

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**DESENVOLVIMENTO E OTIMIZAÇÃO DE SISTEMA
ELETROQUÍMICO ASSISTIDO POR MICRO-ONDAS**

JOÃO FRANCISCO RAMOS RIBEIRO NETO*

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do título de MESTRE EM QUÍMICA, área de concentração: QUÍMICA.

Orientador: Ernesto Chaves Pereira de Souza

*Bolsista CAPES

SÃO CARLOS – SP
NOVEMBRO DE 2025



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Química

Folha de Aprovação

Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato João Francisco Ramos Ribeiro Neto, realizada em 26/08/2025.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Ernesto Chaves Pereira de Souza (UFSCar)

Prof. Dr. Mauro Chierici Lopes (UNICENTRO)

Prof. Dr. Elton Fabiano Sitta (UFSCar)

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Química.

AGRADECIMENTOS

Agradeço especialmente aos meus pais que me acompanham em todos meus passos na caminhada como pesquisador, e que durante o desenvolvimento do meu mestrado, mesmo de longe, mantiveram enviando forças para continuar sempre em frente.

A minha namorada Maria Eduarda que esteve com amor e paciência ao meu lado em todas as circunstâncias.

Aos meus amigos do V-de-V pela tão grande parceria nesses anos de amizade. Nossos momentos juntos me dão energia para enfrentar o que vem pela frente.

Ao meu Orientador Ernesto pela receptividade, pelo incentivo, ensinamentos e conselhos que levarei por toda a vida.

Ao Gabriel Wosiak pela ajuda durante este trabalho e que também junto com a sua namorada Izabelly Karol Poncio de Oliveira me receberam quando cheguei a Universidade Federal de São Carlos

Ao Kelvin Costa de Araújo pela ajuda durante o trabalho e parceria em vários momentos importantes.

Agradeço ao apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) para realização do trabalho.

A todos os colegas do Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica por compartilharmos tanto conhecimento e experiências únicas.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CE	Contra eletrodo (counter electrode)
FMO	Forno micro-ondas (eletrodoméstico)
LIEC	Laboratório interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica
MO	Micro-ondas (Onda eletromagnética)
RE	Eletrodo de Referência (Reference Electrode)
WE	Eletrodo de trabalho (working electrode)

LISTA DE TABELAS

Tabela 2- Resultados do planejamento fatorial de experimentos para pulso de micro-ondas

Tabela 3 - Respostas do planejamento em estimativa de variação de temperatura de superfície do eletrodo

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Componentes de um magnetron	2
Figura 2 - Circuito dos componentes básicos de um micro-ondas	3
Figura 3 - Esquema simplificado do sistema (montagem antiga).....	13
Figura 4 – Esquema simplificado do sistema (montagem atualizada).....	14
Figura 5 - Sistema eletroquímico com fluxo adaptado ao FMO.....	15
Figura 6 - Microscopia da superfície de eletrodo de platina a 200x	16
Figura 7 - Visão externa ao micro-ondas durante um arco voltaico	17
Figura 8 - Eletrodo de trabalho acoplado ao sistema de fluxo posicionado a laser	18
Figura 9 - Régua microscópica sob lente 200x	21
Figura 10 - Medição de área de eletrodo de platina sob lente 200x	22
Figura 11 - Voltametria cíclica linear scan WE platina 0,1 M H ₂ SO ₄	23
Figura 12 - EIS com WE de Pt e eletrodos pouco distanciados.....	25
Figura 13 - EIS WE de Pt e eletrodos distantes (25 cm).....	26
Figura 15 - Representação da aquisição de dados de uma curva de OCP com aplicação de micro-ondas.....	27
Figura 16- Curvas OCP com pulso de micro-ondas dos experimentos 1 a 8	29
Figura 17 - Réplicas dos 8 experimentos de curvas OCP com pulso de micro- ondas.....	29
Figura 18 - Gráfico Pareto para valores dos efeitos e suas interações.....	30
Figura 19 - Valores de contribuição das variáveis estudadas.....	31
Figura 20 - Padrões de interação de ondas e efeito antena sobre o eletrodo	32
Figura 21 -Gráfico de probabilidade para os resultados da simulação e diagrama de Pareto com a importância relativa dos efeitos significativos	35

RESUMO

DESENVOLVIMENTO E OTIMIZAÇÃO DE SISTEMA ELETROQUÍMICO ASSISTIDO POR MICRO-ONDAS. Neste trabalho, a montagem de um sistema eletroquímico acoplado a um forno de micro-ondas convencional foi otimizada para investigar sua viabilidade na assistência eletroquímica de forma reprodutível. O estudo abordou a influência das principais variáveis do sistema, como a altura do eletrodo dentro da cavidade do micro-ondas, a concentração do eletrólito e a temperatura da solução na variação do potencial de circuito aberto durante pulsos de micro-ondas de 7 s. Foram verificadas a limpeza dos componentes do sistema via voltametria cíclica e sua resistência de solução via EIS. Algumas ferramentas foram desenvolvidas especificamente para este sistema, incluindo tubos de fluxo de Teflon usinados sob medida e um posicionador a laser com fixação magnética. Os experimentos feitos em planejamento fatorial 2^3 , tiveram êxito principalmente pela redução da tensão de entrada do forno de micro-ondas, que evitou arcos elétrico que danificavam o sistema. Os resultados mostraram que a altura do eletrodo e a concentração do eletrólito também são os fatores significativos na resposta eletroquímica, contribuindo para um aumento localizado da temperatura na superfície do eletrodo. A comparação com simulações computacionais confirmou a validade das tendências observadas experimentalmente, alinhando-se com descobertas anteriores e demonstrando a eficácia do sistema na assistência térmica localizada durante experimentos eletroquímicos. Este estudo abre novas possibilidades para a aplicação de micro-ondas na eletroquímica, apresentando um método de montagem mais simples e reprodutível em comparação com os anteriormente descritos na literatura.

ABSTRACT

DEVELOPMENT AND OPTIMIZATION OF A MICROWAVE-ASSISTED ELECTROCHEMICAL SYSTEM. In this work, the assembly of an electrochemical system coupled to a conventional microwave oven was optimized to investigate its feasibility for reproducible microwave-assisted electrochemistry. The study addressed the influence of the main system variables, such as the height of the electrode inside the microwave cavity, the electrolyte concentration, and the solution temperature, on the variation of the open-circuit potential during 7 s microwave pulses. The cleanliness of the system components was verified by cyclic voltammetry, and the solution resistance was evaluated by EIS. Several tools were specifically developed for this system, including custom-machined Teflon flow tubes and a laser positioner with magnetic mounting. The experiments performed using a 2^3 factorial design were successful mainly due to the reduction of the microwave oven's input voltage, which prevented electrical arcing that previously damaged the system. The results showed that electrode height and electrolyte concentration are significant factors in the electrochemical response, contributing to a localized increase in temperature at the electrode surface. Comparison with computational simulations confirmed the validity of the experimentally observed trends, aligning with previous findings and demonstrating the effectiveness of the system in providing localized thermal assistance during electrochemical experiments. This study opens new possibilities for the application of microwaves in electrochemistry, presenting a simpler and more reproducible assembly method compared with those previously described in the literature.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. FUNCIONAMENTO DE UM MAGNETRON.	3
1.2. ASSISTÊNCIA DE MICRO-ONDAS NA ELETROQUÍMICA.	4
2. OBJETIVOS	7
2.1. OBJETIVO GERAL	7
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	7
3. METODOLOGIAS INSTRUMENTAIS APLICADAS.	8
3.1. VOLTAMETRIA CÍCLICA	8
3.2. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA	8
4. MATERIAIS E MÉTODOS	11
4.1. LIMPEZA DE VIDRARIAS	11
4.2. MONTAGEM DOS ELETRODO UTILIZADOS	11
4.3. DA CONFIGURAÇÃO INICIAL AO SISTEMA APERFEIÇOADO	12
4.3.1. MONTAGEM PRÉVIA DO SISTEMA (PRIMEIRA VERSÃO)	12
4.3.2. ATUALIZAÇÃO DA MONTAGEM DO SISTEMA ELETROQUÍMICO	14
4.3.3. PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	18
5. RESULTADOS ATUAIS E DISCUSSÃO	21
5.1. CARACTERIZAÇÃO GEOMÉTRICA DO ELETRODO DE TRABALHO	21
5.2. PERFIL VOLTAMÉTRICO DO ELETRODO DE TRABALHO	22
5.3. RESISTÊNCIA PELO MÉTODO DE EIS	24
5.4. AQUISIÇÃO DE DADOS E EXPERIMENTO FATORIAL	26
5.5. ESTIMATIVA DO AUMENTO DE TEMPERATURA SUPERFICIAL	33
5.6. COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS COM SIMULAÇÃO PRÉVIOS	34
6. CONCLUSÕES	37
6.1. PRÓXIMOS PASSOS	38

1. Introdução

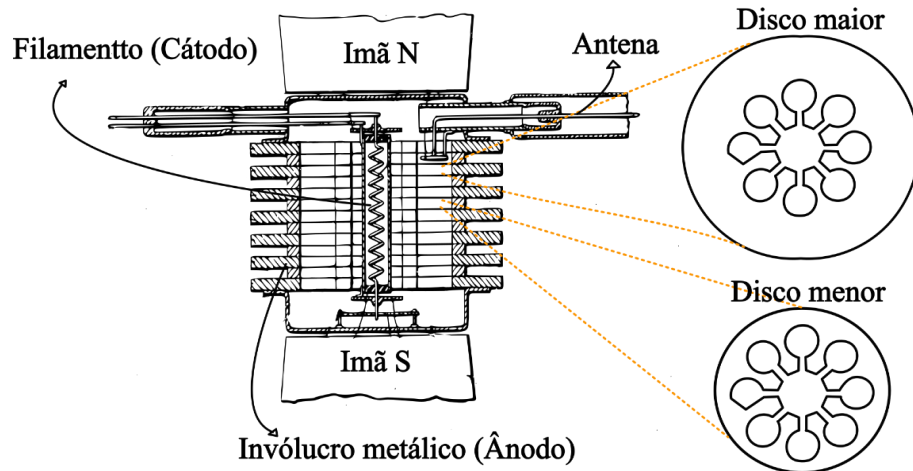
O controle de aquecimento é utilizado em várias áreas da indústria mundial, na alimentícia com processos de cozimento, pasteurização, ou secagem¹⁻³; na farmacêutica com finalidade de controle microbiológico, inibição de toxinas e esterilização de superfícies⁴; na química sendo essencial na aceleração e controle de reações⁵⁻⁷. Sendo que essas interdisciplinares utilizações não se restringem as áreas, existindo tantas outras mais.

Há várias ferramentas para aquecimento usadas durante os processos químicos, expondo materiais diretamente a chamas, utilizando resistências elétricas como no caso de fornos, chapas de aquecimento ou mantas térmicas. Há, porém, uma concentração de estudos em aquecimento para eletrodos, que possuem técnicas específicas de aquecimento localizado, como irradiação luminosa, ou por efeito joule, e, portanto, um comportamento específico de aquecimento⁸.

Uma outra forma de realizar o aquecimento é via incidência de ondas eletromagnéticas, onde as faixas de radiofrequência e micro-ondas são as mais utilizadas^{8,9}. Nesse caso a amostra aquece de forma diferente, sobretudo localizadamente e, na maioria das vezes, internamente e só depois externamente¹⁰.

O aquecimento via micro-ondas (MO) foi trazido, primeiramente, para a indústria alimentícia, logo após Percy Spencer desenvolver e aplicar a primeira patente de magnetron para uso doméstico em 1942. Seu funcionamento se baseia na construção de uma válvula termiônica, onde um filamento central (cátodo) é aquecido até a incandescência com a aplicação de cerca de 3V, liberando elétrons que são atraídos por uma série de pequenas placas e cavidades dispostas a sua volta (ânodo). Com dois ímãs, um acima e outro abaixo do conjunto, os elétrons são aprisionados e ressonam com frequência próxima a 2,45 GHz, que é direcionada para fora do aparato por uma antena¹¹.

Figura 1 - Componentes de um magnetron



Fonte: Adaptado de P. L. Spencer

A frequência do dispositivo varia conforme a distância das cavidades ressonantes dos discos maiores e menores intercalados da sua estrutura, variando entre 300 Mhz a 300 GHz¹². A frequência mais adotada é a faixa de 2.45 Ghz pela sua eficiência para aquecimento para aquecer água e ao mesmo tempo não interferindo em sinais de frequências próximas de telecomunicação. A concepção da tecnologia se deu a partir de magnetrons usados para aplicações militares, durante a segunda guerra mundial⁸.

As ondas geradas por um magnetron são capazes de aquecer diversos materiais desde que tenham alto coeficiente dielétrico, alto coeficiente perda magnética ou alta condutividade. Suas moléculas oscilam conforme a variação do campo eletromagnético aplicado, promovendo a agitação e dissipação de energia (perda dielétrica)^{13,14}, que por sua vez, leva ao aquecimento localizado. No caso dos materiais condutores, o aquecimento se dá por efeito Joule, assim que corrente é induzida no material durante a incidência de micro-ondas. Esse método de aquecimento é empregado, por exemplo, na digestão de amostras, para promover um aumento de velocidade de síntese e no controle de temperatura durante experimentos assistidos^{15,16}.

A equação que descreve a taxa de aquecimento por volume de amostra, sob interação com micro-ondas é mostrada a seguir:¹³

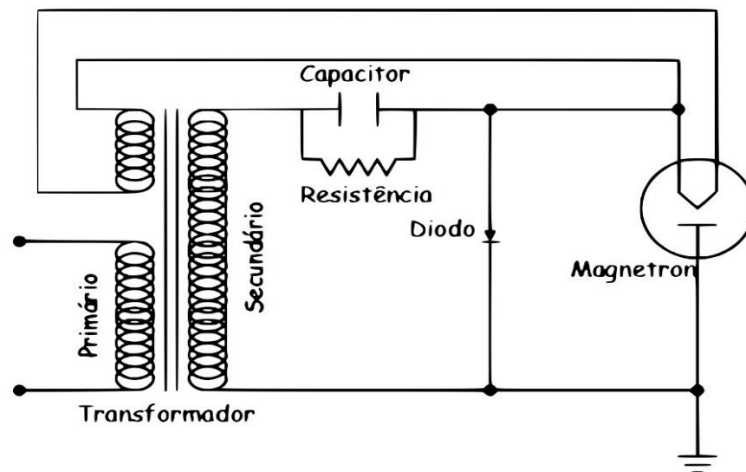
$$Q = \pi f \epsilon_0 \epsilon_r'' |E|^2 + \pi f \mu_0 \mu_r'' |H|^2 + \frac{1}{2} \sigma |E|^2 \quad (1)$$

(ϵ_r'') é o coeficiente dielétrico, μ_r'' é o coeficiente de perda magnética, σ é a condutividade, f é a frequência das micro-ondas, ϵ_0 a permissividade no vácuo, μ_0 a permeabilidade no vácuo, $|H|$ e $|E|$ são o campo magnético e elétrico respectivamente.

1.1. Funcionamento de um magnetron

Além de saber como as micro-ondas são geradas, também é importante conhecer o circuito necessário para o funcionamento de um magnetron que fornece alta tensão ao ânodo da válvula, geralmente 4000V, e dessa forma, por questão de segurança, o entendimento sobre cada componente e os principais riscos é necessário.

Figura 2 - Circuito dos componentes básicos de um micro-ondas



Fonte: Technical Safety BC ¹⁷

O circuito genérico de um forno micro-ondas (FMO) pode ser simplificado para as peças de maior importância relacionadas ao funcionamento do magnetron, não levando em conta o circuito necessário para alimentação de

peças complementares como motor de prato, circuito de painel frontal, *timer*, entre outros. Assim como mostrado na Figura 2, esse circuito compreende um transformador com três bobinas, uma delas de alimentação 110V ou 220V, uma com maior número de espiras formando um circuito secundário elevador de tensão, e por último uma bobina com no máximo 3 espiras sendo um abaixador de tensão que fornece 3V ao filamento central do magnetron¹⁸.

Como visto anteriormente o equipamento possui o princípio de uma válvula termiônica, para isso seu filamento (cátodo), composto de tungstênio e tório é aquecido até a incandescência, ao seu redor, a cavidade de cobre é alimentada com alta tensão, cerca de 4000V. Para isso é necessário que o mesmo transformador possua três bobinas: a de alimentação, já preparada para o recebimento de 127V ou 220V. E duas bobinas secundárias, uma redutora de tensão com baixa quantidade de voltas e outra elevadora com alta quantidade de voltas, suficiente para alcançar pelo menos 2kV. A bobina de alta tensão é ligada a um capacitor de 2kV e um diodo de alta tensão, que atuam em conjunto como circuito duplicador e retificam a fonte AC em DC pulsante, chegando nos 4kV necessários. Além disso, há um resistor em paralelo ao capacitor, permitindo que descarregue lentamente quando o circuito não está em uso¹⁸.

1.2. Assistência de micro-ondas na eletroquímica

Marken e colaboradores mostram que eletrodos metálicos podem ser usados sobre assistência de MO, promovendo assim um aumento de campo elétrico nas bordas, fenômeno conhecido como efeito antena ou *self-focusing*^{19,20}. Essa concentração de campo gera um aquecimento localizado sobre a superfície do eletrodo, mudando o transporte de massa, e podendo levar a solução que está próxima a superfície do eletrodo para sua temperatura de ebulição, causando mudanças na corrente durante processos eletroquímicos²¹⁻²⁴. Esse fenômeno foi estudado em eletrodeposição²⁵⁻²⁷, também em eletroanálise para incremento de sensibilidade analítica^{28,29}.

Em qualquer que seja o método utilizado para assistência, necessita-se de uma cavidade metálica que aprisione micro-ondas e as direcione para a amostra. Em um FMO a própria estrutura metálica desempenha esse papel. Na maioria das vezes são formadas regiões de concentração de campo eletromagnético, o que torna difícil o controle preciso de temperatura por conta do posicionamento de amostras ou eletrodos exatamente na região de maior incidência, assim a maioria dos trabalhos utilizando essa técnica de aquecimento utiliza termômetros de fibra óptica próximos as amostras para coleta de dados e monitoramento de temperatura^{20,30,31}.

Xin Gao e colaboradores também reportaram outra maneira de acompanhamento de *hotspots* da assistência de MO a eletroquímica por meio de eletrodos de placas de filme condutor de óxido de índio e estanho (ITO) com deposição de estruturas de redes metalorgânicas de zircônio (Zr-MOF) com ligantes de naftaleno diimida (NDI), que possui uma resposta eletroquímica dependente da temperatura, podendo-se assim fazer uma relação entre a temperatura e a variação de corrente. No mesmo trabalho também é relatado outro revestimento, dessa vez com rede metalorgânica de térbio (Tb-MOF). Nesse é possível ver através de sua fluorescência a variação de temperatura local, utilizando um espectrômetro de fibra óptica^{31,32}.

A simulação computacional também tem desempenhado grande papel para a compreensão de processos eletroquímicos como esse, oferecendo possibilidade de modelar o comportamento de diversas variáveis de sistemas, prevendo parâmetros importantes antes da fase experimental, muitas vezes trazendo economia de tempo e de materiais, levando em conta que há apenas o custo operacional computacional para a realização dos cálculos, se tornando um importante aliado para casos em que há poucos estudos descritivos na literatura, assim como o do atual trabalho. Com essa ferramenta são feitos modelos que representam as condições físico-químicas a serem impostas nos experimentos reais, como por exemplo, no caso atual, geometria de célula, geometria de

eletrodos, condutividade, permissividade de materiais, são fatores importantes implementados para prever acumulação de energia eletromagnética no sistema, e junto com os resultados levam a otimização e melhor entendimento do estudo feito^{33,34}.

2. Objetivos

2.1. Objetivo geral

Mostrar evidências da possibilidade de utilizar um forno micro-ondas convencional de forma reprodutível para assistir testes eletroquímicos.

2.2. Objetivos específicos

Estabelecer um conhecimento sobre a relação de variáveis que maior trazem reprodutibilidade ao sistema.

Desenvolver e validar os meios de melhoramento de reprodutibilidade do sistema de assistência de micro-ondas.

Comparar as respostas obtidas experimentalmente com de simulações computacionais feitas pelo grupo de pesquisa.

3. Metodologias instrumentais aplicadas

3.1. Voltametria cíclica

A voltametria cíclica é uma técnica base para a avaliação de comportamento de sistemas eletroquímicos, é capaz de fornecer informações sobre as reações acontecendo sobre a superfície de um eletrodo, como transferência de elétrons e adsorção e dessorção de espécies. Se baseia na varredura de potencial linearmente entre dois valores, posteriormente o sentido é invertido, formando-se um ciclo. Enquanto isso acontece, são coletadas informações sobre a corrente gerada em resposta pelo sistema eletroquímico, construído por três eletrodos, um de trabalho, um de referência e um contra eletrodo.

O potencial aplicado toma como base o potencial entre o eletrodo de referência e o trabalho. Já a corrente tem como base o contra eletrodo e o de trabalho. Dessa forma, nunca há corrente passando sobre o eletrodo de referência, mantendo-se estável.

O gráfico gerado é de potencial (E) no eixo x e corrente (I) no eixo y, conhecido como voltamograma. Cada sistema eletroquímico possui um voltamograma específico como uma espécie de “assinatura”. Assim pela distância entre os picos formados, sua simetria, replicabilidade com o passar dos ciclos, é possível avaliar a reversibilidade de reações, suas cinéticas, investigar difusão e identificar presença de espécies eletroativas³⁵.

3.2. Espectroscopia de impedância eletroquímica

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) é uma técnica amplamente empregada no estudo de processos interfaciais em sistemas eletroquímicos. Seu princípio se baseia na aplicação de uma pequena perturbação em corrente ou potencial, geralmente uma onda senoidal de baixa amplitude e na análise da resposta de impedância do sistema ao longo de uma ampla faixa de

frequências. Trata-se de uma ferramenta que permite a separação de diferentes fenômenos eletroquímicos como transferência de carga, transporte de massa, capacitância interfacial e resistência ôhmica de maneira não destrutiva e com elevada sensibilidade.

Ao contrário de técnicas eletroquímicas estacionárias (como voltametria cíclica ou cronoamperometria), que analisam o comportamento em função do tempo ou do potencial, a EIS trabalha no domínio da frequência, o que permite descrever o sistema como um circuito elétrico equivalente (CEE) composto por resistores, capacitores, indutores e elementos de Warburg. A resposta em frequência do sistema revela informações valiosas sobre as propriedades físico-químicas da interface eletrodo/solução, da solução eletrolítica e dos próprios eletrodos.

Um dos modos mais comuns de apresentação dos dados de EIS é o chamado gráfico de Nyquist, em que o eixo das abscissas representa a parte real da impedância (Z'), e o eixo das ordenadas, a parte imaginária negativa ($-Z''$). Para sistemas simples, como uma célula contendo dois eletrodos de platina imersos em uma solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4), o gráfico de Nyquist geralmente apresenta um único semicírculo, ou parte dele, caracterizando um comportamento dominado por resistência da solução e transferência de carga.

Matematicamente, a impedância eletroquímica pode ser modelada por meio de circuitos equivalentes. Um dos modelos mais utilizados para sistemas simples é composto por uma resistência ôhmica (R_s), associada à resistência da solução), em série com um paralelo formado por uma resistência de transferência de carga (R_{ct}) e uma capacitância de dupla camada (C_{dl}). A impedância total Z desse circuito pode ser descrita pela equação:

$$Z' = R_s + \frac{R_{ct}}{1 + \omega^2 R_{ct}^2 C_{dl}^2} \quad (2)$$

Z' sendo a impedância da função, R_s o valor de resistência da solução ou também chamada de resistência ôhmica, R_{ct} a resistência de transferência de carga, $\omega^2 R_{ct}^2 C_{dl}^2$

Neste modelo, o ponto onde o gráfico intercepta o eixo das abscissas (Z') no início da frequência mais alta corresponde a, ou seja, à resistência da solução eletrolítica entre os eletrodos. Isso ocorre porque, em altas frequências, o capacitor se comporta como um curto-circuito, fazendo com que a impedância do ramo paralelo se torne praticamente nula, restando apenas a contribuição ôhmica do eletrólito.

Assim, a estimativa da resistência da solução é obtida diretamente a partir do intercepto inicial do gráfico de Nyquist com o eixo X. Essa resistência é particularmente importante em sistemas onde os eletrodos estão fisicamente afastados, pois a resistência ôhmica tende a aumentar proporcionalmente à distância entre eles^{35,36}.

4. Materiais E métodos

4.1. Limpeza de vidrarias

A limpeza dos componentes em contato com o eletrólito foi essencial nos experimentos eletroquímicos, especialmente quando se busca minimizar contaminantes que possam mascarar a reprodutibilidade do sistema. Todas as vidrarias e tubos de Teflon® (PTFE) utilizados no sistema foram submetidos a uma limpeza em múltiplas etapas.

Inicialmente, os materiais foram imersos por 12 horas em uma solução oxidante composta por 2 g.L⁻¹ de permanganato de potássio (KMnO₄) acidificada com 10 mL.L⁻¹ de ácido sulfúrico concentrado (H₂SO₄). Após esse período, os materiais foram cuidadosamente lavados com solução piranha, preparada na proporção típica de 3:1:3 (H₂SO₄:H₂O₂:H₂O), ou seja, três partes de ácido sulfúrico concentrado, uma parte de peróxido de hidrogênio (30%) e três partes de água destilada.

Em seguida, os materiais foram submetidos a uma lavagem com acetona, isopropanol e água deionizada, respectivamente. Essa etapa final visa remover quaisquer resíduos orgânicos remanescentes, eliminar traços de sais, reagentes ou contaminantes, garantindo que nenhum interfira nas análises eletroquímicas subsequentes.

4.2. Montagem dos Eletrodo Utilizados

Foram utilizados três eletrodos para a realização dos experimentos. O primeiro, o eletrodo de trabalho (WE), de platina com diâmetro de 1 mm embutido em resina Epóxi UNO, resistente a altas temperaturas, e com diâmetro de 1 mm. O segundo, o contra eletrodo (CE), sendo de 5 mm de diâmetro embutido em vidro. Finalmente, o eletrodo usado como referência (RE) é de Ag/AgCl.

4.3. Da Configuração Inicial ao Sistema Aperfeiçoado

O Sistema usado foi baseado na ideia desenvolvida em pesquisas realizadas principalmente pelo grupo do professor Frank Marken.³⁷ O sistema eletroquímico é adaptado em um forno micro-ondas doméstico convencional, sendo necessário furar sua estrutura metálica para que sejam transpassados os tubos do sistema eletroquímico e os fios dos eletrodos.

O início da montagem desse sistema se deu para a elaboração do trabalho de conclusão de curso do aluno João Francisco Ramos R. Neto, e a estrutura do sistema foi reaproveitada para mais aprofundamento durante o presente trabalho de mestrado. Entre esses dois trabalhos, uma série de melhoramentos no sistema para garantir reprodutibilidade dos experimentos aconteceram. A descrição da montagem prévia e das melhorias estão descritas nos itens 4.3.1 e 4.3.2 respectivamente.

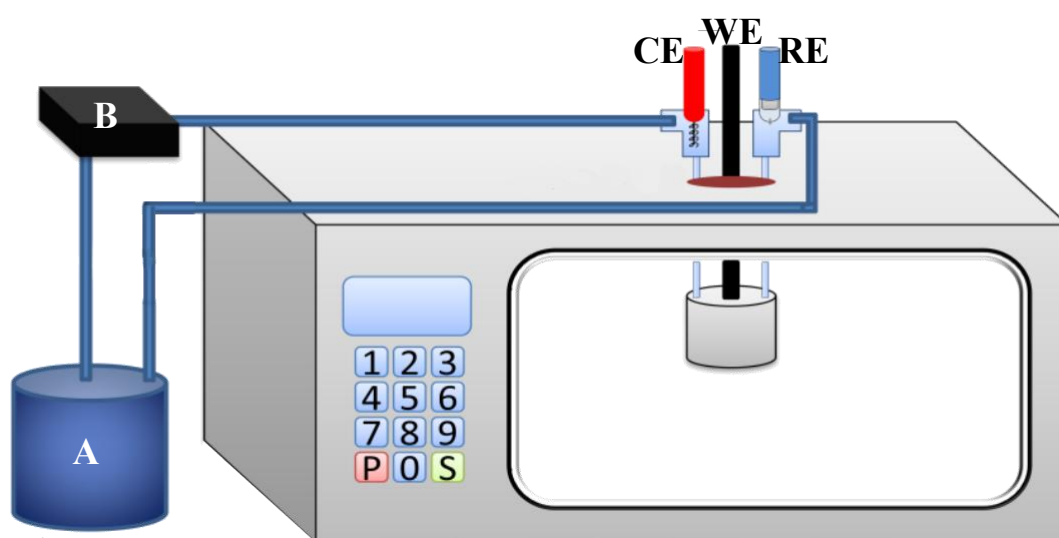
4.3.1. Montagem prévia do sistema (primeira versão)

Os itens que serão descritos nessa seção são referentes a montagem do sistema realizada em um trabalho anterior, pelo mesmo autor desta dissertação de mestrado, sendo este sistema o ponto de partida para o atual trabalho. Este rendeu resultados os quais foram usados como trabalho de conclusão de curso de graduação do autor, e está disponível em arquivo físico pela Universidade Estadual do Centro-Oeste (UNICENTRO).

O sistema consiste em uma bomba peristáltica ligada a canais de fluxo adaptados em forno micro-ondas (FMO) Panasonic analógico já fora de linha de produção, e possui um reservatório externo de vidro com capacidade máxima de 500 mL ligado a uma bomba peristáltica 12V Grothem® modelo G328, para o preenchimento e controle da passagem de solução a uma vazão de $73\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ sendo essa a vazão máxima medida da bomba. As mangueiras externas ao forno sendo de silicone, e internas sendo de Teflon® por sua transparência às

micro-ondas³⁸. O sistema possui três eletrodos, um de trabalho (WE), um contra eletrodo (CE) e um de referência (RE). Apenas o WE é colocado dentro do FMO, e sua extremidade é colocada em contato com o eletrólito por meio de adaptadores de Teflon®, desenvolvidos com a ajuda da oficina mecânica do LIEC. A Figura 3 demonstra o sistema com um esquema e a Figura 5 traz imagens do sistema de fluxo, tanto sua parte interna quanto externa para visualização real do sistema.

Figura 3 - Esquema simplificado do sistema (montagem antiga)



Esquema da ideia inicial do sistema, referente a primeira construção durante os testes realizados no trabalho anterior. A: Reservatório externo. B: Bomba de fluxo peristáltica e sob a parte superior os três eletrodos que compõem o sistema.

Fonte: o autor

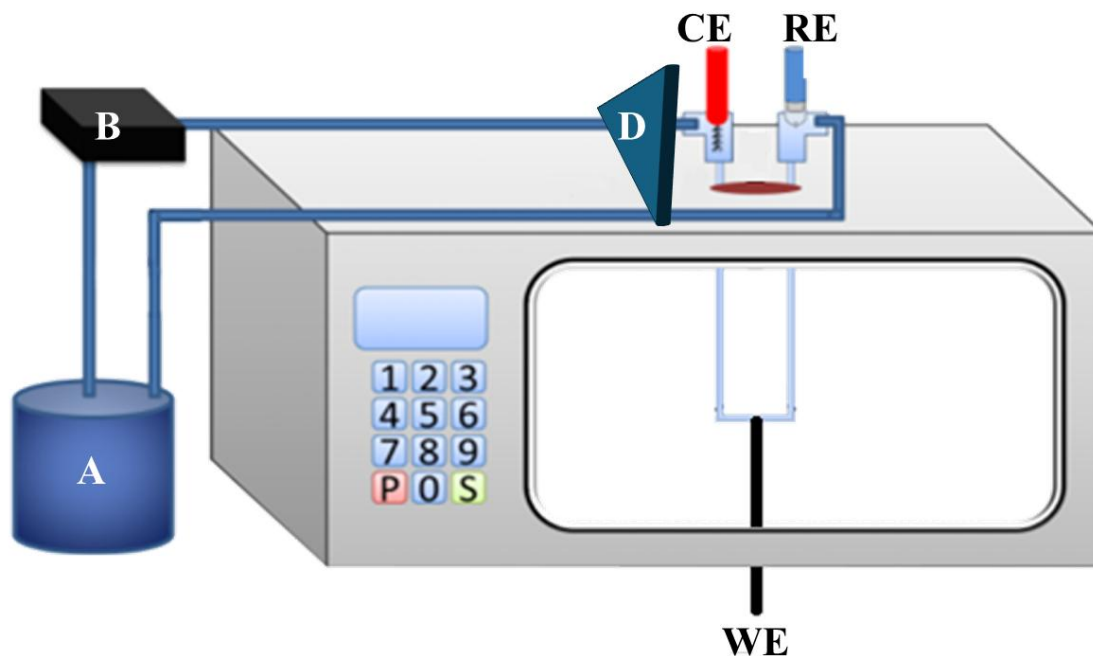
Os eletrodos, sendo o eletrodo de trabalho (WE) um macro eletrodo de platina ($d = 0,5 \text{ mm}$) embutido selado em vidro borossilicato, um tubo de 2 cm de diâmetro de aço inoxidável como contra eletrodo (CE) e Ag/AgCl/KCl (Sat.) como referência (RE).

O eletrodo de referência e o contra eletrodos foram colocados fora da cavidade do MO, na posição mais próxima possível do eletrodo de trabalho.

4.3.2. Atualização da montagem do sistema eletroquímico

As melhorias foram desenvolvidas sobre a montagem do sistema anterior descrito na seção 4.3.1. com foco em desenvolver reprodutibilidade ao sistema e refinar a montagem feita anteriormente. Os eletrodos de trabalho, referência e materiais do sistema de fluxo permaneceram os mesmos, mas todas as peças foram re-fixadas na carcaça do forno micro-ondas e as mangueiras externas do sistema de fluxo firmadas sobre uma estrutura de madeira, impedindo vibrações vindas da bomba peristáltica, que como observado em testes do trabalho anterior, podem mudar o sinal elétrico do sistema. Tais detalhes das atualizações na montagem do sistema estão representados no esquema da e mostrados em sua forma real na figura 5.

Figura 4 – Esquema simplificado do sistema (montagem atualizada)

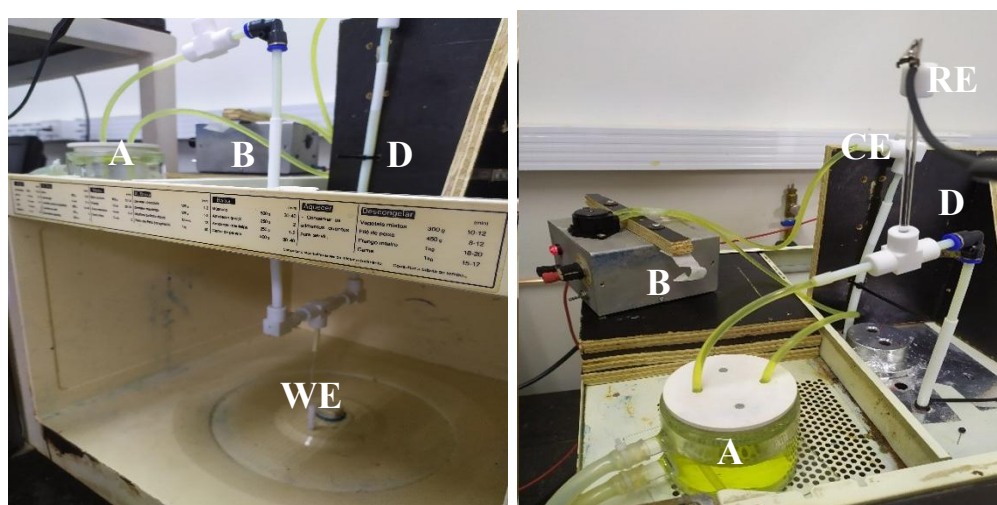


Atualização de montagem do sistema com peças refixadas. Sendo A: Reservatório externo termostatizado. B: Bomba de fluxo peristáltica. D: suporte de madeira para mangueiras de fluxo.

Fonte: o autor

Durante essa atualização, o CE de aço do primeiro sistema montado foi trocado pelo de platina, descrito na seção 4.2. O reservatório antes de 500 mL, foi trocado para 250 mL e agora termostatizado, podendo assim manter o eletrólito em diferentes temperaturas, auxiliado por um banho termostático com leitura de temperatura diretamente do reservatório.

Figura 5 - Sistema eletroquímico com fluxo adaptado ao FMO



Fotos do sistema eletroquímico assistido por micro-ondas já montado. A: Reservatório externo termostatizado. B: Bomba de fluxo peristáltica. CE: contra eletrodo. D: suporte de madeira para mangueiras de fluxo. WE: eletrodo de trabalho acoplado ao sistema. RE: eletrodo de referência acoplado ao sistema.

Fonte: o autor

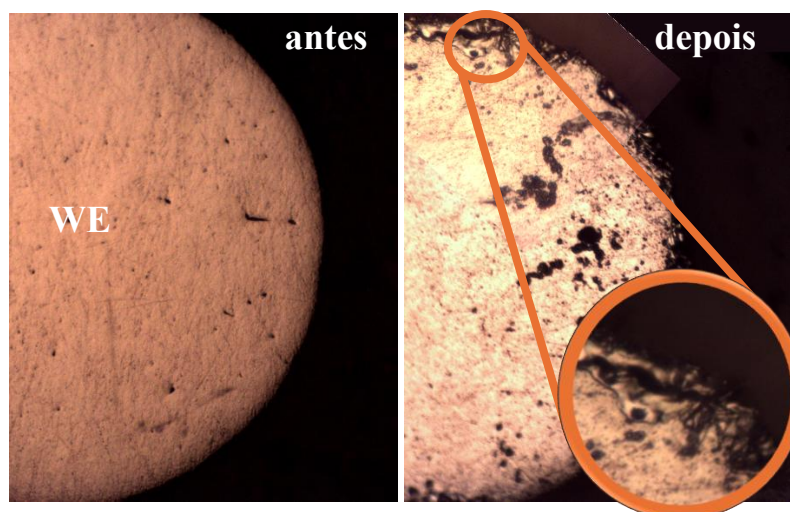
No caminho percorrido pelo eletrólito dentro das mangueiras, iniciando no banho termostático até o reservatório, indicado na Figura 5 são perdidos cerca de 3°C, nesse caso. Para contornar esse problema foram feitas compensações de temperaturas no banho termostático. Exemplo: se a temperatura desejada no reservatório era 25 °C, a temperatura alvo no equipamento era regulada a 28 °C, até que se obtivesse uma leitura de temperatura estável de 25°C no reservatório.

Um dos problemas da utilização de FMO convencional para eletroquímica é sua alta potência, já que é projetado para esquentar alimentos.

Desde a implementação desse eletrodoméstico no cotidiano mundial, a potência nominal está entre 800W e 1500W dependendo do magnetron utilizado. Essa potência é necessária para cozinhar e aquecer comidas, mas também suficiente para causar arcos elétricos se colocadas peças metálicas em sua cavidade.

Nos experimentos iniciais utilizando a primeira versão montada do sistema, também no grupo de pesquisa do Laboratório interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC), eram frequentes a ocorrência dos arcos voltaicos nos experimentos que danificavam os materiais utilizados. E para ter uma melhor ideia de como as micro-ondas podem ser úteis no sistema eletroquímico, é necessário que todo um conjunto de dados fundamental fosse feito com reprodutibilidade, e para isso, sem a presença de arcos. Experimentos posteriores a essas descargas elétricas, sempre indicavam irreprodutibilidade, pois, a superfície do eletrodo utilizado mudava completamente.

Figura 6 - Microscopia da superfície de eletrodo de platina a 200x



Fotos da superfície do eletrodo de trabalho, de platina 1 mm de diâmetro, antes e depois de um arco voltaico induzido pelo campo de micro-ondas.

Fonte: o autor

Na Figura 6 é possível notar o resultado da investigação através de microscópio ótico, as mudanças na superfície do eletrodo de trabalho de platina depois da incidência de micro-ondas, que resultou em arco voltaico.

Quando há um arco elétrico, a superfície do eletrodo é superaquecida, a água do eletrólito entra no estado de vapor, e as cargas acumuladas nas bordas do eletrodo descarrega nos arredores do mesmo e as ioniza emitindo luz, a platina e a resina a sua volta ficam expostas a temperaturas superiores a 950 °C.

Figura 7 - Visão externa ao micro-ondas durante um arco voltaico



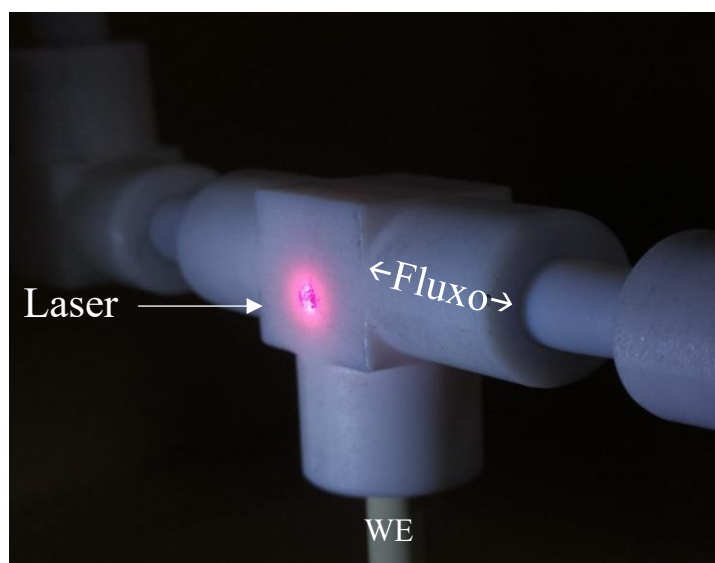
A figura é uma foto no durante a formação do arco elétrico na superfície do eletrodo de trabalho interno no sistema, vista de fora do forno micro-ondas, através da sua porta. É possível ver a malha protetora presente na porta, que impedem que a radiação MO saia da cavidade.

Fonte: o autor

Foi necessário então um conjunto de modificações para evitar esse problema, que garantisse que arcos não seriam formados arcos no sistema, e trouxessem reprodutibilidade. Assim foi adicionado um posicionador a laser para que o eletrodo de trabalho ficasse sempre na mesma localização espacial dentro da cavidade do forno micro-ondas mantendo o padrão de irradiação eletromagnética durante os experimentos. Além disso, o WE que nos trabalhos anteriores era embutido em vidro, devido a rápida mudança de temperatura, abriam-se trincas no seu material. Assim foi substituído pelo embutimento em resina Epóxi UNO resistente a alta temperatura, apenas para que se sucedessem os testes sem a perda de eletrodos.

Sucederam então mais algumas tentativas de coletas de dados, que ainda resultaram em arcos elétricos. Finalmente foi colocado um variador de tensão (Variac[®]) para controlar a tensão de entrada na tomada do forno e assim diminuir sua potência. Essa medida foi tomada como último recurso, já que era possível danificar seus componentes eletrônicos mantendo-os em subtensão. Foram testadas várias tensões, de 0 a 127 V e a mínima tensão de funcionamento e estabilidade foi em 90,8 V, utilizada a partir desse momento para a coleta dos dados apresentados nesse trabalho. Após isso verificou-se que não haveria mais incidências de arcos voltaicos, assim foi decidido retornar os testes utilizando eletrodo com corpo em vidro dentro do FMO.

Figura 8 - Eletrodo de trabalho acoplado ao sistema de fluxo posicionado a laser



No centro da figura o ponto vermelho do feixe do laser posicionador incidindo sobre a marcação feita durante a calibragem de posicionamento do sistema. WE é o eletrodo de trabalho acoplado no sistema de fluxo com componentes de teflon.

Fonte: o autor

4.3.3. Planejamento experimental

Tendo um sistema com melhor controle, um planejamento fatorial de experimentos 2^3 foi realizado. As 3 variáveis foram: altura do eletrodo dentro da cavidade do FMO (movendo-se todo o sistema de tubos e WE para cima ou para

baixo dentro da cavidade); Concentração de eletrólito suporte; Temperatura do eletrólito. Cada uma com um propósito. O eletrólito escolhido é o par redox ferrocianeto e ferricianeto ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} / [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$) por apresentar propriedades muito bem estabelecidas sobre variação de potencial em função da temperatura.³⁹

Como se sabe, quando um material metálico é colocado no campo de MO, sua propriedade de refletir as ondas eletromagnéticas distorce o campo elétrico fazendo-o concentrar principalmente nas pontas do objeto metálico.²³

O propósito das três variáveis escolhidas era verificar principalmente se era possível relacionar diretamente a mudança de potencial em circuito aberto (OCP) assim que o eletrodo de trabalho aquecesse sob irradiação de MO e entender pontualmente quais as contribuições mais importantes das variáveis escolhidas, sendo interações isoladas ou cruzadas, na variação de temperatura sobre a superfície metálica do WE de platina exposto as MO. O eletrodo nesse caso é ligado a um fio que atravessa o forno micro-ondas, de dentro para fora, e é ligado a uma das portas de aquisição de dados de um MyDaq. Uma segunda porta do aparelho é ligada no eletrodo de referência e o CE aterrado.

A tabela mostra os experimentos e as variáveis codificadas que foram delineados para testar a influência e as interações das variáveis no sistema.

Tabela 1 - Planejamento fatorial 2^3 dos experimentos de OCP sob assistência de micro-ondas

Experimento	concentração ES.* (mol/L)	T eletrólito* (°C)	Altura* (cm)
1	0,05	25	13
2	0,15	25	13
3	0,05	50	13
4	0,15	50	13
5	0,05	25	16
6	0,15	25	16
7	0,05	50	16
8	0,15	50	16

*As variáveis x1, x2 e x3 do planejamento são concentração de eletrólito suporte (ES.), Temperatura do eletrólito e altura do eletrodo dentro do micro-ondas no eixo vertical respectivamente.

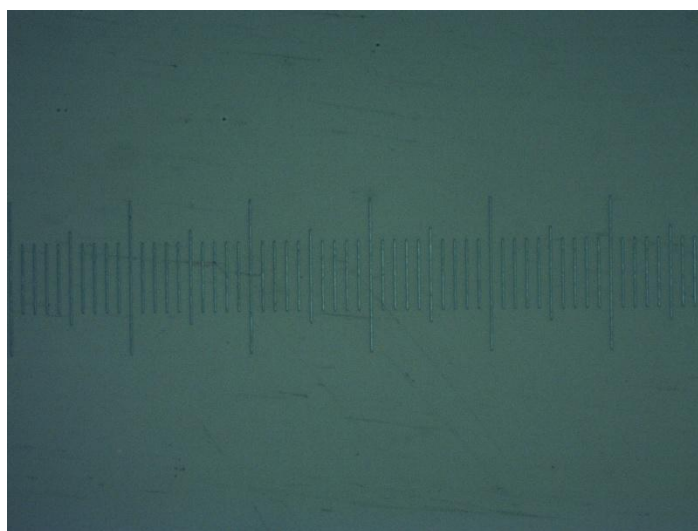
Utilizando o *Dataloger* fornecido diretamente pelo site da National Instruments® foi possível fazer a aquisição de dados de variação de potencial pelo tempo, que segundo a lei de Nernst, são diretamente ligados a variação de temperatura. Dessa forma a diferença entre o potencial de Nernst com e sem a aplicação de MO sobre o eletrodo, resulta em uma diferença de potencial diretamente ligada a diferença de temperatura sobre a superfície do eletrodo, e essa é a resposta adquirida nos experimentos. A Tabela 1 apresenta o planejamento fatorial feito inteiramente em duplicata resultando em 16 curvas de OCP.

5. Resultados atuais e discussão

5.1. Caracterização geométrica do eletrodo de trabalho

A área estimada do eletrodo de trabalho de platina usado é de cerca de 0,5mm, e para fazer uma confirmação mais precisa foi utilizado microscópio ótico de bancada com acoplamento de lentes de magnificação de 200x e régua microscópica de 0,01mm, e o software Lissview[®], nativo do próprio equipamento, para medição e cálculo de área do eletrodo. A régua utilizada e o eletrodo de trabalho visto pelo microscópio são mostrados na Figura 9 e Figura 10 respectivamente.

Figura 9 - Régua microscópica sob lente 200x



Fonte: o autor

Figura 10 - Medição de área de eletrodo de platina sob lente 200x



A figura mostra a área do eletrodo calculada pelo software Lissview[®] sendo o círculo central branco a área da superfície do eletrodo de platina

Fonte: o autor

Como é possível observar pela Figura 10. O programa mostra o cálculo da área depois de definido ponto a ponto a figura geométrica que compreende a superfície do eletrodo. Tem-se então 0,19mm² de área e um perímetro de 1,55mm. Como o raio r é definido por $r = \sqrt{\frac{A}{\pi}}$, substitui-se a área A encontrada pelo programa, temos um raio de 0,246 mm e um diâmetro de 0,492mm o que se aproxima 98% do valor de diâmetro estimado pelo fabricante.

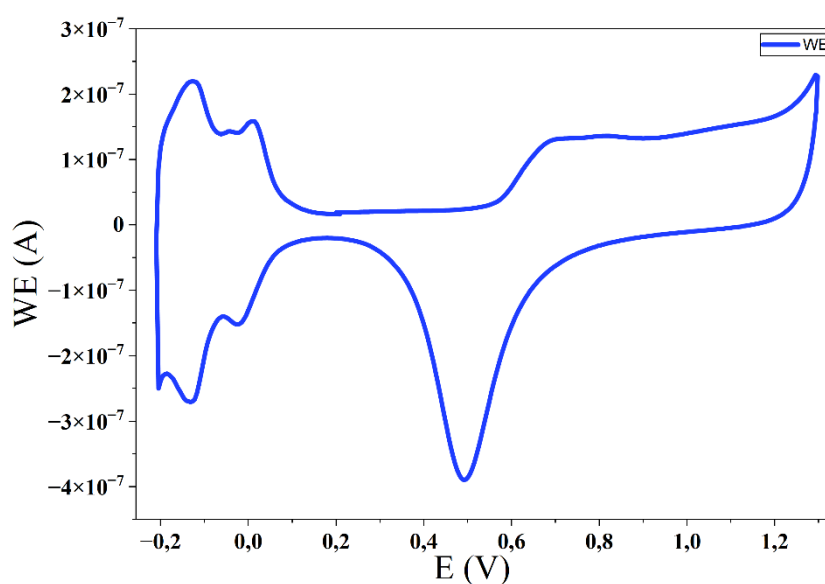
5.2. Perfil voltamétrico do eletrodo de trabalho

É importante investigar eletroquimicamente o material usado como eletrodo de trabalho para ter o máximo de informações sobre o sistema e utilizá-las posteriormente para relacionar aos dados obtidos nos principais experimentos a serem feitos. Nesse caso, como a composição é de platina, há diferentes formas

de estudar sobre sua superfície, uma delas é a voltametria cíclica em meio ácido. Essa etapa é fundamental para garantir que mesmo utilizando um eletrodo de trabalho superfície pequena, ele ainda mantenha as características dos fenômenos redox, de adsorção e dessorção normalmente associados a platina mostrados em voltamograma. Esse método é considerado um procedimento clássico e fundamental servindo para certificação do comportamento eletroquímico do material quanto como indicador de limpeza da área eletroquimicamente ativa do eletrodo.^{40,41}

Dessa forma depois do processo de limpeza foi montado em célula eletroquímica convencional, com os três eletrodos utilizados no sistema proposto neste trabalho, descritos na seção 4.2 mergulhados em solução de 0,1 M de H_2SO_4 . Antes dos testes, o eletrólito foi submetido a 15 minutos de purga com gás argônio para diminuir ao máximo a concentração de oxigênio no meio, que altera o voltamograma. Todo o aparato foi ligado a um potenciostato modular Autolab Metrohm®.

Figura 11 - Voltametria cíclica linear scan WE platina 0,1 M H_2SO_4



Fonte: o autor

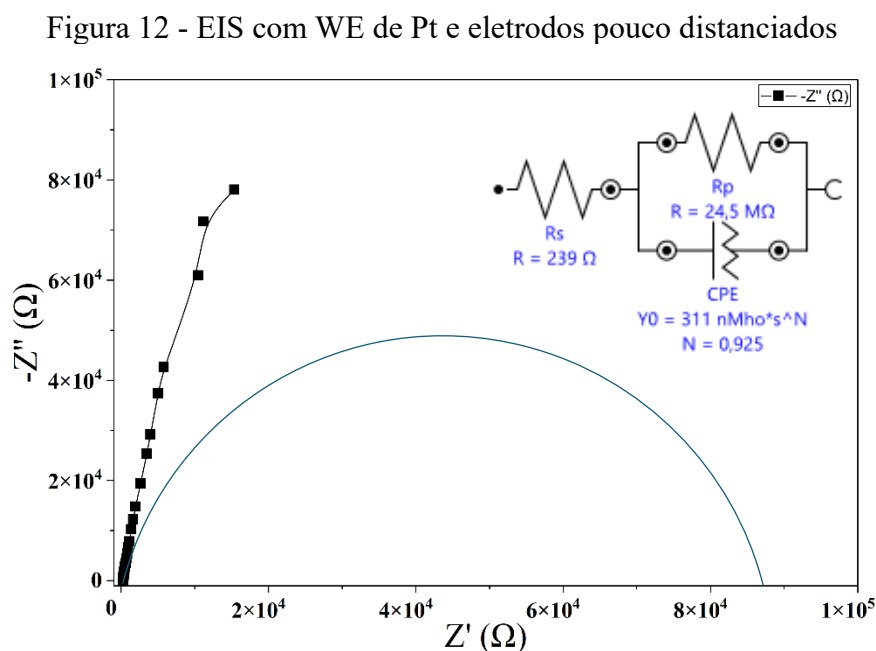
Usando voltametria cíclica *linear scan* utilizando do módulo scan250 no potenciostatos. Inicialmente foram feitos 100 ciclos a 0,5 V/s, 50 ciclos a 0,250 V/s, 25 ciclos a 0,1 V/s para limpeza da superfície do eletrodo. Posteriormente foram feitos 25 ciclos a 0,05 V/s para e na figura foi representada o último desses ciclos.

É possível notar na Figura 11 que o voltamograma evidencia uma superfície eletroquimicamente limpa. Observam-se, na região de potenciais mais negativos, os picos bem definidos correspondentes aos processos de adsorção e dessorção de hidrogênio, característicos de eletrodos de Pt devidamente ativados. Em potenciais mais positivos, nota-se o início da formação de óxidos de platina, seguido pelo respectivo pico de redução na varredura reversa. A nitidez desses sinais confirma a adequada preparação da superfície do eletrodo e a estabilidade das condições experimentais empregadas. Além disso, também é notável uma baixa corrente durante os testes, coerente com a pequena área do eletrodo.

5.3. resistência pelo método de EIS

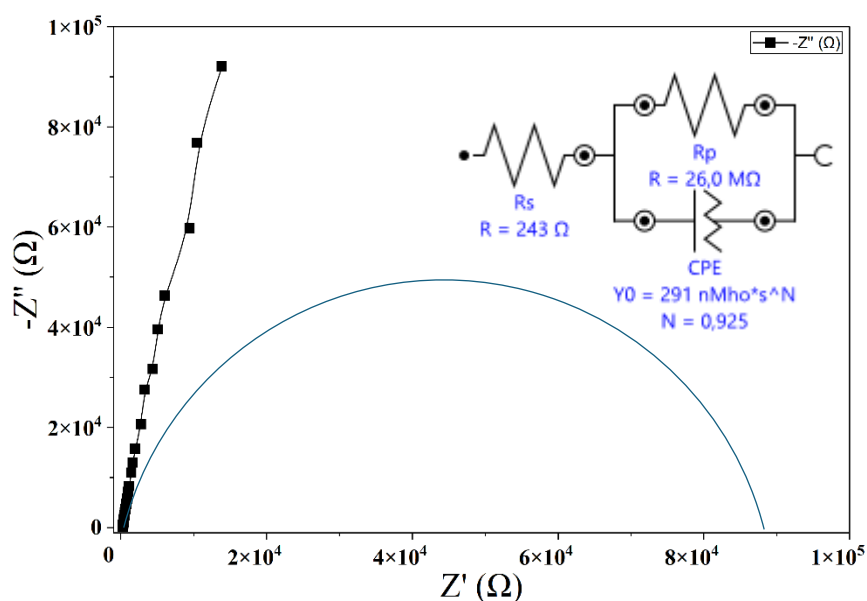
Assim como citado na seção 3.2 é possível através da espectroscopia de impedância eletroquímica é uma boa ferramenta para avaliar os parâmetros resistivos e capacitivos de sistemas eletroquímicos. Entre esses parâmetros está a resistência da solução, que no caso do sistema montado nesse trabalho, poderia ser um impeditivo para aquisição de dados concretos graças a distância de cerca de 20 cm do WE até os outros eletrodos do sistema. Como a área do eletrodo é pequena e conseqüentemente sua densidade de corrente durante os testes está na casa de 10^{-4} A/cm² levando em consideração o valor de corrente de 3×10^{-7} visto na Figura 11 e área de 0,0019cm². Vale ressaltar que esse valor de densidade de corrente ainda não é o real e sim uma estimativa, que ainda que muito próxima a esse valor real, provavelmente é maior, pois, nesse caso se está usando a área geométrica e não a eletroquimicamente ativa do eletrodo.

Sabendo disso foram coletados alguns dados, utilizando o mesmo esquema montado para os dados de voltametria cíclica, porém agora para aquisição dos dados referentes a EIS. Posteriormente o experimento foi repetido nos mesmos parâmetros com os eletrodos posicionados distantes, já nas tubulações de fluxo do forno micro-ondas. As espectroscopias foram feitas em potencial de circuito aberto, sendo feita uma aquisição de 5 minutos de V vs t para determinação do valor do OCP em cada caso. Com esse valor foram iniciadas as medidas de EIS em frequência de 0,1 hz até 10 khz, essas são mostradas em formato de diagrama de Nyquist na Figura 12 e Figura 13.



Fonte: o autor

Figura 13 - EIS WE de Pt e eletrodos distantes (25 cm)



Fonte: o autor

É possível notar a impedância do eletrodo platina em ambos os casos como quase uma reta inclinada no diagrama por razões ligadas à natureza altamente cinética e capacitiva da superfície da Pt. Isso acontece porque a platina é extremamente rápida em transferência de carga e porque o comportamento observado é dominado por processos quase puramente capacitivos, mas com pequenas imperfeições reais da superfície.

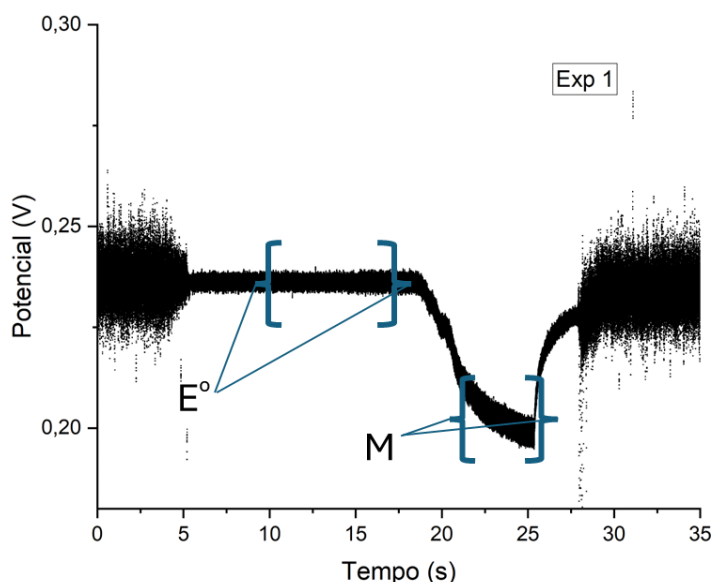
Em ambos os casos é trazido o circuito equivalente, e como nesse caso podemos ver um pequeno aumento na resistência da solução graças ao distanciamento dos eletrodos (4 Ω), mas que ainda assim é um pequeno. O que é compreensível já que a resistência é diretamente proporcional a quantidade de corrente gerada no sistema, que nesse caso é baixa graças a pequena área do eletrodo.

5.4. Aquisição de dados e experimento fatorial

As curvas em potencial de circuito aberto foram adquiridas por 35 segundos, a 10^4 pontos por segundo. Apenas nos primeiros os primeiros 5 e últimos segundo é presente o fluxo de eletrólito com bomba peristáltica, pois o

ruído cobre grande parte dos resultados. No tempo de 15 s o FMO é ligado por 10 segundos (onde 3 desses 10 ainda não há irradiação por conta do tempo de carga do capacitor do forno resultando em um tempo de irradiação aproximado de 7 s). Depois nos últimos 5 segundos o fluxo é ligado novamente para resfriamento do eletrodo e estabilização do sistema. Como exemplo a Figura 14 apresenta uma curva padrão completa com todas essas etapas do experimento. Todas os 16 experimentos, 8 iniciais e 8 réplicas, seguem esse padrão de aquisição e são mostradas na Figura 15 e Figura 16.

Figura 14 - Representação da aquisição de dados de uma curva de OCP com aplicação de micro-ondas.



E° é o potencial de circuito aberto (OCP) no equilíbrio definido por uma região estável da curva antes da irradiação de micro-ondas e considerando o valor médio de pelo menos 10000 pontos. M é o valor médio de potencial registrado de 22,5 s a 25 s durante o pulso de micro-ondas.

Fonte: o autor

Posteriormente a diferença registrada no sistema em equilíbrio e sem fluxo, e seu valor médio nos tempos de 22,5 e 25 segundos (onde se alcançam os maiores valores durante as irradiações) resultaram na diferença de potencial (ΔE) dos maiores e menores valores alcançados durante o pulso em OCP para cada curva, e é esse valor de ΔE que será principalmente analisado estatisticamente.

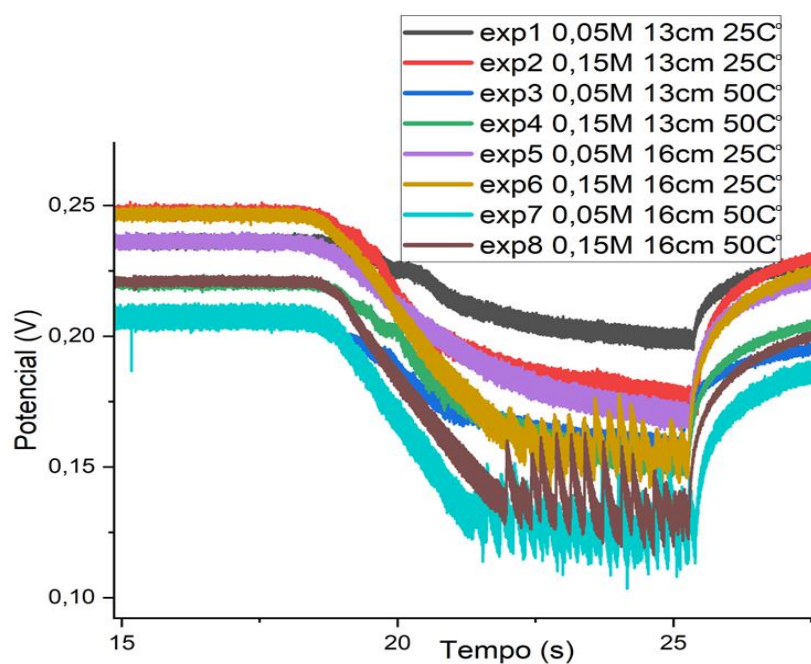
Os primeiros e últimos 5 segundos de dados, possuem grande ruído (25 mV) graças a movimentação do eletrólito e do sistema de fluxo proporcionados pela bomba peristáltica. Então durante as aquisições com o pulso de MO o fluxo é desligado, e por esse motivo os dados referentes aos momentos foram desconsiderados para a representação gráfica das curvas dos resultados.

Com o sistema montado, e o planejamento experimental delineado para aquisição dos dados foram realizados os primeiros 8 experimentos. Os seus resultados são mostrados em ΔE na Tabela 2.

Tabela 2- Resultados do planejamento fatorial de experimentos para pulso de micro-ondas

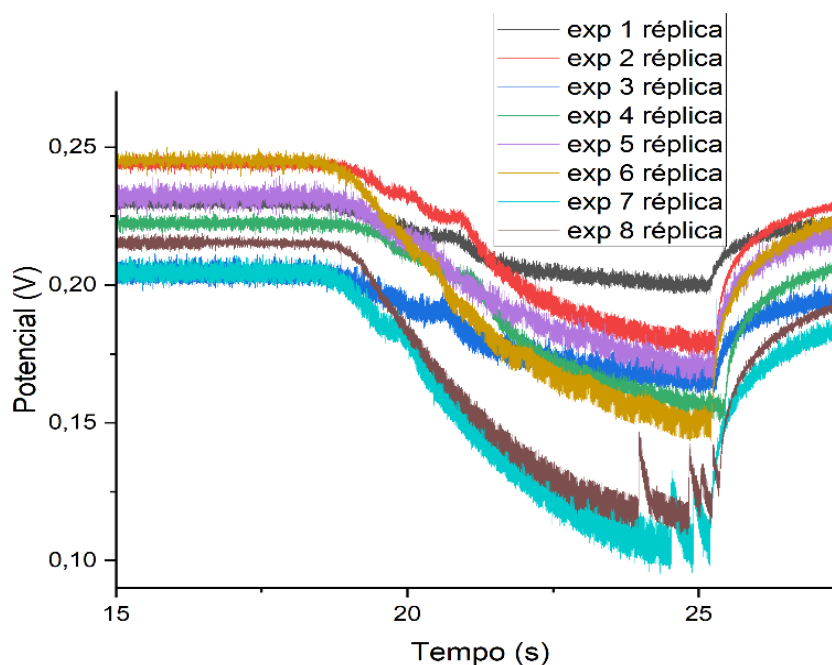
Experimento	concentração ES.* (mol/L)	T eletrólito* (°C)*	Altura* (cm)	ΔE (mV)	ΔE replica (mV)
1	0,05	25	13	35	28
2	0,15	25	13	67	60
3	0,05	50	13	44	35
4	0,15	50	13	64	59
5	0,05	25	16	62	55
6	0,15	25	16	89	87
7	0,05	50	16	80	92
8	0,15	50	16	83	92

Figura 15- Curvas OCP com pulso de micro-ondas dos experimentos 1 a 8



Primeiro conjunto de experimentos seguindo o planejamento fatorial 2^3
 Fonte: o autor

Figura 16 - Réplicas dos 8 experimentos de curvas OCP com pulso de micro-ondas

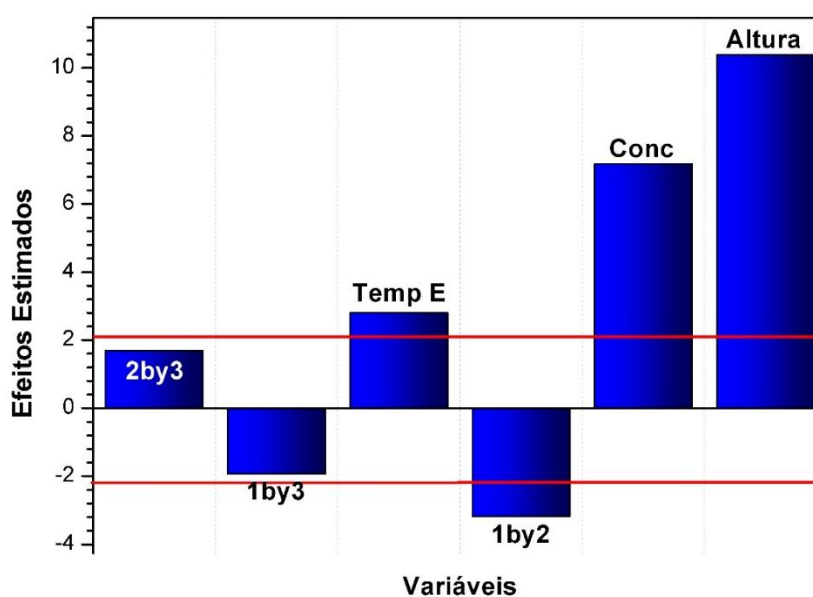


Réplicas dos experimentos 1 a 8 seguindo o planejamento fatorial 2^3 .
 Fonte: o autor

Observando o gráfico é possível ver que nos experimentos 6, 7 e 8 a curva adquire um ruído. Esse pode ser explicado pela região em que o potencial é mostrado, perto da região onde se alcança 100°C (aproximadamente 0,140V). Para garantir que não seria ruído da rede elétrica de 60hz, foram feitas as transformadas rápidas de Fourier para cada uma delas e a frequência descoberta é em torno de 10hz, eliminando assim a possibilidade de interferência de rede e atribuindo tal ruído a cavitação do sistema gerada no eletrólito em temperaturas perto da ebulição da água, que é o solvente utilizado.

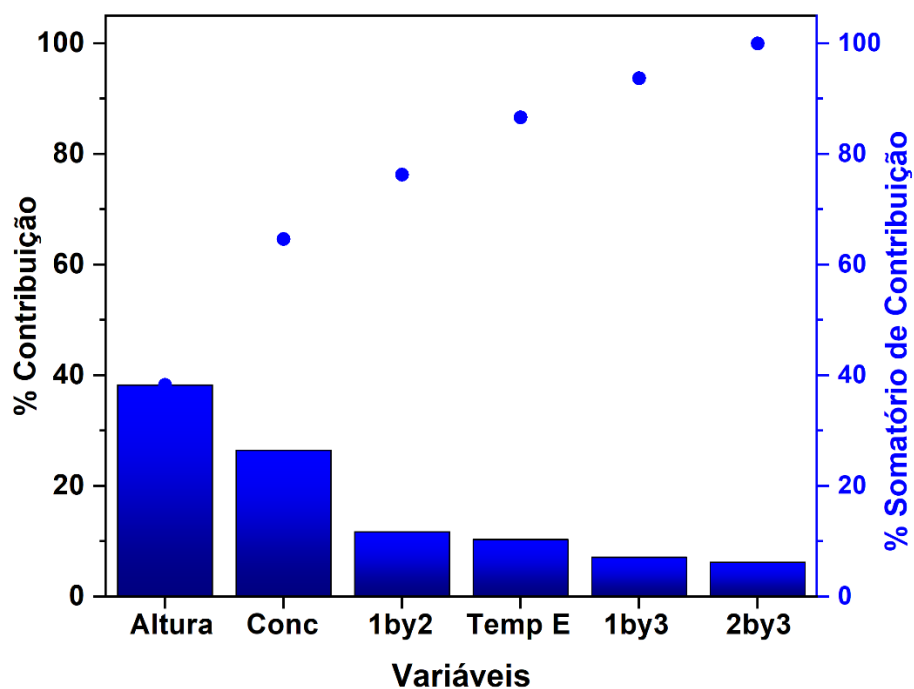
As réplicas possuem um perfil parecido com os experimentos, exceto as réplicas 7 e 8, que demonstram um ruído de cavitação menor, mas ainda assim visíveis. Os dados foram analisados e os efeitos das variáveis e suas interações foram calculados e estão demonstrados na Figura 17, com um $R^2=0,953$ demonstrando um bom ajuste do método. As variáveis concentração do eletrólito, T do eletrólito em °C e altura do eletrodo na cavidade do forno micro-ondas são classificadas como 1,2 e 3 respectivamente.

Figura 17 - Gráfico Pareto para valores dos efeitos e suas interações



Fonte: o autor

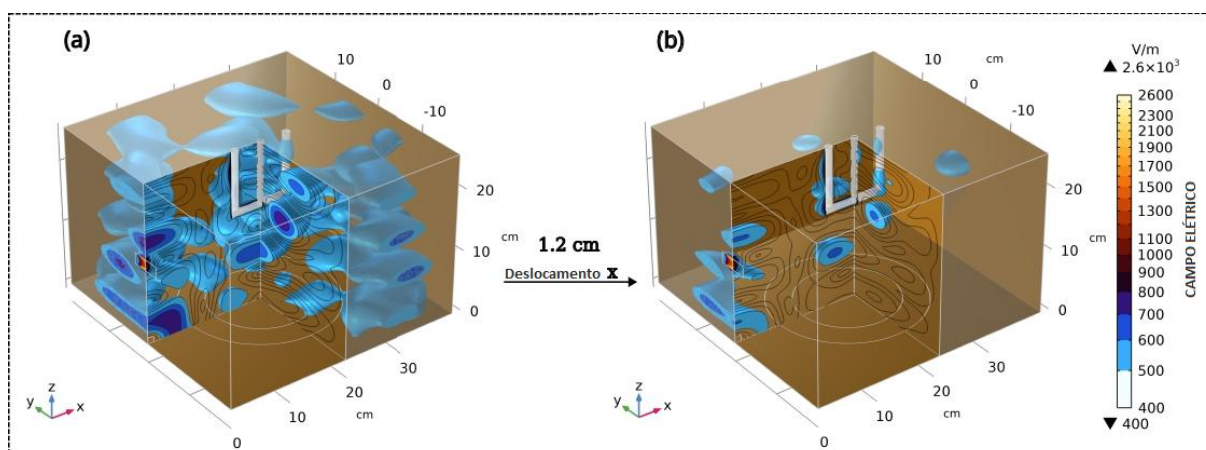
Figura 18 - Valores de contribuição das variáveis estudadas



Fonte: o autor

Como demonstrado no gráfico de Pareto (Figura 17) a variável altura é a mais significativa no sentido positivo, ou seja, há um incremento na resposta quando saltamos do nível -1 (13 cm) para o nível +1 (16 cm). Essa variável é responsável por aproximadamente 40% da contribuição na resposta, como observado na Figura 18.

Figura 19 - Padrões de interação de ondas e efeito antena sobre o eletrodo



a: Demonstração do padrão de interação de ondas construtivas (*hotspots*) dentro da cavidade sem concentração de campo sobre o eletrodo. b: Eletrodo deslocado a 1,2 cm no eixo x em relação ao caso (a).

Fonte: o autor

Esse resultado é corroborado pela formação de *hot spots* de campos eletromagnéticos de micro-ondas (MO) graças as suas interferências construtivas e destrutivas dentro da cavidade do forno. A Figura 19 demonstra em simulação computacional, realizada pelo Gabriel Wosiak para contribuição neste trabalho, o processo de concentração de campo eletromagnético. No caso (a), em uma posição onde o campo elétrico de irradiação de MO se espalha sobre a cavidade do forno e não se concentra sobre o eletrodo, e no segundo (b), com apenas 1,2 cm de diferença no posicionamento, o campo concentrado em sua maioria sobre o eletrodo de trabalho.

Em seguida a concentração é a segunda variável com maior efeito, também em seus valores mais positivos, ou seja, na maior concentração 0,15M de KCl na solução, e isso pode ser explicado pelo aumento da condutividade do meio, contribuindo cerca de 30% na resposta.

Somente essas duas variáveis mais a sua interação contribuem em mais de 80% dos valores de resposta obtidos. Por fim, a temperatura do eletrólito também foi significativa, no entanto, em magnitude menor quando comparado as demais, com cerca de 12% de contribuição.

5.5. Estimativa do aumento de temperatura superficial

Como a variação do potencial de circuito aberto nesse caso é diretamente ligado a variação da temperatura sobre a superfície do eletrodo. Sabendo da composição e da concentração do eletrólito usado, que no caso é par redox ferrocianeto e ferricianeto ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} / [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$) com eletrólito suporte KCl, é calculado a variação de potencial em relação a variação de temperatura da solução superficial a ponta do eletrodo. Neste caso a propriedade de variação de potencial de circuito aberto da solução em diferentes temperaturas, sendo conhecido como coeficiente eletroquímico de Seebeck (S), já é descrito na literatura, sendo $1,4 \text{ mV.K}^{-1}$ para esta solução, pode ser encontrado como coeficiente angular ao medir a variação de potencial em relação a variação de temperatura da solução.^{39,42,43}

S é definindo para cada caso por:

$$S = \frac{\Delta E}{\Delta T} \quad (3)$$

Neste caso os dados obtidos podem ser mostrados em função da temperatura e dando a possibilidade de estimar a variação da temperatura do eletrólito sobre a superfície do eletrodo.

Tabela 3 - Respostas do planejamento em estimativa de variação de temperatura de superfície do eletrodo

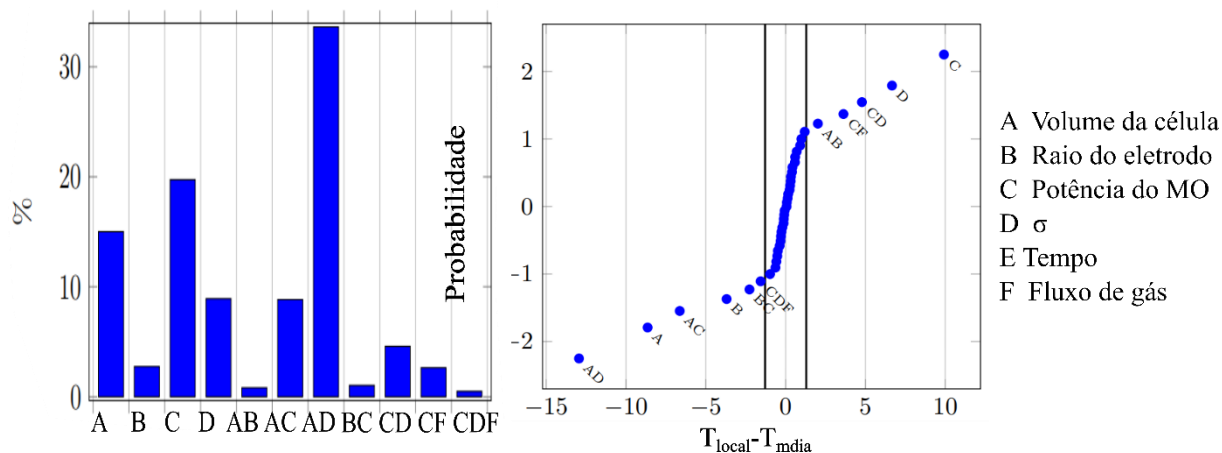
Experimento	concentração ES. (mol/L)	T eletrólito (°C)	altura (cm)	ΔT	ΔT replica
1	0,05	25	13	24,5	19,5
2	0,15	25	13	47,0	41,8
3	0,05	50	13	30,9	24,7
4	0,15	50	13	45,0	41,4
5	0,05	25	16	43,1	38,8
6	0,15	25	16	62,2	60,9
7	0,05	50	16	55,8	64,1
8	0,15	50	16	58,0	64,3

Pode-se observar pelas estimativas de temperatura que em alguns experimentos, principalmente naqueles posicionados a 16 cm de altura na cavidade do FMO, chega-se a uma temperatura próxima ou até maior que 100°C o que provavelmente explica os ruídos que aparecem nesses experimentos durante o pulso, graças a trepidação gerada pela ebulição localizada de eletrólito. Também é importante ressaltar que essa estimativa de temperatura é aproximada, já que a própria medição inicial de temperatura do eletrólito é feita no reservatório fora do forno, e mesmo sendo poucos centímetros distantes do eletrodo de trabalho, onde realmente acontece a leitura de potencial, há perda de energia térmica nos tubos de teflon durante o fluxo reservatório → eletrodo.

5.6. Comparação dos resultados com simulação prévios

Anteriormente a esse trabalho, durante as idealizações iniciais do sistema eletroquímico assistido, o doutorando Gabriel Wosiak, também pesquisador do Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica, fez algumas simulações computacionais utilizando Comsol Multiphysics, tentando modelar e prever quais das variáveis estudadas seriam mais importantes durante as análises de pulsos de MO, dados esses que foram utilizados também para complementar o trabalho de conclusão de curso de graduação do autor do atual trabalho de mestrado. Até então, com as análises feitas, não se era possível comparar com os dados de simulação pela falta de conjuntos de dados reprodutíveis e que não danificassem os eletrodos durante as medições.

Figura 20 -Gráfico de probabilidade para os resultados da simulação e diagrama de Pareto com a importância relativa dos efeitos significativos



Fonte: o autor

Nos resultados de simulação prévios a esse trabalho, mostrados na Figura 20, realizados antes do sistema ficar pronto para uso, as variáveis de volume da célula, potência do magnetron, tempo de aplicação e condutividade do eletrólito (σ) já se mostravam importantes. Desta forma, o sistema foi construído com mangueiras que tivessem a menor quantidade de eletrólito possível, a fim de reduzir o caminho pela qual as ondas transpassariam e seriam absorvidas e os experimentos delineados em uma quantidade de eletrólito suporte que manteria a condutividade da solução próxima as condições usadas na simulação.

A importância da regulagem da potência do FMO, mesmo sendo relevante segundo as simulações, foi a última a ser alterada no sistema durante a otimização, já que se isso poderia trazer danos aos componentes eletrônicos do FMO funcionando em baixa tensão. Porém, como visto experimentalmente, o sistema se manteve gerando micro-ondas de forma estável mesmo a 90,8 V.

Antes da inserção dessa variável nos experimentos, foram testadas diversos conjuntos de experimentos com as demais variáveis principais, bem como o posicionamento, tempo de exposição a micro-ondas, variação das concentrações no eletrólito, mesmo assim, em todos os casos o eletrodo de

trabalho foi danificado por conta do plasma gerado no FMO a 127V, necessitando de um novo eletrodo ao início de cada conjunto de experimentos. Isso levou então a decisão final da utilização de um modulador de tensão AC na entrada de energia do transformador do micro-ondas, e que possibilitou a realização do trabalho.

6. Conclusões

Os dados obtidos com o sistema eletroquímico assistido com micro-ondas convencional, depois de algumas adaptações importantes, mostram resultados concisos que provam que o sistema possui reprodutibilidade. A utilização de um sistema simples de fluxo com tubos de teflon, o posicionamento fixo dos eletrodos, e principalmente a redução da tensão de alimentação primária do magnetron, garantem a mesma incidência de micro-ondas sobre o eletrodo de trabalho durante os processos eletroquímicos, mantém um pulso regular e levam a não produção de carga elétrica nos materiais suficiente para gerar arcos voltaicos.

A similaridade das curvas e suas réplicas, o valor de ajuste dos experimentos e o comportamento da influência das variáveis seguindo um perfil parecido com as simulações prévias ao sistema confirmam a melhoria e abrem ainda mais espaço para testes minuciosos com outros tipos de análises eletroquímicas, e que possam trazer técnicas complementares de leitura de temperatura superficial ao eletrodo para confirmar o comportamento de aquecimento pelo sistema assistido.

O forno micro-ondas utilizado, já fora de linha, é totalmente analógico (ausente de placas controladoras) e provavelmente esse seja o motivo principal da possibilidade de utilização em subtensão sem danificar seu circuito. Fornos micro-ondas atuais podem trazer tecnologias de segurança para evitar subtensão e assim esse sistema não seria possível. É evidente que o sistema é passível de muitas melhorias tecnológicas relacionadas a sua montagem, como por exemplo a utilização de um magnetron novo com um circuito projetado para controlar sua potência a menores tensões, junto a isso uma cavidade delineada para direcionar as micro-ondas. A utilização de bombas de fluxo diferentes da peristáltica, como a bomba de membrana, para que não haja interferência em forma de ruído por parte da bomba, possibilitando a repetição das medidas realizadas nesse trabalho, mas com constante fluxo. Mesmo assim, fica

comprovada a possibilidade de obtenção de conjuntos de dados mesmo se aproveitando de um eletrodoméstico.

6.1. Próximos passos

Mesmo que haja uma reprodutibilidade de experimentos dependendo do posicionamento conciso e da imposição das mesmas condições no circuito de alimentação do magnetron, ainda é possível refinar o método para que se possa reproduzir experimentos com maior controle.

Sabendo que cada cavidade de aprisionamento das ondas eletromagnéticas mostram um padrão, é possível que seja construído um guia de ondas que as concentrem no mesmo ponto focal, utilizando uma geometria parabólica próximo ao magnetron por exemplo, com a vantagem desse tipo de estudo poder ser completamente projetado em simulação computacional antes de sua construção.

Alguns dispositivos modernos de micro-ondas *monowave* possuem filtros para que as ondas permeiem amostras somente em uma direção, dessa forma se garante ainda mais reprodutibilidade de aquecimento, por isso levam este nome, logo essa seria outra possibilidade para beneficiar um sistema eletroquímico assistido.

A eletroquímica assistida por micro-ondas possui particularidades e ainda possui quesitos a serem explorados, a melhoria na técnica e seus avanços tecnológicos trazem contribuições a diversas áreas ampliando seu potencial de aplicação e abrindo caminhos para inovações em processos químicos.

Referências

1. Wang, L. & Sun, D. W. Recent developments in numerical modelling of heating and cooling processes in the food industry—a review. *Trends Food Sci Technol* **14**, 408–423 (2003).
2. Aurina, K. & Sari, A. Ohmic Heating: A Review and Application in Food Industry. in *Proceedings of the 2nd International Conference on Smart and Innovative Agriculture (ICoSIA 2021)* vol. 19 (2022).
3. Chandrasekaran, S., Ramanathan, S. & Basak, T. Microwave food processing—A review. *Food Research International* **52**, 243–261 (2013).
4. Fred M. Nordhauser & Wayne P. Olson. *Esterilization of Drugs Ands Devices. Technologies for the 21st Century*. vol. 1 (CRC press, 1998).
5. Ahrberg, C. D., Manz, A. & Chung, B. G. Polymerase chain reaction in microfluidic devices. *Lab Chip* **16**, (2016).
6. Joshi, M. & Deshpande, J. D. POLYMERASE CHAIN REACTION: METHODS, PRINCIPLES AND APPLICATION. *Int J Biomed Res* **2**, (2011).
7. Miralles, V., Huerre, A., Malloggi, F. & Jullien, M. C. A review of heating and temperature control in microfluidic systems: Techniques and applications. *Diagnostics* vol. 3 Preprint at <https://doi.org/10.3390/diagnostics3010033> (2013).
8. Tewari, G. Microwave and Radio-Frequency Heating. in *Advances in Thermal and Non-Thermal Food Preservation* (2007). doi:10.1002/9780470277898.ch5.
9. Baranski, A. S. Hot microelectrodes. *Anal Chem* **74**, (2002).
10. Bhatt, S. C. & Ghetiya, N. D. 3D Multiphysics simulation of microwave heating of bulk metals with parametric variations. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification* **184**, (2023).
11. Percy Lebaron Spencer. Magnetron assembly and method. (1949).
12. Guo, Q., Sun, D. W., Cheng, J. H. & Han, Z. Microwave processing techniques and their recent applications in the food industry. *Trends Food Sci Technol* **67**, 236–247 (2017).
13. Kishimoto, F. et al. Acceleration of water electrolysis by accumulation of microwave energy at a Pt Disk Electrode. *Chem Lett* **46**, (2017).
14. Gabriel, C., Gabriel, S., Grant, E. H., Halstead, B. S. J. & Michael P Mingos, D. Dielectric parameters relevant to microwave dielectric heating. *Chem Soc Rev* **27**, (1998).

15. Díaz de Greñu, B. *et al.* Microwave-Assisted Synthesis of Covalent Organic Frameworks: A Review. *ChemSusChem* vol. 14 Preprint at <https://doi.org/10.1002/cssc.202001865> (2021).
16. Schütz, M. B., Xiao, L., Lehnen, T., Fischer, T. & Mathur, S. Microwave-assisted synthesis of nanocrystalline binary and ternary metal oxides. *International Materials Reviews* vol. 63 Preprint at <https://doi.org/10.1080/09506608.2017.1402158> (2018).
17. Technical safety BC. *Microwave Ovens-Hazards and Safe Practices*. https://files.technicalsaftybc.ca/v3/assets/bltdec2ded849740f4d/blt4ad92d5639485f4d/64e8eef51647f96c739bce17/Appendix_A_-_Engineering_Report_-_Microwave_Safety_-_TSBC_-_Final_-_2022.11.23_Redacted.pdf (2022).
18. Smreker, E. *Microwave Oven Repair*. (1987).
19. Marken, F., Sur, U. K., Coles, B. A. & Compton, R. G. Focused microwaves in electrochemical processes. in *Electrochimica Acta* vol. 51 (2006).
20. Cutress, I. J., Marken, F. & Compton, R. G. Microwave-assisted electroanalysis: A review. *Electroanalysis* vol. 21 Preprint at <https://doi.org/10.1002/elan.200804409> (2009).
21. Ghanem, M. A. *et al.* Microwave induced jet boiling investigated via voltammetry at ring-disk microelectrodes. *Journal of Physical Chemistry B* **110**, (2006).
22. Cabello, G., Gromboni, M. F., Pereira, E. C., Mascaro, L. H. & Marken, F. Microwave-Electrochemical Deposition of a Fe-Co Alloy with Catalytic Ability in Hydrogen Evolution. *Electrochim Acta* **235**, (2017).
23. Marken, F. Chemical and electro-chemical applications of in situ microwave heating. *Annual Reports on the Progress of Chemistry - Section C* **104**, (2008).
24. Marken, F., Tsai, Y. C., Coles, B. A., Matthews, S. L. & Compton, R. G. Microwave activation of electrochemical processes: Convection, thermal gradients and hot spot formation at the electrode | solution interface. *New Journal of Chemistry* **24**, (2000).
25. Rassaei, L. *et al.* Microwave-electrochemical formation of colloidal zinc oxide at fluorine doped tin oxide electrodes. in *Electrochimica Acta* vol. 55 (2010).
26. Ghanem, M. A., Hanson, H., Compton, R. G., Coles, B. A. & Marken, F. Microwave-enhanced electro-deposition and stripping of palladium at boron-doped diamond electrodes. *Talanta* **72**, (2007).
27. Marken, F. *et al.* Microwave activation of electrochemical processes: Enhanced PbO₂ electrodeposition, stripping and electrocatalysis. *Journal of Solid State Electrochemistry* **5**, (2001).

28. Ghanem, M. A., Compton, R. G., Coles, B. A., Canals, A. & Marken, F. Microwave enhanced electroanalysis of formulations: Processes in micellar media at glassy carbon and at platinum electrodes. *Analyst* **130**, (2005).
29. Sur, U. K. *et al.* Microwave activation of electrochemical processes at glassy carbon and boron-doped diamond electrodes. *Electroanalysis* **17**, (2005).
30. Serra, J. M. *et al.* Hydrogen production via microwave-induced water splitting at low temperature. *Nat Energy* **5**, (2020).
31. Kou, Z. *et al.* Probing the microwave induced overheating at electrode surface using a combined electrochemical and fluorescence method. *Chemical Engineering Journal* **512**, 162643 (2025).
32. Zhao, Z. *et al.* Watching Microwave-Induced Microscopic Hot Spots via the Thermosensitive Fluorescence of Europium/Terbium Mixed-Metal Organic Complexes. *Angewandte Chemie - International Edition* **61**, (2022).
33. Carneiro-Neto, E. B., Lopes, M. C. & Pereira, E. C. Simulation of interfacial pH changes during hydrogen evolution reaction. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **765**, (2016).
34. CARNEIRO-NETO, E. B., SIKORA, M. S., PEREIRA, E. C. & LOPES, M. C. Probing the Numerical Convergence of a Commercial Finite Element Software in Electrochemical Simulations. *Electrochemistry* **82**, 966–973 (2014).
35. Larry, A. J. B. & Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods Fundamentals and Application (2.Nd Edition)*. *International Journal of Hydrogen Energy* vol. 48 (2001).
36. Bredar, A. R. C., Chown, A. L., Burton, A. R. & Farnum, B. H. Electrochemical Impedance Spectroscopy of Metal Oxide Electrodes for Energy Applications. *ACS Applied Energy Materials* vol. 3 Preprint at <https://doi.org/10.1021/acsaem.9b01965> (2020).
37. Dale, S. E. C., Compton, R. G. & Marken, F. Microwaves and Electrochemistry. *Microwaves in Organic Synthesis: Third Edition* **1**, (2012).
38. Aleem, A. *et al.* Broad-band dielectric properties of Teflon, Bakelite, and air: Simulation and experimental study. *Materials Science and Engineering: B* **272**, (2021).
39. Qian, G., Li, Z., Huang, R., Chen, J. & Yu, X. Identification of thermodiffusion coefficients in an aqueous potassium ferri/ferrocyanide thermocell using open-circuit voltage data. *Energy Reports* **7**, (2021).
40. Heinze, J. Cyclic Voltammetry—“Electrochemical Spectroscopy”. *Angewandte Chemie International Edition in English* **23**, (1984).

41. Daubinger, P., Kieninger, J., Unmüssig, T. & Urban, G. A. Electrochemical characteristics of nanostructured platinum electrodes - a cyclic voltammetry study. *Physical Chemistry Chemical Physics* **16**, (2014).
42. Duan, J. *et al.* Aqueous thermogalvanic cells with a high Seebeck coefficient for low-grade heat harvest. *Nat Commun* **9**, (2018).
43. Huang, W. *et al.* Facile grown carbon nanotubes as thermo-electrochemical cell electrodes by chemical vapor deposition at atmospheric pressure. in *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science* vol. 121 (2018).