

Célula RMN-Eletroquímica Para Estudo *in situ* de Íons Paramagnéticos

Paulo Falco Cobra¹, Luiza Maria da Silva Nunes², Lucio Leonel Barbosa³, Luiz Alberto Colnago⁴

¹Aluno de mestrado em Química Analítica, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, paulofcobra@iqsc.usp.br;

²Aluna de doutorado em Química Analítica, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP;

³Professor, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, ES;

⁴Pesquisador, Embrapa Instrumentação Agropecuária, São Carlos, SP.

O acoplamento da RMN com a eletroquímica para medidas *in situ* foi demonstrado pela primeira vez por Richards e Evans. 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. 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 T_2 foram realizadas com soluções de Cu^{2+} 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 CuSO_4 a 5×10^{-4} mol.L⁻¹. Utilizou-se um espectrômetro de RMN de baixo campo, da empresa *Spin Lock* -SLK-100 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. 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 T_2 . Para isso, foi construída uma curva analítica de soluções contendo várias concentrações de Cu^{2+} na faixa de concentração de 6×10^{-3} a 1×10^{-4} mol.L⁻¹ em meio aquoso. Em seguida, foram feitas voltametrias cíclicas com o objetivo de estudar os processos de redução e oxidação do Cu^{2+} em solução sobre eletrodo de ouro. Determinou-se que para as medidas amperométricas *in situ* seria usado o potencial de -0,7 V. Assim, de maneira simples, conseguiu-se calcular a quantidade de Cu^{2+} removida nos diferentes tempos medidos. 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 determinação da quantidade de metal removida em concentrações que a gravimetria não conseguiria detectar. Conclui-se 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 magnéticos, são possíveis.

Apoio financeiro: CNPq.

Área: Instrumentação Agropecuária