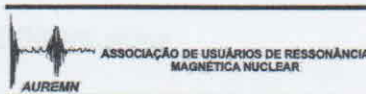


XI

**JORNADA BRASILEIRA
DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA
MINI-CURSOS EM RMN**

Programa



www.auremn.org.br

**04 a 06 de agosto de 2010
Curitiba, PR, Brasil**



TR72

CONSTRUÇÃO DE UMA CÉLULA ELETROQUÍMICA-RMN EM BAIXO CAMPO PARA ESTUDO *IN SITU* DE ÍONS PARAMAGNÉTICOS EM SOLUÇÃO

¹Paulo Falco Cobra, ¹Luiza Maria da Silva Nunes, ²Lucio Leonel Barbosa, ³Luiz Alberto Colnago

¹Instituto de Química de São Carlos/USP, *paulofcobra@iqsc.usp.br

²Universidade Federal do Espírito Santo

³Embrapa Instrumentação Agropecuária

Keywords: Low-Field NMR, instrumentation, paramagnetic species

O acoplamento da RMN com a eletroquímica para medidas *in situ* foi demonstrado pela primeira vez por Richards e Evans.^[1] Este acoplamento poder auxiliar na detecção de produtos intermediários, medidas cinéticas e determinação de estrutura dos produtos reacionais, mas os estudos neste área caminham lentamente desde os primeiros experimentos realizados. Bloembergen^[2] atribui a redução nos valores dos tempos relaxação longitudinal (T1) e transversal (T2) ao movimento Browniano difusional das moléculas de água nas vizinhanças dos íons paramagnéticos. Além do efeito difusional, segundo Bernheim^[3], os íons são circundados por uma esfera coordenada das moléculas de solvente.

Assim, o objetivo deste trabalho foi desenvolver uma célula eletroquímica acoplada a um espectrômetro de RMN de baixo campo (0,23 T) para análises *in situ*. Também foi finalidade deste trabalho o estudo de soluções aquosas de íons paramagnéticos para melhor entendimento e desenvolvimento da técnica *in situ* proposta.

As medidas de T2 foram realizadas com soluções de Cu²⁺ na faixa de concentração de 6×10^{-3} a 1×10^{-4} mol.L⁻¹, com pH 6 e temperatura igual a 22 °C. Nas voltametrias cíclicas e nas medidas *in situ* utilizou-se CuSO₄ a 5×10^{-4} mol.L⁻¹. Utilizou-se um espectrômetro de RMN de baixo campo, da empresa *Spin Lock* -SLK-1 00 modelo SL.IM.01, com campo magnético de 0,23 T. As medidas de RMN foram feitas com a sequência CPMG.

O potenciostato/galvanostato utilizado para as voltametrias cíclicas e para as amperometrias *in situ* foi um *Palm Sens* da empresa *Palm Instruments BV*. As eletrodeposições *in situ* foram realizadas em tempo total de 60 minutos e T2 foi medido utilizando a sequência CPMG em intervalos de 10 minutos.

Foi necessária a construção de um suporte especial para a célula eletroquímica que seria inserida no espectrômetro de RMN. Este novo suporte possui hastes de alumínio e base em teflon para encaixe da célula com eletrodos. O suporte foi projetado para que parte da célula ficasse posicionada na região sensível da bobina, e a outra parte, onde ficam os eletrodos, ficasse acima desta região, para evitar possíveis interferências. A célula eletroquímica construída tem capacidade total de 3,0 mL, e utiliza três eletrodos. O eletrodo de referência é feito de Hg/HgO, o eletrodo de trabalho um tarugo de Au de formato circular de área igual a 0,8 mm² e o contra-eletrodo um fio de platina enrolado em espiral com 2 cm de comprimento.



Construída a célula, foi realizado o estudo da influência de íons paramagnéticos sobre o T₂. Para isso, foi construída uma curva analítica de soluções de Cu²⁺ em meio aquoso. Em seguida, foram feitas voltametrias cíclicas com o objetivo de estudar os processos de redução e oxidação do Cu²⁺ em solução sobre eletrodo de ouro. Determinou-se que para as medidas amperométricas *in situ* seria usado o potencial de -0,7 V.

Baseando-se nos dados obtidos na deposição *in situ*, é possível construir dois gráficos, apresentados na Figura 9.

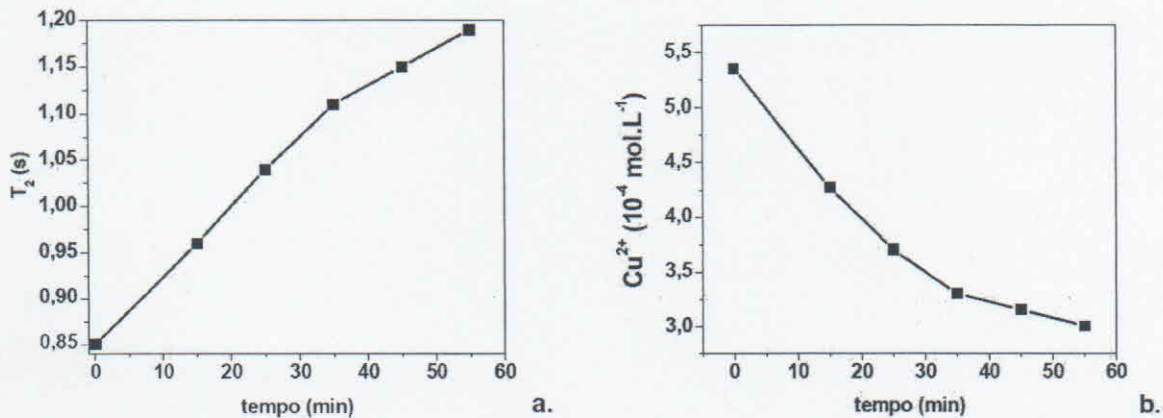


Figura 9. a. Variação de T₂ durante a redução de Cu²⁺ nos experimentos *in situ* e b. Variação da concentração de Cu²⁺ durante a amperometria.

Assim, de maneira simples, conseguiu-se calcular a quantidade de Cu²⁺ removida nos diferentes tempos medidos, como pode ser visto também na Figura 9 b. Isto nos permite saber em quais momentos a reação foi mais eficiente, possibilitando a economia de tempo e de dinheiro, uma vez que se pode parar a reação quando esta não for mais eficiente. O interfaceamento das duas técnicas permite também a substituição, por exemplo, da gravimetria, técnica amplamente aplicada para determinação da quantidade total de um íon removido do meio pelo método de deposição eletroquímica.

Conclui-se então, que a célula construída foi eficaz para o acoplamento das duas técnicas, sendo simples e prática, possibilitando o desenvolvimento de uma metodologia para analisar o efeito de íons paramagnéticos em solução. Além disso, fica evidenciado pelos resultados obtidos que novos estudos, com outros íons paramagnéticos, são passíveis de realização.

Referências

1. Richards, J. A; Evans, D. H. *Analytical Chemistry*, 1975, 47, 964-966.
2. Bloembergen, N; Purcell, E. M; Pound R. V. *Physical Review*, 1948, 73, 679-712.
3. Bernheim, R. A; Brown, T. H; Gutowsky, H. S; Woessner, D. E. *The Journal of Chemical Physics*, 1959, 30, 950-956.

FAPESP, EMBRAPA Instrumentação Agropecuária