UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

Paulo Falco Cobra

Uso da relaxometria de RMN no domínio do tempo
para estudo de íons paramagnéticos em solução

São Carlos

2012

Paulo Falco Cobra

Uso da relaxometria de RMN no domínio do tempo para estudo de íons paramagnéticos em solução

Dissertação apresentada ao Instituto de Química
de São Carlos da Universidade de São Paulo
como parte dos requisitos para a obtenção do
título de mestre em ciências.

Área de concentração: Química Analítica e
Inorgânica

Orientador: Dr. Luiz Alberto Colnago

Exemplar Revisado

O exemplar original encontra-se em acervo
reservado na Biblioteca do IQSC-USP

São Carlos

2012

Agradecimentos

À Deus, por todas as oportunidades e auxílios concedidos. Pela presença certa e constante.

À minha mãe Celina, porto seguro da minha existência, que está e sempre estará por mim.

À minha irmã Joana, por me ajudar quando preciso e por fazer meus dias mais alegres.

Ao meu avô, figura paterna e estrela guia dos meus passos.

Ao meu pai e demais familiares que embora distantes, estão sempre próximos.

Ao Dr. Luiz Alberto Colnago, por toda a paciência, humor e dedicação na orientação e amizade. Sem ele, nada disso seria possível.

Aos amigos, sempre presentes em minha vida, sem os quais não seria nada: Gai, Pri, Gabi, Maya, Dri, Ani, Marina, Tonton, Thinho, Sasun, Ju, Tassi, Sá.

Aos novos amigos Henry, Michel, Pedro.

Aos colegas e amigos de grupo, laboratório e sala: Alexandra, André, Cabeça, Carol, Clarisse, Dani, Fabi, Fabíola, Lucinéia, Maiara, Matheus, Poli, Rafa, Roberta, Tati e Tiago, por fazer os dias de trabalho alegres.

À Luiza por toda a ajuda e assistência, em vários momentos da pesquisa.

À todos aqueles que leram, releram e leram de novo a dissertação, contribuindo significativamente para que ela pudesse ser finalizada.

Aos amigos Luis, Vivi, Camila, Ana Paula, Edison, Keithy, Thamara, Lucas, Doni, Vânia, Tais e Rosana, pela convivência em todos estes anos, certamente enobrecedora. Também ao Rafa, Aninha, Gábi, Vivi, Lê e Gi.

À Edna, Maris, Pazu, Dolores, Jacy, Yára, Iara, Washington, Jô, Terezinha, Cláudio, pessoal do PC pela convivência e aprendizagem. Também ao Zé, Antônio, Henrique, Luis Roberto pelas conversas e conselhos constantes.

Ao Prof. Dr. Lúcio Leonel Barbosa, por iniciar o trabalho de eletroquímica-RMN no grupo de pesquisa.

A todos os professores que contribuíram de alguma forma para minha formação científica.

À Embrapa Instrumentação pela infra-estrutura dos laboratórios e pelo bom ambiente para o desenvolvimento da pesquisa de mestrado.

Ao Instituto de Química de São Carlos-USP pelo suporte acadêmico.

À CNPQ pelo suporte financeiro, imprescindível.

E finalmente, a todos que de alguma forma, contribuíram para a concretização deste trabalho.

Resumo

O estudo de soluções iônicas tem grande importância na química analítica. Na RMN, vários pesquisadores se dedicam ao entendimento do papel de íons paramagnéticos nos tempos de relaxação longitudinal (T_1) e transversal (T_2). A maioria dos trabalhos nesta área se dedicou ao estudo destas influências no T_1 , que é uma medida bem mais lenta do que a de T_2 . Assim, neste trabalho se estudou as implicações da relaxometria de T_2 por RMN no domínio do tempo (RMN-DT) em soluções de íons paramagnéticos. A partir deste estudo, demonstrou-se a correlação linear entre a taxa de relaxação transversal ($1/T_2$) e a concentração dos íons paramagnéticos. Com isso, usou-se esta metodologia na determinação de constantes do produto de solubilidade (Kps) dos hidróxidos $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ e $\text{Mn}(\text{OH})_2$. A determinação da constante de solubilidade (Kps) tem grande importância e aplicação em química, principalmente na separação de íons por precipitação. Foi possível determinar com grande precisão o Kps destes hidróxidos utilizando a metodologia proposta, o que é promissor e encorajador para trabalhos futuros. Estudou-se também a eletrodeposição dos íons Fe^{3+} , Cu^{2+} e Mn^{2+} *in situ* com a RMN-DT. A eletrodeposição tem número considerável de aplicações, tanto na pesquisa, quanto na indústria. E a possibilidade de se monitorar a retirada de íons metálicos sem que esta tenha de ser parada e, além disto, não precisando controlar a viscosidade da solução ou adicionar indicadores químicos é muito interessante. Para este estudo *in situ*, foram construídas e testadas duas células eletroquímicas, realizadas voltametrias cíclicas para estudo prévio e, finalmente, a eletrodeposição *in situ* das soluções. O melhor resultado obtido foi para o Fe^{3+} , seguido do Cu^{2+} , não sendo possível observar a eletrodeposição do Mn^{2+} .

Abstract

The study of ionic solutions is of great importance to analytical chemistry. In NMR, a significant number of researchers devote themselves to the understanding of the role that paramagnetic ions have on longitudinal (T_1) and transverse (T_2) relaxation times. However, most of the papers published until today have studied this influences on T_1 , which is whatsoever more complicated to measure than T_2 . Therefore, we applied we applied the time domain NMR (TD-NMR) transverse relaxometry to study paramagnetic ions in aqueous solutions. The first application was the determination of the $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ and $\text{Mn}(\text{OH})_2$ solubility product constants (K_{sp}). The knowledge of these constants is of industrial and academic interest. Moreover, K_{sp} is studied as a direct consequence of chemical equilibrium, which prejudices the acquisition of a deeper understanding to the problematic. Thus, use of TD-NMR to study K_{sp} is a new approach to the already done, with great teaching potential. It was possible to almost precisely determine the K_{sp} hydroxide values through the proposed methodology, which is promising and encouraging to future studies. It was also explored Fe^{3+} , Cu^{2+} and Mn^{2+} electrochemical-NMR *in situ* experiments. Electrodeposition has a considerable number of applications in research as in industry. And the possibility to monitor the withdrawn of paramagnetic ions from the solution without ceasing the reaction and without the worry of solution viscosity or the need to add chemical indicator is really interesting. To the *in situ* study two electrochemical cells were built and tested, cyclic voltammetry and amperometric deposition were made. The best result was for iron, followed by copper. Manganese electrodeposition wasn't observed.

Lista de Ilustrações

Figura 1.1 - Representação dos níveis de energia quando expostos a um campo magnético B_0 .	13
Figura 1.2 - Representação da precessão dos spins nucleares na presença de um campo magnético externo.	14
Figura 1.3 - Polarização da magnetização após a aplicação de um pulso.	15
Figura 1.4 - Representação esquemática da sequência de CPMG.	18
Figura 1.5 - Representação esquemática da sequência de pulsos CP-CWFP.	19
Figura 1.6 - Sistema eletroquímica-RMN-DT desenvolvido por Barbosa et al. (2010).	23
Figura 1.7 - Decaimento de CPMG para uma solução de Cu^{2+} com concentração de $1.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Sendo a) o decaimento sem os eletrodos, com $S/R = 1,6$ e b) o decaimento com os eletrodos com $S/R = 6$.	24
Figura 4.1 - Decaimento exponencial de T_2 pela sequência CPMG para soluções de Cu^{2+} .	31
Figura 4.2 - Gráfico [íon] vs T_2 ilustrando a influência dos íons Fe^{3+} , Cu^{2+} e Mn^{2+} no T_2 da água, obtido pela técnica de CPMG.	33
Figura 4.3 - Comparação entre um decaimento de CWFP (preto) e CP-CWFP (vermelho) de uma solução $1 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ de Cu^{2+} .	34
Figura 4.4 - Gráfico $[\text{Fe}^{3+}]$ vs constante de tempo T^* e tempos de relaxação T_1 e T_2 .	37
Figura 4.5 - Gráfico $[\text{Cu}^{2+}]$ vs constante de tempo T^* e tempos de relaxação T_1 e T_2 .	37
Figura 4.6 - Gráfico $[\text{Mn}^{2+}]$ vs constante de tempo T^* e tempos de relaxação T_1 e T_2 .	38
Figura 4.7 - Relações de $1/T_2$ em função da concentração para Fe^{3+} .	39
Figura 4.8 - Relações de $1/T_2$ em função da concentração para Cu^{2+} .	40
Figura 4.9 - Relações de $1/T_2$ em função da concentração para Mn^{2+} .	41
Figura 4.10 - Gráfico de T_2 da água e Fe^{3+} em função do pH.	45
Figura 4.11 - Gráfico de T_2 da água e Cu^{2+} em função do pH.	45
Figura 4.12 - Gráfico de T_2 da água e Mn^{2+} em função do pH.	46
Figura 4.13 - Gráfico ilustrando a razão T_1/T_2 em diferentes valores de pH.	48
Figura 4.14 - Sonda eletroquímica-RMN desenvolvida para medidas de deposição íons paramagnéticos no espectrômetro de RMN-DT.	50

Figura 4.15 – Gráfico do decaimento de $1/T_2$ e $[Cu^{+2}]$ durante uma eletrodeposição de 60 minutos com a célula apresentada na Figura 4.14.....	50
Figura 4.16 – Eletrodos de trabalho (chapa de Pt), referência (fio de Ag) e contra-eletrodo (fio espiralado de Ag).	51
Figura 4.17 - Suporte de amostrar fornecido pela SpinLock.....	52
Figura 4.18 - Suporte original, suporte construído e célula eletroquímica desenvolvida.	52
Figura 4.19 - Voltamograma cíclico da solução de Fe^{3+} em concentração igual a $5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$	53
Figura 4.20 - Voltamograma cíclico da solução de Cu^{2+} em concentração igual a $5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$	54
Figura 4.21 – Voltamograma cíclico da solução de Mn^{2+} em concentração igual a $5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$	55
Figura 4.22–Esquema do sistema eletroquímica-RMN-DT montado para execução dos experimentos.....	55
Figura 4.23 – Gráfico ilustrando a variação de corrente, por 60 minutos, de soluções $5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de Fe^{3+} , Cu^{2+} e Mn^{+2} , com potencial constante.	56
Figura 4.24 – Gráfico de $1/T_2$ e $[Fe^{3+}]$ calculada durante 60 minutos de eletrólise. Os valores flutuantes representam a % de remoção do íon em cada ponto.....	57
Figura 4.25 - Gráfico de $1/T_2$ obtido por CPMG e $[Cu^{2+}]$ calculada durante 60 minutos de eletrólise. Os valores flutuantes representam a % de remoção do íon em cada ponto.	57
Figura 4.26 -Gráfico ilustrando a variação de corrente, por 60 minutos, de soluções $5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de Fe^{3+} e Cu^{2+} , com potencial constante.	58
Figura 4.27 - Gráfico de $1/T_2$ adquirido por CP-CWFP e $[Fe^{3+}]$ calculada durante 60 minutos de eletrólise. Os valores flutuantes representam a % de remoção do íon em cada ponto. ...	59
Figura 4.28 - Gráfico de $1/T_2$ obtido por CP-CWFP e $[Cu^{2+}]$ calculada durante 60 minutos de eletrólise. Os valores flutuantes representam a % de remoção do íon em cada ponto.	59
Figura 4.29 - Decaimento de CP-CWFP durante eletrólise.	60

Lista de Tabelas

Tabela 4.1 - Valores de T_2 médios (triplicata) obtidos para os ^1H das moléculas de água, através da CPMG.....	32
Tabela 4.2 - Valores de T^* adquiridos por CP-CWFP.	35
Tabela 4.3 - Valores de T^1 calculados a partir do T^* adquirido por CP-CWFP.	35
Tabela 4.4 - Valores de T^2 calculados a partir do T^* adquirido por CP-CWFP.....	36
Tabela 4.5 - Valores de pH e T_2 obtidos pelas titulações, $^A K_{ps_{\text{termodinâmico}}}$ calculado em comparação com o $^B K_{ps_{\text{tabelado}}}$.(Harris, 2008).	47

Lista de Abreviaturas e Siglas

CE – Contra-eletrodo

CP-CWFP - sequência Carr-Purcell Continuous Wave Free Precession

CPMG - sequência Carr, Purcell, Meiboom e Gill

CWFP – sequência, do inglês: Continuous Wave Free Precession

EQ - Eletroquímica

EQ-RMN-DT - Acoplamento entre a eletroquímica e a RMN-DT

ER - Eletrodo de referência

ET - Eletrodo de trabalho

FID - do inglês: *Free Induction Decay*

Kps - Constantes do produto de solubilidade

rf - Radiofrequência

RMN - Ressonância Magnética Nuclear

RMN-DT - RMN no domínio do tempo

VC - Voltametria cíclica

Lista de Símbolos

α - nível de menor energia

θ - ângulo de rotação

β - nível de maior energia

B_0 - campo magnético externo,

B_1 - campo magnético oscilante gerado pela rf

E - potencial

E_{varr} - potencial de varredura

h - constante de Planck

I - corrente

k - constante de Boltzmann

M_0 - magnetização no equilíbrio térmico

M_{xy} - magnetização no plano xy

M_z - magnetização sobre o eixo z

N_β - população de spins no nível de maior energia

N_α - população de spins no nível de menor energia

T^* - constante de tempo de decaimento do estado *quasi*-estacionário

T_1 - tempo de relaxação longitudinal

T_2 - tempo de relaxação transversal

T_2^* - constante de tempo de Decaimento Livre de Indução

t_p - tempo de duração do pulso de rf

x' – eixo x no sistema de coordenadas girantes

y' – eixo y no sistema de coordenadas girantes

z' – eixo z no sistema de coordenadas girantes

γ - constante magnetogírica

γ_2 - constante de atividade

μ - momento magnético nuclear

μ_2 - força iônica

ν - frequência de excitação em Hz

a

τ - tempo entre ecos

ω_0 - frequência angular no sistema de coordenadas girantes

ω - frequência de Larmor

Sumário

Agradecimentos

Resumo

Abstract

Lista de Ilustrações

Lista de Tabelas

Lista de Abreviaturas e Siglas

Lista de Símbolos

1	Introdução.....	11
1.1	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	12
1.1.1	Relaxação longitudinal	16
1.1.2	Relaxação transversal	16
1.1.3	Sequências de pulso para determinação de T_2	17
1.2	Eletroquímica.....	19
1.2.1	Voltametria Cíclica	20
1.3	Eletroquímica-RMN-TD	21
1.4	Estudos de soluções de íons paramagnéticos por RMN.	24
1.5	Constante do Produto de Solubilidade	25
2	Objetivos	26
3	Materiais e métodos.....	27
3.1	Curvas analíticas de Fe^{3+} , Cu^{2+} e Mn^{2+}	27
3.2	Estudo da constante de solubilidade (Kps)	28
3.3	Estudo “eletroquímico-RMN no domínio do tempo” <i>in situ</i> de íons paramagnéticos em solução aquosa.	29
3.3.1	Construção de uma célula eletroquímica	29

3.3.2	Medidas eletroquímicas.....	29
3.3.3	Medidas <i>in situ</i> eletroquímica-RMN no domínio do tempo	29
4	Resultados e discussão	30
4.1	Curvas analíticas de Fe^{3+} , Cu^{2+} e Mn^{2+}	30
4.2	Estudo da constante de solubilidade (Kps) por RMN	43
4.3	Estudo eletroquímico-RMN no domínio do tempo <i>in situ</i> de íons paramagnéticos em solução aquosa.	49
4.3.1	Construção de uma célula eletroquímica	49
4.3.2	Medidas eletroquímicas.....	53
4.3.3	Medidas <i>in situ</i> eletroquímica-RMN no domínio do tempo	55
5	Conclusão	61
	Referências.....	63

1 Introdução

A espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) é uma das mais importantes técnicas analíticas, com aplicações em química, física, medicina, agricultura, alimentos, materiais, entre outras áreas. A importância de suas aplicações pode ser notada pelos prêmios Nobel outorgados a F. Bloch e E. Purcell, Prêmio Nobel de Física de 1952, pela descoberta da RMN; R. Ernst, Prêmio Nobel de Química de 1991, pelo desenvolvimento da técnica de pulso e RMN multidimensional; K. Wuthrich, Prêmio Nobel de Química de 2002, pelo desenvolvimento da metodologia de determinação de estrutura de proteínas em solução por RMN; e P. C. Lauterbur e P. Mansfield, Prêmio Nobel de Fisiologia e Medicina de 2003, pelo desenvolvimento da Tomografia por RMN.

A espectroscopia de RMN pode ser dividida em RMN em alta resolução e RMN em baixa resolução. A espectroscopia de baixa resolução, que foi usada nesta dissertação, utiliza normalmente ímãs com campo magnético estático (B_0) menor que 2 Tesla e as análises são realizadas com os sinais no domínio do tempo. Assim, neste trabalho estes tipos de experimentos de RMN serão denominados de RMN no domínio do tempo (RMN-DT).

A RMN-DT de ^1H é a mais usada, pois possui várias aplicações na indústria de polímeros, alimentícia e petrolífera, nas engenharias, medicina, física e química. (DEBLAEY *et al.*, 1986; DESBOIS; LEBOTLAN, 1994; KERWOOD; BOLTON, 1986; LATORRACA *et al.*, 1998; RUAN *et al.*, 1998; THOMAS *et al.*, 1996) As principais vantagens da RMN-DT em relação aos métodos convencionais de análise químicas por via úmida e alguns métodos instrumentais são: não destruição da amostra, rapidez da análise e possibilidade de se realizar análises em tecidos vegetais *in vivo*.

Como as aplicações da RMN-DT são quase que totalmente dedicadas à análise de água e compostos orgânicos, estudou-se neste trabalho algumas aplicações da RMN, na área de química analítica, utilizando o efeito de relaxação que os íons paramagnéticos exercem sobre os solventes. Assim, estudaram-se aplicações da RMN-DT, pelas sequências de CPMG e CP-CWFP, na análise da influência de íons paramagnéticos (Fe^{3+} , Cu^{2+} e Mn^{2+}) em solução

Introdução

aquosa, na determinação de constantes do produto de solubilidade (Kps) dos hidróxidos dos mesmos íons, e no monitoramento de reações de eletrodeposição *in situ*.

O texto da introdução apresentará uma breve discussão da teoria básica de RMN, da eletroquímica, do Kps e das aplicações de RMN-eletroquímica.

1.1 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Todos os sistemas físicos possuem uma ou mais frequências naturais de oscilação. Desde um átomo até uma ponte. Esse fenômeno se deve ao fato de que tudo oscila no planeta. (HALLIDAY; RESNICK, 1991)

Quando uma força externa provoca oscilações em um sistema qualquer, e a frequência dessas oscilações é muito próxima ou idêntica à frequência natural desse sistema, tanto a amplitude da velocidade quanto a amplitude do deslocamento das oscilações aumentam linearmente com o tempo, até que estas sejam estabilizadas por outros efeitos, tais como a presença de efeitos dissipativos, ruptura ou quebra. (HALLIDAY; RESNICK, 1991)

As primeiras observações do fenômeno de ressonância magnética nuclear (RMN) foram vistas por Feliz Bloch na Universidade de Stanford e Edward Purcell na Universidade de Harvard, que procurando aprimorar as medidas para determinação dos momentos magnéticos nucleares, observaram sinais de absorção na região de radiofrequência (rf) dos núcleos de ^1H na água e na parafina, respectivamente. Eles desenvolveram dois métodos de análise: um baseado na aplicação da rf contínua e outro na aplicação da rf pulsada.

Já no início da década de 50, devido à importância desta descoberta e ao seu vasto e importante campo de aplicação químico, biológico, farmacêutico, entre outros, já estavam sendo comercializados os primeiros espectrômetros de RMN.

A espectroscopia de RMN, como toda forma de espectroscopia, está baseada na influência mútua da radiação eletromagnética com a matéria. A forma de interação entre a matéria e a radiação depende da estrutura da espécie atômica ou molecular estudada, o que equivale dizer que esta espectroscopia é atômica. (VENÂNCIO *et al.*, 2005)

A RMN baseia-se no spin nuclear e é expresso em termos de um número quântico de spin (I). O número quântico pode ter valor zero, semi-inteiro ou inteiro e o fenômeno da RMN somente é observado em núcleos que contêm I diferente de zero, ou seja, em isótopos que apresentam número ímpar de prótons e/ou nêutrons. (GILL; GERALES, 1987)

Introdução

O fenômeno da RMN é observado quando uma amostra é submetida a um campo magnético, B_0 , onde ocorre uma quebra da degenerescência dos níveis de energia dos núcleos dos átomos da amostra, denominado de Efeito Zeeman. Assim, os spins dos núcleos são separados em $2I + 1$ níveis de energia, com uma diferença $\Delta E = h\nu$ (onde h é a constante de Planck e ν a frequência de excitação em Hz). No caso do ^1H , I é igual a $1/2$, com dois estados de energia, α e β , como pode ser visto na Figura 1.1. Para atingir a condição de ressonância, a amostra é irradiada com uma frequência igual a ν , que é igual à frequência de Larmor.

Figura 1.1 - Representação dos níveis de energia quando expostos a um campo magnético B_0 .

Outro efeito gerado pela rotação de núcleos carregados em torno de um de seus eixos é denominado de momento magnético nuclear (μ). Esse momento é proporcional ao momento angular de spin e a constante magnetogírica (γ) que é uma constante intrínseca de cada núcleo.

Classicamente, a aplicação do campo magnético externo na amostra provoca no momento magnético um movimento de precessão em torno de um eixo que coincide com a direção do próprio campo. A frequência deste movimento é denominada frequência de Larmor ou de precessão, ω_0 , como pode ser visto na Figura 1.2.

Introdução

Figura 1.2 - Representação da precessão dos spins nucleares na presença de um campo magnético externo.

A frequência de precessão é proporcional ao campo magnético B_0 e à constante magnetogírica, γ , tal que:

$$\nu = \gamma \cdot B_0 / 2\pi \quad \text{ou} \quad \omega_0 = \gamma \cdot B_0$$

Quando se aplica uma radiação eletromagnética de frequência igual à frequência de Larmor, a condição de ressonância é atingida e torna-se possível a ocorrência de transições de spins nucleares entre os níveis α e β .

A diferença entre os níveis de energia gerados é muito pequena e a distribuição da população de spins em cada nível pode ser calculada pela equação de Boltzmann:

$$\frac{N_\alpha}{N_\beta} = \exp^{\Delta E / kT}$$

onde: N_α é a população de spins no nível de menor energia

N_β é a população de spins no nível de maior energia

k é a constante de Boltzmann ($1,3806 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$)

T é temperatura em K.

Por meio desta equação pode-se demonstrar que em temperatura ambiente haverá sempre um pequeno excesso de população no estado de menor energia α . A maior população nos níveis de menor energia dá origem a uma resultante, conhecida por M_0 , que é o somatório de todos os momentos magnéticos μ que executam movimento de precessão em torno de B_0 , formando o chamado cone de precessão num referencial de coordenadas girantes (Figura 1.2).

Introdução

A aplicação de uma radiação eletromagnética na forma de pulso ou de onda contínua de frequência igual à de Larmor, em uma bobina, resulta na formação de um campo magnético B_1 que é perpendicular a B_0 . Com isso, ocorre uma alteração na distribuição da população de Boltzmann, e passam a existir transições simultâneas entre os níveis α e β que, conseqüentemente, a modificação do módulo da magnetização resultante, que passa a ser denominada de M_z , como visto na Figura 1.3.

Figura 1.3 - Polarização da magnetização após a aplicação de um pulso.

O deslocamento de M_z é proporcional à duração do pulso incidido sobre a amostra, tal que:

$$\theta = \gamma \cdot B_1 \cdot t_p$$

onde: θ é o ângulo formado pela magnetização com o eixo z

t_p é o tempo de duração do pulso de rf.

O módulo da magnetização resultante, M_z , e sua precessão em torno do eixo z determinam o aparecimento de uma magnetização no plano xy, com componentes M_x e M_y variando periodicamente.

Após o pulso, a magnetização estará fora do equilíbrio e então retorna para este equilíbrio através de dois processos de relaxação distintos: a relaxação transversal e a relaxação longitudinal. Durante este processo, ocorre novamente a precessão dos spins nucleares em torno de B_0 , gerando o sinal de RMN que é denominado de decaimento livre

Introdução

induzido (FID, do inglês *Free Induction Decay*). O FID é expresso em amplitude *versus* tempo, que será tratado como espectro no domínio do tempo.

1.1.1 Relaxação longitudinal

O retorno de M_z ao seu estado de equilíbrio, M_0 , é chamado de tempo de relaxação longitudinal, ou T_1 . Este processo está intimamente ligado ao restabelecimento da distribuição de população dos níveis Zeeman de energia, envolvendo transferência do excesso de energia potencial magnética do estado excitado para a vizinhança ou rede, sob a forma de energia cinética molecular.

Essa transferência é resultante da existência de momentos magnéticos produzidos pelos movimentos rotacionais e translacionais de moléculas da vizinhança, oscilando com frequências apropriadas em torno da frequência de Larmor, tornando a rede capaz de absorver essa energia.

Esse processo de transferência é conhecido como relaxação spin-rede ou relaxação longitudinal, o qual é responsável pela recuperação exponencial do módulo da magnetização ao longo do eixo z , que transcorre no tempo com uma taxa de relaxação $1/T_1$, e é dada pela seguinte equação:

$$M_z(t) = M_0[1 - e^{-\frac{t}{T_1}}]$$

Se T_1 for grande, o tempo total de uma análise de RMN se estende muito, uma vez que cada sequência de pulsos deverá ser precedida por um tempo de espera, da ordem de $5T_1$, para que a magnetização retorne 99% de sua intensidade no equilíbrio térmico, evitando a saturação do sinal.

O método mais utilizado para medida de T_1 é a sequência de inversão recuperação (IR), que consiste de um pulso de 180° seguido por um tempo τ e um pulso de 90° seguido da aquisição do sinal.

1.1.2 Relaxação transversal

O tempo de relaxação transversal, ou T_2 , está relacionado com a perda de coerência da magnetização no plano xy (M_{xy}) e independe da transferência de energia. Essa perda de coerência é atribuída a interações diretas entre os momentos magnéticos individuais, onde

Introdução

não ocorre modificação na energia, mas existe aumento na entropia do sistema, causando um processo de relaxação conhecido como spin-spin ou relaxação transversal.

A relaxação transversal é caracterizada por um decaimento exponencial da magnetização transversal, dado pela seguinte equação:

$$M_y(t) = M_{xy} \cdot \cos \omega_0 \cdot t \cdot \exp\left(\frac{-t}{T_2}\right)$$

Porém, experimentalmente, a não-homogeneidade do campo magnético, ΔB_0 , também faz com que as componentes transversais da magnetização se dispersem no plano xy. Portanto, o decaimento da magnetização transversal observado num FID não retrata somente T_2 e dessa forma, a constante de tempo com a qual o FID decai é na verdade representada por um tempo de relaxação efetivo T_2^* :

$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_2} + \gamma \Delta B_0$$

A diminuição de T_2^* contribui para que o sinal de RMN decaia mais rapidamente, causando o alargamento das linhas do espectro no domínio da frequência. Para a medida do T_2 , independente da não homogeneidade de campo usa-se a sequência de eco de spin denominada de CPMG (Carr-Purcell-Meiboom-Gil).

1.1.3 Sequências de pulso para determinação de T_2

Para a determinação do valor da constante de tempo T_2 , Carr, Purcell, Meiboom e Gill desenvolveram o método mais utilizado até hoje e por consequência, o nome do método carrega as suas iniciais. O CPMG se baseia na sequência de eco de spin, e essa nova sequência permite que todo o decaimento do sinal de RMN seja coletado sem a interferência da não homogeneidade de B_0 e também permite o uso de pequenos valores de τ eliminando consideravelmente o efeito de difusão dos átomos da amostra, durante o tempo 2τ de formação do eco. (MEIBOOM; GILL, 1958) Na Figura 1.4, tem-se a representação esquemática desta sequência, a qual consiste na aplicação de um pulso de 90° no eixo x' seguido da aplicação de um trem de pulso de 180° no eixo y' .

Introdução

Figura 1.4 - Representação esquemática da sequência de CPMG.

Outra técnica utilizada para a determinação dos valores dos tempos de relaxação é uma variante da técnica Precessão Livre no Estado Estacionário (SSFP), que foi desenvolvida por Carr em 1958. A técnica recebe o nome de Precessão Livre de Onda Contínua (CWFP, do inglês Continuous Wave Free Precession). (AZEREDO, R.B.V. *et al.*, 2003)

A sequência CWFP consiste de um trem de pulso de 90°, cujo tempo de repetição (T_r) é menor que duas vezes o tempo de relaxação efetivo (T_2^*). O sinal obtido após o primeiro pulso é relativo à magnetização no equilíbrio térmico M_0 . Após os outros pulsos o sinal CWFP apresenta uma oscilação até atingir um estado *quasi*-estacionário, que é quando a oscilação cessa e o sinal decai exponencialmente com uma constante de tempo T^* , até atingir uma amplitude constante, conhecida como condição de estado estacionário (M_z).

Nesta condição, o sinal de RMN tem uma amplitude constante independente dos valores absolutos dos tempos T_1 e T_2 . Esta dependência ocorre em função da razão entre T_1 e T_2 de acordo com a Equação 1.1.

$$M_z = \frac{M_0 \cdot T_2}{T_1 + T_2}$$

Equação 1.1

O decaimento exponencial com a constante de tempo (T^*) é regido pela Equação 1.2.

$$T^* = \frac{2T_1 T_2}{(T_1 + T_2)}$$

Equação 1.2

Introdução

As Equações 1.1 e 1.2 podem ser rearranjadas de forma a obter-se a dependência de T_1 e T_2 em relação à intensidade do sinal após o primeiro pulso (M_0) e no estado estacionário (M_z) e da constante de tempo T^* :

$$T_1 = \frac{T^*/2}{M_z/M_0} \text{ e}$$

Equação 1.3

$$T_2 = \frac{T^*/2}{1-(M_z/M_0)}$$

Equação 1.4

Desta forma, em um único experimento, é possível obter T_1 e T_2 , partindo-se de T^* .

Uma variante da sequência CWFP, utilizada neste trabalho, é conhecida como a sequência Carr-Purcell (CP) com baixos ângulos de refocalização e também é conhecida como CP-CWFP. (ANDRADE, 2011) A sequência CP-CWFP difere da CWFP por possuir um pulso de 90° seguido da espera de $\tau/2$ antes do trem de pulsos de 90° separados por um tempo τ , como pode ser visto na Figura 1.5.

Figura 1.5 - Representação esquemática da sequência de pulsos CP-CWFP.

1.2 Eletroquímica

Eletroquímica se refere a uma área da química que estuda reações em solução, onde estão presentes um condutor, o(s) eletrodo(s) e um condutor iônico, ou eletrólito, envolvendo trocas de elétrons entre eletrodo e eletrólito. Assim, abrange reações que estudem a transferência de elétrons.

Introdução

1.2.1 Voltametria Cíclica

Mesmo sendo uma das mais complexas técnicas eletroquímicas, a voltametria cíclica é frequentemente usada porque oferece uma riqueza de informações experimentais e uma compreensão dos detalhes cinéticos e termodinâmicos de muitos sistemas químicos.

Por causa de significantes avanços no entendimento teórico da técnica, hoje, mesmo complexos sistemas químicos, como eletrodos modificados com filmes ou partículas depositadas podem ser estudados quantitativamente pela voltametria cíclica.

No princípio do trabalho eletroquímico, análises eram frequentemente desconsideradas sob condições de equilíbrio (potenciométrico) onde medições extremamente precisas das propriedades termodinâmicas eram possíveis. Entretanto, foi rapidamente percebido que a dependência do sinal com o tempo podia fornecer dados cinéticos úteis, como no estudo dos processos difusionais, determinação do número de elétrons e estudos de mecanismos de reação.

Muitos dos primeiros estudos voltamétricos foram conduzidos em eletrodos sólidos feitos de metais como Au e Pt. Entretanto, a complexidade dos processos químicos na interface entre metais sólidos e eletrólitos aquosos inibiu o rápido desenvolvimento de novos métodos transientes. (SCHOLZ, 2005)

Posterioros estudos com Hg foram importantes para o desenvolvimento da voltametria, sendo estes estudos responsáveis pelo desenvolvimento da voltametria de varredura linear. (SCHOLZ, 2005)

A voltametria cíclica, normalmente, é a primeira técnica selecionada para a investigação de um sistema que pode ser tratado eletroquimicamente. Frequentemente, os voltamogramas cíclicos revelam a presença de intermediários em reações de oxidação/redução. (SKOOG *et al.*, 2006)

Em voltametria cíclica, a resposta da corrente de um eletrodo estacionário e pequeno em uma solução sem agitação é excitada por um potencial de onda triangular. O intervalo de potenciais de inversão escolhido para um dado experimento é aquele no qual ocorre a oxidação ou a redução controlada por difusão de um ou mais analitos. A direção da varredura inicial pode ser tanto negativa, chamada de varredura direta, ou positiva, chamada de varredura reversa, dependendo da composição da amostra. (SKOOG *et al.*, 2006)

Introdução

A forma característica da voltametria cíclica é determinada pelo transporte de massa ou por processos difusionais na solução. Para um melhor entendimento da origem dessa forma, pode ser útil pensar nas respostas de corrente observada se baseando em duas etapas: a primeira a técnica transiente ‘convencional’ ou cronoamperometria, no qual o decaimento da corrente num dado potencial é monitorado em função do tempo; e a segunda a técnica de estado-estacionário, no qual a corrente é independente do tempo. Sendo que a voltametria cíclica combina técnicas transientes e de estado estacionário em um único experimento, ela exige uma análise mais complexa dos experimentos. (SCHOLZ, 2005)

A configuração experimental mais comum para voltametrias cíclicas consiste em uma célula eletroquímica com três eletrodos, sendo eles o contra-eletrodo, o eletrodo de referência e o de trabalho, todos imersos em um líquido e conectados ao potenciostato.

Atualmente, a maioria das técnicas conhecidas como amperométricas são classificadas como subclasses da voltametria, onde o potencial é mantido constante por períodos de tempo, e mede-se a variação de potencial. Por causa disso, a mesma teoria básica e as mesmas configurações de célula utilizadas nas voltametrias se aplicam aqui.

1.3 Eletroquímica-RMN-TD

Nos últimos anos a RMN vem sendo acoplada com sucesso a outras técnicas analíticas como, por exemplo, a cromatografia líquida de alta eficiência (RMN-HPLC) (RADULESCU *et al.*, 2005). O acoplamento da RMN com a eletroquímica *in situ* foi demonstrado pela primeira vez por Richards e Evans (1975).

O maior obstáculo para esse avanço é a dificuldade de se inserir os eletrodos dentro da sonda de RMN e do ímã, sem que haja interferência mútua. Os eletrodos preferencialmente não devem estar na região de detecção do sinal de RMN, pois os metais blindam os sinais de radiofrequência (rf) necessários para excitação e aquisição do sinal de RMN bem como aumentam as distorções no campo magnético local.

Apesar de vários estudos demonstrarem a potencialidade do acoplamento da eletroquímica-RMN *in situ*, esta técnica é menos utilizada que outras técnicas espectroeletroquímicas, como por exemplo, o acoplamento da eletroquímica com a espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR), espectroscopia no

Introdução

ultravioleta e visível (UV-vis) e espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). (BARD; FAULKNER, 2001; GALE, 1988)

O trabalho pioneiro do acoplamento da eletroquímica-RMN-DT foi publicado por Richards e Evans (1975). Eles fizeram experimentos de eletrólise em fluxo, com os dois eletrodos posicionados acima da bobina de rf. O problema da introdução dos eletrodos diretamente na sonda de RMN desencorajou alguns pesquisadores, pois não havia muitas informações documentais de um sistema de detecção *in situ* de espécies eletrogeradas em solução homogênea.

Alguns trabalhos para a RMN alto-campo foram publicados desde então, sendo que Zhang e Zwanziger, em 2011, desenvolveram uma célula EQ-RMN constituída de: eletrodo de trabalho na forma de um filme depositado na parede interna de um tubo de RMN de 5 mm; contra-eletrodo sendo um fio de platina separado por uma membrana porosa, que permitia o contato, mas dificultava a deposição no contra-eletrodo; eletrodo de referência um fio de prata, disposto acima do fio de ouro, todos dentro do tubo de 10 mm de RMN. Esta célula foi utilizada para monitorar a reação de oxidação eletroquímica do ácido caféico por RMN de ^1H .

Já para RMN-DT, o primeiro trabalho publicado foi por Barbosa *et al.* (2010), onde uma célula eletroquímica foi construída (Figura 1.6) com o eletrodo de trabalho de Pt e 0,2 cm² de área, contra-eletrodo de Au e eletrodo de referência de Hg/HgO (em NaOH 1 mol.L⁻¹, $E_0 = 0,0977\text{V}$). Este sistema foi empregado para o acompanhamento, por T_2 , da concentração de cobre em complexo com sorbitol, $[\text{Cu}(\text{sorb}^2)]^{-2}$, em um espectrômetro de RMN de 2,1 T ou 85 MHz para ^1H .

Introdução

Figura 1.6 -Sistema eletroquímica-RMN-DT desenvolvido por Barbosa et al. (2010).

Adaptado de: Barbosa et al. Low-field NMR-electrochemical cell for *in situ* measurements of paramagnetic species. **ECS Transactions**, v. 25, n.33, p. 215-221, 2010.

Em 2012, Nunes construiu uma célula eletroquímica para avaliar a eletrodeposição de uma solução $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ de CuSO_4 . A célula era constituída de um frasco cilíndrico de acrílico com 19 mm de altura, e diâmetro interno de 16 mm. Uma placa de platina com área de 110 mm^2 , uma bobina de platina feita de um fio de 1 mm de espessura e 30 mm de comprimento e, um fio de prata com 1 mm diâmetro e 10 mm de comprimento, funcionaram como eletrodo de trabalho, contra-eletrodo e eletrodo de referência, respectivamente.

Este trabalho analisou a influência dos eletrodos na homogeneidade do campo magnético, pela observância dos decaimentos de T_2 com e sem os eletrodos inseridos dentro do espectrômetro. Observa-se na Figura 1.7 uma diminuição na razão sinal-ruído do decaimento obtido sem os eletrodos (a), que era igual a 6, para o decaimento obtido com os eletrodos (b), que era igual a 1,6. Mesmo assim, os valores de T_2 obtidos para as duas situações foram os mesmos, 2 ms.

Introdução

Figura 1.7 - Decaimento de CPMG para uma solução de Cu^{2+} com concentração de $1.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Sendo a) o decaimento sem os eletrodos, com $S/R = 6$ e b) o decaimento com os eletrodos com $S/R = 1,6$. A diferença de offset entre os decaimentos tem o objetivo de facilitar a visualização dos dois decaimentos.

Fonte: NUNES, L. M. DA S. **Desenvolvimento de sistemas eletroquímicos acoplados a RMN de baixo e alto campo para análise in situ.** [S.l.]: Universidade de São Paulo, 2012.

1.4 Estudos de soluções de íons paramagnéticos por RMN.

É bem conhecido o efeito de íons paramagnéticos no tempo de relaxação spin-rede (T_1) de soluções aquosas ou orgânicas. (GLEBOV *et al.*, 1992; POPEL *et al.*, 1978) Bloembergen *et al.* (1948), atribui a redução nos valores dos tempos relaxação ao movimento Browniano difusional das moléculas de água nas vizinhanças dos íons paramagnéticos. Além do efeito difusional, segundo Bernheim *et al.*, (1959) os íons são circundados por uma esfera coordenada das moléculas de solvente. Nesse sistema o núcleo interage fortemente com os elétrons desemparelhados do íon, sendo essa interação em ambos os casos, influenciada por termos magnéticos dipolo-dipolo e hiperfinos. Para a maioria dos metais dissolvidos em água, uma rápida troca entre as moléculas livres do solvente e as moléculas ligadas ao íon ocorre, e apenas um singlete é observado, que é o resultado de uma média da ressonância entre as moléculas livres e as ligadas.

Também devido ao movimento Browniano, os íons paramagnéticos causam uma grande flutuação no campo magnético local, devido aos seus elétrons desemparelhados, fazendo com que os núcleos excitados das moléculas do solvente e/ou do soluto, retornem

Introdução

rapidamente ao estado fundamental, com uma constante de tempo T_1 . (VASILEV, P. A. *et al.*, 1994)

1.5 Constante do Produto de Solubilidade

A constante do produto de solubilidade (Kps) normalmente é definida como o equilíbrio heterogêneo entre uma substância pouco solúvel e seus íons em uma solução saturada:

O problema envolvido na questão é que, devido à formação de par iônico, hidrólise, formação de complexos iônicos e variações nos coeficientes de atividade, em poucos casos pode-se relacionar o Kps e a solubilidade de maneira simples. (MEILES; THOMAS, 1966)

Os livros texto que discutem Kps normalmente assumem duas coisas: as substâncias são eletrólitos fortes que se ionizam 100% em solução e os coeficientes de atividade dos íons são próximos o suficiente das concentrações molares, que o Kps pode ser calculado em termos de concentração. Vários destes valores foram, inclusive, calculados antes da década de 1930. (CLARK; BONICAMP, 1998)

Além disso, a maioria dos valores apresentados nestas tabelas é termodinâmico, o que significa que uma série de experimentos teve de ser feita para que fosse possível extrapolar os valores de Kps para uma força iônica de 0.

Assim, o valor de Kps calculado experimentalmente não deve ser igual ao reportado na literatura a menos que a força iônica e os coeficientes de atividade sejam levados em consideração:

Mesmo assim, Clark e Bonicamp, em 1998, fizeram um levantamento dos valores de Kps apresentados em dez livros-texto e encontraram discrepância de valores da magnitude de ordens de grandeza, para um mesmo composto, entre um livro e outro.

2 Objetivos

O objetivo geral deste trabalho foi o uso da relaxometria de RMN no domínio do tempo para estudo de íons paramagnéticos em solução aquosa.

Os objetivos específicos foram:

- ✓ Estudo relaxométrico de soluções de Fe^{3+} , Cu^{2+} e Mn^{2+} para determinação rápida e precisa da concentração dos íons;
- ✓ Determinação das constantes de solubilidade por titulação relaxométrica com RMN-DT usando as sequências CPMG e CP-CWFP;
- ✓ Construção de uma célula eletroquímica simples e funcional para os estudos eletroquímicos e estudos *in situ*;
- ✓ Estudo eletroquímico de soluções de Fe^{3+} , Cu^{2+} e Mn^{2+} ;
- ✓ Uso da relaxometria de RMN-DT, com as sequências de CPMG e CP-CWFP, para determinação *in situ* da concentração de íons de Fe^{3+} , Cu^{2+} e Mn^{2+} durante reações eletroquímicas.

3 Materiais e métodos

Todos os experimentos de RMN foram realizados em um espectrômetro de 0,23 T (9 MHz para o ^1H) da marca SpinLock® modelo SLK-100 e o programa utilizado, fornecido pelo desenvolvedor, foi o Condor IDE.

O pHmetro utilizado, QX 1500 da Qualxtron, foi calibrado com soluções tampão de pH 4, 7 e 10 antes das análises.

A parte eletroquímica foi desenvolvida em um potenciostato EmStat da Palm Instruments BV, com auxílio do programa PStace, também da Palm Instruments BV.

Os dados obtidos foram processados utilizando o *software* Origin da empresa OriginLab®.

O $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foi adquirido da Mallinckrodt Chemical, com 97% de pureza mínima, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ foi adquirido da Quemis com 98% de pureza mínima e o $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ da Synth com 98% de pureza. O hidróxido de sódio e o ácido clorídrico utilizados foram adquiridos da Vetec Química Fina, com 99 e 37% de pureza mínima, respectivamente. A água foi originada em uma unidade de purificação Milli-Q, procedência Milipore Corporation, com 18 M Ω de condutividade.

3.1 Curvas analíticas de Fe^{3+} , Cu^{2+} e Mn^{2+}

Inicialmente realizou-se a construção das curvas analíticas das soluções aquosas dos sais a serem estudados: FeCl_3 , CuSO_4 e MnSO_4 .

Para isso preparou-se soluções dos mesmos na concentração de $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. E a partir desta solução foram feitas diluições, para as seguintes concentrações, em mol.L^{-1} : $5 \cdot 10^{-3}$, $1 \cdot 10^{-3}$, $5 \cdot 10^{-4}$, $1 \cdot 10^{-4}$, $5 \cdot 10^{-5}$, $1 \cdot 10^{-5}$, $5 \cdot 10^{-6}$, $1 \cdot 10^{-6}$, $5 \cdot 10^{-7}$, $1 \cdot 10^{-7}$ e $5 \cdot 10^{-8}$. Este procedimento foi realizado utilizando-se balões volumétricos (5 mL), micropipetas automáticas e água milli-Q.

Feitas as diluições procedeu-se para a análise por RMN no domínio do tempo. Alíquotas de 1 mL foram medidas em todas as concentrações, pelas sequências de pulsos CPMG e CPCWFP.

Os parâmetros utilizados para a CPMG foram: pulso de 90° igual a 6,4us, pulso de 180° igual a 12,45 us, τ de 500 us, número de ecos de 100 a 60.000 e 8 *scans* e para a CP-CWFP: pulso de 90° igual a 6,5 us e τ de 141,45 us, número de ecos de 500 a 60.000 e 8 *scans*.

3.2 Estudo da constante de solubilidade (Kps)

A segunda etapa de pesquisa do trabalho de mestrado constituiu-se do estudo da constante de solubilidade dos hidróxidos dos mesmos sais dos quais foram construídas as curvas analíticas, ou seja, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ e $\text{Mn}(\text{OH})_2$.

Uma solução de cada sal foi preparada em água milli-Q acidificada com $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de HCl. A solução de Fe^{3+} foi preparada na concentração $3,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, a de Cu^{2+} com $7,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ e a de Mn^{2+} com $1,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. Procedeu-se então para a titulação com titulante $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ nas concentrações 1 mol.L^{-1} , $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ e $0,001 \text{ mol.L}^{-1}$.

As titulações foram executadas com 50 mL da solução acidificada do íon paramagnético e adições de volumes de base, de maneira semelhante à metodologia empregada por Meighan (2008). Nos valores de pH de interesse, dentro da faixa de 1 a 12, alíquotas de 1 mL eram retiradas e reservadas para posterior análise no espectrômetro de RMN.

Posteriormente, as amostras foram analisadas por CPMG (pulso de 90° igual a 6,4 us, pulso de 180° igual a 12,45 us, τ de 500 us, número de ecos de 100 a 60.000 e 8 *scans*) e CP-CWFP (pulso de 90° igual a 6,5 us e τ de 141,45 us, número de ecos de 500 a 60.000 e 8 *scans*).

3.3 Estudo “eletroquímico-RMN no domínio do tempo” *in situ* de íons paramagnéticos em solução aquosa.

O estudo *in situ* entre a RMN e a eletroquímica constitui basicamente de 3 etapas: construção de uma célula que pudesse ser inserida no espectrômetro, estudo eletroquímico das soluções por voltametria cíclica e finalmente eletrodeposição *in situ*.

3.3.1 Construção de uma célula eletroquímica

O corpo da célula eletroquímica a ser empregada acoplada ao espectrômetro de RMN foi construído em acrílico, com capacidade para 2,5 mL de solução, e a tampa em ETFE. O eletrodo de trabalho construído possuía o formato de uma chapa de Pt com 50 mm² de área, o eletrodo de referência um fio de Ag com 10 mm de comprimento e 1 mm de diâmetro e o contra-eletrodo um fio espiralado de Ag com 40 mm de comprimento e 1 mm de diâmetro.

3.3.2 Medidas eletroquímicas

Empregando a célula eletroquímica construída foram realizadas voltametrias cíclicas de soluções de Fe³⁺, Cu²⁺ e Mn²⁺ em 5.10⁻³ mol.L⁻¹, com eletrólito suporte KCl 0,1 mol.L⁻¹, todas em pH 6.

Os parâmetros utilizados para as voltametrias cíclicas foram E₁ de -0,8 V para o Fe³⁺ e -0,5 V para Cu²⁺ e Mn²⁺, E₂ de 0 V para os 3 íons e E_{varr} igual a 0,01 V.

3.3.3 Medidas *in situ* eletroquímica-RMN no domínio do tempo

As medidas *in situ* foram realizadas com as mesmas soluções estudadas por eletroquímica. Os parâmetros a serem utilizados foram determinados através das voltametrias cíclicas

A análise eletroquímica consistiu de amperometrias dos sais em água e os parâmetros utilizados foram para Fe³⁺: E = -0,50 V, para Cu²⁺: E = -0,35 V, e para Mn²⁺: -0,35 V, todos tendo como eletrodo de referência um fio de prata e todas as amperometrias com duração de 3600 s.

Experimentos de CPMG e CP-CWFP foram feitos durante a execução das amperometrias, de 10 em 10 minutos e os parâmetros para Fe³⁺, para Cu²⁺ e para Mn²⁺ iguais aos utilizados anteriormente.

4 Resultados e discussão

4.1 Curvas analíticas de Fe^{3+} , Cu^{2+} e Mn^{2+}

Para as medidas de constante de solubilidade e de eletrodeposição in situ dos íons Fe^{3+} , Cu^{2+} e Mn^{2+} , foi necessária a construção de curvas analíticas por RMN no domínio do tempo (RMN-DT) através da medida dos tempos de relaxação longitudinal T_1 e transversal T_2 , denominadas medidas relaxométricas. Como esses íons são paramagnéticos, eles têm um grande efeito sobre o tempo de relaxação dos hidrogênios dos solventes que foi demonstrado logo após o descobrimento da RMN em 1946. (BLOEMBERGEN *et al.*, 1948)

Para as medidas relaxométricas foram usadas a sequência de pulsos denominada CPMG, que é o método mais usado para a medida de T_2 e a sequência de pulsos denominada CP-CWFP, que pode ser usada tanto para determinar T_2 quanto T_1 , em um único experimento.

Na Figura 4.1 estão apresentados os sinais obtidos com a sequência CPMG de duas soluções aquosas de sulfato de cobre 1×10^{-3} e $1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ onde se observa um decaimento exponencial, cuja constante de tempo é T_2 . Como pode se ver nesta figura, a variação na concentração de Cu^{2+} leva a diferença significativa na constante de tempo de relaxação T_2 . Nesta figura também é possível observar que um ajuste monoexponencial (linha vermelha no decaimento preto e linha preta no decaimento vermelho) ajusta-se perfeitamente aos decaimentos dos sinais obtidos com a sequência CPMG.

Resultados e discussão

Figura 4.1 - Decaimento exponencial de T_2 pela sequência CPMG para soluções de Cu^{2+} .

Assim, diferentes concentrações de íons paramagnéticos influenciarão o retorno e a perda de coerência da magnetização resultante dos spins dos núcleos de hidrogênio da água. Ou seja, há uma relação de dependência negativa entre o T_2 e a concentração de íons.

Isso foi feito para os íons férrico, cúprico e manganês (II), sendo que os resultados dos tempos de relaxação T_2 , obtidos por CPMG, para cada uma das diferentes concentrações das soluções (medidas em triplicata) podem ser visualizados na Tabela 4.1.

Resultados e discussão

Tabela 4.1 - Valores de T_2 médios (triplicata) obtidos para os ^1H das moléculas de água, através da CPMG.

[íon] (mol.L ⁻¹)	Média T_2 (s) Fe^{3+}	Erro T_2 Fe^{3+}	Média T_2 (s) Cu^{2+}	Erro T_2 Cu^{2+}	Média T_2 (s) Mn^{2+}	Erro T_2 Mn^{2+}
1.10^{-2}	0,0075	$2,45 \times 10^{-5}$	0,0751	$2,32 \times 10^{-4}$	0,0027	$8,53 \times 10^{-6}$
5.10^{-3}	0,0145	$8,03 \times 10^{-4}$	0,1407	$2,04 \times 10^{-3}$	0,0055	$6,06 \times 10^{-5}$
1.10^{-3}	0,0683	$3,91 \times 10^{-3}$	0,5520	0,0144	0,0298	0,00387
5.10^{-4}	0,1341	0,0239	0,9148	$2,92 \times 10^{-3}$	0,0563	$5,61 \times 10^{-4}$
1.10^{-4}	0,6031	0,0649	1,997	0,14	0,2632	$7,81 \times 10^{-3}$
5.10^{-5}	0,8020	0,220	2,221	$6,98 \times 10^{-3}$	0,4643	0,0180
1.10^{-5}	1,930	0,0450	2,611	0,0647	1,401	0,0724
5.10^{-6}	1,805	0,5600	2,672	0,0889	1,670	0,0601
1.10^{-6}	2,378	0,0266	2,720	0,0338	2,224	0,0148
5.10^{-7}	2,420	0,0194	2,693	0,0221	2,206	0,0337
1.10^{-7}	2,544	0,100	2,554	$8,77 \times 10^{-3}$	2,319	0,0638
5.10^{-8}	2,643	0,02250	2,522	0,0251	2,359	0,0901

Baseando-se nos dados apresentados, percebe-se que cada íon paramagnético interfere de maneira diferente no T_2 do hidrogênio da água. Os valores de T_2 para o íon Fe^{3+} variaram em todas as concentrações medidas, o que possibilita a utilização de todos os valores obtidos para a construção da curva analítica.

Já o íon Cu^{2+} interferiu de maneira perceptível na relaxação da água apenas até a concentração 1.10^{-5} mol.L⁻¹, uma vez que após esta concentração, os valores de T_2 se mostraram constantes. Desta maneira, não se utilizou pontos referentes a concentrações menores a esta, pois provavelmente causariam erros significativos na determinação da concentração do íon. (SCHLUTER; WEISS, 1973)

Da mesma maneira, na análise dos dados de Mn^{2+} percebe-se certa constância no decaimento depois da concentração 1.10^{-6} mol.L⁻¹. Pelos mesmos motivos apresentados para o Cu^{2+} , as concentrações posteriores a 1.10^{-6} mol.L⁻¹ não foram usadas na curva analítica do íon manganês.

O gráfico correspondente aos dados da Tabela 4.1 pode ser visto na Figura 4.2. Neste gráfico, percebe-se que o íon Cu^{2+} tem o efeito de menor relaxação nos ^1H da água, seguido

Resultados e discussão

pelo íon Fe^{3+} , sendo então o íon Mn^{2+} o que possui maior efeito de relaxação. Isso se deve a diferente relaxividade de cada íon, de modo que temos, então, $\text{Cu}^{2+} < \text{Fe}^{3+} < \text{Mn}^{2+}$. (SCHLUTER; WEISS, 1973)

Figura 4.2 - Gráfico $[\text{íon}]$ vs T_2 ilustrando a influência dos íons Fe^{3+} , Cu^{2+} e Mn^{2+} no T_2 da água, obtido pela técnica de CMPG.

Além de usar o método clássico de medida de T_2 , utilizou-se também o método CP-CWFP, para as medidas relaxométricas. A CP-CWFP, assim como a CWFP, permite que se meçam simultaneamente os valores de T_1 e T_2 .

A sequência CP-CWFP difere da CWFP por possuir um pulso de 90° seguido da espera de $\tau/2$ antes do trem de pulsos de 90° seguidos de um tempo de espera τ . A Figura 4.3 ilustra os decaimentos dos sinais de RMN com as sequências de CWFP (preto) e CP-CWFP (vermelho).

Os sinais após o primeiro pulso são os mais intensos e relativos à magnetização no equilíbrio térmico M_0 e são idênticas em ambas as técnicas. A partir desse ponto os sinais se diferenciam.

O sinal CWFP apresenta uma oscilação entre o primeiro pulso até atingir o estado *quasi*-estacionário, que é quando a oscilação cessa e o sinal decai até atingir uma amplitude constante, conhecida como condição de estado estacionário (Mz).

Resultados e discussão

Na sequência CP-CWFP, após o primeiro pulso, o sinal oscila, mas decai até um valor mínimo. Desse ponto ele aumenta até atingir um estado estacionário M_z igual ao obtido na sequência CWFP.

Para calcular o valor de T_1 e T_2 , como discutido anteriormente, mede-se a amplitude do M_0 e M_z e obtêm-se a constante de tempo T^* entre o estado *quasi*-estacionário e o estacionário. Estes valores são utilizados nas Equações 1.3 e 1.4, que apresentam os decaimentos spin-rede e spin-spin.

A diferença de amplitude entre o estado *quasi*-estacionário e estacionário, no CWFP, é mínima, o que dificulta a medida de T^* . Já no sinal CP-CWFP a variação entre esse dois estados é bem maior, facilitando a medida de T^* . Assim, optou-se pelo uso da técnica CP-CWFP, pois é a mais indicada quando a amostra tem T_1 similar a T_2 . (ANDRADE, 2011)

Figura 4.3 - Comparação entre um decaimento de CWFP (preto) e CP-CWFP (vermelho) de uma solução 1×10^{-5} mol.L⁻¹ de Cu²⁺.

Na Tabela 4.2, estão os valores obtidos para T^* pelo ajuste monoexponencial dos espectros CP-CWFP e os valores de T_1 e T_2 , para ferro, cobre e manganês, calculados utilizando M_0 , M_z e T^* , usando as Equações 1.3 e 1.4, são apresentados nas Tabelas 4.3 e 4.4.

Resultados e discussão

Tabela 4.2 - Valores de T^* adquiridos por CP-CWFP.

[íon] (mol.L ⁻¹)	Média T^* (s) Fe^{3+}	Erro T^* Fe^{3+}	Média T^* (s) Cu^{2+}	Erro T^* Cu^{2+}	Média T^* (s) Mn^{2+}	Erro T^* Mn^{2+}
1.10^{-2}	0,0078	$4,82 \times 10^{-4}$	0,0727	$9,11 \times 10^{-4}$	0,0049	$5,91 \times 10^{-4}$
5.10^{-3}	0,0152	$8,61 \times 10^{-4}$	0,1311	$3,82 \times 10^{-3}$	0,0088	$9,72 \times 10^{-4}$
1.10^{-3}	0,0717	$4,18 \times 10^{-3}$	0,5104	0,0209	0,0520	$6,35 \times 10^{-3}$
5.10^{-4}	0,1421	0,0256	0,8795	0,0138	0,0891	$1,05 \times 10^{-3}$
1.10^{-4}	0,6253	0,0668	1,785	0,0953	0,3918	$7,82 \times 10^{-3}$
5.10^{-5}	0,8344	0,217	1,9978	0,0140	0,6823	0,0259
1.10^{-5}	1,985	0,0297	2,306	0,0650	1,735	0,0403
5.10^{-6}	1,875	0,549	2,257	0,0737	2,088	0,0424
1.10^{-6}	2,471	0,0320	2,359	0,0249	2,585	0,0359
5.10^{-7}	2,466	0,0110	2,387	0,0114	2,659	0,0287
1.10^{-7}	2,698	0,0127	2,376	$6,29 \times 10^{-3}$	2,702	0,0177
5.10^{-8}	2,705	0,0265	2,407	$3,18 \times 10^{-3}$	2,704	0,0157

Tabela 4.3 - Valores de T_1 calculados a partir do T^* adquirido por CP-CWFP.

[íon] (mol.L ⁻¹)	Média T_1 (s) Fe^{3+}	Erro T_1 Fe^{3+}	Média T_1 (s) Cu^{2+}	Erro T_1 Cu^{2+}	Média T_1 (s) Mn^{2+}	Erro T_1 Mn^{2+}
1.10^{-2}	0,0077	$5,55 \times 10^{-4}$	0,0803	$3,01 \times 10^{-3}$	0,0081	$1,02 \times 10^{-3}$
5.10^{-3}	0,0143	$7,31 \times 10^{-4}$	0,1397	$1,41 \times 10^{-3}$	0,0150	$2,29 \times 10^{-3}$
1.10^{-3}	0,0713	$5,83 \times 10^{-3}$	0,6156	0,0186	0,0989	0,0128
5.10^{-4}	0,1437	0,0281	0,9823	0,0254	0,1675	$2,71 \times 10^{-3}$
1.10^{-4}	0,6245	0,0840	2,040	0,101	0,6804	0,0152
5.10^{-5}	0,8381	0,226	2,362	0,0356	1,111	0,0327
1.10^{-5}	1,993	0,0172	2,753	0,0878	2,230	0,0892
5.10^{-6}	1,820	0,550	2,732	0,104	2,476	0,0203
1.10^{-6}	2,406	0,153	2,791	0,0362	2,854	0,0994
5.10^{-7}	2,370	0,105	2,826	0,0754	2,924	0,107
1.10^{-7}	2,596	0,112	2,827	0,0399	2,898	0,0219
5.10^{-8}	2,609	0,155	2,808	0,0433	2,993	0,0682

Resultados e discussão

Tabela 4.4 - Valores de T_2 calculados a partir do T^* adquirido por CP-CWFP.

[íon] (mol.L ⁻¹)	Média T_2 (s) Fe ³⁺	Erro T_2 Fe ³⁺	Média T_2 (s) Cu ²⁺	Erro T_2 Cu ²⁺	Média T_2 (s) Mn ²⁺	Erro T_2 Mn ²⁺
1.10⁻²	0,0078	4,60x10 ⁻⁴	0,0727	7,87x10 ⁻⁴	0,0035	4,15x10 ⁻⁴
5.10⁻³	0,0162	1,42x10 ⁻³	0,1311	6,40x10 ⁻³	0,0062	5,85x10 ⁻⁴
1.10⁻³	0,0723	3,98x10 ⁻³	0,5104	0,0223	0,0353	4,22x10 ⁻³
5.10⁻⁴	0,1406	0,0236	0,8795	0,0110	0,0607	7,42x10 ⁻⁴
1.10⁻⁴	0,6272	0,0517	1,785	0,111	0,2751	5,56 x10 ⁻³
5.10⁻⁵	0,8310	0,209	1,998	0,0416	0,4925	0,0222
1.10⁻⁵	1,977	0,0589	2,306	0,0483	1,421	0,0179
5.10⁻⁶	1,937	0,556	2,256	0,0543	1,805	0,0574
1.10⁻⁶	2,550	0,121	2,360	0,0203	2,363	0,0301
5.10⁻⁷	2,580	0,153	2,387	0,0371	2,440	0,0525
1.10⁻⁷	2,817	0,153	2,376	0,0381	2,531	0,0190
5.10⁻⁸	2,818	0,121	2,407	0,0328	2,468	0,0707

Analogamente à análise feita para a técnica de CPMG, pôde-se perceber que após determinadas concentrações, a influência do íon paramagnético não é mais perceptível pelo espectrômetro de RMN. Estas concentrações foram consideradas como o limite de detecção e de quantificação do método.

Assim, construíram-se curvas analíticas para cada um dos íons, até a concentração 1.10⁻⁷ para o Fe³⁺, 1.10⁻⁶ para o Cu²⁺ e 5.10⁻⁷ para o Mn²⁺. As Figura 4.4, Figura 4.5 e Figura 4.6 relacionam T^* , T_1 e T_2 no mesmo gráfico, para os íons Fe³⁺, Cu²⁺ e Mn²⁺, respectivamente.

Analisando os dados apresentados nas Tabelas 4.2, 4.3 e 4.4 e os gráficos das Figura 4.4, Figura 4.5 e Figura 4.6 nota-se similaridade de comportamento entre os valores de T^* obtidos e os valores de T_1 e T_2 calculados a partir de T^* . Devido a isso e somado o fato de a sequência CPMG fornecer apenas os valores do tempo de relaxação transversal, foram comparados apenas os valores de T_2 obtidos pelas duas técnicas nas próximas etapas da dissertação, uma vez que os resultados obtidos com os valores de T^* e T_1 são similares aos obtidos com T_2 .

Resultados e discussão

Figura 4.4 - Gráfico $[\text{Fe}^{3+}]$ vs constante de tempo T^* e tempos de relaxação T_1 e T_2

Figura 4.5 - Gráfico $[\text{Cu}^{2+}]$ vs constante de tempo T^* e tempos de relaxação T_1 e T_2

Resultados e discussão

Figura 4.6 - Gráfico $[Mn^{2+}]$ vs constante de tempo T^* e tempos de relaxação T_1 e T_2

A grande dificuldade em se trabalhar com o valor T_2 da água em função da concentração de um íon paramagnético é que estas relações têm um caráter exponencial. As curvas analíticas apresentadas desta maneira possuem determinadas faixas de concentração que se tornam inadequadas para o trabalho, uma vez que a variação dos valores de T_2 não é facilmente perceptível nesta forma de visualização dos dados.

No entanto, segundo Bloembergen e colaboradores, (1948), existe uma dependência linear entre a taxa de relaxação $1/T_1$ e a concentração de íons paramagnéticos dissolvidos em solução. Também segundo este autor, a razão entre T_1 e T_2 para íons paramagnéticos em solução aquosa é de 1, ou seja, o valor de T_1 e o de T_2 são teoricamente iguais em soluções deste tipo. Assim, pode-se estabelecer a taxa de relaxação longitudinal igual à taxa de relaxação transversal, $1/T_2$.

Além disso, segundo Schluter e Weiss (1973), a concentração dos íons paramagnéticos estabelece relação linear com o inverso de T_2 , uma vez que:

$$1/T_1 = (12/5) \pi^2 \gamma^2 \mu_{\text{eff}}^2 N / kT \quad \text{equação 4.1}$$

Onde γ é a constante magnetogírica, μ_{eff} o momento magnético efetivo do íon paramagnético, N a concentração do íon paramagnético, η a viscosidade da solução, k é a constante de Boltzmann e T a temperatura. Como para uma solução aquosa

Resultados e discussão

de um íon paramagnético os valores de γ , μ_{eff} , k e η são constantes a uma temperatura constante, tem-se uma relação linear entre $1/T_1\rho$.

Nas Figuras 4.7, 4.8 e 4.9 estão os gráficos da taxa de relaxação transversal, $1/T_2$ para as diferentes concentrações de Fe^{3+} , Cu^{2+} e Mn^{2+} em água, determinados pelas técnicas CPMG e CP-CWFP. Em todos os casos obteve-se um ajuste linear com coeficiente de correlação R maior que 0,994.

Figura 4.7 - Relações de $1/T_2$ em função da concentração para Fe^{3+}

Resultados e discussão

Figura 4.8 - Relações de $1/T_2$ em função da concentração para Cu^{2+}

Resultados e discussão

Figura 4.9 - Relações de $1/T_2$ em função da concentração para Mn^{2+}

A partir da equação da reta obtida para cada caso foi possível calcular a concentração do íon paramagnético, sabendo-se apenas o valor de T_2 .

Resultados e discussão

Para a técnica de CPMG têm-se as seguintes equações da reta:

$$\frac{1}{T_2} = 13367 \times [Fe^{3+}] + 0,395$$

Equação 4.2

$$\frac{1}{T_2} = 1368 \times [Cu^{2+}] + 0,398$$

Equação 4.3

$$\frac{1}{T_2} = 36195 \times [Mn^{2+}] + 0,386$$

Equação 4.4

E para o CP-CWFP:

$$\frac{1}{T_2} = 13009 \times [Fe^{3+}] + 0,368$$

Equação 4.5

$$\frac{1}{T_2} = 1467 \times [Cu^{2+}] + 0,422$$

Equação 4.6

$$\frac{1}{T_2} = 32095 \times [Mn^{2+}] + 0,390$$

Equação 4.7

Como é possível observar, as equações das retas para cada íon são similares para as sequências de CPMG e CP-CWFP. Como está sendo medida a mesma grandeza, o T_2 , nos dois casos, seriam esperadas as mesmas equações. Porém, estas diferenças podem ser justificadas por erros entre as medidas ocasionados por pequenas diferenças de temperatura, calibração do equipamento e sequências de pulso, além de arredondamentos no processamento dos dados experimentais, por exemplo.

Como o maior interesse de tais equações é o cálculo da concentração do íon paramagnético a partir de T_2 , é interessante isolar a concentração dos íons nas equação 4.2 a 4.7 de modo que:

$$[Fe^{3+}] = \frac{\frac{1}{T_2} - 0,395}{13367}$$

Equação 4.8

$$[Cu^{2+}] = \frac{\frac{1}{T_2} - 0,398}{1368}$$

Equação 4.9

$$[Mn^{2+}] = \frac{\frac{1}{T_2} - 0,386}{36195}$$

Equação 4.10

$$[Fe^{3+}] = \frac{\frac{1}{T_2} - 0,368}{13009}$$

Equação 4.11

$$[Cu^{2+}] = \frac{\frac{1}{T_2} - 0,422}{1467}$$

Equação 4.12

$$[Mn^{2+}] = \frac{\frac{1}{T_2} - 0,390}{32095}$$

Equação 4.23

Com isso é possível empregar a RMN-DT, com as sequências CPMG ou CP-CWFP, para determinar rapidamente a concentração dos íons paramagnéticos em solução aquosa. A seguir, será apresentado o uso destas metodologias em duas aplicações químicas, a medida das constantes de solubilidade e o monitoramento *in situ* de reações de eletrodeposição.

4.2 Estudo da constante de solubilidade (Kps) por RMN

A determinação da constante de solubilidade (Kps) tem grande importância e aplicação em química, principalmente na separação de íons por precipitação e amostras de sólido. Assim, a determinação do Kps em estudos ambientais analíticos é relevante. Métodos potenciométricos, amperométricos e condutométricos são os mais usados para reações de precipitação e determinação do Kps. Entretanto, em geral, esses métodos apresentam algumas limitações como dependência da viscosidade, condutância e cor. (SKOOG *et al.*, 2006)

Desta maneira, neste trabalho propomos uma nova abordagem para o estudo e determinação do Kps de íons. A RMN, além de ser uma técnica analítica de precisão, independe das questões citadas e se mostra como ferramenta promissora nesta área.

Para o estudo do Kps, usou-se a diferença de solubilidade dos íons paramagnéticos em diferentes pHs. As reações estudadas e as respectivas equações (4.14, 4.15 e 4.16) para o cálculo de Kps dos três íons analisados, segundo a metodologia proposta por Meighan (2008), são:

Equação 4.3

Equação 4.4

Equação 4.5

Onde γ_2 é o coeficiente de atividade dos íons.

Desta forma é necessária a determinação da concentração do íon paramagnético, da hidroxila e dos coeficientes de atividade, de acordo com a força iônica do meio reacional, de cada uma das soluções, para a determinação da constante de solubilidade dos hidróxidos.

O primeiro passo foi a realização de titulações potenciométricas de soluções de cada íon em diferentes pHs, na faixa entre 1 e 12 e seguida de análise por relaxometria das mesmas soluções com a RMN-DT para se determinar a concentração dos íons paramagnéticos. Nas Figura 4.10, Figura 4.11 e Figura 4.12 estão a curva de titulação de T_2 *versus* pH para o Fe(OH)_3 , Cu(OH)_2 e Mn(OH)_2 , respectivamente. Com essas curvas obteve-se os pontos de equivalência de cada uma das reações.

É importante, porém, ressaltar que as análises de RMN por CPMG e CP-CWFP foram feitas com titulações diferentes, o que impediu a comparação entre as duas técnicas.

Resultados e discussão

Mesmo assim, as curvas de titulação serão apresentadas agrupadas por hidróxido, por facilitar a visualização e discussão dos dados.

Figura 4.10 - Gráfico de T_2 da água e Fe^{3+} em função do pH.

Figura 4.11 - Gráfico de T_2 da água e Cu^{2+} em função do pH.

Resultados e discussão

Figura 4.12 - Gráfico de T_2 da água e Mn^{2+} em função do pH.

Por meio das curvas de titulação, pôde-se calcular o pH no ponto de equivalência pela segunda derivada das curvas; sabendo-se o ponto de equivalência foi possível obter também o valor de T_2 na transição da curva; com o valor de pH calculou-se a concentração de hidroxilas existente no meio reacional no momento da viragem; e pelo $1/T_2$, juntamente com as Equações 4.7 a 4.12, calculou-se a concentração dos íons paramagnéticos.

Além disso, foi necessário saber, para que o Kps pudesse ser calculado, a força iônica das soluções, uma vez que o coeficiente de atividade de cada uma das espécies envolvidas é dependente deste. Para calcular a força iônica, utilizou-se a equação:

$$\text{força iônica} = \mu_2 = \frac{1}{2} ([A]Z_A^2 + [B]Z_B^2 + [C]Z_C^2 \dots)$$

Onde μ_2 é a força iônica;

A, B e C são íons,

e Z_A , Z_B e Z_C as cargas dos íons A, B e C, respectivamente.

Sabendo-se que a força iônica do meio, para as 3 soluções é igual a $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, pode-se determinar os valores dos coeficientes de atividade, que são: 0,76 para o OH^- , 0,16 para o Fe^{3+} , 0,40 para o Cu^{2+} e para o Mn^{2+} . (SKOOG *et al.*, 2006)

A etapa final foi o cálculo do Kps, utilizando as Equações 4.14, 4.15 e 4.16, e as informações (concentração do íon paramagnético e da hidroxila) calculadas a partir das

Resultados e discussão

curvas de titulação obtidas por CPMG e CP-CWFP, para os três íons paramagnéticos. Os resultados podem ser vistos na Tabela 4.5. Nesta tabela, pode-se notar que os valores de Kps obtidos pelas sequências propostas para o $\text{Fe}(\text{OH})_3$ e para o $\text{Cu}(\text{OH})_2$, concordam com os encontrados na literatura.

Tabela 4.5 - Valores de pH e T_2 obtidos pelas titulações, concentrações de hidroxila e íons paramagnéticos calculados com estes valores e comparação entre o Kps calculado experimentalmente com a variação de valores de Kps encontrada na literatura¹, segundo Clark e Bonicamp, (1998).

Sequência	íon	pH	$[\text{OH}^-]$ (mol.L ⁻¹)	T_2 (s)	[íon] (mol.L ⁻¹)
CPMG	Fe^{3+}	3,15	$1,41 \times 10^{-11}$	1,32	$2,72 \times 10^{-5}$
	Cu^{2+}	7,00	$1,00 \times 10^{-7}$	1,63	$1,57 \times 10^{-4}$
	Mn^{2+}	9,29	$1,95 \times 10^{-5}$	1,36	$9,65 \times 10^{-6}$
CP-CWFP	Fe^{3+}	3,27	$1,86 \times 10^{-11}$	1,27	$3,22 \times 10^{-5}$
	Cu^{2+}	6,46	$2,88 \times 10^{-8}$	1,63	$1,33 \times 10^{-4}$
	Mn^{2+}	9,35	$2,24 \times 10^{-5}$	1,38	$1,04 \times 10^{-5}$

íon	Sequência	Kps calculado	Variação de Kps na literatura ¹
Fe^{3+}	CPMG	$6,06 \times 10^{-39}$	10^{-37} a 10^{-41}
	CP-CWFP	$2,65 \times 10^{-38}$	
Cu^{2+}	CPMG	$3,63 \times 10^{-19}$	10^{-19} a 10^{-21}
	CP-CWFP	$3,48 \times 10^{-20}$	
Mn^{2+}	CPMG	$1,16 \times 10^{-15}$	10^{-12} a 10^{-14}
	CP-CWFP	$1,64 \times 10^{-15}$	

No entanto, observa-se que o valor de Kps obtido para o $\text{Mn}(\text{OH})_2$ está ligeiramente menor que o valor da literatura. Este fato indica que provavelmente os íons Mn^{2+} interagem de maneira diferente dos íons Fe^{3+} e Cu^{2+} com as moléculas de água, as quais têm o T_2 efetivamente medido. Estas interações já foram estudadas por Bloembergen *et al.*, (1948), que afirmou que a relação T_1/T_2 para soluções aquosas de íons paramagnéticos é igual a 1. Porém, posteriormente, Solomon (1955) constatou que existem diferenças nesta relação para o íon Mn^{2+} , uma vez que a razão T_1/T_2 para este íon não é 1.

Resultados e discussão

Nolle e Morgan (1957), estudaram os tempos de relaxação, T_1 e T_2 , do hidrogênio de soluções aquosas de Cr^{3+} , Mn^{2+} , Co^{2+} e Nd^{2+} na faixa de frequência de 2.7 até 28.7 MHz. Eles observaram uma diminuição nos valores de T_1 com a diminuição da frequência para Cr^{3+} e Mn^{2+} mas não para Co^{2+} e Nd^{2+} , enquanto T_2 permaneceu constante para todos os íons. Por causa disso, eles também constataram diferentes valores para a razão T_1/T_2 do Mn^{2+} . Este resultado indica que existe uma relação na forma como o manganês interage com os hidrogênios da água que é dependente do campo magnético B_0 onde a amostra está inserida, mas outros íons podem não sofrer esta influência.

No presente trabalho, também se analisou a razão T_1/T_2 para os íons estudados. O resultado obtido pode ser visto na Figura 4.13 e concorda com a literatura. Pode-se notar que a relação T_1/T_2 para Fe^{3+} e Cu^{2+} é igual a 1 enquanto a relação para Mn^{2+} é 3 antes da remoção do íon pela precipitação na forma de hidróxido.

Figura 4.13 - Gráfico ilustrando a razão T_1/T_2 em diferentes valores de pH.

Com esses resultados fica demonstrado que a RMN-DT pode ser usada para medir o Kps de íons paramagnéticos em solução em concentrações bem pequenas, com certa precisão. Como os aparelhos de RMN-DT estão cada vez mais comuns nos laboratórios de pesquisa, esse método poderá ser até usado em aulas práticas para medir Kps de íons paramagnéticos que não tem absorção no UV-visível, e em situações onde não seja possível utilizar indicadores químicos e eletrólitos suporte.

4.3 Estudo eletroquímico-RMN no domínio do tempo *in situ* de íons paramagnéticos em solução aquosa.

Outra aplicação desenvolvida neste trabalho, com o uso da medida da concentração de íons paramagnéticos por relaxometria, foi o monitoramento *in situ* de reações eletroquímicas. Esse trabalho envolveu o desenvolvimento e adaptação de células eletroquímicas para uso em um espectrômetro de RMN-DT e as aplicações nas reações de eletroredução.

4.3.1 Construção de uma célula eletroquímica

Como parte da pesquisa *in situ* entre a eletroquímica e a ressonância magnética no domínio do tempo, foram desenvolvidas duas células eletroquímicas que pudessem ser acopladas a um espectrômetro de RMN. Tais células foram baseadas em células anteriormente desenvolvidas pelo grupo (BARBOSA *et al.*, 2010; NUNES, 2012), que por sua vez foram baseadas em células relatadas na literatura, por pesquisadores que também trabalham com eletroquímica-RMN. (KLOD *et al.*, 2009; PRENZLER *et al.*, 2000; SANDIFER *et al.*, 1993; WEBSTER, 2004)

Um esquema da primeira célula, junto com uma foto desta, pode ser vista na Figura 4.14. A célula é feita com tampa em ETFE e o corpo de vidro, possuía como eletrodo de trabalho um tarugo de Au com área de superfície de $0,8 \text{ mm}^2$, como contra eletrodo um fio de Pt de 0,5 mm de diâmetro e 3 cm de comprimento enrolado e como eletrodo de referência Hg/HgO/NaOH ($1,0 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH}$).

Resultados e discussão

Figura 4.14 - Sonda eletroquímica-RMN desenvolvida para medidas de deposição íons paramagnéticos no espectrômetro de RMN-DT.

Algumas medidas foram feitas para soluções de Cu^{2+} e os resultados podem ser vistos na Figura 4.15. Observa-se uma estreita relação entre a variação de $1/T_2$ e a diminuição da concentração do íon cúprico o que corrobora a teoria de que os íons paramagnéticos interferem diretamente nos mecanismos de relaxação dos hidrogênios da água. Nesta célula, a concentração de Cu^{+2} variou de $5,36 \times 10^{-4}$ para $3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ durante uma hora de reação, o que é equivalente a 44% da remoção do íon para sua forma metálica.

Figura 4.15 – Gráfico do decaimento de $1/T_2$ e $[\text{Cu}^{+2}]$ durante uma eletrodeposição de 60 minutos com a célula apresentada na Figura 4.14

Resultados e discussão

Porém, nota-se que perto de uma hora de eletrólise, a eficiência da eletrodeposição diminui. Por isso, uma desvantagem desta célula era a sua limitação em relação ao tamanho dos eletrodos, que restringiam a faixa de concentração na qual era possível trabalhar. Foi então construída uma segunda célula, baseada na célula construída por Nunes (2012), que apresentava mais flexibilidade neste sentido.

Para isso, foram construídos 3 eletrodos, fixados a uma tampa de ETFE, como pode ser visto na Figura 4.16. Na extremidade dos eletrodos, conectores de cobre foram soldados para que não houvesse perda de contato entre os cabos do potenciostato e os eletrodos. Tais conectores foram isolados para que não entrassem em contato entre si.

Figura 4.16 – Eletrodos de trabalho (chapa de Pt), referência (fio de Ag) e contra-eletródo (fio espiralado de Ag).

O suporte de amostras original do espectrômetro da SpinLock (Figura 4.17) não possibilitava a introdução da célula eletroquímica com seus eletrodos no equipamento. Assim, um novo suporte foi projetado, como pode ser visto na Figura 4.18. Este novo suporte foi construído em ETFE e alumínio, pois estes materiais não interferem no campo magnético do ímã.

Resultados e discussão

Figura 4.17 - Suporte de amostrar fornecido pela SpinLock.

Vale ressaltar que outro cuidado instrumental importante tomado e necessário foi o de que a célula ficasse posicionada na região sensível da bobina. Pode-se observar na Figura 4.18 que o suporte construído é compatível com o original no que diz respeito ao limite da detecção da rf, uma vez que a célula fica posicionada na mesma altura que a amostra ficaria, utilizando-se o suporte original, além de permitir a introdução dos eletrodos, sendo construído assim um sistema simples e prático para realização de experimentos espectroeletroquímicos *in situ*.

Figura 4.18 - Suporte original, suporte construído e célula eletroquímica desenvolvida.

4.3.2 Medidas eletroquímicas

As voltametrias cíclicas foram realizadas com o objetivo de traçar o perfil eletroquímico do Fe^{3+} , Cu^{2+} e do Mn^{2+} , para que pudessem ser determinadas as melhores condições a serem utilizadas nas amperometrias.

A primeira solução estudada foi a do íon Fe^{3+} aquoso. Como pode ser observado na Figura 4.19, na concentração estudada, o potencial onde ocorre a redução do íon para o ferro metálico conforme a reação

é de aproximadamente -0,45 V. Assim, para as amperometrias realizadas para o Fe, o potencial escolhido foi de - 0,5 V, uma vez que é interessante escolher o potencial a ser utilizado sempre um pouco acima do obtido, para garantir que exista energia suficiente para que a redução ocorra de forma eficiente.

Figura 4.19 - Voltamograma cíclico da solução de Fe^{3+} em concentração igual a $5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

A segunda solução a ser estudada eletroquimicamente foi a de Cu^{2+} . Como se observa na Figura 4.20, o pico de corrente da voltametria cíclica, em um potencial de aproximadamente 0,3 V, foi atribuído à redução do íon Cu^{2+} a Cu metálico, conforme a reação

Resultados e discussão

Desta maneira, foi escolhido o potencial de -0,35 V para realização das amperometrias com o cobre, pelos mesmos motivos já citados para o ferro.

Figura 4.20 - Voltamograma cíclico da solução de Cu^{2+} em concentração igual a $5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

Finalmente, para a solução de Mn^{2+} , a voltametria Cíclica apresentou um pico de corrente no potencial aproximado de -0,3 V, como pode ser visto na Figura 4.21. Tal pico foi atribuído à reação

e assim, foi definido o potencial de -0,35 V para realização das amperometrias.

Figura 4.21 – Voltamograma cíclico da solução de Mn^{2+} em concentração igual a $5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

4.3.3 Medidas *in situ* eletroquímica-RMN no domínio do tempo

Um esquema do sistema interfaceado de eletroquímica-RMN-DT pode ser visto na Figura 4.22. Assim, definidos os potenciais a serem aplicados através das voltametrias cíclicas, montou-se o sistema *in situ*.

Figura 4.22 – Esquema do sistema eletroquímica-RMN-DT montado para execução dos experimentos.

Resultados e discussão

Conforme discutido anteriormente, os íons paramagnéticos interferem diretamente nos tempos de relaxação dos hidrogênios da água e, conforme a redução e consequente retirada destes íons para a sua forma metálica, esperou-se um aumento nos valores de T_2 . Assim, como foi descrito nos Materiais e Métodos, durante a realização das amperometrias, foram medidos de 10 em 10 minutos, os valores de T_2 para as soluções, no intuito de monitorar este aumento. Assim, os amperogramas para Fe^{3+} , Cu^{2+} e Mn^{2+} podem ser observados na Figura 4.23. Os ruídos que ocorrem, com periodicidade, são devidos às medidas de CPMG.

Figura 4.23 – Gráfico ilustrando a variação de corrente, por 60 minutos, de soluções $5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de Fe^{3+} , Cu^{2+} e Mn^{2+} , com potencial constante.

Para cada amperometria são obtidos sete decaimentos de T_2 pela sequência de CPMG. Com estes valores, pode-se calcular a concentração do íon paramagnético durante a eletrólise, sendo possível determinar a eficiência da eletrodeposição durante o experimento, sem a interrupção deste. Para este processo, utiliza-se a relação $1/T_2$ e as Equações 4.7, 4.8 e 4.9. Os resultados para Fe^{3+} são mostrados na Figura 4.24 e para Cu^{2+} na Figura 4.25.

Os resultados para Mn^{2+} não são mostrados, uma vez que não foi observada a remoção deste íon. É possível inferir que a eletrodeposição do manganês não ocorreu por dificuldades de caráter eletroquímico e não porque a sequência de RMN não foi capaz de mensurar as diferenças de valores. Isso devido à observação feita no eletrodo de trabalho, onde era perceptível o ferro e o cobre depositado, mas o manganês não.

Resultados e discussão

Figura 4.24 – Gráfico de $1/T_2$ e $[Fe^{3+}]$ calculada durante 60 minutos de eletrólise. Os valores próximos aos pontos, no gráfico, representam a % de remoção do íon em cada ponto.

Figura 4.25 - Gráfico de $1/T_2$ obtido por CPMG e $[Cu^{2+}]$ calculada durante 60 minutos de eletrólise. Os valores próximos aos pontos, no gráfico, representam a % de remoção do íon em cada ponto.

Como o íon Mn^{2+} não apresentou resultados do ponto de vista eletroquímico, decidiu-se por não estudá-lo com a sequência de CP-CWFP. Desta maneira, a Figura 4.26 apresenta as amperometrias feitas para o Fe^{3+} e Cu^{2+} *in situ* com o CP-CWFP.

Resultados e discussão

Figura 4.26 -Gráfico ilustrando a variação de corrente, por 60 minutos, de soluções $5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de Fe^{3+} e Cu^{2+} , com potencial constante.

Também foram feitas sete medidas de CP-CWFP para cada íon e os resultados para Fe^{3+} são apresentados na Figura 4.27 e para Cu^{2+} na Figura 4.28. A sequência de CP-CWFP não apresentou resultados muito coerentes. Uma possível explicação para isso é o fato de que o ruído introduzido no sistema pela inserção dos eletrodos no equipamento atrapalhou o fitting do sinal e o cálculo de M_z , ambos necessários para a determinação de T_2 , conforme foi discutido na introdução.

Contudo, percebe-se uma tendência na remoção dos íons do meio reacional. A porcentagem de remoção do íon férrico varia de 8 a 36% (com flutuações) e a do íon cúprico de 30 a 53% (também com flutuações). Este fato pode ser um indício de que, com mais alguns experimentos, que aprimorem a técnica, esta sequência possa ser usada como uma medida qualitativa do desenvolvimento da reação.

Resultados e discussão

Figura 4.27 - Gráfico de $1/T_2$ adquirido por CP-CWFP e $[Fe^{3+}]$ calculada durante 60 minutos de eletrólise. Os valores próximos aos pontos, no gráfico, representam a % de remoção do íon em cada ponto.

Figura 4.28 - Gráfico de $1/T_2$ obtido por CP-CWFP e $[Cu^{2+}]$ calculada durante 60 minutos de eletrólise. Os valores próximos aos pontos, no gráfico, representam a % de remoção do íon em cada ponto.

Resultados e discussão

O ruído gerado pelos eletrodos e pela corrente aplicada, que pode ser visto na Figura 4.29, deixa o primeiro eco (M_0), que é normalmente o ponto mais alto do espectro, na mesma altura que alguns pontos de ruído e isso interfere no cálculo de M_z , que distorce os valores de T_2 . Poder-se-ia então, trabalhar com o T^* . Mas, como é possível observar pelo decaimento, o sinal de CP-CWFP ficou pouco definido, o que também levou a distorções nos valores de T^* , impossibilitando a análise com precisão das eletrodeposições.

Figura 4.29 - Decaimento de CP-CWFP durante eletrólise.

5 Conclusão

Pelos resultados obtidos pode-se concluir que a medida de relaxometria por RMN-DT, tanto pela sequência CPMG quanto CP-CWFP, de soluções aquosas de íons paramagnéticos é uma medida muito precisa e que pode ser usada em análise quantitativas da concentração dos íons em solução.

Também pode-se concluir que pela técnica CPMG foi possível observar que as análises por T_2 são também precisas, fornecendo valores bem próximos aos encontrados na literatura para as constantes do produto de solubilidade dos hidróxidos de ferro (III) e cobre (II). Para o $Mn(OH)_2$, embora próximo, o valor desta constante foi um pouco menor.

Já pela sequência de CP-CWFP, como é possível obter T_1 e T_2 em um único experimento, observou-se que o comportamento dos dois é semelhante, o que indica concordância com a literatura. Além disso, os valores de Kps calculados pelas duas técnicas, embora em titulações diferentes, foram concordantes.

Conclui-se, então, que a metodologia proposta, tanto por CPMG quanto por CP-CWFP, para determinação do Kps dos 3 hidróxidos, é passível de ser empregada, inclusive em situações de ensino, onde as duas coisas poderiam ser ensinadas simultaneamente.

Também graças à CP-CWFP, percebeu-se que o íon manganês interage de maneira diferente com os hidrogênios da água, alterando a razão T_1/T_2 , por influenciar um aumento nos valores de T_1 . Supõe-se assim, que este fato esteja relacionado com a pequena diferença entre o valor calculado e o valor tabelado para o Kps deste hidróxido.

Outros experimentos serão necessários para confirmar esta hipótese, como a medida destas constantes em outros campos magnéticos, já que a teoria disponível atesta que os valores de T_1 para soluções aquosas de manganês dependem da frequência de B_0 .

Também será possível a determinação das constantes de outros íons, como o Cr^{3+} e o Gd^{3+} , reportados na literatura como tendo um comportamento parecido com o do Mn^{2+} , ou seja, alterando a relação T_1/T_2 .

Nas pesquisas eletroquímica-RMN, a célula eletroquímica construída foi eficiente, permitindo observar os picos de redução para os três íons analisados, mas não sendo

Conclusão

eficiente na redução do íon manganês. Não foi possível determinar, neste trabalho, uma possível causa para este problema, sendo que pesquisas adicionais, com outros eletrodos, seriam necessárias.

Além disso, do ponto de vista espectroscópico, a CP-CWFP não foi eficiente para um acompanhamento quantitativo da redução, uma vez que o ruído inerente ao interfaceamento das técnicas algumas vezes não permitiu a determinação precisa do quanto havia sido reduzido, sendo possível apenas a aquisição de noção de que a eletrodeposição havia ocorrido.

A remoção de íons de meios reacionais tem grandes aplicações na química e na indústria e a introdução dos espectrômetros de RMN-DT, cada vez mais baratos, nestas análises, só pode agregar valor e praticidade às pesquisas já realizadas. A possibilidade de se acompanhar a remoção de íons paramagnéticos sem que a reação eletroquímica tenha de ser interrompida e, além disto, não havendo necessidade de preocupações com a viscosidade da solução ou com a necessidade de adicionar indicadores químicos é muito interessante.

Referências

ANDRADE, F. D. DE. **Desenvolvimento de sequências de pulso de eco de spin de baixa potência para RMN on-line**. [S.l.]: Universidade de São Paulo, 2011. 78 p.

AZEREDO, R.B.V.; COLNAGO, L.A.; SOUZA, A. A.; ENGELSBURG, M. Continuous wave free precession. **Analytica Chimica Acta**, v. 478, n. 2, p. 313-320, 2003.

BARBOSA, L. L.; COLNAGO, LUIZ ALBERTO; CARLOS, I. A.; NUNES, L. M. DA S. Low-field NMR-electrochemical cell for *in situ* measurements of paramagnetic species. **ECS Transactions**, v. 25, n. 33, p. 215-221, 2010.

BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical methods: fundamentals and applications**. 2nd. ed. [S.l.]: Wiley, 2001. 833 p.

BERNHEIM, R. A.; BROWN, T. H.; GUTOWSKY, H. S.; WOESSNER, D. E. Temperature dependence of proton relaxation times in aqueous solutions of paramagnetic ions. **The Journal of Chemical Physics**, v. 30, p. 950 - 956, 1959.

BLOEMBERGEN, N.; PURCELL, E. M.; POUND, R. V. Relaxation effects in nuclear magnetic resonance absorption*. **Physical review**, v. 73, n. 7, p. 679 - 712, 1948.

CLARK, R. W.; BONICAMP, J. M. The Ksp-solubility conundrum. **Journal of Chemical Education**, v. 75, n. 9, p. 4-7, 1998.

DEBLAEY, C. J.; VARKEVISSER, F. A.; KALK, A. Pulsed proton NMR and solid liquid fat ratio determinations in suppository vehicles and aminophylline suppositories. **Pharmaceutisch Weekblad-Scientific Edition**, v. 6, n. 5, p. 203 - 208, 1986.

DESBOIS, P.; LEBOTLAN, D. Proton low-field NMR measurements on crackers. **Journal of Food Science**, v. 59, n. 5, p. 1088 - 1090, 1994.

GALE, R. J. **Spectroelectrochemistry: theory and practice**. New York: Plenum Press, 1988. 447 p.

GILL, V. M. S.; GERALES, C. F. C. **Ressonância magnética nuclear: fundamentos, métodos e aplicações**. Lisboa: Calouste Gulbenkian, 1987. 1012 p.

GLEBOV, A. N.; KHOKHLOV, M. V.; ZHURAVLEVA, N. E. Structural-dynamic and magnetic-properties of 3d-element and 4f-element equations. **Zhurnal Neorganicheskoi Khimii**, v. 37, p. 2323 - 2328, 1992.

HALLIDAY, D.; RESNICK, R. **Fundamentos de física**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora Ltda, 1991. p. 372

Referências

- HARRIS, D. C. **Análise química quantitativa**. 7^a ed. Rio de Janeiro: [s.n.], 2008. p. 868
- KERWOOD, D. J.; BOLTON, P. H. Low-field NMR. **Journal of Magnetic Resonance**, v. 68, n. 3, p. 588 - 592, 1986.
- KLOD, S.; ZIEGS, F.; DUNSCH, L. In situ NMR spectroelectrochemistry of higher sensitivity by large scale electrodes. **Analytical chemistry**, v. 81, n. 24, p. 10262-7, 2009.
- LATORRACA, G. A.; DUNN, K. J.; WEBBER, P. R.; CARLSON, R. M. Low-field NMR determinations of the properties of heavy oils and water-in-oil emulsions. **Magnetic Resonance Imaging**, v. 16, n. 5-6, p. 659 - 662, 1998.
- MAHAM, B. H. **Química - um curso universitário**. 5^a ed. São Paulo: Edgard Blucher, 1981. p. 654
- MEIBOOM, S.; GILL, D. Modified spin-echo method for measuring nuclear relaxation times. **Review of Scientific Instruments**, v. 29, n. 8, p. 688, 1958.
- MEIGHAN, M. Determining the solubility product of $\text{Fe}(\text{OH})_3$: an equilibrium study with environmental significance. **Journal of Chemical Education**, v. 85, n. 2, p. 6 - 7, 2008.
- MEILES, L.; THOMAS, H. C. Are solubilities and solubility products related? **Journal of Chemical Education**, v. 43, n. 12, p. 667-672, 1966.
- NOLLE, A. W.; MORGAN, L. O. Frequency dependence of proton spin relaxation in aqueous solutions of paramagnetic ions. **The Journal of Chemical Physics**, v. 26, n. 3, p. 642 - 648, 1957.
- NUNES, L. M. DA S. **Desenvolvimento de sistemas eletroquímicos acoplados a RMN de baixo e alto campo para análise in situ**. [S.l.]: Universidade de São Paulo, 2012. 98 p.
- POPEL, A. A.; ZAKHAROV, A. V.; EVGENEVA, I. I. Relaxation analysis of nonorganic materials. **Zhurnal Neorganicheskoi Khimii**, v. 23, n. 1, p. 2447 - 2451, 1978.
- PRENZLER, P. D.; BRAMLEY, R.; DOWNING, S. R.; HEATH, G. A. High-field NMR spectroelectrochemistry of spinning solutions: simultaneous in situ detection of electrogenerated species in a standard probe under potentiostatic control. **Electrochemistry Communications** 2, v. 2, p. 516-521, 2000.
- RADULESCU, C.; TARABASANU-MIHAILA, C.; HOSSU, A.; IONITA, I. The comparative study on the synthesis methods of a heterocyclic system 2-aminothiazolo[4,5-b]pyridine. **Revista de Chimie**, v. 56, n. 6, p. 659-662, 2005.
- RICHARDS, J. A.; EVANS, D. H. Flow cell for electrolysis within the probe of a nuclear magnetic resonance spectrometer. **Analytical Chemistry**, v. 47, n. 6, p. 964-966, 1975.

Referências

RUAN, R. R.; LONG, Z. Z.; SONG, A. J.; CHEN, P. L. Determination of the glass transition temperature of food polymers using low field NMR. **Food Science and Technology-Lebensmittel-Wissenschaft & Technologie**, v. 31, n. 6, p. 516 - 521, 1998.

SANDIFER, M. E.; ZHAO, M.; KIM, S.; SCHERSON, D. A. In situ nuclear magnetic resonance determination of paramagnetic susceptibilities of electrogenerated species. **Analytical Chemistry**, v. 65, n. 15, p. 2093-2095, 1993.

SCHLUTER, A.; WEISS, A. Nuclear magnetic resonance relaxation titration. **Fresenius' Zeitschrift fur Analytische Chemie**, v. 266, n. 3, p. 177-186, 1973.

SCHOLZ, F. **Electroanalytical methods: guide to experiments and applications**. 2nd ed. Germany: Springer, 2005. p. 331

SKOOG; WEST; HOLLER; CROUCH. **Fundamentos de Química Analítica**. 8ª ed. [S.I.]: Editora Thomson, 2006. p. 999

SOLOMON, I. Relaxation processes in a system of two spins*. **Physical review**, v. 99, n. 2, p. 559-566, 1955.

THOMAS, S. R.; PRATT, R. G.; MILLARD, R. W. *et al.* In vivo pO(2) imaging in the porcine model with perfluorocarbon F-19 NMR at low-field. **Magnetic Resonance Imaging**, v. 14, n. 1, p. 103 - 114, 1996.

VASILEV, P. A.; VASILEV, S. V.; IVANOV, A. L. NMR analyzer of aqueous solutions of paramagnetic metal-ions. **Intruments and Experimental Techniques**, v. 37, p. 636 - 641, 1994.

VENÂNCIO, T.; ENGELSBERG, M.; AZEREDO, R B V; COLNAGO, L A. Fast and simultaneous measurement of longitudinal and transverse NMR relaxation times in a single continuous wave free precession experiment. **Journal of Magnetic Resonance**, v. 173, n. 1, p. 34 - 39, 2005.

WEBSTER, R. D. In situ electrochemical-NMR spectroscopy. Reduction of aromatic halides. **Analytical chemistry**, v. 76, n. 6, p. 1603-10, 2004.

ZHANG, X.; ZWANZIGER, J. W. Design and applications of an in situ electrochemical NMR cell. **Journal of Magnetic Resonance**, v. 208, n. 1, p. 136-47, 2011.