

**XVII SIMPÓSIO BRASILEIRO DE  
ELETROQUÍMICA E ELETROANALÍTICA**

**XVII SIBEE**



**19 a 23 de abril de 2009  
Fortaleza - Ceará  
Ponta Mar Hotel**



## XVII SIMPÓSIO BRASILEIRO DE ELETROQUÍMICA E ELETROANALÍTICA CONSTRUÇÃO E PERFORMANCE DE UMA CÉLULA ELETROQUÍMICA-RMN PARA MEDIDAS *IN SITU*

Lúcio. L. Barbosa<sup>1</sup> (PQ), Luiz A. Colnago<sup>1</sup> (PQ), Luiza M. S. Nunes<sup>2</sup> (PG), Ivani A. Carlos<sup>3</sup> (PQ)

<sup>1</sup> Embrapa Instrumentação Agropecuária, São Carlos, SP, Brasil;

<sup>2</sup> Instituto de Química, USP, São Carlos, SP, Brasil;

<sup>3</sup> Departamento de Química, UFSCar, de São Carlos, SP

**RESUMO:** *O trabalho apresenta a construção e performance de uma célula espectroeletróquímica para medida in situ da espécie paramagnética [Cu(sorb)]<sup>2+</sup>. Foi demonstrado, pela primeira vez a utilização de eletroquímica com RMN de baixo campo. Uma vez bem ajustados todos os parâmetros físicos e químicos de ambas as técnicas, então é possível estudar diferentes íons paramagnéticos livres ou complexados em meio aquoso e não-aquoso sem que haja interferência mútua entre as técnicas, o que constituiu um avanço extraordinário. Os resultados mostraram a eficácia do desenvolvimento da técnica espectroeletróquímica, pois o tempo de relaxação transversal (T<sub>2</sub>) variou de 1.10 ± 0.07 s (ex situ) para 1.19 ± 0.07 s (in situ), o que corresponde a redução de 10% da concentração inicial. Acredita-se que num futuro próximo com possíveis avanços na instrumentação dos espectrômetros de RMN de baixo campo, será possível aumentar a sensibilidade, o que permitirá detectar espécies de pequena vida próximas a camada difusional.*

**Palavras-Chave:** eletroquímica-RMN, técnicas in situ, instrumentação

### INTRODUÇÃO

Desde o invento pioneiro Richards and Evans [1], vários outros trabalhos envolvendo as técnicas de eletroquímica (EC) e ressonância magnética nuclear (RMN) têm sido desenvolvidos nas três últimas décadas [2-7]. Mesmo após estas excelentes contribuições na área de espectroeletróquímica *in situ*, principalmente com respeito a identificação estrutural de produtos e intermediários, esta técnica foi pouco utilizada devido a baixo limite de detecção e a complexidade quando comparada ao acoplamento de eletroquímica com técnicas espectroscópicas como infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), UV-Visível, ressonância paramagnética eletrônica (RPE). Richard e Evans [1] conseguiram distinguir espécies bastante similares (*trans*-1-fenil-1-buten-3-ona e 1-fenil-3-butanona), porém a desvantagem da célula foi que a corrente variou durante o experimento, neste caso a introdução do terceiro eletrodo (referência) poderia permitir controle do potencial de eletrólise, mas isto não foi realizado devido a complexidade experimental. Materiais inorgânicos, como [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup> and [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> também têm sido estudado [4] por EC e RMN de alta resolução. Estudos espectroeletróquímicos, EC-RMN, das espécies eletrogeradas ou consumidas têm sido realizados dentro [1,2] e fora da cavidade do magneto [3]. Mincey *et al.* [3] e Prenzler *et al.* [6] desenvolveram uma célula espectroeletróquímica que teve como característica principal a montagem do contra eletrodo (CE) e de referência (ER) dentro do eletrodo de trabalho (ET), este tipo de montagem apresenta vantagens como aumento da área superficial, aumento do poder catalítico e redução no tempo de análise, no entanto, a espessura do ET pode variar durante a eletrólise de tal forma a causar alteração na área ativa do ET, contaminação da solução, redução da eficiência de corrente, etc. A partir destes trabalhos, novas informações foram fornecidas e o interesse nesta importante área de pesquisa retornou, como pode visto pelos recentes artigos [5-7].

O principal objetivo deste trabalho foi construir e desenvolver uma célula espectroeletróquímica simples e prática para inserção na sonda do espectrômetro de RMN, capaz de possibilitar medidas mais rápidas, menos complexidade experimental e redução de eventuais problemas como mencionadas anteriormente. Portanto, buscando expandir metodologias analíticas para análise da variação de concentração em tempo real, desenvolvemos um método baseado na redução eletroquímica e detecção por RMN de baixo campo para medir *in situ* espécies paramagnéticas de cobre em meio complexo.

### PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Para preparação das soluções foram utilizados reagentes de grau analítico: CuSO<sub>4</sub> · 5 H<sub>2</sub>O (marca MERCK) e sorbitol (marca SIGMA), os quais foram dissolvidos em água purificada pelo equipamento Milli-Q (18 mΩ cm<sup>-1</sup>).

Utilizou-se um potenciostato Palm Sens (capacidade 100V/1A capability) para medidas de voltametria cíclica, a fim de verificar processos de oxidação e redução envolvidos. Uma célula convencional com três



## XVII SIMPÓSIO BRASILEIRO DE ELETROQUÍMICA E ELETROANALÍTICA

eletrodos foi empregada: eletrodo de referência Hg/HgO (1.0 M NaOH,  $E^0=0.0977V$ ), contra-eletrodo uma placa de ouro e eletrodo de trabalho constituído de discos de Pt e Au. Os resultados apresentados foram obtidos com um ímã supercondutor com 30 cm de *bore*, com intenso campo magnético, 2,1 Teslas. O console de RMN consiste de um CAT100 (Tecmag) e um pré-amplificador Miteq 1054 e uma seqüência CPMG consistindo de parâmetros padrões ( $AQ = 16$ ,  $T_p = 1000 \mu s$ , 5 s delay, 16 varreduras e 2000 ecos). Para medidas espectroeletróquímicas *in situ* foi utilizado um potenciostato Palm Sens (capacidade 100V/1A capability) acoplado ao ímã supercondutor. O potenciostato foi colocado a 3 m do ímã para evitar danos eletrônicos devido ao campo magnético. Com o objetivo de avaliar o comportamento paramagnético dos íons metálicos, realizou-se primeiramente medidas *ex situ* de RMN de baixo campo empregando a técnica de CPMG (Carr-Purcell-Meiboom-Gill) para correlacionar o tempo de relaxação transversal ( $T_2$ ) com a concentração, e em seguida os resultados *in situ* foram obtidos e correlacionados quantitativamente com os primeiros.

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com a finalidade de realizar medidas *in situ*, construiu-se uma célula EC-RMN capaz de operar sob condições estáticas. A Figura 1 ilustra uma célula espectroeletróquímica construída de vidro pyrex com dimensões de 6 cm de altura e 3 cm de diâmetro, a qual foi montada com três eletrodos (CE, WE e RE). Os eletrodos foram posicionados acima da região da bobina de radio-freqüência (rf) para evitar distorção e atenuação do campo magnético, o poderia inevitavelmente acarretar perda de resolução e sensibilidade. O ET foi posto no centro da célula e o CE colocado abaixo e paralelo ao ER. Vale ressaltar que os três eletrodos foram conectados ao potenciostato e a bobina de rf ao espectrômetro de RMN.

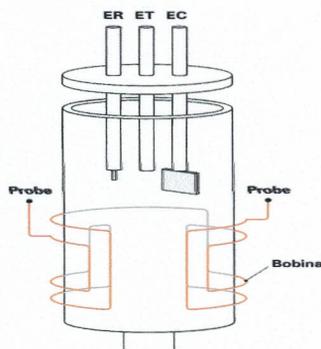


Figura 1: Célula espectroeletróquímica construída na Embrapa para medidas *in situ*.

Pode-se verificar por meio da Figura 2, que  $T_2$  decai linearmente de 2,1 a 0,2 s na faixa de concentração de  $7 \times 10^{-5}$  a  $1 \times 10^{-2}$  M do complexado paramagnético,  $[Cu(sorb)_2]^{2-}$ . Pode-se concluir deste resultado que o íon  $Cu^{2+}$  e o açúcar sorbitol altera os tempos de relaxação da água, de tal maneira que os prótons da esfera de coordenação do  $Cu^{2+}$  experimentam tempos de relaxação muito curtos, devido aos elétrons desemparelhados do cátion [8]. Este resultado é muito importante, pois permite empregar a curva de calibração de maneira quantitativa para avaliação dos resultados *in situ*, pois uma vez eletrogeradas ou consumidas as espécies paramagnéticas, a variação de concentração pode ser determinada imediatamente após a medida de  $T_2$ .

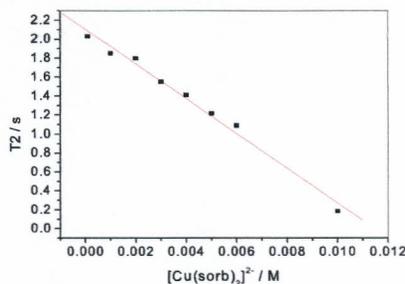


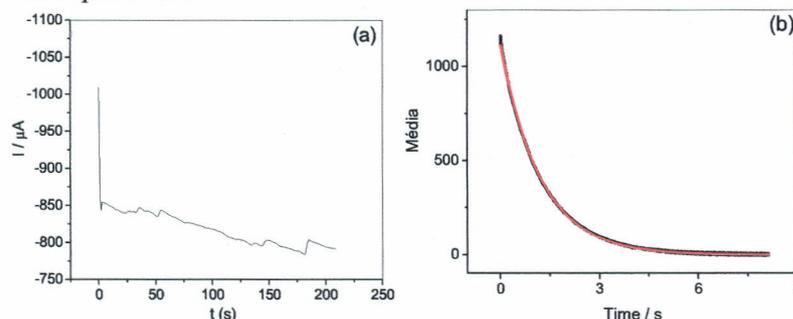
Figura 2: Curva de  $T_2$  em função da concentração de  $[Cu(sorb)_2]^{2-}$

A Figura 3 mostra uma medida obtida por EC-RMN "*in situ*". O resultado eletroquímico é representado pelo transiente potenciostato da Figura 3(a), onde se observa decréscimo da corrente de  $-1025 \mu A$  a  $-800 \mu A$  com o tempo, o qual se deve a variação de concentração provocada pelo potencial eletroquímico aplicado. Já a



## XVII SIMPÓSIO BRASILEIRO DE ELETROQUÍMICA E ELETROANALÍTICA

constante de decaimento da curva CPMG em função do tempo foi obtida do ajuste mono-exponencial, cujo valor da constante T2 foi 1.12 s para  $R^2 = 0.999$  (Figura 3(b)). Utilizando este valor de T2 na curva de calibração constata-se que houve redução de aproximadamente 10% da concentração inicial do complexo paramagnético. Isto evidencia claramente que a utilização das duas técnicas "in situ" agrega informações adicionais a aquelas puramente eletroquímicas ou de RMN, pois as espécies são produzidas e quantificadas em tempo real da reação. No entanto, investigações mais aprofundadas devem ser realizadas no sentido de conhecer qual o real efeito de parâmetros eletroquímicos (potencial ou da corrente elétrica) sobre os tempos de relaxação e a confiabilidade de T2 para análise quantitativa.



**Figure 3:** Medidas *in situ* EC-RMN obtidas para a solução  $\text{CuSO}_4$  0.006 M + sorbitol 0.012 M + NaOH 0.18 M. (a) Transiente cronoamperométrico para "salto de potencial" -0.2 a -1.15 V e (b) curva de decaimento da média para medidas de CPMG.

### CONCLUSÕES

Pode-se concluir dos resultados que a técnica de RMN-Eletroquímica "in situ" desenvolvida confere um novo campo para metodologias analíticas quantitativas, pois o acoplamento de ambas técnicas permitiu avaliar simultaneamente e em tempo real a variação de concentração assim como no comportamento paramagnético de espécies inorgânicas de  $\text{Cu}^{2+}$ . Verificou-se variação de T2 de  $1.10 \pm 0.07$  s (medido *ex situ*) para  $1.19 \pm 0.07$  s (medido *in situ*), o que corresponde a redução de 10% da concentração inicial. O presente método espectroeletroquímico demonstrou pela primeira vez a utilização conjunta de eletroquímica com RMN de baixo campo. Como o método não requer alto campo ao contrário dos trabalhos da literatura, isto então viabiliza sua aplicação, a qual pretendemos expandir para outros íons paramagnéticos (como  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ , etc), assim como para pesticidas, fármacos, compostos biológicos e amostras de solo. Acredita-se que num futuro próximo com possíveis avanços na sensibilidade de RMN e o uso de concentrações mais altas, espécies de pequena vida possam ser determinadas próximas a camada difusional.

**AGRADECIMENTOS:** FAPESP. Proc 2007/07436-8; 2006/05702-0

### REFERÊNCIAS

1. RICHARDS J. A. and EVANS D. H. Flow cell for electrolysis within the Probe of a nuclear Magnetic Resonance Spectrometer *Analytical Chemistry*, 47: 964-966, 1975.
2. ALBERT K. *et al.*, "Monitoring Electrochemical Reactions by  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy". *Magn. Reson. Chem.* 25: 919-922, 1987.
3. MINCEY D. W. *et al.*, "Monitoring of electrochemical reactions by nuclear magnetic resonance spectrometry". *Anal. Chem.*, 62: 1197-1200, 1990.
4. SANDIFER M. E. *et al.* "In situ Nuclear Magnetic Resonance Determination of Paramagnetic susceptibilities of electrogenerated species ". *Anal Chem.* 65: 2093-2095, 1993.
5. WEBSTER R. D., In Situ Electrochemical-NMR Spectroscopy Reduction of Aromatic Halides, *Anal. Chem.*, 76: 1603-1610, 2004.
6. PRENZLER P. *et al.*, "High-field NMR spectroelectrochemical of spinning solutions: simultaneous in situ detection of electrogenerated species in a standard probe under potentiostatic control". *Electrochem. Commun.* 2: 516-521, 2000.
7. P.K. Babu *et al.*, "Nonstructured electrode surfaces studied by electrochemical NMR". *Journal Electroanalytical Chemistry* 524-525: 157-167, 2002.
- 8- GIL, V.M.S. and GERALDES, C.F.G.C. *Ressonância Magnética Nuclear -Fundamentos, Métodos e Aplicações* 1 Ed. Calouste Gulbenkian Lisboa, pp. 483,1987.

**e-mail do autor principal:** luciolb@cnpdia.embrapa.br