permanentes e ímãs supercondutores.

fio de prata como ER (similar à célula da Figura 17A, porém ao invés de um eletrodo de fibra de carbono, foi utilizado um eletrodo de fio de platina).

Os eletrodos foram preparados em capilares de vidro comerciais, com diferentes diâmetros (BLAUBRAND). Para fixar os fios metálicos (platina ou prata) foram utilizados a resina cianoacrilato (super-cola, Sigma-Aldrich). Para a conexão foi utilizado fios de cobre e contatos de latão por material não magnéticos e, portanto, não distorcerem o campo magnético do espectrômetro.

Figura 17 – Células utilizadas para acoplamento EQ-RMN com espectrômetros de RMN de alta resolução. (a) Célula eletroquímica adaptada em tubo de RMN de 5 mm. O ET era constituído por fibras de carbono. O CE e o ER foram construídos utilizando um fio de platina e um fio de prata, respectivamente. (b) Em um único capilar foi construído um eletrodo coaxial, com fios de platina como ET e CE, e um fio fino de prata foi fixado na lateral do capilar como ER.



Fonte: Autoria própria.

A metodologia de construção dos eletrodos foi desenvolvida nesse trabalho de doutorado. A seguir, serão detalhados os materiais usados na construção de cada eletrodo e o modo de preparo.

Eletrodos de fios metálicos (Platina e Prata). Esses eletrodos foram construídos utilizando um capilar comercial (BLAUBRAND) de 40 μL com cerca de 10 cm de comprimento. Um fio de cobre (0,5 mm de diâmetro) foi utilizado para fazer o contato elétrico com o fio de platina (0,5 mm de diâmetro) ou prata (0,5 mm de diâmetro). Aproximadamente 1,5 cm de fio (Pt ou Ag) foram fixados em uma extremidade do capilar, sendo que cerca de 0,5 cm foram inseridos dentro do capilar a fim de fazer contato elétrico com o fio de cobre (inserido pela outra extremidade do tubo capilar). Uma vez colocados os dois fios em contato elétrico, a conexão foi fixada com a cola de secagem rápida (cianoacrilato - Sigma-Aldrich), de forma a preencher cerca de 0,3 cm do capilar. A conexão elétrica foi então testada com uso de um multímetro. Na parte superior do capilar o fio de cobre foi isolado utilizando um tubo plástico termo isolante e a extremidade do fio de cobre foi conectada a um conector macho de latão, nenhuma solda foi utilizada, a conexão foi feita

enrolando o fio de cobre ao redor do conector. Esse cuidado é importante pois nenhum material ferromagnético pode ser inserido no equipamento de RMN. Uma vez finalizada a conexão, o isolante foi aquecido de forma a se ajustar ao fio de cobre.

Eletrodos de fibra de carbono. Cerca de 3 cm de comprimento de fibras de carbono foram utilizadas no preparo de cada eletrodo (cada fio tinha cerca de 6 μm de diâmetro e foram utilizados entre 300 a 5000 fios na construção de cada eletrodo). Cerca de 2,5 cm foram inseridos no capilar (40 μL) e um fio de cobre foi então inserido do lado oposto até que o contato elétrico foi estabelecido. A conexão foi fixada com a cola de secagem rápida (cianoacrilato - Sigma-Aldrich), de forma a preencher cerca de 0,3 cm do capilar, tendo cuidado para que as fibras que ficaram para fora do capilar não fossem também coladas, para isso foi utilizado um pedaço de fita de teflon para proteger a fibra durante o preenchimento do capilar com a cola. O sistema foi deixado para secar cerca de 10 minutos. A conexão foi então testada com ajuda de um multímetro. A conexão do eletrodo foi então feita assim como feita para os eletrodos metálicos.

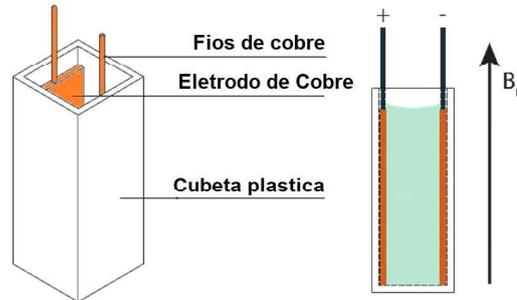
Eletrodo coaxial. Cerca de 10 cm de fio de platina (0,1 mm de diâmetro) foram enrolados na parte inferior do tubo capilar (50 μL) deixando cerca de 1 cm de fio o qual foi inserido no tubo capilar e a conexão feita conforme descrita para os eletrodos de fios metálicos, esse eletrodo foi utilizado como ET. Cerca de 0,5 cm acima de onde foi enrolada a primeira espiral de platina, enrolou-se uma segunda espiral de platina (cerca de 10 cm de fio) e então uma parte do fio sem enrolar foi levada até o topo do capilar pela parte externa do mesmo, fazendo-se a conexão com um fio de cobre (os fios foram fixados um no outro sem uso de solda, sendo apenas enrolados um no outro) e então o fio de cobre foi ligado com o conector de latão e a conexão foi finalizada conforme descrito anteriormente. Esse eletrodo foi utilizado como CE, e parte do fio foi protegida com fita teflon enrolada ao redor do tubo capilar. Um eletrodo de fio de prata (fio de 0,05 cm de diâmetro, inserido em um pequeno tubo capilar de 10 μL) foi fixado lateralmente no eletrodo coaxial com a super-cola.

Os eletrodos de fios metálicos foram posicionados no limite superior da região de detecção da RMN, a fim de evitar distorções no espectro de RMN.

3.2.3 Célula para medições de velocimetria por imagem de RMN

Essa célula foi construída utilizando uma cubeta de plástico, e chapas de cobre (0,2 cm de diâmetro, 0,9 cm de largura e 5 cm de comprimento) foram cortadas de forma a serem fixadas na lateral da cubeta, sendo posicionadas paralelamente. Para fixá-las foi aplicado clorofórmio com ajuda de um pincel, e com uma pinça as placas foram pressionadas contra a parte interna da cubeta durante 5 minutos. As conexões com o potenciostato foram feitas utilizando um fio de cobre.

Figura 18 – Célula utilizada para medidas de velocimetria da magnetoelétrólise utilizando imagem de RMN (500 MHz, ^1H). O ET e o CE eram duas placas de cobre fixadas na parede da cubeta (44).



Fonte: Autoria própria.

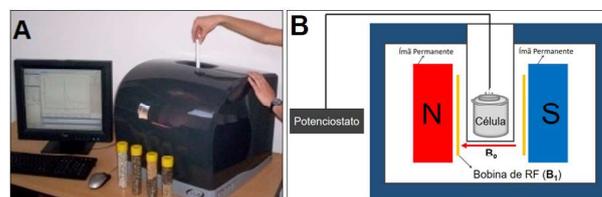
3.3 Equipamentos Utilizados

3.3.1 Equipamentos de RMN

RMN no domínio do tempo - Relaxômetros³.

Spinlock. Relaxômetro com campo magnético de 0,23 T (9,8 MHz para ^1H , Spinlock, Córdoba Argentina). O ímã desse equipamento tem formato “H” e o diâmetro máximo da amostra é de 5 cm (Figura 19). Esse equipamento encontra-se na Embrapa Instrumentação, São Carlos - SP.

Figura 19 – Equipamento de RMN no domínio do tempo (9,8 MHz para ^1H) - Spinlock. (a) Foto do equipamento. (b) Ilustração do corte transversal do equipamento. O posicionamento da célula eletroquímica também está representado no desenho.



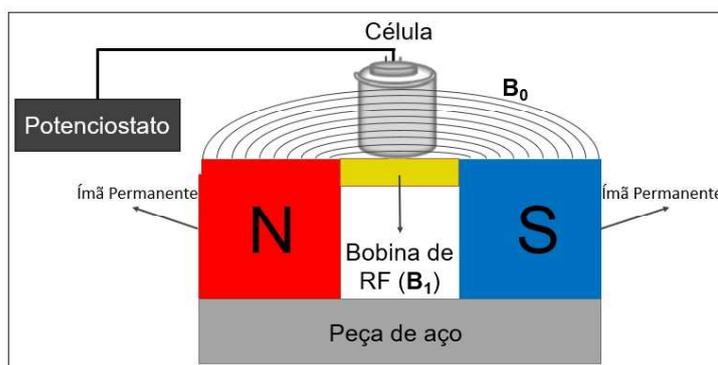
Fonte: A) http://www.guialab.com.ar/images/notas_tecnicas/03021002_xl.jpg (Acessado no dia 25 de fevereiro de 2018); B) Autoria própria.

Magneto Unilateral. O relaxômetro com ímã unilateral foi construído no grupo de pesquisa. O ímã tinha formato “U”, com campo magnético de 0,33 T (14,2 MHz para ^1H). Dois blocos de liga NdFeB magnetizados axialmente (5 x 5 x 3 cm), em polarização

³ Relaxômetros são equipamentos de RMN que trabalham no domínio do tempo e medem os tempos de relaxação longitudinal e transversal (T_1 e T_2 , respectivamente).

antiparalela, foram montados em um garfo de aço e separados por 2,5 cm. A sonda foi construída com uma única bobina plana de rádio frequência gravada a partir de uma placa de circuito impresso padrão e sintonizada em 14,2 MHz. O sensor foi conectado a um console de RMN CAT-100, Tecmag (Houston, EUA) e a um amplificador de potência 3205 AMT e um pré-amplificador AU 1114 (Figura 20). Esse equipamento encontra-se na Embrapa Instrumentação, São Carlos - SP.

Figura 20 – Equipamento de RMN unilateral no domínio do tempo (14,2 MHz para ^1H).

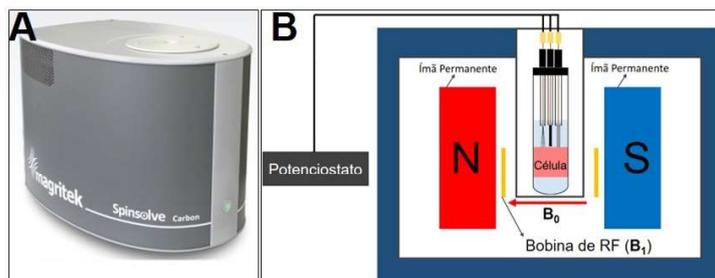


Fonte: Autoria própria.

Espectrômetro de RMN de bancada (43 MHz para ^1H).

Spinsolve. O espectrômetro de RMN de bancada utilizado foi o equipamento de 43 MHz para ^1H e 10,8 MHz para ^{13}C da Magritek (Aachen - Alemanha). Com dimensões 58 x 43 x 40 cm (peso total 55 kg), com ímã permanente com intensidade de aproximadamente 1 T, com resolução de 50% de largura de linha $<0,5$ Hz (12 ppb) (Figura 21). Esse equipamento encontra-se no grupo do professor Blümich (ITMC), na RWTH-Aachen University, Aachen - Alemanha.

Figura 21 – Espectrômetro de RMN de bancada (43 MHz para ^1H) - Spinsolve (Magritek, Aachen - Alemanha). (a) Imagem do equipamento. (b) Representação do corte transversal do equipamento. A célula eletroquímica em um tubo de 5 mm está representada na ilustração.



Fonte: A) Catálogo da Magritek; B) Autoria própria.

Espectrômetros de RMN (500 e 600 MHz para ^1H).

Bruker 600 MHz ^1H . O espectrômetro de 600 MHz (para ^1H) utilizado foi o Ascend 600 Bruker. A sonda utilizada foi a de 5 mm. Esse equipamento encontra-se na Embrapa Instrumentação, São Carlos - SP.

Bruker 500 MHz ^1H (para imagem). O espectrômetro e equipamento de imagem utilizado foi o Bruker 500 MHz (para ^1H), com sistema de gradiente de campo Micro 2.5 com 40 A. A sonda utilizada foi a de 25 mm no formato de gaiola. Esse equipamento encontra-se no grupo do professor Blümich (ITMC), na RWTH-Aachen University, Aachen - Alemanha.

3.3.2 Potenciostatos

O potenciostato portátil foi o modelo EmStat2 da Palm Instruments BV (Utrecht, Holanda). O potenciostato de bancada foi o modelo SP-150 da BioLogic Science Instruments.

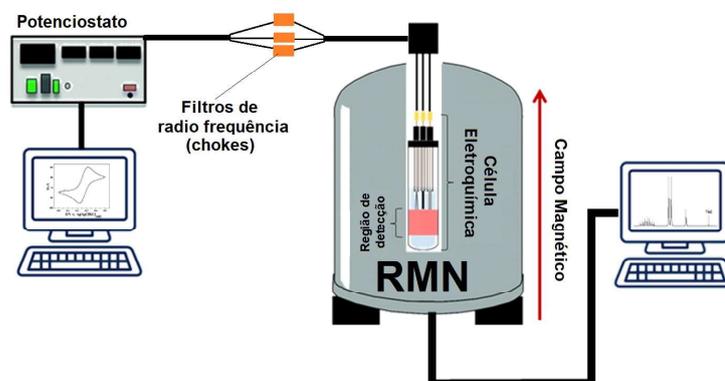
3.4 Acoplamento EQ-RMN

Para o acoplamento EQ-RMN alguns procedimentos são necessários para minimizar a interferência entre as técnicas. Entre eles podemos citar:

Cabos triplos com malha de cobre. Foram utilizados cabos triplos de cobre (para conectar os 3 eletrodos ao potenciostato) revestidos com malha de cobre. A malha de cobre foi conectada ao terra do potenciostato.

Filtros de rádio frequência (chokes). A utilização de filtros de rádio frequência é essencial para a redução de ruídos tanto do espectro de RMN quanto nas medidas eletroquímicas. Foram utilizados os seguintes valores de chokes: 2000, 1000 e 400 μH para o acoplamento EQ-RMN no domínio do tempo, 600 MHz e 43 MHz, respectivamente. Para cada conexão (ET, CE e ER) foi utilizado um filtro. Importante salientar que a conexão dos chokes não foi feita diretamente com o potenciostato nem com os eletrodos, para bom desempenho foi necessário adicioná-los no meio do cabo, conforme ilustrado na Figura 22.

Figura 22 – Esquema do acoplamento EQ-RMN. Na figura é ilustrado um equipamento de alta resolução, no entanto um esquema similar a esse foi utilizado para os outros equipamento de RMN.



Fonte: Autoria própria.

3.5 Parâmetros Eletroquímicos

Os parâmetros das reações eletroquímicas foram divididos de acordo com o analito. As técnicas eletroquímicas utilizadas foram **voltametria cíclica** (medição da corrente em função da varredura do potencial), **cronopotenciometria** (medição do potencial com a aplicação de uma corrente fixa) e **cronoamperometria** (medição da corrente com a aplicação de um potencial fixo).

Redução de cobre. Os parâmetros eletroquímicos utilizados nas reações de redução de cobre foram:

Voltametria Cíclica: (A) 10 ciclos na janela de -0,8 V a +0,4 V vs Ag/AgCl (3 mol L⁻¹ KCl) com velocidade de varredura de 40 mV s⁻¹ (41).

Cronoamperometria: (A) Potencial constante de -0,4 V vs Ag/AgCl (3 mol L⁻¹ KCl) aplicado por 180 min (*in situ*) e por 30, 60, 120 e 180 min (*ex situ*) (41); (B) Potencial constante de -0,5 V vs fio de Ag aplicado por 180 min (*in situ*) e por 60, 120 e 180 min (*ex situ*) (42).

Redução de benzoquinona. Foram utilizados 600 μL de solução em cada experimento. Os parâmetros eletroquímicos utilizados nas reações de redução de benzoquinona foram:

Voltametria Cíclica: (A) 10 ciclos na janela de -1 V a +1 V vs Ag/AgCl com velocidade de varredura de 100 mV s⁻¹ (43); (B) 10 ciclos na janela de -1 V a +1,5 V vs fio de Ag com velocidade de varredura de 100 mV s⁻¹.

Cronoamperometria: (A) Potencial constante de -0,6 V vs Ag/AgCl aplicado por 30

min (*in situ*) e por 10, 20 e 30 min (*ex situ*) (43); (B) Potencial constante de -0,5 V vs fio de Ag aplicado por 180 min (*in situ*) e por 60, 120 e 180 min (*ex situ*).

Oxidação de isopropanol. Foram utilizados 600 μL de solução em cada experimento. Os parâmetros eletroquímicos utilizados nas reações de oxidação do isopropanol foram:

Voltametria Cíclica: 10 ciclos na janela de -0,5 V a +1,5 V vs fio de Ag com velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} .

Cronoamperometria: Foi utilizada uma sequência de potencial constante alternando entre +0,3 V (vs fio de Ag) aplicado por 4,5 s e -0,5 V por 0,5 s (*in situ*), essa sequência totalizando 5 s foi repetida por 360 vezes para medidas *in situ* (totalizando 30 min de reação). A mesma sequência foi utilizada para diferentes tempos em medidas *ex situ* por 10, 20 e 30 min. O potencial negativo foi aplicado a fim de renovar a superfície do eletrodo de trabalho para manter a sua eficiência durante a eletrólise. Uma sequência semelhante foi utilizada, mas ao invés do potencial de +0,3 V foi aplicado um potencial de +0,9 V. A mesma série de experimentos foi repetida para essa outra sequência.

Oxidação de ácido valérico. Foram utilizados 700 μL de solução em cada experimento. Os parâmetros eletroquímicos utilizados nas reações de oxidação do ácido valérico foram:

Cronoamperometria: Potenciais constantes de +5, +7,5 e +10 V vs fio de Ag aplicados por 40 min (*in situ*) e por 10, 20, 30 e 40 min (*ex situ*).

Cronopotenciometria: Correntes constantes de +10, +15 e +20 mA aplicadas por 40 min (*in situ*) e por 10, 20, 30 e 40 min (*ex situ*).

3.6 Sequências de RMN

3.6.1 Redução do Cobre

A concentração dos íons paramagnéticos foi medida indiretamente através do tempo de relaxação dos prótons do solvente (água), uma vez que a concentração de íons paramagnéticos é inversamente proporcional às constantes de relaxação T_1 e T_2 . Para a medida do tempo de relaxação transversal (T_2) dos prótons em solução utilizou-se a sequência **CPMG** (Carr-Purcell-Meiboom-Gill) com os seguintes parâmetros (41, 42, 45):

Spinlock (9,8 MHz). Os pulsos de $\frac{\pi}{2}$ e π utilizados foram de 6,2 e 12,4 μs , respectivamente. O tempo de eco (τ) utilizado foi de 2000 μs . O número de ecos variou com o íon paramagnético e com a concentração, sendo que a faixa de variação foi de 400 a 2000 ecos. O tempo de reciclagem foi de 1,5 ms e 8 scans foram adquiridos para cada medida.

Maneto Unilateral (14,2 MHz). Os pulsos de $\frac{\pi}{2}$ e π utilizados na sequência de CPMG foram de 3 e 6 μ s, respectivamente. O tempo de eco (τ) utilizado foi de 60 μ s. Foram utilizados 2000 ecos. O tempo de reciclagem foi de 500 ms e 300 scans foram adquiridos para cada medida.

Todos os experimentos foram realizados à $25 \pm 0,5$ °C.

3.6.2 *p*-Benzoquinona e Hidroquinona

Para a quantificação da benzoquinona e do seu produto reacional, hidroquinona, utilizaram-se os seguintes parâmetros:

Bruker (600MHz). Uma sequência simples de pulsos de 30°, com tempo de repetição de 2 s, com um tempo de aquisição de 6,4 s e 64 scans. Os sinais nas regiões de 6,79-6,81 ppm e 6,87-6,89 ppm foram referentes à hidroquinona e à benzoquinona, respectivamente. As medições foram realizadas à 25°C (43).

Spinsolve (43 MHz). Uma sequência simples de pulsos de 90°, com tempo de repetição de 15 s, com um tempo de aquisição de 6,4 s e 8 scans. Os sinais nas regiões de 6,70-6,80 ppm e 6,80-6,85 ppm foram referentes à hidroquinona e à benzoquinona, respectivamente. As medições foram realizadas à 28°C.

3.6.3 2-Propanol e Acetona

Spinsolve (43 MHz). Uma sequência simples de pulsos de 90°, com tempo de repetição de 15 s, com um tempo de aquisição de 6,4 s e 4 scans. Os sinais nas regiões de 0,8-1,6 ppm e 2,0-2,4 ppm foram referentes ao 2-propanol e à acetona, respectivamente. As medições foram realizadas à 28°C.

3.6.4 Ácido Valérico e *n*-Octano

Spinsolve (43 MHz). Uma sequência simples de pulsos de 90°, com tempo de repetição de 15 s, com um tempo de aquisição de 6,4 s e 4 scans. Os sinais nas regiões de 0,6-0,9 ppm e 1,6-2,0 ppm eram referentes ao *n*-octano e ao ácido valérico, respectivamente. As medições foram realizadas à 28°C.

3.6.5 Medidas de Difusão por RMN

Bruker (600 MHz). As medidas de difusão foram feitas com a sonda BBO de 5 mm, que produz um gradiente máximo de 50,1 G cm⁻¹ na bobina de gradiente na orientação z. Os dados de DOSY ¹H foram obtidos utilizando a sequência de pulsos ledbpgp2s da Bruker à 25°C. Dezesesseis amplitudes nominais de gradientes foram usadas variando de 4,8 a 38,5 G cm⁻¹, utilizando o tempo de difusão (d20) de 90 ms, o tempo de recuperação

do gradiente (d) de 0,2 ms, o comprimento do gradiente de difusão de (p30) 0,7 ms, e o tempo de espera longitudinal adicional (d21) de 5 ms. Os valores dos coeficientes de difusão e o mapa de correlações foram obtidos com o software da Bruker Dynamics Center.

3.6.6 Velocimetria por Imagem de RMN

O equipamento utilizado foi um 500 MHz da Bruker, com um gerador de gradiente Micro 2.5 com gradiente máximo de 1 T m^{-1} , a sonda utilizada tinha 25 mm de diâmetro. O tempo de repetição das medidas foi de 10,5 ms. O campo de fluxo foi de 100 mm s^{-1} , o campo de visão foi $40 \times 15 \text{ mm}^2$ com a matriz 128×16 , com resolução de $312,5 \times 937 \mu\text{m}^2$. A espessura do corte analisado foi de 2 mm. Tempo de eco de 3,4 ms. A sequência utilizada foi a "Spin Echo Velocity Imaging" (46).

3.7 *Shimming* e *Lock* - Ajuste da homogeneidade do campo

Para as medidas de espectroscopia de RMN é essencial fazer o ajuste da homogeneidade do campo magnético, esse processo é conhecido como *shimming*. Para o espectrômetro de alta resolução (600 MHz) o processo é feito automaticamente até a largura a meia altura do pico chegar a aproximadamente 1 Hz. Para as medidas no espectrômetro de bancada Spinsolve (43 MHz), o processo também é feito automaticamente, mas diferente do que é feito para o 600 MHz, o processo de *shimming* não é feito para cada amostra, ele é feito no início do experimentos e repetido quando é observado o aumento da largura de linha. Esse controle da largura de linha também é feito automaticamente pelo software do espectrômetro. Para o acoplamento com a eletroquímica, tomou-se o cuidado de fazer o *shimming* utilizando a amostra padrão (D_2O com 10% de H_2O) com os eletrodos inseridos logo acima da região de trabalho⁴.

O procedimento de *lock* serve para fixar a frequência de trabalho com base na frequência do deutério. Esse procedimento é feito automaticamente em ambos os espectrômetros utilizados nesse trabalho. No equipamento de 600 MHz usa-se 10% de D_2O no volume da amostra, enquanto que para o espectrômetro Spinsolve esse procedimento é feito ao mesmo tempo que o procedimento de *shimming*.

3.8 Cálculos

3.8.1 Cálculo do coeficiente de relaxação transversal (T_2)

Para o cálculo do limite de detecção e quantificação dos íons cobre através do método de relaxometria utilizaram-se as Equações 3.1 e 3.2, respectivamente.

⁴ O posicionamento dos eletrodos é discutido nos Resultados e Discussão, no item 4.5.1 (página 74).

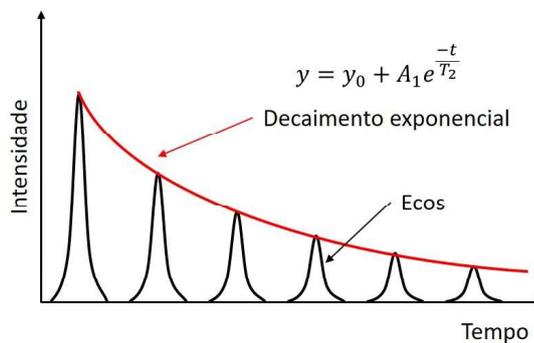
$$LD = X + t_{95\%}\sigma \quad (3.1)$$

$$LQ = X + 10\sigma \quad (3.2)$$

Onde LD e LQ são os limites de detecção e quantificação, respectivamente, e são dados em unidades de concentração (mol L^{-1}). X é a média do sinal obtido dos brancos ($n=7$) e σ é o desvio padrão. O nível de confiança utilizado nos cálculos foi de 95% onde $t_{95\%}$ é o valor de t de Student.

Com as medidas de relaxometria obtêm-se os coeficientes de relaxação transversal (T_2) que são extraídos através de um ajuste monoexponencial da curva obtida através dos pontos máximos dos ecos obtidos pela sequência CPMG, conforme ilustrado na Figura 23.

Figura 23 – Ilustração do decaimento exponencial da intensidade dos ecos obtidos pela sequência CPMG. Um ajuste monoexponencial a partir dos máximos dos ecos é feito para a obtenção da constante de relaxação transversal, T_2 . O eixo y é a intensidade do sinal, o eixo x é o tempo e a A_1 e y_0 são constantes determinadas a partir do ajuste exponencial.



Fonte: Autoria própria.

Através dos valores de T_2 é possível se determinar a concentração dos íons paramagnéticos em solução, uma vez que a concentração dos íons é inversamente proporcional à constante T_2 (s). Logo, a curva de calibração é dada em função de R_2 (s^{-1}) onde $R_2 = \frac{1}{T_2}$. O ajuste linear das curvas de calibração, portanto, foi determinado de acordo com a Equação 3.3.

$$R_2 = a + b[\text{íon}] \quad (3.3)$$

Onde, a (s^{-1}) é o intercepto da curva ajustada, b ($\text{s}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ L}$) é a inclinação da curva e $[\text{íon}]$ (mol L^{-1}) é a concentração de íons paramagnéticos em solução. A sensibilidade da técnica é obtida através do declive da curva de calibração, ou seja, através da constante b .

3.8.2 Curvas de Calibração para a Espectroscopia de RMN

As curvas de calibração para a RMN de alta resolução (domínio da frequência) foi feita em relação à área do pico no espectro de RMN. A região do pico (em ppm) foi selecionada de acordo com a molécula de interesse. Optou-se por picos onde houve pouca ou nenhuma sobreposição de picos de outras moléculas. Logo, o ajuste linear para a curva de calibração foi determinada conforme a Equação 3.4.

$$\text{Área}_{\text{pico}} = a + b[\text{Molécula}] \quad (3.4)$$

Onde $\text{Área}_{\text{pico}}$ é dada em unidades arbitrárias, a (u.a.) é o intercepto da curva ajustada, b ($\text{mol}^{-1} \text{L}$) é o declive do ajuste linear e $[\text{Molécula}]$ é a concentração da molécula de interesse em mol L^{-1} .

A partir do ajuste linear feito para a curva de calibração, foi possível determinar a concentração das moléculas detectadas *in situ* pela RMN e plotar o resultado versus o tempo de reação.

3.8.3 Eficiência da reação eletroquímica calculada pela equação de Faraday

Para a estimativa da concentração dos produtos reacionais a partir dos dados eletroquímicos foi utilizada a equação de Faraday, conforme representado a seguir:

$$[\text{Produto}] = \frac{Q}{F \times z \times V} \quad (3.5)$$

Onde $[\text{Produto}]$ é a concentração estimada de produto gerado na eletrólise em mol L^{-1} , Q é a carga consumida durante a eletrólise em C , z é o número de elétrons envolvidos na reação, V é o volume da solução utilizado em litros e F é a constante de Faraday que é aproximadamente 96485 C mol^{-1} .

3.8.4 Estimativa da Força Magnética (Força de Lorentz)

$\mathbf{F}_{\mathbf{B}}$. Essa componente pode ser estimada através do produto vetorial entre a intensidade do campo magnético, \mathbf{B} , e a densidade de corrente, \mathbf{j} , conforme a Equação 1.2 (página 42) Para esses cálculos, considerou-se a orientação quando \mathbf{B} é perpendicular a \mathbf{j} , ou seja, quando a componente $\mathbf{F}_{\mathbf{B}}$ é máxima. Nesses cálculos, \mathbf{B} é dado em Teslas ($\text{T} = \text{kg s}^{-2} \text{A}^{-1}$) e \mathbf{j} em A m^{-2} , sendo que a resultante, $\mathbf{F}_{\mathbf{B}}$, será expressa em unidades de densidade de força, N m^{-3} (9).

3.8.5 Estimativa da Força do Gradiente de Campo Magnético (Força de Kelvin)

$\mathbf{F}_{\nabla\mathbf{B}}$. A estimativa da força do gradiente de campo magnético foi feita utilizando a Equação 3.6 (47).

$$\mathbf{F}_{\nabla\mathbf{B}} = \left(\frac{4\Omega\mu_B^2}{3kT} \right) S(S+1) B_z \frac{dB_z}{dz} \hat{e}_z \quad (3.6)$$

Onde Ω é o número de densidade de moléculas que contribuem para a suscetibilidade magnética, μ_B é o magneton de Bohr, k é a constante de Boltzmann, T é a temperatura em Kelvin, S é o número quântico de spin, B_z é o módulo da componente de \mathbf{B} no eixo z e \hat{e}_z é o vetor unitário na direção z .

4 Resultados e Discussão

4.1 Curva de Calibração para a Técnica de Relaxometria

Para acompanhar a magnetoeletrólise utilizando os equipamento de baixo campo acompanhou-se a eletrólise de cobre em meio aquoso. Essa reação envolve 2 elétrons, partindo do íons Cu^{2+} até chegar ao cobre metálico.

Para quantificar os íons cobre em solução, foi construída curvas de calibração para os dois equipamentos de RMN de baixa resolução. As equações obtidas pelo ajuste linear para as curvas são mostrados nas Equações 4.1 e 4.2 para o Spinsolve e para o sensor unilateral, respectivamente. O coeficiente de linearidade das curvas foram $r^2=0,9998$ e $0,9996$ para o Spinsolve e para o sensor unilateral, respectivamente.

$$R_2(\text{s}^{-1}) = (0,402 \pm 0,002)(\text{s}^{-1}) + (1491 \pm 8)(\text{s}^{-1}\text{mol}^{-1} \text{L}) \times [\text{Cu}^{2+}](\text{mol L}^{-1}) \text{ Spinsolve} \quad (4.1)$$

$$R_2(\text{s}^{-1}) = (10,0 \pm 0,3)(\text{s}^{-1}) + (1141 \pm 8)(\text{s}^{-1}\text{mol}^{-1} \text{L}) \times [\text{Cu}^{2+}](\text{mol L}^{-1}) \text{ Unilateral} \quad (4.2)$$

O limite de detecção e quantificação também foram determinados conforme as Equações 3.1 e 3.2 (páginas 61 e 61), $\text{LD}=8,5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ e $\text{LQ}=3,6 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ para o Spinsolve e $\text{LD}=1,35 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e $\text{LQ}=5,95 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ para o sensor unilateral.

Esses parâmetros foram utilizados para acompanhar a eletrodeposição de cobre *in situ*. Esses dados foram publicados na referência (45).

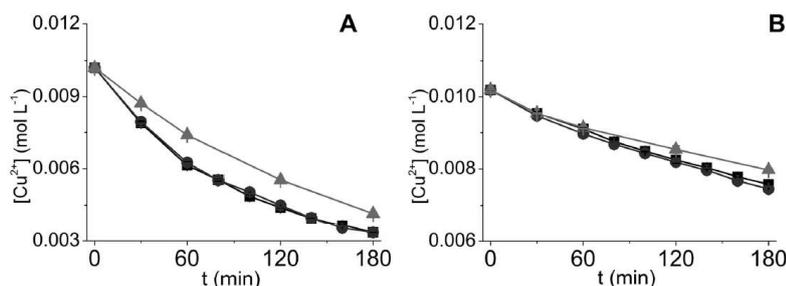
4.2 Acoplamento com Relaxômetros de RMN

O acoplamento da eletroquímica com a RMN no domínio do tempo (relaxômetros) foi realizado utilizando 2 tipos de equipamentos, o Spinlock (9,8 MHz para ^1H) e o sensor unilateral construído no nosso grupo de pesquisa (14,3 MHz para ^1H). Esses resultados já foram publicados em periódicos internacionais (41, 42), e os dados são apresentados a seguir.

4.2.1 Campo magnético homogêneo - Spinlock (9,8 MHz ^1H).

Os experimentos realizados em ímã homogêneo foram feitos no espectrômetro Spinlock, conforme os parâmetros descritos nas páginas 57 e 58 para a redução de cobre. Foram utilizadas duas células eletroquímicas: Célula A e Célula C (Figuras 14 e 16, nas páginas 50 e 51, respectivamente). Os resultados são apresentados na Figura 24.

Figura 24 – Variação da concentração de Cu^{2+} em função do tempo de eletrólise em (A) Célula A e (B) Célula C, a $25\text{ }^\circ\text{C}$ sob diferentes configurações: (■) $\mathbf{B}\perp\mathbf{j}$, (●) $\mathbf{B}\parallel\mathbf{j}$ e (▲) $\mathbf{B} = \mathbf{0}$. Solução: $0,1\text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 como eletrólito suporte e $0,01\text{ mol L}^{-1}$ de CuSO_4 . Parâmetros eletroquímicos: $E_{\text{aplicado}} = -0,4\text{ V}$ vs Ag/AgCl (3 mol L^{-1} de KCl). A concentração de Cu^{2+} no decorrer da reação foi determinada pela sequência de CPMG, como indicado na página 58. O desvio padrão é representado pelas barras de erro ($n=3$). O experimento *in situ* foi realizado em um equipamento de RMN de 10 MHz para ^1H .



Fonte: Imagem retirada de (41) com permissão (Copyright 2015 American Chemical Society).

Os resultados para a Célula A mostram o aumento significativo na taxa de deposição quando a reação é realizada *in situ* independentemente da orientação de \mathbf{B} e \mathbf{j} (quando $\mathbf{B}\neq\mathbf{0}$ com 1 h de reação cerca de 39,5% de Cu^{2+} foi consumido enquanto que apenas 27,0% foi consumido quando $\mathbf{B}=\mathbf{0}$). O mesmo comportamento se repete na Célula C (Figura 16 na página 51), porém como a área do eletrodo é menor, o efeito é menos expressivo. O aumento na taxa de deposição pode ser explicado pela ação de \mathbf{F}_B , que atua sobre as partículas em solução aumentando o transporte de massas e reduzindo a espessura da camada de difusão.

Foi feita uma estimativa de $|\mathbf{F}_B|$ fazendo uso de uma voltametria cíclica, em $-0,4\text{ V}$ (vs Ag/AgCl , 3 mol L^{-1} KCl) foi medida a densidade de corrente e com esse valor estimou-se $|\mathbf{F}_B| \approx 4,6\text{ N m}^{-3}$ para ambos os casos quando $\mathbf{B}\neq\mathbf{0}$ (41). A ordem de grandeza deste valor está em concordância com o encontrado na literatura (9).

Inicialmente esperava-se que não houvesse efeito de \mathbf{B} quando $\mathbf{B}\parallel\mathbf{j}$, uma vez que de acordo com a Equação 1.2 (página 42) a força de Lorentz será nula quando \mathbf{j} e \mathbf{B} forem paralelos. Uma possível explicação é que ao se introduzir eletrodos metálicos no campo magnético este é distorcido localmente, fazendo com que \mathbf{F}_B sempre esteja presente independentemente da orientação entre \mathbf{B} e \mathbf{j} . A presença de efeitos de bordas também contribui para esse resultado (48, 9, 49).

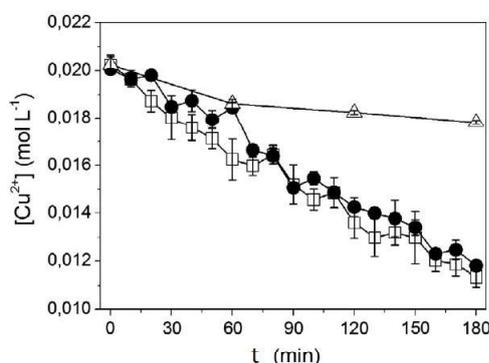
Com esses resultados pôde-se afirmar que a RMN não é uma técnica passiva no acoplamento EQ-RMN. Cabe notar que apesar da magneto-eletrólise já ser muito conhecida para íons paramagnéticos, ela também pode ser observada para espécies diamagnéticas uma vez que a magneto-eletrólise é independente da natureza das espécies em solução, desde

que haja espécies condutivas em solução. Conseqüentemente, similarmente convecções podem ocorrer em quaisquer experimentos utilizando o acoplamento eletroquímica-RMN de alta resolução. Até a publicação desses dados na revista *Analytical Chemistry*, em 2014, nenhum dos trabalhos anteriores publicados na área de EQ-RMN tinha levado em consideração esse fenômeno (41).

4.2.2 Campo magnético não homogêneo - Ímã unilateral (14,2 MHz ^1H)

Para os estudos do efeito do campo não homogêneo utilizou-se o ímã unilateral conforme os parâmetros descritos nas páginas 57 e 58 para a redução de cobre. A Célula B foi utilizada nesses experimentos, conforme representada na Figura 15 (página 51). Os resultados são apresentados na Figura 25. Os dados aqui apresentados foram publicados no periódico internacional *Journal of Magnetic Resonance* em 2015 (42).

Figura 25 – Variação da concentração de Cu^{2+} durante a eletrodeposição medida pela sequência CPMG (página 58) sob as diferentes configurações: $\mathbf{B}=\mathbf{0}$ (Δ), $\mathbf{B}\perp\mathbf{j}$ (\square) e $\mathbf{B}\parallel\mathbf{j}$ (\bullet). $E_{\text{aplicado}} = -0,5 \text{ V}$ vs fio de Ag à 25°C . As barras de erros representam o desvio padrão ($n=3$). O experimento foi realizado em um equipamento de RMN de 14 MHz para ^1H .



Fonte: Imagem retirada de (42) com permissão (Copyright 2015 Elsevier).

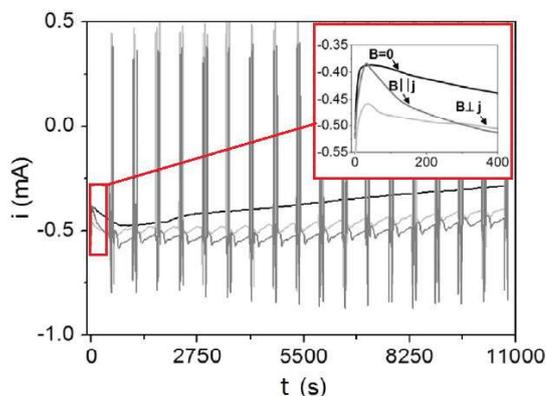
Pode-se observar que as reações na presença de \mathbf{B} são mais rápidas que a reação na ausência de \mathbf{B} , resultado similar ao encontrado por Gomes et al. em 2014 (41). Novamente os resultados para as configurações $\mathbf{B}\parallel\mathbf{j}$ e $\mathbf{B}\perp\mathbf{j}$ são similares. Nesse caso, além do efeito de bordas e da distorção local de \mathbf{B} devido à introdução do eletrodo metálico, conforme explicado anteriormente, também existe uma segunda força resultante atuante, a força de Kelvin, $\mathbf{F}_{\nabla\mathbf{B}}$.

Diferentemente de $\mathbf{F}_{\mathbf{B}}$, $\mathbf{F}_{\nabla\mathbf{B}}$ sempre estará presente desde que haja espécies paramagnéticas em um gradiente de campo, $\nabla\mathbf{B}$. Estimou-se os valores de ambas as forças e obtiveram-se $6,6$ e $0,5 \text{ N m}^{-3}$ para $|\mathbf{F}_{\mathbf{B}}|$ e $|\mathbf{F}_{\nabla\mathbf{B}}|$, respectivamente. Logo, para qualquer orientação entre \mathbf{B} e \mathbf{j} sempre haverá uma força resultante que aumentará o transporte de massas das partículas em solução, acelerando a reação.

Outra possível razão que pode ter corroborado para o resultado é a força conhecida como micro-MHD, essa resultante é gerada nas proximidades da superfície do eletrodo onde bolhas de gás podem se formar (Figura 13 na página 46). Essas bolhas de gás distorcem o campo magnético local fazendo com que sempre haja uma resultante \mathbf{F}_B atuante. Como o próprio termo diz, essa resultante é de baixa intensidade comparada com as outras já citadas, mas também contribuiu para o resultado obtido (32, 37, 38).

De acordo com os dados na Figura 25, após 3 h de reação o consumo de Cu^{2+} foi de $(12 \pm 1)\%$ e $(41 \pm 1)\%$ quando $\mathbf{B}=\mathbf{0}$ e $\mathbf{B}\neq\mathbf{0}$, respectivamente. O efeito de \mathbf{B} também pode ser observado no cronoamperograma mostrado na Figura 26.

Figura 26 – Corrente ao longo do tempo para a eletrodeposição em platina utilizando a solução de $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ de CuSO_4 em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 sob diferentes condições: sem campo magnético ($\mathbf{B}=\mathbf{0}$, linha preta), com campo magnético paralelo ($\mathbf{B}\parallel\mathbf{j}$, linha cinza claro) e com campo magnético perpendicular ($\mathbf{B}\perp\mathbf{j}$, linha cinza escuro). $E_{\text{aplicado}} = -0,5 \text{ V}$ vs fio de Ag. As linhas verticais são ruídos causados pelo pulso de radio frequência durante a sequência de CPMG (página 58). O experimento *in situ* foi realizado em um equipamento de RMN de 14 MHz para ^1H .



Fonte: Imagem retirada de(42) com permissão (Copyright 2015 Elsevier).

É possível observar que o campo magnético aumenta a corrente quando $\mathbf{B}\neq\mathbf{0}$, independentemente da orientação dos eletrodos, em concordância com o que foi discutido anteriormente. Cabe notar que nos primeiros 40 s o comportamento da curva de $\mathbf{B}\parallel\mathbf{j}$ é similar ao de $\mathbf{B}=\mathbf{0}$. No entanto, depois de um tempo a corrente de $\mathbf{B}\parallel\mathbf{j}$ aumenta e seu comportamento passa a ser similar ao de $\mathbf{B}\perp\mathbf{j}$, de acordo com os resultados encontrados na literatura (17, 37, 38). Essa informação não pode ser vista pela medida de CPMG pois as escalas de tempo das duas medidas são diferentes (as medidas CPMG foram adquiridas a cada 10 minutos enquanto que as medidas da cronoamperometria são adquiridas a cada segundo).

Com esse trabalho pode-se demonstrar novamente o efeito do campo magnético sobre as reações eletroquímicas realizadas *in situ* e foi possível observar um efeito ainda mais

intenso na taxa de reação devido à contribuição da força de Kelvin. Uma estimativa das forças é feita na Tabela 1.

Abaixo segue um resumo das principais forças atuantes nos experimentos utilizando ímã com campo homogêneo (41) e não homogêneo (42).

Tabela 1 – Estimativa da intensidade das principais forças resultantes atuantes na magnetoeletrólise.

Resultante (N m^{-3})	Spinsolve (41)	Sensor unilateral (42)
	$\nabla\mathbf{B} = 0$	$\nabla\mathbf{B} \neq 0$
$ \mathbf{F}_{\mathbf{B}} $ (MHD)	4,6	6,6
$ \mathbf{F}_{\nabla\mathbf{B}} $	-	0,5

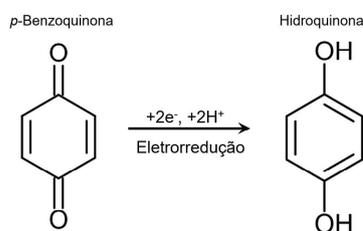
Fonte: Autoria própria.

4.3 Acoplamento com Espectroscopia de RMN (600 MHz ^1H)

Para o acoplamento entre a eletroquímica e a RMN de alta resolução foi acompanhada a reação de redução da *p*-benzoquinona, uma vez que essa é uma reação comumente empregada para testes de sistemas eletroquímicos (6). Os parâmetros utilizados para as medidas eletroquímicas e para as medidas de RMN estão descritos nas páginas 57 e 58, respectivamente. A célula utilizada nesses experimentos é a descrita na Figura 17A (página 52). Os dados apresentados a seguir foram publicados em 2017 no periódico internacional *Analytica Chimica Acta* (43).

A reação de redução da *p*-benzoquinona foi escolhida por se tratar de uma reação eletroquímica padrão, simples, através da qual obtém apenas um produto, a hidroquinona. A reação global está representada na Figura 27.

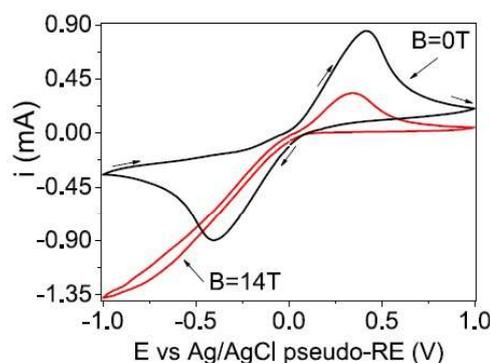
Figura 27 – Representação da reação global da eletrorredução da *p*-benzoquinona para hidroquinona.



Nas voltametrias cíclicas realizadas para a reação *in situ* (dentro do espectrômetro de RMN de 600 MHz) e *ex situ* (fora do espectrômetro) (Figura 28) foi possível observar que o campo magnético do espectrômetro (cerca de 14 T) aumentou consideravelmente a corrente catódica (i_c , corrente no potencial onde acontece a redução de BQ para HQ), sendo que a corrente catódica *in situ* foi cerca de $i_{c,|B|=14T} = -0,93 \text{ mA}$, enquanto que

a *ex situ* foi cerca de $i_{c,|B|=0T} = -0,23$ mA, ambas medidas no potencial de -600 mV vs Ag/AgCl pseudo-RE. Esse efeito pode ser explicado pela ação da força \mathbf{F}_B que atua sobre o volume, agitando a solução e levando mais moléculas de *p*-benzoquinona até a superfície do eletrodo, para serem reduzidas à hidroquinona. Com esse comportamento foi possível concluir se que o campo magnético do espectrômetro de RMN altera a velocidade da reação de redução da BQ.

Figura 28 – Voltamogramas adquiridos sob as condições *ex situ* (linha preta, $|\mathbf{B}| = 0$ T) e *in situ* (linha vermelha, $|\mathbf{B}| = 14$ T). A taxa de varredura utilizada foi de 100 mV s^{-1} e o número de ciclos foi 4 (a varredura de número 4 é mostrada na figura). A amostra era uma alíquota de 550 μL de uma solução BQ ($0,045$ mol L^{-1} em Na_2SO_4 $0,45$ mol L^{-1} , $\text{pH} = 1$). Um eletrodo de fibra de carbono foi usado como eletrodo de trabalho (Figura 17A na página 52). O experimento *in situ* foi realizado em um espectrômetro de RMN de 600 MHz para ^1H .



Fonte: Adaptado de (43).

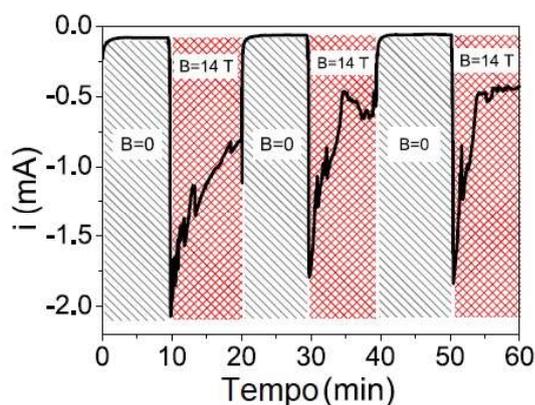
Cabe notar que as mudanças no perfil da voltametria cíclica podem indicar também mudanças no mecanismo reacional, além da alteração da cinética, uma vez que o campo magnético pode alterar os níveis de energia entre a superfície do eletrodo e a solução (40).

Quando se observa o pico anódico (potencial onde acontece oxidação da HQ de volta pra BQ) o efeito é contrário ao que se vê no ramo catódico, o campo magnético reduz a corrente anódica (i_a). Isso pode ser associado ao fato de que como a HQ é o produto reacional, quando o potencial é ciclado para valores positivos, a oxidação da HQ ocorrerá somente para as moléculas que estiverem próximas ao eletrodo, contudo, com a ação da magnetoeletrólise, a solução é agitada e a HQ é diluída na solução, fazendo com que o pico anódico seja reduzido em comparação à reação realizada *ex situ* ($i_{a,|B|=14T} = +0,33$ mA $i_{a,|B|=0T} = +0,85$), obtidos nos potenciais de $+340$ e $+420$ mV vs Ag/AgCl pseudo-RE, respectivamente. Uma vez que todos os experimentos foram realizados à 25 $^{\circ}\text{C}$, pode-se dizer com segurança que o efeito observado é devido à magnetoeletrólise e não devido à flutuações de temperatura.

Uma cronoamperometria foi realizada (potencial fixado em -600 mV vs Ag/AgCl pseudo-RE), e a célula foi introduzida no espectrômetro por 10 min e após esse período foi

retirada do espectrômetro e mantida sob temperatura controlada por mais 10 min (Figura 29) e sem interromper a reação. Esse ciclo foi repetido por mais duas vezes e com ele teve-se por objetivo demonstrar o efeito instantâneo do campo magnético sobre a cinética reacional. Foi possível observar que instantaneamente ao se inserir a célula eletroquímica no espectrômetro de RMN a corrente aumenta (em módulo), indicando o aumento da velocidade reacional, em concordância com os dados observados na voltametria cíclica (Figura 28). Da mesma maneira, instantaneamente ao se retirar a célula eletroquímica do espectrômetro, a corrente volta a reduzir. Esse efeito pode ser associado à agitação magnética causada pela força \mathbf{F}_B (7, 37, 50).

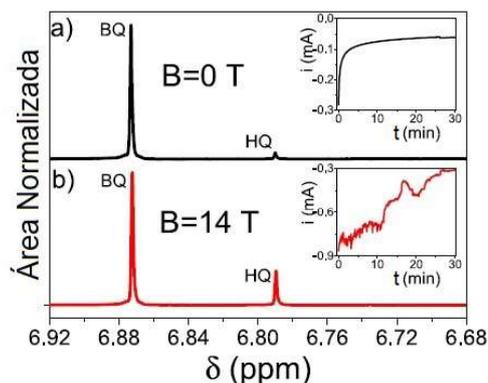
Figura 29 – Cronoamperograma realizado *ex situ* (região cinza, $|\mathbf{B}| = 0$ T) e *in situ* (região vermelha, $|\mathbf{B}| = 14$ T). Cada uma das condições testadas foi mantida durante 10 min. A célula eletroquímica (contendo $550 \mu\text{L}$ de uma solução de $0,045 \text{ mol L}^{-1}$ BQ em Na_2SO_4 $0,45 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH} = 1$) alternou entre cada condição seis vezes. O potencial aplicado foi de -600 mV (vs Ag/AgCl pseudo-RE). O experimento foi realizado em um espectrômetro de RMN de 600 MHz para ^1H .



Fonte: Adaptado de (43).

Na Figura 30 são comparados dois espectros de RMN após 30 min de reação sob um potencial fixo de -600 mV vs Ag/AgCl pseudo-RE, na Figura 30A (em preto) a reação foi realizada *ex situ*, ou seja, sem a presença de campo magnético ($|\mathbf{B}| = 0$ T). Na Figura 30B (em vermelho) a reação foi realizada *in situ*, ou seja, dentro do espectrômetro sob campo magnético $|\mathbf{B}| = 14$ T. Em ambos os experimentos a temperatura foi mantida a 25 °C. O cronoamperograma de cada condição (*ex situ* e *in situ*) também foi inserido na Figura 30. Pode-se observar que a área referente à HQ é consideravelmente maior no espectro realizado *in situ* do que no espectro *ex situ*, mostrando claramente que a reação é acelerada quando feita na presença de campo magnético. O efeito do campo magnético também é visível no perfil cronoamperométrico, além de aumentar a intensidade da corrente, o perfil da corrente fica ruidoso, isso se deve ao regime turbulento de agitação que o campo magnético causa na solução.

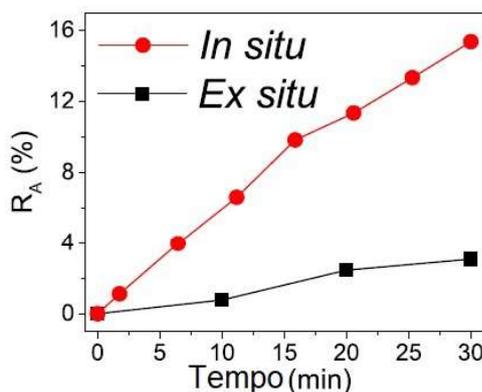
Figura 30 – Espectro de RMN adquirido sob as seguintes condições: *ex situ* (linha preta, $|\mathbf{B}| = 0$ T) e *in situ* (linha vermelha, $|\mathbf{B}| = 14$ T): pulso 30° , 64 varreduras, tempo morto (d1) de 2 s e 25°C . Os espectros foram registados após as medições cronoamperométricas (30 min, -600 mV (vs Ag/AgCl pseudo-RE), a) *ex situ* e b) *in situ*. O experimento foi realizado em um espectrômetro de RMN de 600 MHz para ^1H .



Fonte: Adaptado de (43).

A partir da área do pico de HQ medida ao longo da reação, foi possível fazer uma curva de geração de HQ versus o tempo e comparar as condições *ex situ* e *in situ* (Figura 31). A razão de áreas dos picos da BQ (A_{BQ} em 6,87 ppm) e da HQ (A_{HQ} em 6,79 ppm) é representada por R_A , sendo que essa razão é calculada da seguinte forma: $R_A = \left(\frac{A_{HQ}}{A_{BQ} + A_{HQ}} \times 100\% \right)$. Após 30 minutos de reação, R_A foi cinco vezes maior quando a reação foi realizada *in situ* (15%) do que quando realizada *ex situ* (3%). Este aumento está na mesma ordem de grandeza que o aumento da corrente de cronoamperometria. As medições de RMN *ex situ* foram realizadas antes da eletrólise fora do espectrômetro sob temperatura controlada (a -600 mV vs Ag/AgCl pseudo-RE), bem como após 10, 20 e 30 min. Uma nova solução de BQ foi usada para cada nova reação realizada *ex situ*. As medições de RMN *in situ* foram realizadas em diferentes momentos ao longo da reação na mesma solução. Após a reação *in situ* foram realizadas duas medições de RMN. Uma logo após a reação e uma após agitar a solução, a fim de avaliar se o produto da reação estava mais concentrado em certas regiões da solução. Não houveram diferenças significativas entre essas duas medidas, o que indica que o produto da reação já está bem distribuído na solução e a medição de RMN pode ser considerada quantitativa.

Figura 31 – Razão das áreas dos picos de HQ e BQ, $\left(R_A = \frac{A_{HQ}}{A_{BQ} + A_{HQ}} \times 100\%\right)$, obtida através de medições de ^1H RMN durante as medidas eletroquímicas versus o tempo de reação, para condições *ex situ* (quadrados pretos) e *in situ* (círculos vermelhos). A célula eletroquímica continha $550 \mu\text{L}$ de uma solução de $0,045 \text{ mol L}^{-1}$ BQ em Na_2SO_4 $0,45 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH} = 1$. Condições: -600 mV (vs. Ag/AgCl pseudo-RE). Experimento realizado em um espectrômetro de RMN de 600 MHz para ^1H .



Fonte: Adaptado de (43).

Estimou-se que $|\mathbf{F}_B|$ nesses experimentos está entre 40 e 700 N m^{-3} . Para esses cálculos (Equação 1.2 na página 42), considerou-se uma corrente média de $-0,6 \text{ mA}$, intensidade do campo magnético de 14 T e o número de microfibras de carbono foi estimado numa faixa entre 300 e 5000 . A intensidade do \mathbf{F}_B está de acordo com os resultados obtidos por Ragsdale e colaboradores (47).

Com esses dados foi possível demonstrar que o campo magnético dos espectrômetros de RMN altera as taxas reacionais de reações eletroquímicas limitadas por transporte de massas durante o acoplamento *in situ* (43).

4.4 Medidas DOSY Durante a Magnetoelétrólise (600 MHz ^1H)

Ainda no trabalho publicado em 2017 (43), calcularam-se os coeficientes de difusão das moléculas em solução durante o acoplamento EQ-RMN *in situ*. Esses dados foram comparados com os coeficientes de difusão sem aplicar corrente elétrica.

O efeito de agitação causado por \mathbf{F}_B na amostra foi estimado usando medidas de difusão por RMN-DOSY (Diffusion Ordered NMR Spectroscopy) (51). O coeficiente de difusão para as moléculas de água em solução antes da reação eletroquímica foi estimado como sendo $1,78 \pm 0,00 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Durante a reação, o transporte de massa (difusão mais agitação) aumentou o coeficiente de difusão aparente em cerca de 7% ($1,89 \pm 0,01 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$). Isso indica que a turbulência causada pelo \mathbf{F}_B atua

fortemente na proximidade dos eletrodos, mas também afeta todo o volume conforme confirmado pelas medições cronoamperométricas e voltamétricas (43).

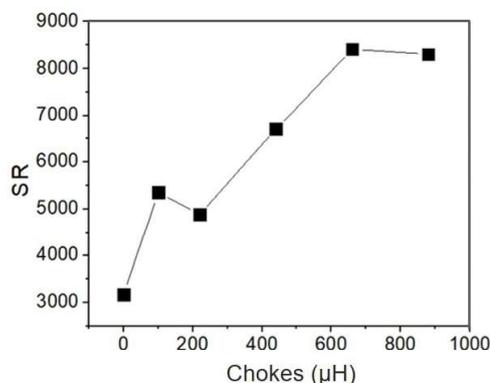
Vale ressaltar que apenas os coeficientes de difusão da água foram apresentados porque a concentração deste composto não sofre alterações significativas durante a reação. Nas medidas de DOSY, o coeficiente de difusão é medido com base na diminuição da área de sinal durante o experimento devido apenas a fenômenos de difusão, portanto, a condição ideal para essas medições é que os sinais mantenham a sua área constante. Contudo, os coeficientes de difusão para a BQ e para a HQ também foram medidos, e encontram-se no material suplementar (Apêndice A na página 101), mas ao analisar esses dados deve-se ter em mente que os sinais desses compostos mudam ao longo do tempo devido a mudança de concentração durante a reação.

4.5 Acoplamento com Espectroscopia de RMN (43 MHz ^1H)

4.5.1 Filtros de Radio Frequência e Posicionamento dos Eletrodos

Para o acoplamento foram utilizadas diversas estratégias para minimizar a interferência entre as técnicas. Entre elas pode-se citar o uso de filtros de rádio frequência, *chokes*. Foram feitos testes com diferentes valores de *chokes*, e a razão sinal/ruído é mostrada na Figura 32. Pode-se observar que com o aumento da indutância dos *chokes*, aumenta-se a razão sinal ruído. Porém, valores maiores que $600\ \mu\text{H}$ tornam-se inviáveis por limitarem a corrente do sistema eletroquímico pois aumentam a resistência. Dessa forma, o valor da indutância do filtro escolhido para os experimentos realizados no espectrômetro de RMN de bancada foi de $400\ \mu\text{H}$.

Figura 32 – Razão sinal ruído (SR) versus valores dos chokes. Experimento realizado em um espectrômetro de RMN de 43 MHz para ^1H .

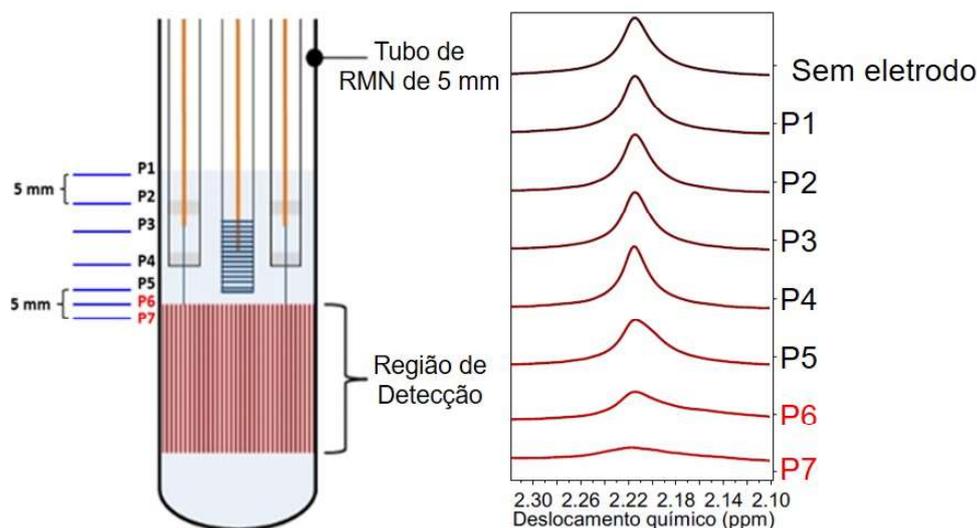


Fonte: Autoria própria.

O posicionamento dos eletrodos também foi avaliado em função da qualidade do sinal de RMN. Como foram utilizados eletrodos de fios metálicos, a inserção desses na região

de detecção (RD) da RMN gera uma grande distorção do sinal. Portanto, foi avaliado a distância mínima possível dos eletrodos até a RD. Na Figura 33 é mostrado o espectro do RMN versus o posicionamento dos eletrodos. Esse estudo foi feito tanto para o eletrodo metálico de Pt quanto para os eletrodos de fibra de carbono. Como padronização, os eletrodos foram posicionados todos na distância P4 (conforme ilustrado na Figura 33) que é aproximadamente 8 mm acima da região de detecção.

Figura 33 – Variação do perfil do espectro de RMN (acetona) no espectrômetro Spin-solve com a posição dos eletrodos em relação à região de detecção. A célula representada na Figura é a célula utilizada para as reações de oxidação do 2-propanol (Figura 17B). Experimento realizado em um espectrômetro de RMN de 43 MHz para 1H .

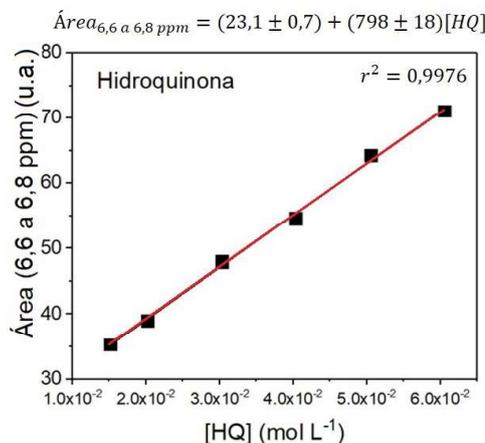


Fonte: Autoria própria.

4.5.2 Benzoquinona (BQ)

Para iniciar os experimentos para a BQ primeiro foi feita a curva de calibração considerando o pico do produto, hidroquinona (HQ). Os dados da área do pico da HQ no espectro de RMN (6,6 a 6,8 ppm) foram plotados versus a concentração e o ajuste linear foi feito conforme a Equação 3.4 (página 62). O ajuste linear bem como a equação são mostrados na Figura 34.

Figura 34 – Curva de calibração para a hidroquinona utilizando o espectrômetro de RMN Spinsolve. O ajuste linear foi calculado conforme a Equação 3.4 e as medidas foram feitas em triplicata. Experimento realizado em um espectrômetro de RMN de 43 MHz para ^1H .

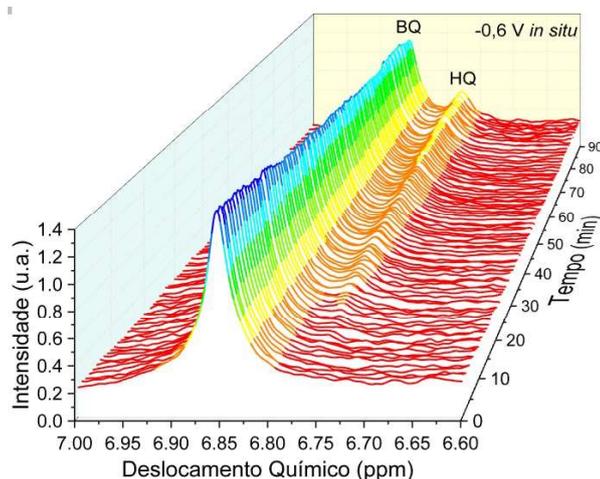


Fonte: Autoria própria.

A seguir, foram realizados experimentos *in situ*, utilizando a célula ilustrada na Figura 17A (página 52) e a solução descrita na página 49. Os parâmetros utilizados para as medidas de RMN estão descritos na página 58 e os parâmetros eletroquímicos estão descritos na página 57. Os espectros de RMN foram obtidos a cada 2 minutos e na Figura 35 são mostrados alguns desses dados. Foi possível observar o crescimento do pico referente à HQ e a diminuição do pico referente a BQ.

Com os valores das áreas dos picos foi plotada a concentração de HQ, [HQ], versus o tempo de reação e obtido um ajuste linear, conforme ilustrado na Figura 36.A. Da mesma forma, levando em consideração os dados eletroquímicos foi calculada, utilizando a fórmula de Faraday, a concentração máxima esperada (Equação 3.5 na página 62), conforme mostrado a Figura 36.B. Como foi possível observar, a ordem de grandeza da conversão calculada pelos dados eletroquímicos foi cerca de 15 vezes maior que a medida pela RMN, isso significa que parte da corrente aplicada no processo foi consumida por reações paralelas (evolução de H_2 , por exemplo). Portanto, a eficiência de conversão dessa reação é de aproximadamente 7%.

Figura 35 – Espectros de RMN obtidos *in situ* para a reação de redução da BQ sob potencial constante de $-0,6\text{ V}$ (vs Ag/Ag^+) durante 3 h. Foram utilizados $600\ \mu\text{L}$ de uma solução de $0,05\ \text{mol L}^{-1}$ BQ em $\text{H}_2\text{SO}_4\ 0,1\ \text{mol L}^{-1}$. A célula eletroquímica utilizada nesses experimentos está ilustrada na Figura 17.A (página 52). Experimento realizado em um espectrômetro de RMN de 43 MHz para ^1H .

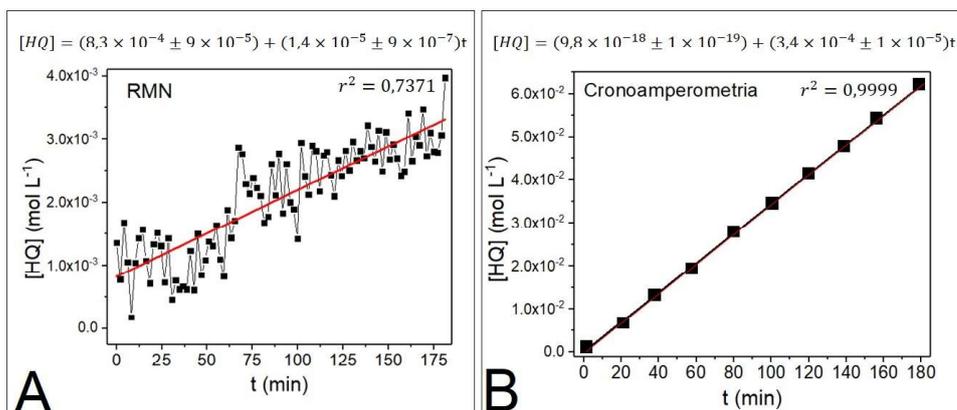


Fonte: Autoria própria.

Logo, a RMN mostrou-se mais eficiente para calcular a real eficiência da reação eletroquímica, uma vez que essa permite determinar seletivamente a formação dos produtos reacionais.

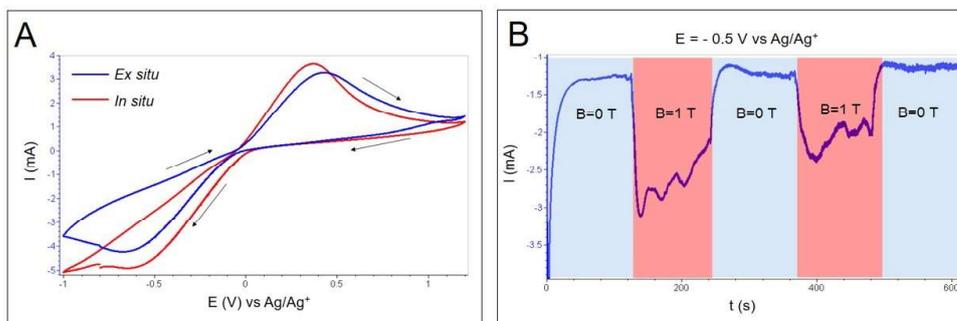
Assim como já demonstramos anteriormente, a reação da BQ é limitada por transporte de massas e sofre influência do campo magnético (43), e o mesmo foi observado para o espectrômetro de RMN de média resolução. Apesar do espectrômetro de bancada possuir um campo magnético permanente de cerca de 1 T, a intensidade do campo magnético foi suficiente para alterar a cinética reacional, como mostrado na Figura 37. A alteração na cinética pode ser tanto vista na voltametria cíclica (Figura 37.A), como no cronoamperograma (Figura 37.B), assim como já foi observado para o espectrômetro de RMN de 600 MHz, porém aqui o aumento na corrente foi de cerca de 2 vezes. Portanto, o campo magnético mesmo que de menor intensidade ainda pode influenciar a taxa reacional de processos eletroquímicos limitados por transporte de massas e/ou de cargas.

Figura 36 – A) Concentração de HQ versus o tempo de reação medida *in situ* por RMN. A concentração foi obtida através da área do espectro de RMN na faixa 6,7 a 6.8 ppm. Para a conversão da área em concentração de HQ foi utilizado o ajuste linear para a curva de calibração mostrada na Figura 34 (página 76). B) Concentração de HQ versus o tempo estimada pela densidade de carga obtida pelos dados eletroquímicos. A reação de redução da BQ foi realizada *in situ* sob potencial constante de $-0,6$ V (vs Ag/Ag⁺) durante 3 h. Foram utilizados $600 \mu\text{L}$ de uma solução de $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ BQ em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Experimento realizado em um espectrômetro de RMN de 43 MHz para ¹H.



Fonte: Autoria própria.

Figura 37 – A) Voltametria cíclica *in situ* (vermelho) (dentro do espectrômetro de RMN) e *ex situ* (azul) (fora do espectrômetro de RMN). B) Cronoamperometria. Potencial aplicado de $-0,6$ V (vs Ag/Ag⁺). As condições *ex situ* (região em azul) e *in situ* (região em vermelho) foram alternadas para uma mesma amostra de BQ. Foram utilizados $600 \mu\text{L}$ de uma solução de $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ BQ em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Em ambos os experimentos a temperatura foi controlada à 28°C . O experimento *in situ* realizado em um espectrômetro de RMN de 43 MHz para ¹H.



Fonte: Autoria própria.

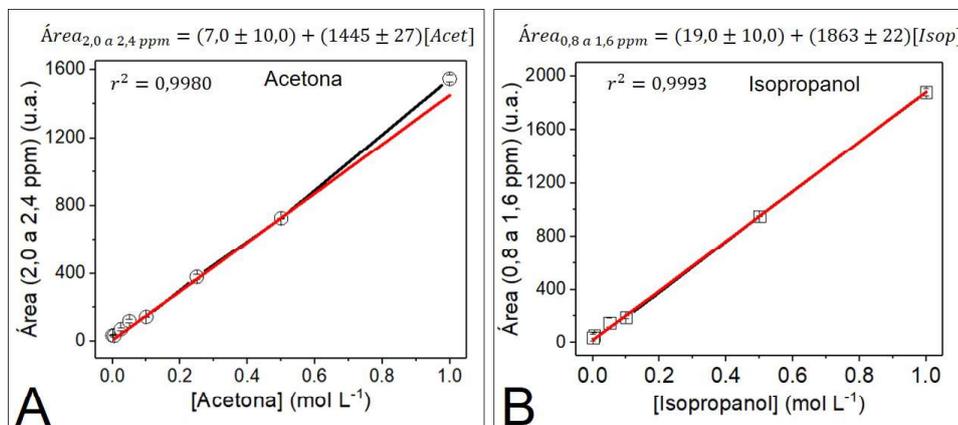
Estima-se que o eletrodo de trabalho tenha entre 300 a 5000 unidades de microfibras,

considerando que o campo magnético gerado pelo espectrômetro de bancada é aproximadamente 1 T (43 MHz para ^1H), e tendo que a corrente elétrica medida durante os experimentos *in situ* é cerca de $-2,5$ mA (Figura 37), estima-se que $|\mathbf{F}_\mathbf{B}|$ nesses experimentos esteja na faixa entre 10 a 200 N m^{-3} (Equação 1.2 na página 42). Logo, demonstrou-se com esses experimentos que o efeito do campo magnético do espectrômetro de RMN de bancada sobre reações limitadas por transporte de massas não pode ser desconsiderado.

4.5.3 2-Propanol

A reação de oxidação do isopropanol (2-propanol) foi escolhida por ser uma reação simples, que em baixos potenciais produz um único produto, acetona, que, por sua vez, é uma substância que apresenta um sinal intenso na RMN. Para iniciar as análises *in situ* foram feitas duas curvas de calibração, uma considerando a área do pico da acetona e outro para a área do pico do isopropanol, conforme mostrado na Figura 38. Os ajustes lineares também são apresentados na Figura.

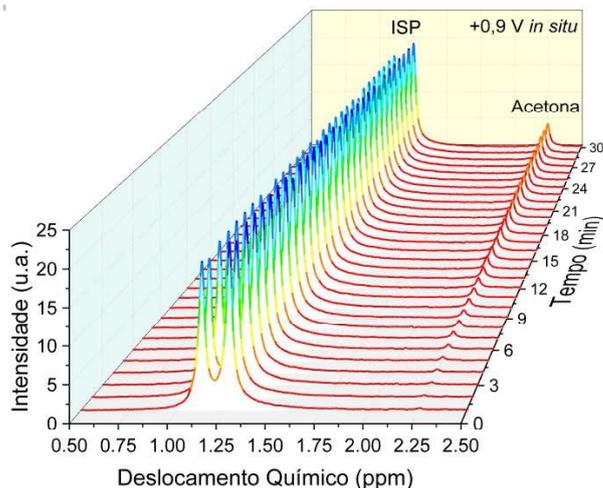
Figura 38 – Curva de calibração para a A) Acetona e B) Isopropanol. Foi utilizado o espectrômetro de RMN Spinsolve. O ajuste linear foi calculado conforme a Equação 3.4 (página 62) e as medidas foram feitas em triplicata. Experimento realizado em um espectrômetro de RMN de 43 MHz para ^1H .



Fonte: Autoria própria.

Na sequência, foram realizados experimentos *in situ*, utilizando a célula ilustrada na Figura 17.B (página 52) e a solução descrita na página 49. Os parâmetros utilizados para as medidas de RMN estão descritos na página 58 e os parâmetros eletroquímicos estão descritos na página 57. Os espectros de RMN foram obtidos a cada 1 minuto e na Figura 39 são mostrados alguns desses dados. Foi possível observar o crescimento do pico referente à acetona com o decorrer da reação.

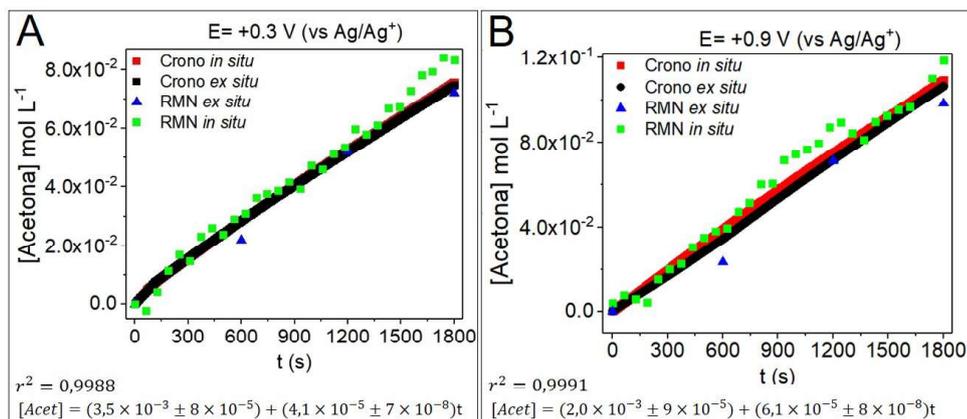
Figura 39 – Espectros de RMN obtidos *in situ* para a reação da oxidação do isopropanol sob o potencial de +0,9 V (vs Ag/Ag⁺). Foram utilizados 600 μL de uma solução de 1 mol L⁻¹ isopropanol em HClO₄ 0,5 mol L⁻¹. A célula eletroquímica utilizada nesses experimentos está ilustrada na Figura 17.B (página 52). Experimento realizado em um espectrômetro de RMN de 43 MHz para ¹H durante 30 minutos.



Fonte: Autoria própria.

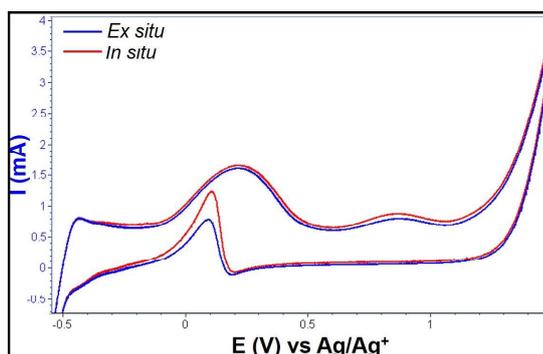
Para a reação de oxidação do isopropanol, foram utilizados dois diferentes potenciais, +0,3 V e +0,9 V (vs Ag/Ag⁺). Os experimentos foram realizados *in situ* e *ex situ*, ambos com controle de temperatura, a fim de avaliar se o campo magnético afeta a cinética reacional. Utilizando as duas curvas de calibração, foi plotada a concentração de acetona versus o tempo da reação, conforme ilustrado na Figura 40. Cabe notar que a concentração medida utilizando tanto os dados obtidos pela RMN quanto pela eletroquímica (carga total) coincidem. O comportamento se repete para para a reação realizada sob potencial de +0,9 V, mas como esperado, a taxa de conversão do isopropanol à acetona é maior que a reação realizada à +0,3 V. As medidas *ex situ* e *in situ* também coincidem, indicando que o campo magnético não afeta significativamente a reação de oxidação do isopropanol, uma vez que essa reação não é limitada por transporte de massas e/ou transferência de cargas, conforme pode-se observar pelo voltamograma realizado *in situ* e *ex situ*, mostrado na Figura 41.

Figura 40 – Concentração de acetona versus o tempo de reação sob potencial aplicado de A) +0,3 V e B) +0,9 V. Em cada gráfico se faz a comparação dos resultados calculados utilizando a RMN e a eletroquímica (carga total - na legenda expresso como Crono *in situ* e Crono *ex situ*). Os experimentos foram feitos *ex situ* e *in situ*. A curva de calibração usada aqui foi a para a acetona. Experimento realizado em um espectrômetro de RMN de 43 MHz para ^1H . O ajuste linear mostrado na figura foi feito considerando os dados para a RMN *in situ*.



Fonte: Autoria própria.

Figura 41 – Voltametria cíclica *in situ* (vermelho) (dentro do espectrômetro de RMN) e *ex situ* (azul) (fora do espectrômetro de RMN). Foram utilizados 600 μL de uma solução de 1 mol L^{-1} isopropanol em HClO_4 0,5 mol L^{-1} . Em ambos os experimentos a temperatura foi controlada à 28°C. O experimento *in situ* realizado em um espectrômetro de RMN de 43 MHz para ^1H .



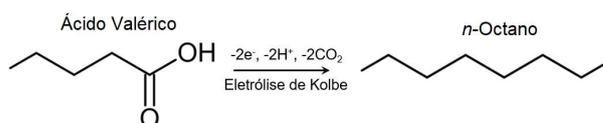
Fonte: Autoria própria.

4.5.4 Ácido Valérico

O ácido valérico é derivado da lignocelulose, que é um rejeito, e através da oxidação desse ácido obtém-se um produto com valor comercial agregado, o *n*-octano (52–54). Portanto, a rota de oxidação do ácido valérico (conhecida como eletrólise de Kolbe) é

interessante para tornar uma substância sem valor agregado em uma com potencial de aplicação como combustível. Entende-se que o *n*-octano não é um combustível "limpo" pois da sua queima produz-se CO₂, todavia, o simples fato de se transformar um rejeito em um produto com valor comercial já torna a rota vantajosa. A rota de Kolbe é representada na Figura 42.

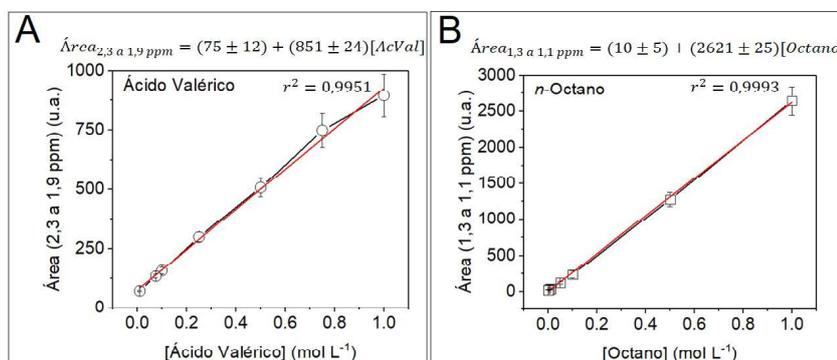
Figura 42 – Reação de oxidação do ácido valérico para *n*-octano através da rota de Kolbe (52).



Dessa forma, foi avaliada pela primeira vez a oxidação do ácido valérico utilizando a RMN *in situ* para quantificar o *n*-octano e calcular a exata eficiência reacional, uma vez que apenas pelos dados eletroquímicos não se é possível determinar a eficiência da eletrólise, pois há reações de evolução de gás que competem com a oxidação do ácido valérico, como, por exemplo, a oxidação do solvente metanol.

Para iniciar os estudos *in situ*, foram feitas inicialmente as curvas de calibração para o ácido valérico e para o *n*-octano no espectrômetro Spinsolve. As curvas de calibração são mostradas na Figura 43, assim como a representação matemática do ajuste linear das curvas.

Figura 43 – Curva de calibração para a A) Ácido Valérico e B) *n*-Octano. Foi utilizado o espectrômetro de RMN Spinsolve. O ajuste linear foi calculado conforme a Equação 3.4 (página 62) e as medidas foram feitas em triplicata. Experimento realizado em um espectrômetro de RMN de 43 MHz para ¹H.



Fonte: Autoria própria.

A oxidação foi feita de duas formas: a potencial constante (cronoamperometria) e à corrente constante (cronopotenciometria). A célula utilizada era composta de 2 eletrodos de platina como eletrodo de trabalho e eletrodo auxiliar, e um eletrodo de fio de prata

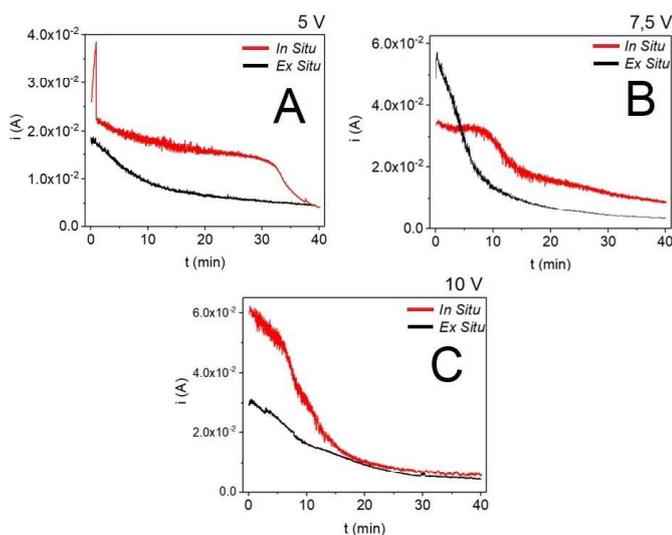
como referência. A solução utilizada foi descrita na página 49. Os parâmetros utilizados para as medidas de RMN estão descritos na página 58 e os parâmetros eletroquímicos estão descritos na página 57. Todos os espectros de RMN obtidos para as reações de oxidação do ácido valérico em diferentes condições experimentais estão no Apêndice B (página 103).

Cronoamperometria

Os experimentos foram realizados em 3 diferentes potenciais, 5, 7,5 e 10 V, conforme a Figura 44. Esses valores foram escolhidos com base no perfil cronopotenciométrico conhecido na literatura ((52)) a fim de se investigar os melhores parâmetros reacionais. O campo magnético do espectrômetro afeta claramente o perfil da cronoamperometria, aumentando consideravelmente a corrente do sistema. Esse efeito pode ser associado à magnetoeletrólise, que atua como um vórtice dentro da solução, facilitando a chegada de moléculas até a superfície do eletrodo. Para a corrente de 10 V (Figura 44.C), no entanto, após 10 min aproximadamente, as curvas *in situ* e *ex situ* se aproximam, o que pode ser em decorrência de que em altos potenciais a taxa de conversão de ácido valérico a *n*-octano é maior, portanto, quando o ácido valérico começa a ficar escasso e o próprio *n*-octano começa então a ser oxidado a CO_2 .

Esses resultados corroboram com os gráficos obtidos a partir dos dados da RMN (Figura 45) onde é possível observar que na presença de campo magnético do espectrômetro de RMN ($|\mathbf{B}|=1\text{ T}$) a taxa de conversão é expressivamente maior que a taxa para a reação *ex situ*.

Figura 44 – Cronoamperogramas para a reação de oxidação do ácido valérico sob diferentes potenciais constantes: A) 5 V, B) 7,5 V e C) 10 V. As medidas foram feitas *ex situ* (em preto) e *in situ* (em vermelho). O experimento *in situ* realizado em um espectrômetro de RMN de 43 MHz para 1H .

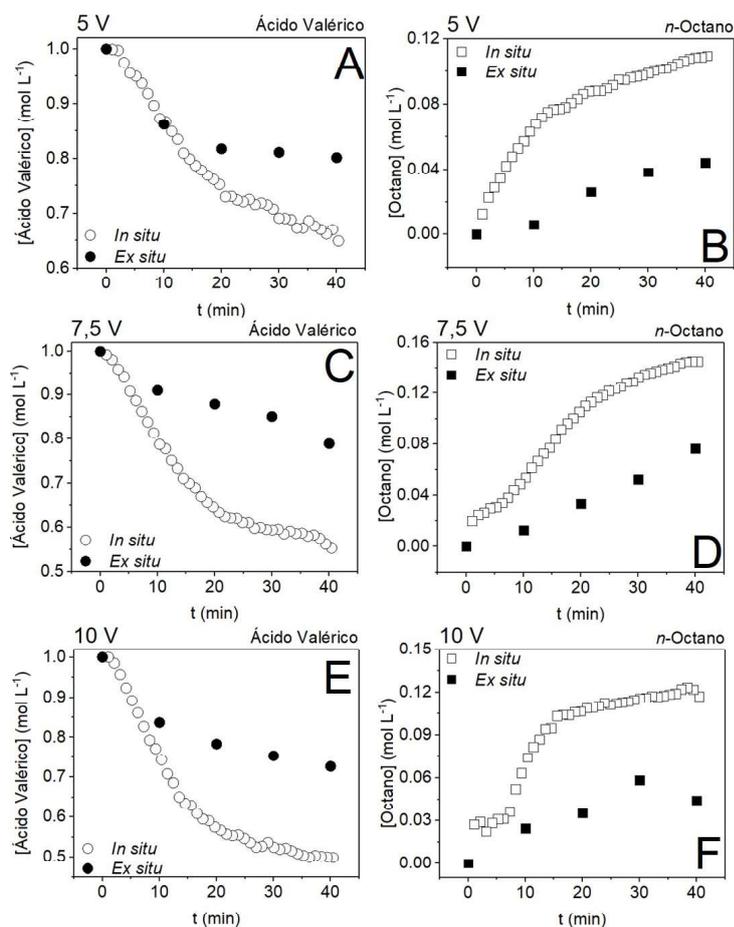


Fonte: Autoria própria.

Na Figura 45 são mostradas as taxas de consumo do ácido valérico e de produção de *n*-octano. Em termos de eficiência energética o potencial de 5 V mostrou-se o mais eficiente, uma vez que não há degradação do produto ao longo da reação. No gráfico da Figura 45.F é possível observar que a partir dos 10 min de reação a concentração do octano passa a ser praticamente constante, apesar do ácido valérico continuar a ser consumido (Figura 45.E), portanto, conclui-se que a 10 V parte do octano produzido passa a ser decomposto no eletrodo de trabalho.

O campo magnético gerou um aumento na taxa de conversão de aproximadamente 3 vezes em comparação com o experimento realizado sem a presença de campo magnético.

Figura 45 – Concentração do produto e do reagente durante a oxidação do ácido valérico versus o tempo. As reações foram realizadas *in situ* (○) e *ex situ* (●). As reações foram realizadas em diferentes potenciais fixos: A e B a 5 V, C e D a 7,5 V e E e F a 10 V. Os gráficos A, C e E mostram o consumo de do ácido valérico e os gráficos B, D e F mostram a produção de *n*-octano. Experimento realizado em um espectrômetro de RMN de 43 MHz para ^1H .



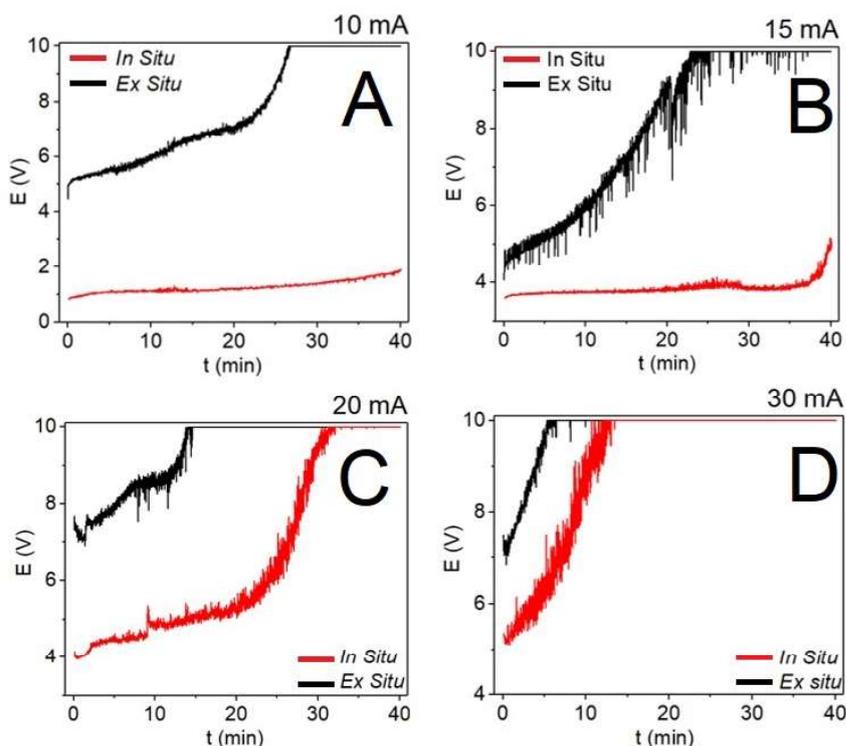
Fonte: Autoria própria.

Cronopotenciometria

Os experimentos foram realizados em 4 diferentes correntes, 10, 15, 20 e 30 mA, conforme a Figura 46. Esses valores foram escolhidos com base no perfil cronoamperométrico conhecido na literatura ((52)) a fim de se investigar os melhores parâmetros reacionais. Assim como na cronoamperometria, na cronopotenciometria o campo magnético altera a taxa reacional. Nesses experimentos observou-se uma redução do potencial em comparação à reação realizada *ex situ*. A redução do potencial significa que o campo facilita que a reação eletroquímica aconteça, diminuindo a quantidade de energia aplicada para obter-se determinada corrente elétrica.

Ainda analisando os gráficos da Figura 46 observa-se que os experimentos realizados à baixas correntes, 10 e 15 mA, o potencial final da reação não atinge valores maiores que 5 V quando realizados na presença de campo magnético do espectrômetro de RMN ($|\mathbf{B}|=1\text{ T}$). Portanto, para essas correntes o campo magnético auxilia significativamente no aumento da taxa de conversão.

Figura 46 – Cronopotenciogramas para a reação de oxidação do ácido valérico sob diferentes correntes constantes: A) 10 mA, B) 15 mA, C) 20 mA e D) 30 mA. As medidas foram feitas *ex situ* (em preto) e *in situ* (em vermelho). O experimento *in situ* realizado em um espectrômetro de RMN de 43 MHz para ^1H .



Fonte: Autoria própria.

Outro ponto interessante para se destacar nos cronopotenciogramas da Figura 46 é que o campo magnético não afeta apenas a taxa reacional (ou seja, o transporte de massas), ele

também altera os níveis energéticos entre eletrodo e solução, uma vez que desde o ponto inicial da medida eletroquímica é possível ver uma redução significativa do potencial de trabalho. Sabe-se que nos segundos iniciais a solução é homogênea e não há grandes limitações no transporte de massas, logo, se a reação fosse limitada apenas por transporte de massas não haveria grandes diferenças entre os potenciais no início das reações *in situ* e *ex situ*. Porém, observa-se a uma grande diferença dos potenciais desde o primeiro instante, logo, conclui-se que a reação também é limitada por transferência de cargas e o campo magnético reduz os níveis energéticos entre eletrodo/solução (40).

Ao avaliar-se a eficiência reacional com base na taxa de conversão do reagente aos produtos, observa-se que o campo magnético mostra-se muito eficiente para aumentar a taxa de conversão sob a corrente constante de 10 mA (Figura 47.B).

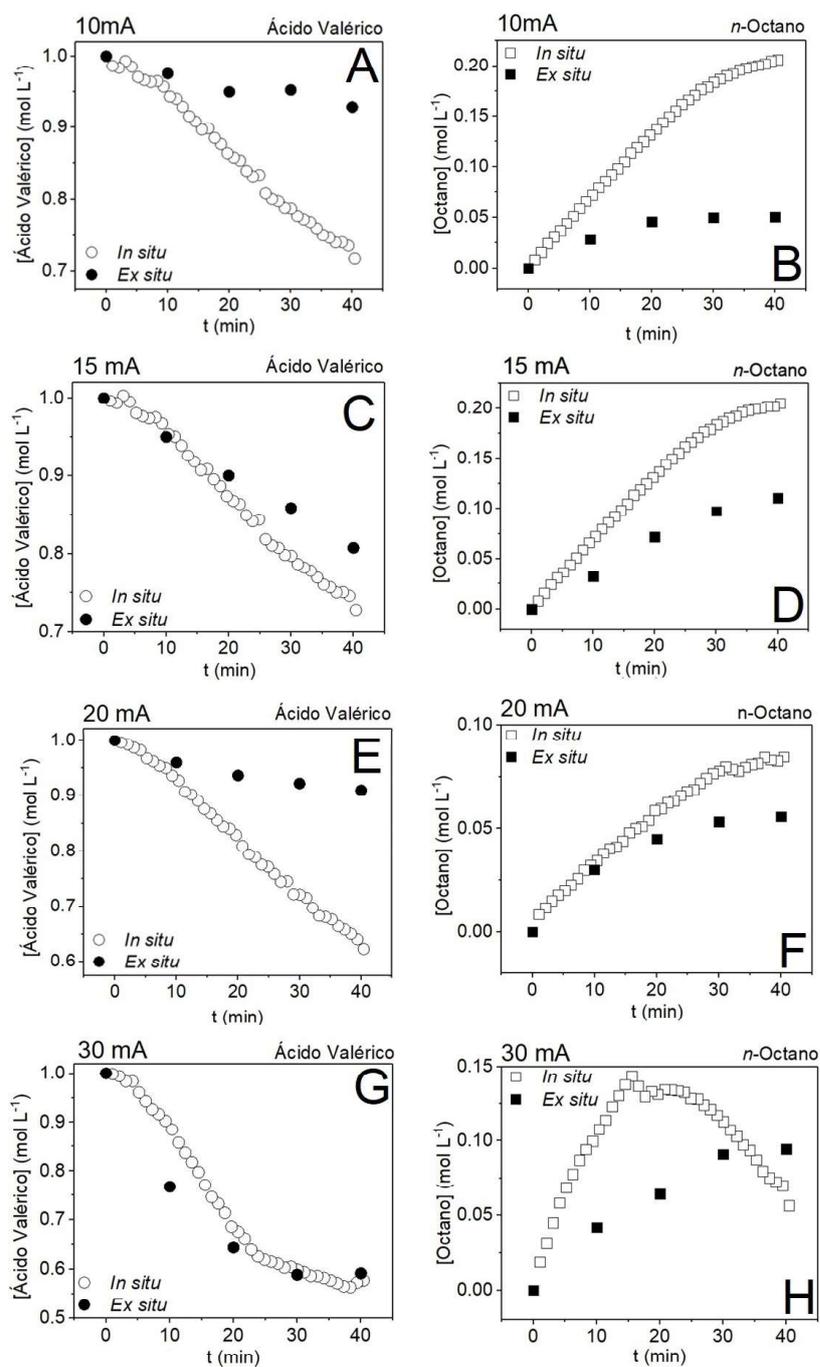
Quando se comparam as reações realizadas *in situ* e *ex situ* sob a mesma corrente aplicada, observa-se que as taxas reacionais se alteram, mostrando que o campo magnético favorece a conversão do ácido valérico à *n*-octano em relação à oxidação do solvente (metanol).

Aumentando a corrente do sistema, parte das moléculas de *n*-octano passam a ser oxidadas no eletrodo de trabalho, e esse fato foi confirmado ao analisar-se o espectro de RMN. Conforme a Figura 47, observa-se que a partir de 20 mA apesar de mais moléculas de ácido valérico serem convertidas à *n*-octano, o octano passa a ser decomposto.

Portanto, com o auxílio da RMN foi possível avaliar a cinética reacional e acompanhar a taxa de consumo do reagente, assim como avaliar os melhores parâmetros para que a eficiência reacional seja maximizada evitando decomposição do produto. Cabe enfatizar que o campo magnético auxiliou no transporte de massas e na transferência de cargas, aumentando a velocidade da conversão e reduzindo a energia necessária para que o processo ocorra.

Foi verificado se a homogeneidade da solução durante as medidas *in situ* era suficiente para medidas quantitativas. Para isso, compararam-se os valores das áreas dos sinais com o sinal obtido quando a amostra era agitada mecanicamente. Os valores obtidos não foram significativamente diferentes, logo, conclui-se que as amostras eram suficientemente homogêneas para medidas quantitativas.

Figura 47 – Concentração do produto e do reagente durante a oxidação do ácido valérico versus o tempo. As reações foram realizadas *in situ* (○) e *ex situ* (●). As reações foram realizadas aplicando diferentes valores de corrente constante: A e B a 10 mA, C e D a 15 mA V, E e F a 20 V e G e H a 30 mA. Os gráficos A, C, E e G mostram o consumo de do ácido valérico e os gráficos B, D, F e H mostram a produção de *n*-octano. Experimento realizado em um espectrômetro de RMN de 43 MHz para ^1H .

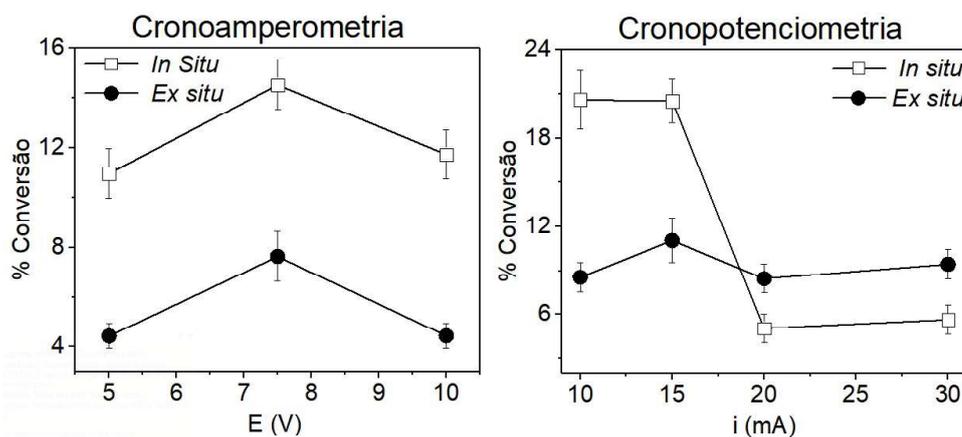


Fonte: Autoria própria.

Cronoamperimetria vs Cronopotenciometria

Comparando os dois métodos para oxidação do ácido valérico à *n*-octano, observa-se que a cronopotenciometria (corrente constante) foi a mais eficiente em termos de conversão (Figura 48). Na cronoamperimetria (potencial constante) o campo magnético aumentou a taxa de conversão em comparação com a medida realizada *ex situ*. Já para a cronopotenciometria o campo magnético favoreceu a conversão até a corrente de 15 mA, acima disso a convecção gerada pelo campo magnético acelerou também a decomposição do *n*-octano pois permitiu que mais moléculas atingissem a superfície do eletrodo.

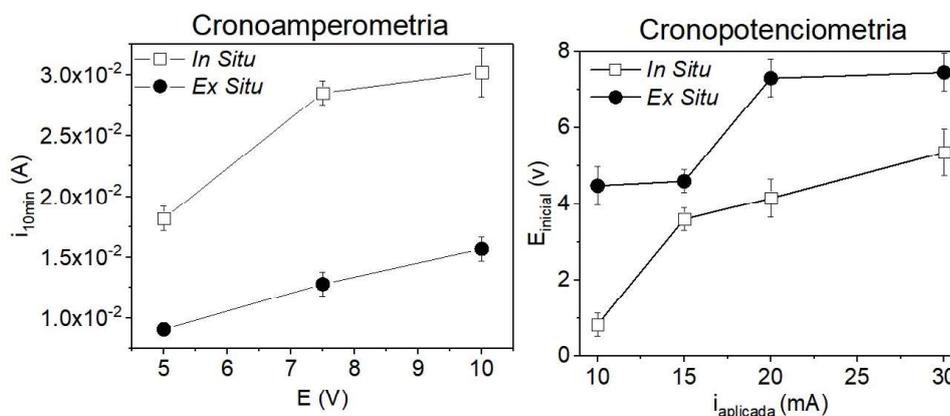
Figura 48 – Taxa de conversão de ácido valérico à *n*-octano nos experimentos A) com potencial constante (cronoamperimetria) e B) com corrente constante (cronopotenciometria). Os dados comparados são para os experimentos *in situ* (■) e *ex situ* (○).



Fonte: Autoria própria.

Na Figura 49 é comparado o efeito do campo magnético sobre o aumento da corrente do sistema nas medidas cronoamperométricas e a redução do potencial inicial nas medidas cronopotenciométricas. É evidente que o campo magnético aumenta a corrente do sistema a potencial constante e reduz significativamente o potencial reacional a corrente constante. É importante ressaltar que em regimes onde se trabalha em altos potenciais e alta correntes haverá sempre evolução de gases, cujas bolhas agitam a solução e minimizam as limitações por transporte de massas. Logo, pode-se dizer que no sistema estudado, o campo magnético atuou mais especificamente na alteração dos níveis energéticos entre o eletrodo e a solução, modificando, portanto, a taxa de transferência de cargas. Em suma, o campo magnético tanto atua tanto aumentando o transporte de massas (agitação da solução) quanto reduzindo o potencial necessário para a transferência de cargas (alterando níveis energéticos entre eletrodo/solução) (40).

Figura 49 – Efeito do campo magnético sobre A) aumento da corrente em 10 min de reação (cronoamperometria) e B) redução do potencial inicial (cronopotenciometria). Os dados para as medidas *ex situ* são representados por \circ e os dados para as medidas *in situ* por \blacksquare .



Fonte: Autoria própria.

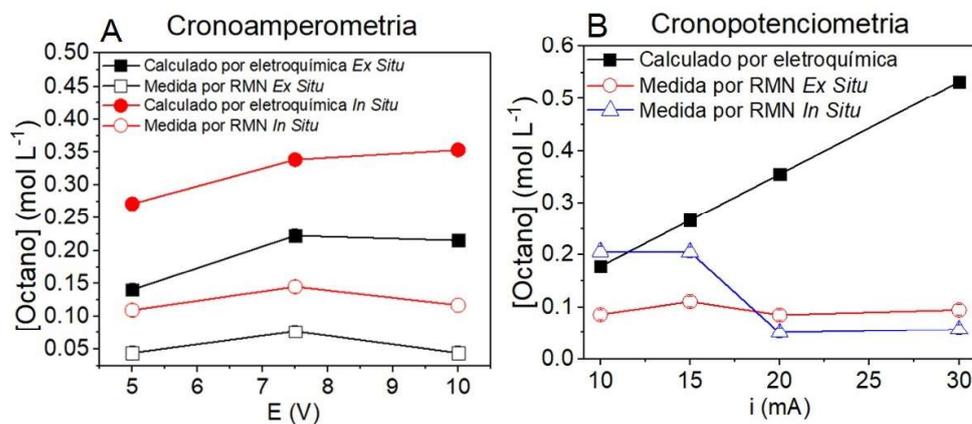
4.5.5 RMN vs Eletroquímica

A RMN mostrou-se muito eficiente para a quantificação da concentração dos componentes envolvidos na reação de oxidação do ácido valérico. Como o solvente utilizado (metanol) não apresenta sinais na região dos sinais dos reagentes e produtos, foi possível fazer os ensaios em solvente não deuterado, o que reduziu o custo das análises. Na Figura 50 fez-se uma estimativa da concentração de octano determinada por eletroquímica e comparou com os dados obtidos por RMN. Os cálculos utilizando os dados eletroquímicos sempre sobrestimam a concentração de *n*-octano, visto que na corrente total do processo entram também as reações concorrentes de evolução de gás. Já a RMN tanto permitiu quantificar cada componente individualmente quanto possibilitou avaliar os melhores parâmetros para evitar a decomposição do produto.

Cabe notar que como essa reação é limitada tanto por transporte de massas quanto por transferência de cargas, o campo magnético do espectrômetro, mesmo que pouco intenso (1 T), afetou consideravelmente a taxa de conversão, portanto, a cinética determinada *in situ* não é a mesma para a reação *ex situ*. Logo, para medidas onde a cinética *ex situ* é importante de ser determinada pode-se optar por fazer análises em fluxo (*on line*) ou como foi feito nesse trabalho, tirando-se alíquotas em tempos diferentes e fazendo a análise no final da reação.

Todavia, apesar da RMN não ser passiva para acoplamento com eletroquímica, para o caso do ácido valérico ela se mostrou muito útil para aumentar a eficiência reacional e pode ser um interessante alternativa para reduzir o custo energético em produção de média escala.

Figura 50 – Estimativa da concentração de *n*-octano ao longo da reação utilizando a RMN e eletroquímica. A) Dados obtidos pela cronoamperometria, B) dados obtidos pela cronopotenciometria. Os valores nos quais as cronopotenciometrias e cronoamperometrias foram realizadas estão no eixo x.



Fonte: Autoria própria.

Para os experimentos cronopotenciométricos foram estimadas as intensidades da força magnética para as diferentes correntes aplicadas e essas são 160, 240, 320 e 480 N m^{-3} para as correntes 10 mA, 15 mA, 20 mA e 30 mA, respectivamente (Equação 1.2 na página 42). Para as medidas cronoamperométricas foi utilizada a média das correntes ao longo da reação para estimar a força magnética, sendo $|\mathbf{F}_B|$ aproximadamente 130, 200 e 320 N m^{-3} para os potenciais fixos 5, 7,5 e 10 V. Com esses valores, observa-se que o campo magnético gera uma força convectiva que não pode ser negligenciada em sistemas limitados por transporte de massas e/ou transferência de cargas, que é o caso da oxidação do ácido valérico.

4.6 Comparação da força do campo magnético nos diferentes equipamentos e nas diferentes reações eletroquímicas

Foi feita uma estimativa das forças do campo magnético nos diferentes equipamentos de RMN para diferentes reações analisadas. O compilado é mostrado na Tabela 2. Com esses dados é possível observar que apenas a reação de oxidação do isopropanol não sofreu alteração na taxa de conversão e isso pode ser justificado pelo fato da reação não ser limitada por transporte de massas. As demais reações avaliadas em diferentes equipamentos de RMN sofreram o efeito do campo magnético pois eram limitadas por transporte de massas. O aumento na taxa reacional é maior com o aumento da intensidade do campo magnético.

Tabela 2 – Estimativa da força do campo magnético durante as diferentes reações acompanhadas com os diferentes equipamentos de RMN, versus o aumento causado na taxa de conversão.

Frequência (MHz)	Campo Magnético (T)	Reação	[Analito] (mol L ⁻¹)	\mathbf{F}_B (N m ⁻³)	Aumento na taxa de conversão (%)
9,8	0,23	Redução de Cobre	0,01	4,6	50%
14,2	0,33	Redução de Cobre	0,02	6,6	300%
43	1	Redução de BQ	0,05	10 – 200	25%
43	1	Oxidação de ISP	1	90	-
43	1	Oxidação de AV (5 V)	1	130	175%
600	14	Redução de BQ	0,05	300 – 5000	400%

| \mathbf{F}_B | foi calculado de acordo com a Equação 1.2 na página 42.

4.7 Velocimetria por RMN de imagem durante a Magnetoeltrólise (500 MHz ^1H)

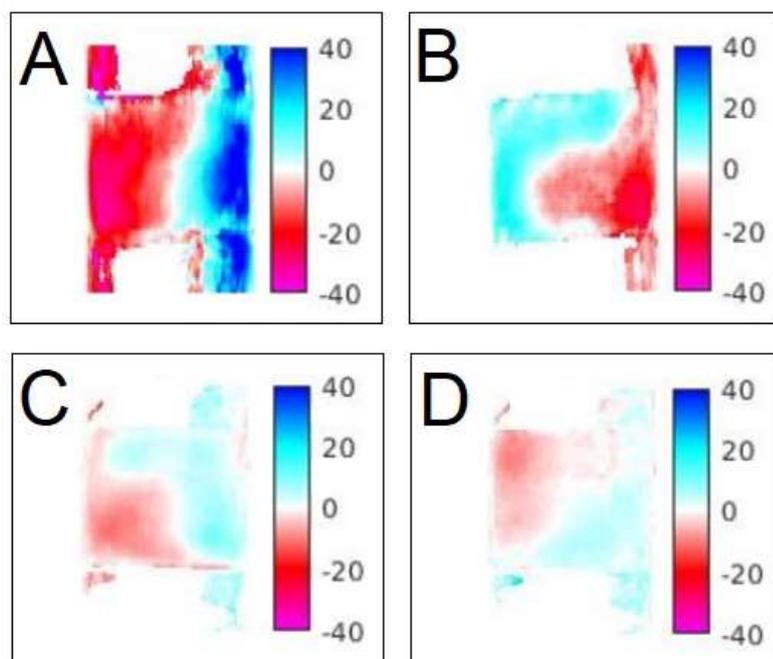
A técnica de velocimetria por contraste de fases (FLIESSEN(44), velocimetria por imagem spin eco) foi utilizada para determinar o padrão do fluxo em uma célula eletroquímica colocada *in situ*. O objetivo dessas medidas foi entender como o campo magnético altera o perfil do fluxo dentro da célula durante o experimento eletroquímico. Esse estudo ainda está em fase inicial mas já foram obtidos resultados promissores.

Na Figura 51 pode-se observar o padrão do fluxo para uma célula eletroquímica contendo solução de íons cobre. Na Figura 51.A foram aplicados +20 mA no eletrodo de trabalho, e na Figura 51.B -20 mA, sendo possível observar a mudança de direção do fluxo. Nas Figuras 51.C e D foram aplicados +5 mA e -5 mA, respectivamente. Nestas figuras pode-se observar uma menor intensidade de fluxo na solução.

Na Figura 52 são mostrados os vetores indicando a direção do fluxo, onde é possível observar a formação de vórtices. Na Figura 53 mostra-se as imagens obtidas em diferentes momentos durante a reação onde é possível observar o fluxo.

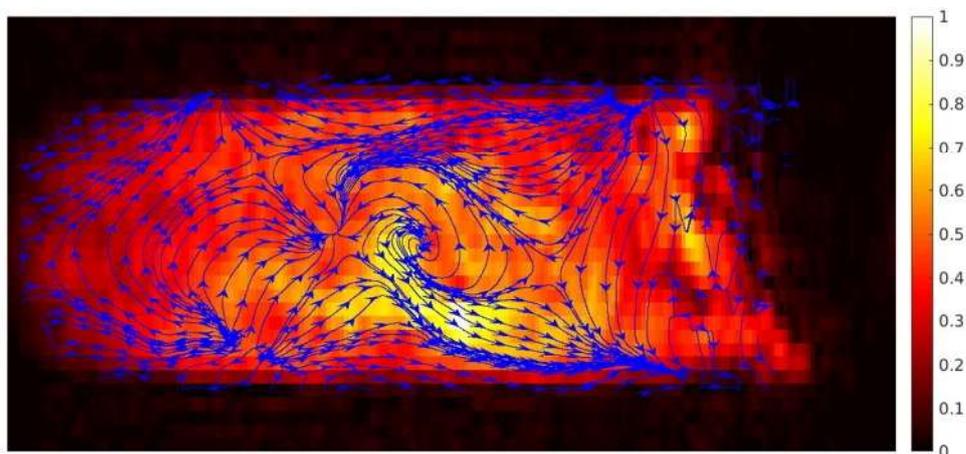
Esses dados corroboram os resultados obtidos para os experimentos eletroquímicos realizados *in situ*, onde o campo magnético atua aumentando o transporte de massas em solução. Utilizando imagens por RMN foi possível observar o fluxo criado na magnetoeltrólise.

Figura 51 – Velocidade do fluxo dentro de uma célula (mm s^{-1}) eletroquímica medida por imagem de RMN. Os eletrodos estão fixados na parede, conforme exemplificado na Figura 18. Foram aplicados diferentes valores de corrente elétrica: A) +20 mA; B) -20 mA; C) +5 mA e D) -5 mA. Experimento realizado em um espectrômetro de RMN de 500 MHz para ^1H .



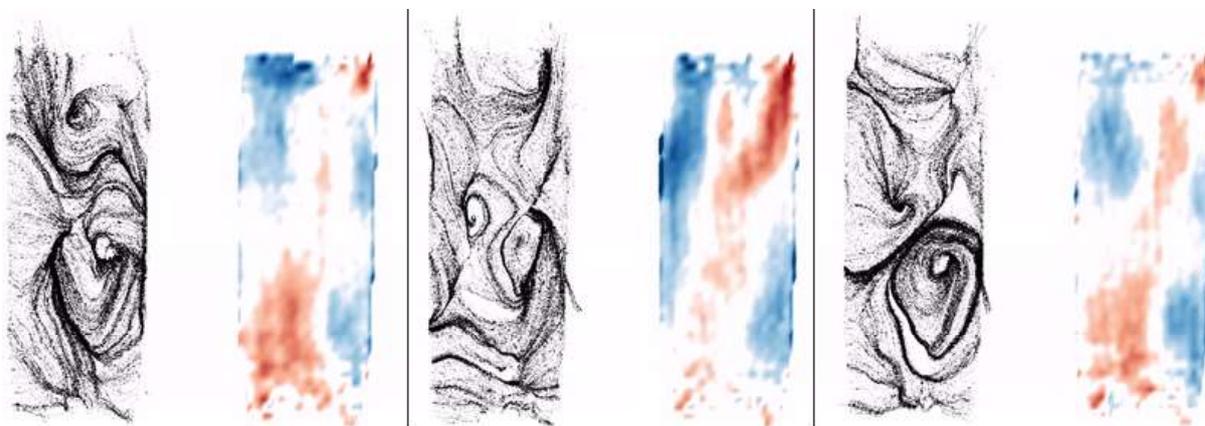
Fonte: Autoria própria.

Figura 52 – Vetores de fluxo para uma célula contendo $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ CuSO}_4$ medida por velocimetria de imagem por spin eco. O plano mostrado é paralelo à superfície dos eletrodos. A escala colorida mostra a densidade de spins em unidades arbitrárias. Experimento realizado em um espectrômetro de RMN de 500 MHz para ^1H .



Fonte: Autoria própria.

Figura 53 – Imagens por RMN obtidas em tempos diferentes durante a magnetoelétrólise. Nas imagens em branco e preto mostra-se as densidades de spins e nas imagens coloridas mostram-se as velocidades do fluxo.



Fonte: Autoria própria.

4.8 Conclusão

Com esse trabalho demonstrou-se que o campo magnético dos equipamentos de RMN (baixo, médio e alto campo) pode alterar a cinética de reações eletroquímicas limitadas por transporte de massas e/ou por transferência de cargas. Logo, o acoplamento EQ-RMN é uma técnica não passiva, podendo influenciar no resultado final. Portanto, deve-se sempre avaliar o efeito do campo para sistemas eletroquímicos estudados *in situ*, em caso de este existir pode-se optar por configurações alternativas como, por exemplo, acoplamento online (em fluxo).

Em contrapartida, demonstrou-se que a RMN pode ser utilizada como uma ferramenta para acompanhar a magnetoeletrólise em tempo real, através de medições da taxa de difusão com experimentos de DOSY. Também é possível acompanhar, através de imagens de RMN, o fluxo da solução e quantificar de forma seletiva os produtos através do espectro de RMN.

Nesse trabalho também foram desenvolvidos novos sistemas eletroquímicos miniaturizados, de fácil construção e de baixo custo. Esses eletrodos miniaturizados mostraram-se práticos para testes iniciais no acoplamento EQ-RMN *in situ*. Como os eletrodos de fios metálicos não podem ser posicionados na região de detecção da RMN por conta da interferência na homogeneidade do campo magnético, para estudos onde deseja-se acompanhar a formação de intermediários instáveis faz-se necessário o uso de eletrodos de filmes finos, os quais não interferem significativamente na homogeneidade do campo magnético.

Esse trabalho foi o primeiro a acoplar a eletroquímica com um espectrômetro de RMN de bancada. Esse equipamento (43 MHz para ^1H) mostrou-se muito prático para acoplamentos *in situ*, uma vez que este espectrômetro é robusto e sua homogeneidade do campo magnético (1 T) é pouco sensível à inserção de eletrodos próximos da região de detecção. Além de pequeno, esse espectrômetro possui um ímã permanente, o que elimina os gastos necessários com refrigeração com He líquido. Portanto, para aplicações cotidianas, o acoplamento EQ-RMN de média resolução mostrou-se eficiente e prático. A única desvantagem do uso desse tipo de espectrômetro é a menor sensibilidade em comparação com um equipamento de alta resolução (um 600 MHz, por exemplo). Mas em termos práticos e para testes iniciais esse equipamento mostrou-se muito vantajoso, inclusive para estudos da magnetoeletrólise.

Finalizando, esse trabalho de doutorado abriu margens para diversas aplicações, tanto para estudos cinéticos de outros sistemas eletroquímicos quanto para a avaliação e aplicação do campo magnético para melhorar a performance reacional.

Referências

- 1 BARD, A.J.; FAULKNER, L.R. **Electrochemical methods**: fundamentals and applications. New York: Wiley, 2000.
- 2 QUEIROZ JÚNIOR, L. H. K.; GIRAUDEAU, P.; SANTOS, F. A. B.; OLIVEIRA, K. T.; FERREIRA, A. G. Real-time mechanistic monitoring of an acetal hydrolysis using ultrafast 2D NMR. **Magnetic Resonance in Chemistry**, v. 50, p. 496–501, 2012.
- 3 PRENZLER, P. D.; BRAMLEY, R.; DOWNING, S. R.; HEATH, G. A. 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, n. 7, p. 516–521, 2000. DOI: 10.1016/s1388-2481(00)00042-4.
- 4 WEBSTER, R. D. In situ electrochemical-NMR spectroscopy. Reduction of aromatic halides. **Analytical Chemistry**, v. 76, n. 6, p. 1603–1610, 2004. DOI: 10.1021/ac0351724.
- 5 KLOD, S.; ZIEGS, F.; DUNSCH, L. In Situ NMR spectroelectrochemistry of higher sensitivity by large scale electrodes. **Analytical Chemistry**, v. 81, n. 24, p. 10262–10267, 2009. DOI: 10.1021/ac901641m.
- 6 BUSSY, U.; BOUJTITA, M. Review of advances in coupling electrochemistry and liquid state NMR. **Talanta**, v. 136, p. 155–160, 2015. DOI: 10.1016/j.talanta.2014.08.033.
- 7 MONZON, L. M. A.; COEY, J. M. D. Magnetic fields in electrochemistry: the Lorentz force. A mini-review. **Electrochemistry Communications**, v. 42, p. 38–41, 2014. DOI: 10.1016/j.elecom.2014.02.006.
- 8 _____. Magnetic fields in electrochemistry: the Kelvin force. A mini-review. **Electrochemistry Communications**, v. 42, p. 42–45, 2014. DOI: 10.1016/j.elecom.2014.02.005.
- 9 HINDS, G.; SPADA, F. E.; COEY, J. M. D.; MHIOCHAIN, T. R. N.; LYONS, M. E. G. Magnetic field effects on copper electrolysis. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, n. 39, p. 9487–9502, 2001. DOI: 10.1021/jp010581u.
- 10 RABI, I. I.; ZACHARIAS, J. R.; MILLMAN, S.; KUSCH, P. A new method of measuring nuclear magnetic moment. **Physical Review**, v. 53, n. 4, p. 318, 1938.
- 11 PURCELL, E. M.; TORREY, H. C.; POUND, R. V. Resonance absorption by nuclear magnetic moments in a solid. **Physical Review**, v. 69, n. 1-2, p. 37–38, 1946.

- 12 BLOCH, F.; HANSEN, W. W.; PACKARD, M. Nuclear induction. **Physical Review**, v. 69, n. 3-4, p. 127, 1946.
- 13 GIL, V. M. S.; GERALDES, C. F. G. C. **Ressonância magnética nuclear: fundamentos, métodos e aplicações**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1987.
- 14 CARR, H. Y.; PURCELL, E. M. Effects of diffusion on free precession in nuclear magnetic resonance experiments. **Physical Review**, v. 94, p. 630–638, 3 1954. DOI: 10.1103/PhysRev.94.630.
- 15 MEIBOOM, S.; GILL, D. Modified Spin-Echo Method for Measuring Nuclear Relaxation Times. **Review of Scientific Instruments**, v. 29, n. 8, p. 688–691, 1958. DOI: 10.1063/1.1716296.
- 16 BLOEMBERGEN, N.; PURCELL, E. M.; POUND, R. V. Relaxation effects in nuclear magnetic resonance absorption. **Physical Review**, v. 73, p. 679–712, 1948.
- 17 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. DOI: 10.1002/mrc.2819.
- 18 DUNSCH, L. Recent advances in in situ multi-spectroelectrochemistry. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 15, n. 7-8, p. 1631–1646, 2011. DOI: 10.1007/s10008-011-1453-1.
- 19 JAHN, S.; KARST, U. Electrochemistry coupled to (liquid chromatography/) mass spectrometry-Current state and future perspectives. **Journal of Chromatography A**, v. 1259, p. 16–49, 2012. DOI: 10.1016/j.chroma.2012.05.066.
- 20 RICHARDS, J. A.; EVANS, D. H. Flow cell for electrolysis within the probe of a nuclear magnetic resonance spectrometer. **Analytical Chemistry**, v. 47, n. 6, p. 964–966, 1975. DOI: 10.1021/ac60356a016.
- 21 ALBERT, K.; DREHER, E. L.; STRAUB, H.; RIEKER, A. Monitoring electrochemical reactions by C-13 NMR-spectroscopy. **Magnetic Resonance in Chemistry**, v. 25, n. 10, p. 919–922, 1987. DOI: 10.1002/mrc.1260251017.
- 22 MINCEY, D. W.; POPOVICH, M. J.; FAUSTINO, P. J.; HURST, M. M.; CARUSO, J. A. Monitoring of electrochemical reactions by nuclear-magnetic-resonance spectrometry. **Analytical Chemistry**, v. 62, n. 11, p. 1197–1200, 1990. DOI: 10.1021/ac00210a020.
- 23 NUNES, L. M. S.; COBRA, P. F.; CABEÇA, L. F.; BARBOSA, L. L.; COLNAGO, L. A. In situ quantification of Cu(II) during an electrodeposition reaction using time-domain NMR relaxometry. **Analytical Chemistry**, v. 84, n. 15, p. 6351–6354, 2012. DOI: 10.1021/ac3012889.

- 24 NUNES, L. M. S.; MORAES, T. B.; BARBOSA, L. L.; MAZO, L. H.; COLNAGO, L. A. Monitoring electrochemical reactions in situ using steady-state free precession C-13 NMR spectroscopy. **Analytica Chimica Acta**, v. 850, p. 1–5, 2014. DOI: 10.1016/j.aca.2014.05.022.
- 25 WESTON, M. C.; GERNER, M. D.; FRITSCH, I. Magnetic fields for fluid motion. **Analytical Chemistry**, v. 82, n. 9, p. 3411–3418, 2010. DOI: 10.1021/ac901783n.
- 26 WESTON, M. C.; FRITSCH, I. Manipulating fluid flow on a chip through controlled-current redox magnetohydrodynamics. **Sensors and Actuators B-Chemical**, v. 173, p. 935–944, 2012. DOI: 10.1016/j.snb.2012.07.006.
- 27 MOGI, I.; MORIMOTO, R.; AOGAKI, R.; WATANABE, K. Surface chirality induced by rotational electrodeposition in magnetic fields. **Scientific Reports**, v. 3, 2013. DOI: 10.1038/srep02574.
- 28 MOGI, I.; AOGAKI, R.; MORIMOTO, R.; WATANABE, K. Chirality induced by magnetoelectrolysis. **Acta Physica Polonica A**, v. 126, n. 1, p. 380–381, 2014. DOI: 10.12693/APhysPo1A.126.380.
- 29 IIDA, T.; MATSUSHIMA, H.; FUKUNAKA, Y. Water electrolysis under a magnetic field. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 154, n. 8, p. e112–e115, 2007. DOI: 10.1149/1.2742807.
- 30 UHLEMANN, M.; KRAUSE, A.; CHOPART, J. P.; GEBERT, A. Electrochemical deposition of Co under the influence of high magnetic fields. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 152, n. 12, p. c817–c826, 2005. DOI: 10.1149/1.2073167.
- 31 KOZA, J. A.; UHLEMANN, M.; GEBERT, A.; SCHULTZ, L. Desorption of hydrogen from the electrode surface under influence of an external magnetic field. **Electrochemistry Communications**, v. 10, n. 9, p. 1330–1333, 2008. DOI: 10.1016/j.elecom.2008.07.003.
- 32 KOZA, J. A.; MUHLENHOFF, S.; ZABINSKI, P.; NIKRITYUK, P. A.; ECKERT, K.; UHLEMANN, M.; GEBERT, A.; WEIER, T.; SCHULTZ, L.; ODENBACH, S. Hydrogen evolution under the influence of a magnetic field. **Electrochimica Acta**, v. 56, n. 6, p. 2665–2675, 2011. DOI: 10.1016/j.electacta.2010.12.031.
- 33 FRAN CZAK, A.; LEVESQUE, A.; BOHR, F.; DOUGLADE, J.; CHOPART, J. P. Structural and morphological modifications of the Co-thin films caused by magnetic field and pH variation. **Applied Surface Science**, v. 258, n. 22, p. 8683–8688, 2012. DOI: 10.1016/j.apsusc.2012.05.074.
- 34 MOHAN, S.; SARAVANAN, G.; BUND, A. Role of magnetic forces in pulse electrochemical deposition of Ni-nanoAl(2)O(3) composites. **Electrochimica Acta**, v. 64, p. 94–99, 2012. DOI: 10.1016/j.electacta.2011.12.123.

- 35 FAHIDY, T. Z. Characteristics of surfaces produced via magnetoelectrolytic deposition. **Progress in Surface Science**, v. 68, n. 4-6, p. 155–188, 2001. DOI: 10.1016/s0079-6816(01)00006-5.
- 36 LEVESQUE, A.; CHOUCANE, S.; DOUGLADE, J.; REHAMNIA, R.; CHOPART, J. P. Effect of natural and magnetic convections on the structure of electrodeposited zinc-nickel alloy. **Applied Surface Science**, v. 255, n. 18, p. 8048–8053, 2009. DOI: 10.1016/j.apsusc.2009.05.012.
- 37 MONZON, L. M. A.; KLODT, L.; COEY, J. M. D. Nucleation and electrochemical growth of zinc crystals on polyaniline films. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 34, p. 18308–18317, 2012. DOI: 10.1021/jp306071c.
- 38 ISPAS, A.; MATSUSHIMA, H.; BUND, A.; BOZZINI, B. Nucleation and growth of thin nickel layers under the influence of a magnetic field. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 626, n. 1-2, p. 174–182, 2009. DOI: 10.1016/j.jelechem.2008.12.015.
- 39 AOGAKI, R.; MORIMOTO, R.; ASANUMA, M. Nonequilibrium fluctuations in micro-MHD effects on electrodeposition. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 322, n. 9-12, p. 1664–1668, 2010. DOI: 10.1016/j.jmmm.2009.02.144.
- 40 KELLY, E. J. Magnetic-field effects on electrochemical reactions occurring at metal-flowing-electrolyte interfaces. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 124, n. 7, p. 987–994, 1977. DOI: 10.1149/1.2133514.
- 41 GOMES, B. F.; NUNES, L. M. S.; LOBO, C. M. S.; CABEÇA, L. F.; COLNAGO, L. A. In situ study of the magnetoelectrolysis phenomenon during copper electrodeposition using time domain NMR relaxometry. **Analytical Chemistry**, v. 86, n. 19, p. 9391–9393, 2014. DOI: 10.1021/ac502361q.
- 42 GOMES, B. F.; NUNES, L. M. S.; LOBO, C. M. S.; CARVALHO, A. S.; CABEÇA, L. F.; COLNAGO, L. A. In situ analysis of copper electrodeposition reaction using unilateral NMR sensor. **Journal of Magnetic Resonance**, v. 261, p. 83–86, 2015. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmr.2015.09.018>.
- 43 GOMES, BRUNA F.; S., F. P.; LOBO, C. M. S.; SANTOS, MAIARA S.; COLNAGO, L. A. Strong magnetoelectrolysis effect during electrochemical reaction monitored in situ by high-resolution NMR spectroscopy. **Analytica Chimica Acta**, v. 983, p. 91–95, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2017.06.008>.
- 44 BRAY, J. M.; DAVENPORT, A. J.; RYDER, K. S.; BRITTON, M. M. Quantitative, in situ visualization of metal-ion dissolution and transporte using ^1H magnetic resonance imaging. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 55, n. 32, p. 9394–9397, 2016. DOI: 10.1002/anie.201604310.

- 45 GOMES, B. F.; BURATO, J. S. S.; LOBO, C. M. S.; COLNAGO, L. A. Use of the relaxometry technique for quantification of paramagnetic ions in aqueous solutions and a comparison with other analytical methods. **International Journal of Analytical Chemistry**, 2016. DOI: 10.1155/2016/8256437.
- 46 AMAR, A.; BLÜMICH, B.; CASANOVA, F. Rapid multiphase flow dynamics mapped by single-shot MRI velocimetry. **ChemPhysChem**, v. 11, n. 12, p. 2630–2638, 2010. DOI: 10.1002/cphc.201000062.
- 47 RAGSDALE, S. R.; GRANT, K. M.; WHITE, H. S. Electrochemically generated magnetic forces. Enhanced transport of a paramagnetic redox species in large, nonuniform magnetic fields. **Journal of the American Chemical Society**, v. 120, n. 51, p. 13461–13468, 1998. DOI: 10.1021/ja982540q.
- 48 CIERPKA, C.; WEIER, T.; GERBETH, G.; UHLEMANN, M.; ECKERT, K. Copper deposition and dissolution in seemingly parallel electric and magnetic fields: Lorentz force distributions and flow configurations. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 11, n. 6, p. 687–701, 2007. DOI: 10.1007/s10008-006-0215-y.
- 49 TSCHULIK, K.; CIERPKA, C.; GEBERT, A.; SCHULTZ, L.; KAHLER, C. J.; UHLEMANN, M. In situ analysis of three-dimensional electrolyte convection evolving during the electrodeposition of copper in magnetic gradient fields. **Analytical Chemistry**, v. 83, n. 9, p. 3275–3281, 2011. DOI: 10.1021/ac102763m.
- 50 BUND, A.; KOEHLER, S.; KUEHNLEIN, H. H.; PLIETH, W. Magnetic field effects in electrochemical reactions. **Electrochimica Acta**, v. 49, n. 1, p. 147–152, 2003. DOI: 10.1016/j.electacta.2003.04.009.
- 51 AGUILAR, J. A.; ADAMS, R. W.; NILSSON, M.; MORRIS, G. A. Suppressing exchange effects in diffusion-ordered NMR spectroscopy. **Journal of Magnetic Resonance**, v. 238, p. 16–19, 2014. DOI: 10.1016/j.jmr.2013.10.018.
- 52 SCHÄFER, H-J. Recent contributions of Kolbe electrolysis to organic synthesis. In: STECKHAN, E. (Ed.). **Electrochemistry IV**. Heidelberg: Springer, 1990. (Topics in Current Chemistry). p. 91–151. DOI: 10.1007/BFb0034365.
- 53 PALKOVITS, R. Pentenoic acid pathways for cellulosic biofuels. **Angewandte Chemie-International Edition**, v. 49, n. 26, p. 4336–4338, 2010. DOI: 10.1002/anie.201002061.
- 54 NILGES, P.; SANTOS, T. R. dos; HARNISCH, F.; SCHRODER, U. Electrochemistry for biofuel generation: Electrochemical conversion of levulinic acid to octane. **Energy & Environmental Science**, v. 5, n. 1, p. 5231–5235, 2012. DOI: 10.1039/c1ee02685b.

APÊNDICE A – Espectros DOSY - Medidas de difusão durante a magnetoeletrólise.

Figura 54 – DOSY **antes** de iniciar a reação eletroquímica. Os eletrodos foram inseridos próximos da região de detecção. Medidas realizadas no espectrômetro de RMN de 600 MHz para ^1H . Resultados adaptados de (43).

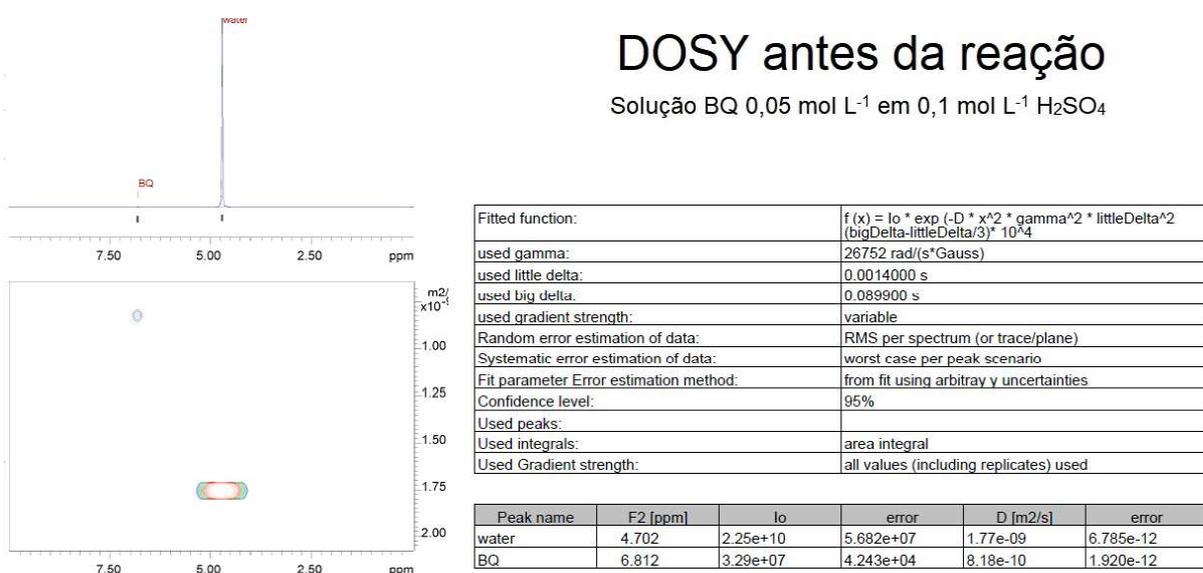


Figura 55 – DOSY **durante** a medida eletroquímica. Os eletrodos foram inseridos próximos da região de detecção. Medidas realizadas no espectrômetro de RMN de 600 MHz para ^1H . Resultados adaptados de (43)

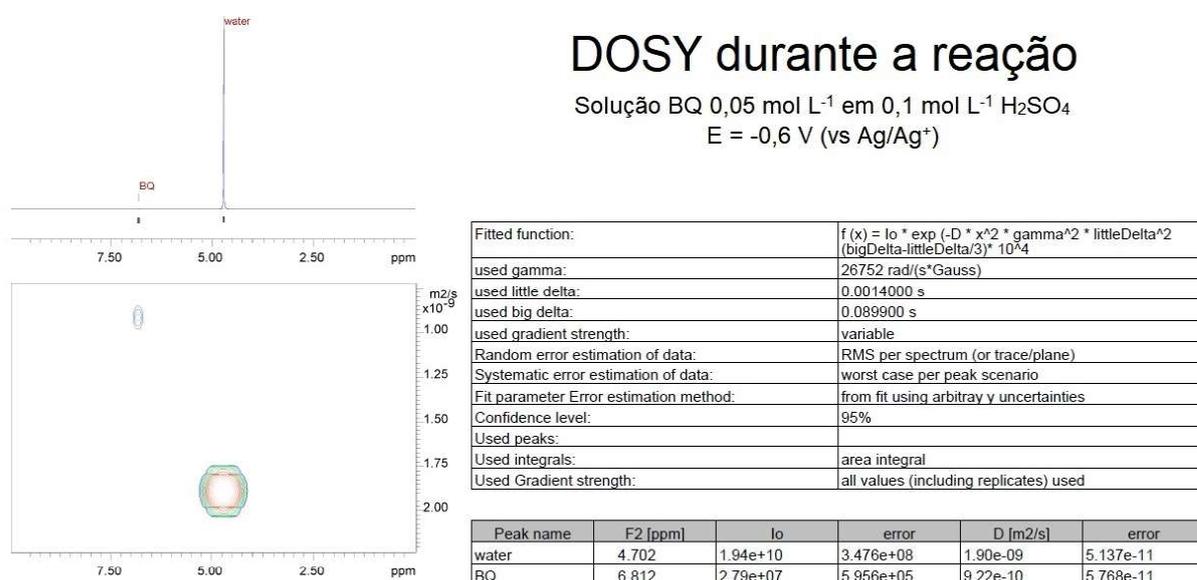
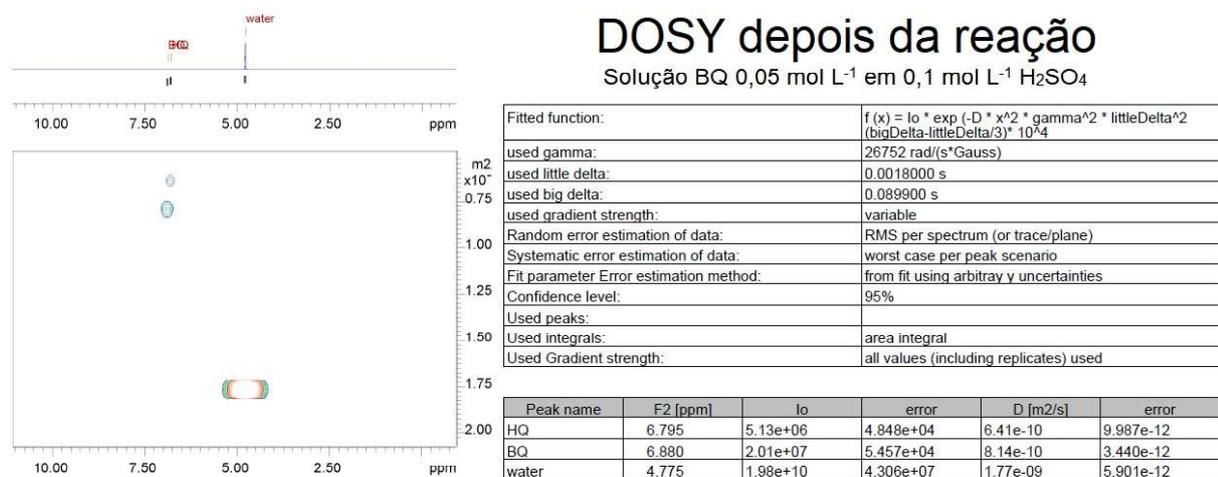


Figura 56 – DOSY **depois** da medida eletroquímica. Os eletrodos foram inseridos próximos da região de detecção. Medidas realizadas no espectrômetro de RMN de 600 MHz para ^1H . Resultados adaptados de (43)



APÊNDICE B – Espectros de RMN para as reações de oxidação do ácido valérico

Figura 57 – Espectro de RMN (Spinsolve 43 MHz para ^1H) para a amostra oxidada *ex situ* de ácido valérico à 5 V (vs Ag/Ag^+) em diferentes tempos. Solução contendo 1 mol L^{-1} de Ácido Valérico e $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de KOH em metanol.

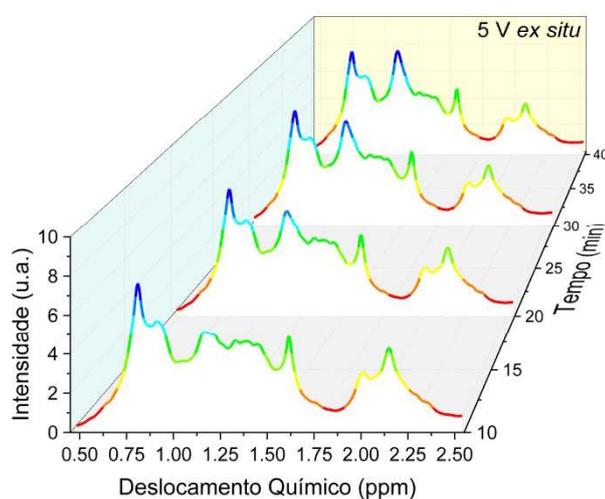


Figura 58 – Espectro de RMN (Spinsolve 43 MHz para ^1H) para a amostra oxidada *in situ* de ácido valérico à 5 V (vs Ag/Ag^+) em diferentes tempos. Solução contendo 1 mol L^{-1} de Ácido Valérico e $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de KOH em metanol.

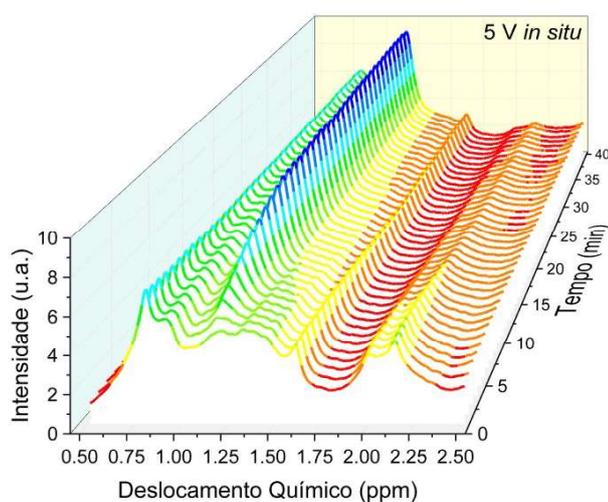


Figura 59 – Espectro de RMN (Spinsolve 43 MHz para ^1H) para a amostra oxidada *ex situ* de ácido valérico à 7,5 V (vs Ag/Ag^+) em diferentes tempos. Solução contendo 1 mol L^{-1} de Ácido Valérico e $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de KOH em metanol.

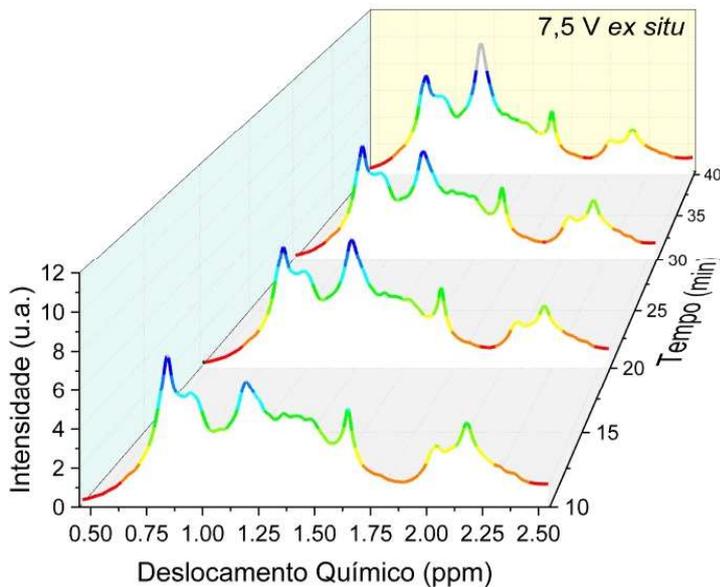


Figura 60 – Espectro de RMN (Spinsolve 43 MHz para ^1H) para a amostra oxidada *in situ* de ácido valérico à 7,5 V (vs Ag/Ag^+) em diferentes tempos. Solução contendo 1 mol L^{-1} de Ácido Valérico e $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de KOH em metanol.

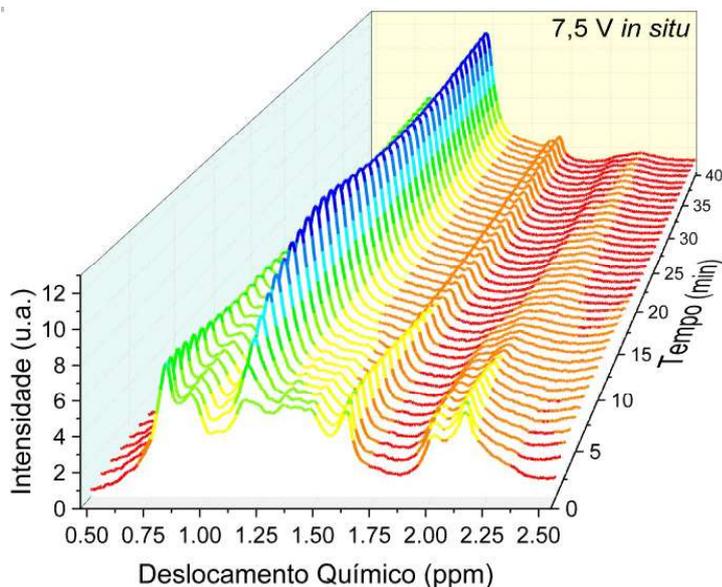


Figura 61 – Espectro de RMN (Spinsolve 43 MHz para ^1H) para a amostra oxidada *ex situ* de ácido valérico à 10 V (vs Ag/Ag^+) em diferentes tempos. Solução contendo 1 mol L^{-1} de Ácido Valérico e $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de KOH em metanol.

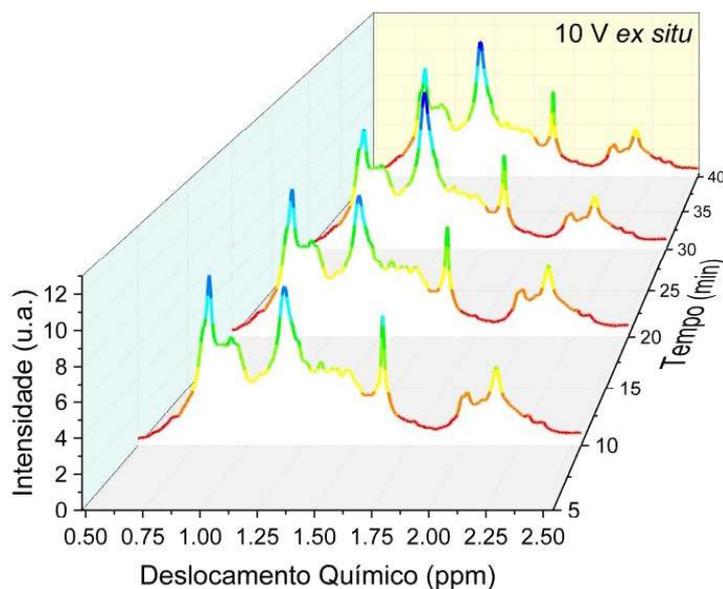


Figura 62 – Espectro de RMN (Spinsolve 43 MHz para ^1H) para a amostra oxidada *in situ* de ácido valérico à 10 V (vs Ag/Ag^+) em diferentes tempos. Solução contendo 1 mol L^{-1} de Ácido Valérico e $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de KOH em metanol.

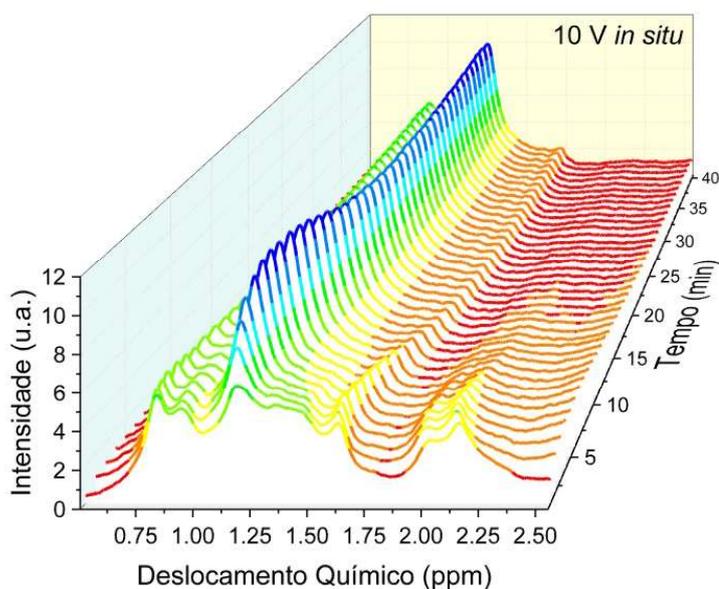


Figura 63 – Espectro de RMN (Spinsolve 43 MHz para ^1H) para a amostra oxidada *ex situ* de ácido valérico à 10 mA em diferentes tempos. Solução contendo 1 mol L^{-1} de Ácido Valérico e 0,1 mol L^{-1} de KOH em metanol.

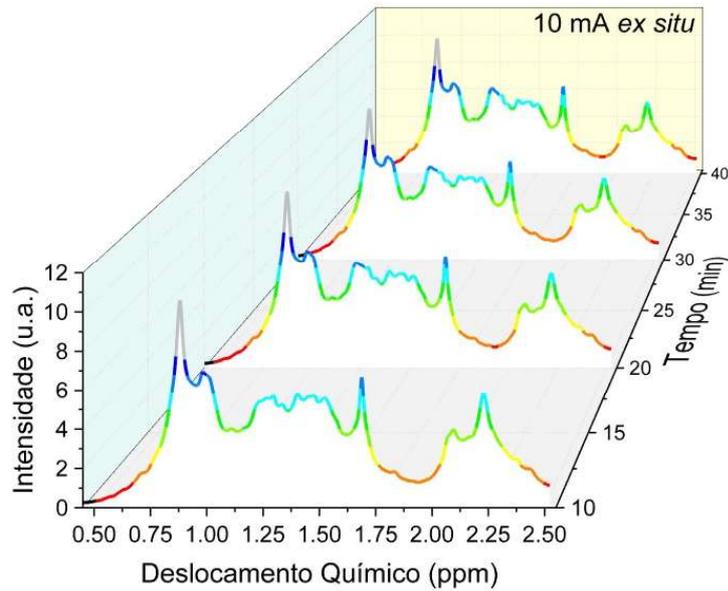


Figura 64 – Espectro de RMN (Spinsolve 43 MHz para ^1H) para a amostra oxidada *in situ* de ácido valérico à 10 mA em diferentes tempos. Solução contendo 1 mol L^{-1} de Ácido Valérico e 0,1 mol L^{-1} de KOH em metanol.

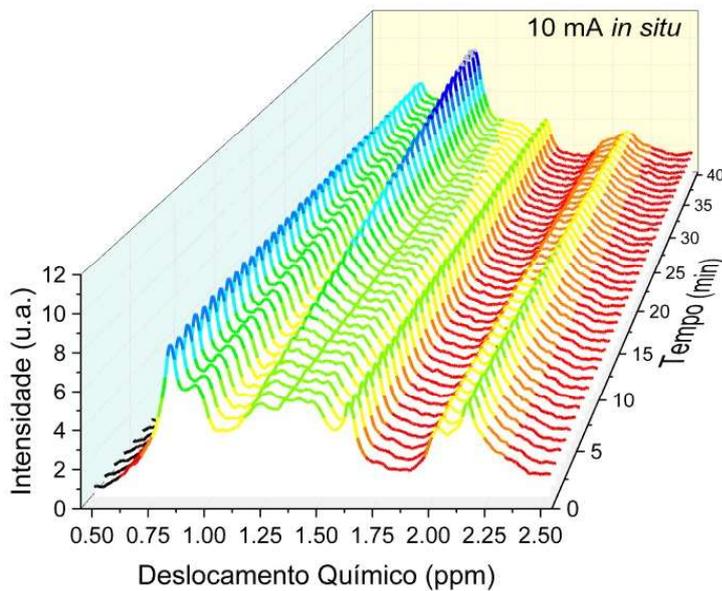


Figura 65 – Espectro de RMN (Spinsolve 43 MHz para ^1H) para a amostra oxidada *ex situ* de ácido valérico à 15 mA em diferentes tempos. Solução contendo 1 mol L^{-1} de Ácido Valérico e 0,1 mol L^{-1} de KOH em metanol.

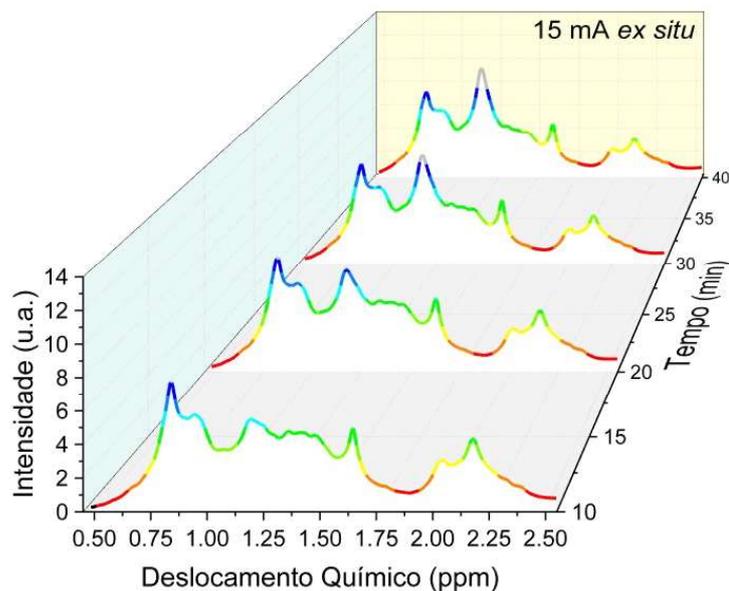


Figura 66 – Espectro de RMN (Spinsolve 43 MHz para ^1H) para a amostra oxidada *in situ* de ácido valérico à 15 mA em diferentes tempos. Solução contendo 1 mol L^{-1} de Ácido Valérico e 0,1 mol L^{-1} de KOH em metanol.

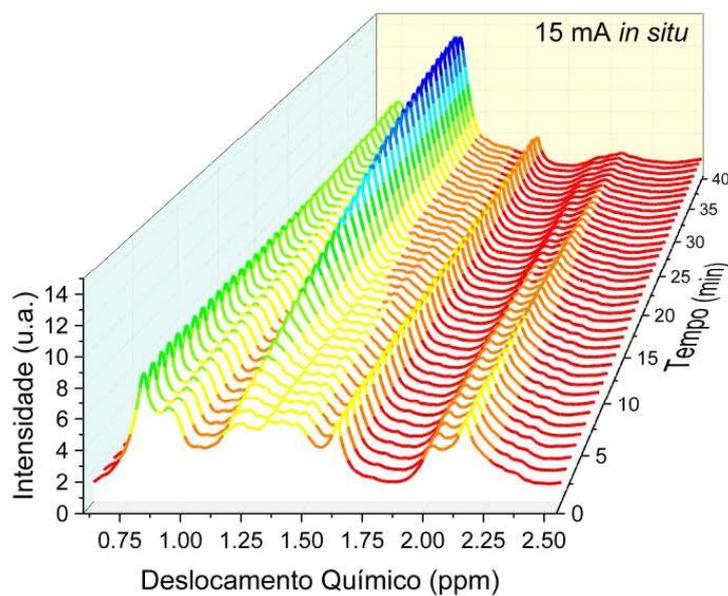


Figura 67 – Espectro de RMN (Spinsolve 43 MHz para ^1H) para a amostra oxidada *ex situ* de ácido valérico à 20 mA em diferentes tempos. Solução contendo 1 mol L^{-1} de Ácido Valérico e $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de KOH em metanol.

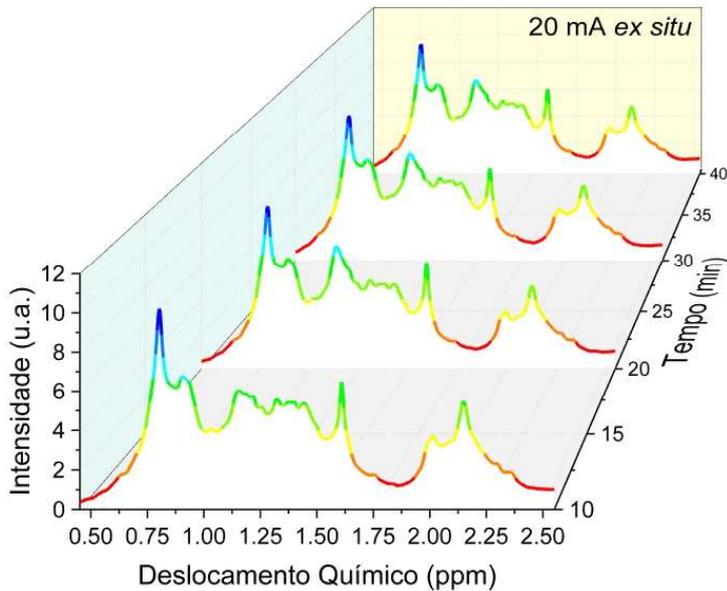


Figura 68 – Espectro de RMN (Spinsolve 43 MHz para ^1H) para a amostra oxidada *in situ* de ácido valérico à 20 mA em diferentes tempos. Solução contendo 1 mol L^{-1} de Ácido Valérico e $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de KOH em metanol.

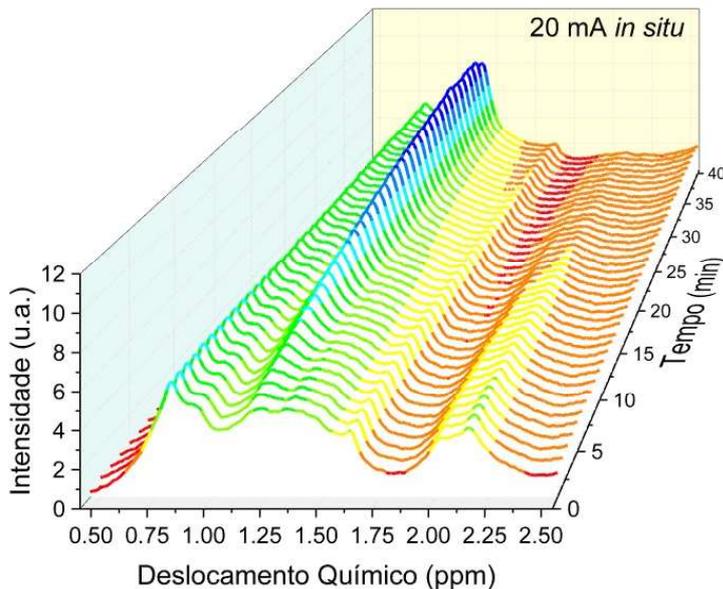


Figura 69 – Espectro de RMN (Spinsolve 43 MHz para ^1H) para a amostra oxidada *ex situ* de ácido valérico à 30 mA em diferentes tempos. Solução contendo 1 mol L^{-1} de Ácido Valérico e 0,1 mol L^{-1} de KOH em metanol.

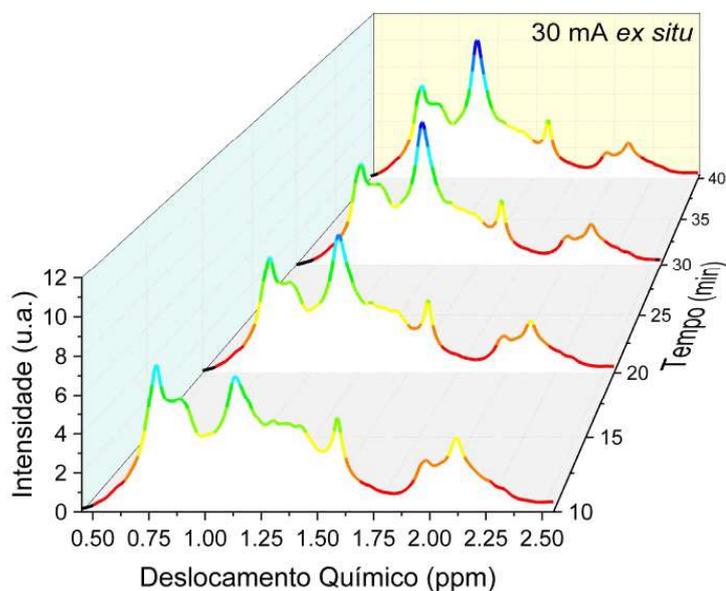


Figura 70 – Espectro de RMN (Spinsolve 43 MHz para ^1H) para a amostra oxidada *in situ* de ácido valérico à 30 mA em diferentes tempos. Solução contendo 1 mol L^{-1} de Ácido Valérico e 0,1 mol L^{-1} de KOH em metanol.

