

Determinação do teor de íons paramagnéticos, Cu^{2+} e Ni^{2+} por RMN no domínio do tempo

*Cirlei I N Mitre*¹
*Bruna F. Gomes*²
*Luiz A. Colnago*³

¹Aluna de graduação do curso de Química Tecnológica, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP;

²Aluna de doutorado em Química Analítica e Inorgânica, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, bruna1usp@gmail.com;

³ Pesquisador, Embrapa Instrumentação, São Carlos, SP.

Neste trabalho desenvolveu-se um método de determinação da concentração de íons paramagnéticos (Ni^{2+} e Cu^{2+}), em solução aquosa pela taxa de relaxação transversal $(T_2)^{-1}$ determinada por RMN no domínio do tempo (RMN-DT). Um dos objetivos é determinar o consumo de íons durante a eletrodeposição. Para isso, construiu-se uma curva de calibração para cada íon, relacionando a medida de $(T_2)^{-1}$ determinada com a sequência de Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG) e a concentração de amostras padrões. A partir deste gráfico, consegue-se determinar os valores da concentração dos íons paramagnéticos em concentrações desconhecidas, pela medida da taxa de relaxação. O tempo de relaxação T_2 (relaxação transversal) pode ser definido como o tempo necessário para que ocorra a perda de coerência da magnetização no plano xy, após a aplicação de um campo oscilante B_1 . Esse tempo T_2 pode ser influenciado pela presença de íons paramagnéticos em solução (tais como Ni^{2+} e Cu^{2+}), pois a presença desses íons torna a relaxação mais eficiente devido à presença dos elétrons desemparelhados que geram forte variação no campo magnético local fazendo, desta forma, com que a relaxação nuclear do solvente se torne mais eficiente. A sequência de pulso mais utilizada para a determinação de T_2 é a CPMG: Esta sequência consiste na aplicação, no eixo x, de um pulso de 90° seguido de um trem de pulso de 180° em y. Para a construção da curva de calibração, várias soluções de concentrações conhecidas de níquel e de cobre foram medidas em um espectrômetro de RMN-DT, SpinLock, modelo SLK-100, e programa Condor IDE. Foram utilizados reagentes de grau analítico e soluções entre $1,0 \times 10^{-3}$ e $0,6 \text{ mol L}^{-1}$ para Ni^{2+} e $2,5 \times 10^{-4}$ e $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para Cu^{2+} . Com o ajuste linear das curvas analíticas foi possível obter as equações de calibração para os dois íons (Equações 1 e 2). O valor coeficiente de correlação (r) para ambos os íons foi de $r = 0,9999$.

$$\left[[\text{Ni}]^{\uparrow} (2+) \right] = \left(\left([\text{T}_2]^{-1} (-1) - (0,57 \pm 0,08) \right) / ((583 \pm 1)) \right) \quad \text{Equação 1}$$

$$\left[[\text{Cu}]^{\uparrow} (2+) \right] = \left(\left([\text{T}_2]^{-1} (-1) - (0,40 \pm 0,02) \right) / ((1496 \pm 8)) \right) \quad \text{Equação 2}$$

onde $[\text{Ni}^{2+}]$ e $[\text{Cu}^{2+}]$ são dadas em mol L^{-1} , e $(T_2)^{-1}$ é dado em s^{-1} . O coeficiente angular da reta representa a capacidade de relaxação do íon, conhecido como relaxividade, que é cerca de três vezes maior para o Cu^{2+} (1498 ± 8) do que para o Ni^{2+} (583 ± 1). Pode-se concluir que a determinação da concentração íons paramagnéticos pela sequência de CPMG é eficiente, apresentando uma faixa linear dependente do íon estudado, sendo que os íons que apresentam uma maior interação com o campo magnético induzem o solvente a uma relaxação mais rápida.

Área: Instrumentação

Palavras-chave: Íons paramagnéticos, CPMG, RMN-DT, níquel, cobre.