



**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA**  
**INSTITUTO DE QUÍMICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**O Espalhamento Raman Intensificado por Superfícies (SERS) em  
Eletrodos de Cobre e Prata em Meio de Líquidos Iônicos: Efeito da  
Água e do Benzotriazol**

**Leonardo Alberto Fernandes da Costa**

Orientador: Prof. Dr. Joel C. Rubim

**Brasília-DF**

**Agosto de 2011**

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA**  
**INSTITUTO DE QUÍMICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**O Espalhamento Raman Intensificado por Superfícies (SERS) em  
Eletrodos de Cobre e Prata em Meio de Líquidos Iônicos: Efeito da  
Água e do Benzotriazol**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação do Instituto de Química da Universidade de Brasília, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre.

**Leonardo Alberto Fernandes da Costa**

Orientador: Prof. Dr. Joel C. Rubim

**Brasília-DF**

**Agosto de 2011**

# Folha de Aprovação

À minha família,  
sem o apoio da qual a realização deste trabalho não seria possível.

## **Agradecimentos**

Ao Professor Joel Rubim, pelos ensinamentos e orientações desde minha iniciação científica;

Ao Professor Paulo Suarez, pela amizade durante esses anos de convívio;

A minha namorada Karla por todo o amor, carinho e compreensão dedicados a mim;

Ao meu primo Glauber, por todo o apoio e amizade, desde sempre e por todas as vezes que me socorreu, sem hesitar;

Ao meu amigo Vianney, pelo convívio e apoio durante o desenvolvimento desse trabalho e grande amizade, pelos quais sou muito grato;

A minha colega de trabalho Harumi, pela ajuda com a parte experimental, sem a qual esse trabalho não seria possível;

Aos meus colegas de laboratório: Anderson, Alexandre, Fábio, Karla, David, Oswaldo, Melqui, Flávia, Juliana, Cynara, Christian, Moema e todos os outros com os quais convivi no LMC, que me apoiaram e me ajudaram de várias formas;

A minha mãe Ana, ao meu pai Zequinha, ao meu irmão Dedé e minha Irmã Carol pela paciência, apoio e amor dedicados a mim constantemente por todos esses anos;

Ao meu tio Carlão e as minhas tias Lucia e Cida por todo o suporte que me deram desde o ensino fundamental.

Aos meus avós Terezinha, João, Antônio e Ritinha, e a todos os meus tios e tias pelo carinho, assistência e a amizade oferecidos a mim sempre que foi necessário.

Aos meus queridos amigos Leidy, Roberto, Rebeca, Glauber, Renato, Rodrigo, Pumba e Preá, por tornarem meus dias muito mais divertidos durante essa jornada;

À Capes, pela bolsa concedida a mim;

E principalmente a Deus, que sempre esteve ao meu lado em todos os momentos de desespero e dificuldades.

## Resumo

Neste trabalho, o espalhamento Raman intensificado por superfície (SERS) foi utilizado numa investigação estrutural dos eletrodos de prata e cobre em contato com líquidos iônicos (LIs). Os LIs investigados foram o tetrafluorborato de 1-n-butil-3-metilimidazólio ( $\text{BMI.BF}_4$ ) e o bis(trifluorosulfonilimidato) de 1-n-butil-3-metilimidazólio ( $\text{BMI.NTf}_2$ ). Esta investigação foi realizada na ausência e na presença de água. Medidas de voltametria cíclica mostraram que a adição de água provoca uma diminuição nas janelas eletroquímicas dos metais investigados em meio de LIs, mas esse efeito é mais acentuado para o  $\text{BMI.BF}_4$ . Medidas de MFA realizadas após os ciclos de oxidação-redução do eletrodo de cobre mostram a formação de uma superfície nanoestruturada com partículas de dimensões entre 50 e 100 nm. Foi observado que a adição de pequenas quantidades de água provoca uma perda notável nas intensidades SERS do cátion  $\text{BMI}^+$  adsorvido no cobre, enquanto para a prata este efeito ocorre em menor grau. A supressão da intensidade SERS no cobre foi atribuída à presença de um filme  $\text{Cu}_2\text{O}$  na superfície de cobre que aumenta a afinidade dessa superfície com a água e evita o contato do  $\text{BMI}^+$  com os sítios SERS-ativos. O efeito do benzotriazol (BTAH) como inibidor de corrosão do cobre também foi investigado por espectroscopia SERS. Observou-se que o BTAH provoca uma diminuição das correntes anódicas do cobre em  $\text{BMI.BF}_4$  devido à formação de um filme protetor na superfície do cobre, o complexo polimérico  $[\text{Cu(I)BTA}]_n$ . Também foi observado que mesmo em potenciais onde o filme protetor é reduzido, BTAH adsorve sobre a superfície de cobre formando uma ligação química com os sítios SERS-ativos. Foram realizados também ensaios de corrosão por perda de massa para o eletrodo de cobre em meio de  $\text{BMI.NTf}_2$  em diferentes temperaturas, na ausência e presença de BTAH. Diferentemente dos resultados já relatados na literatura, foi observado que a corrosão do cobre em  $\text{BMI.NTf}_2$  ocorre a taxas mais elevadas somente para temperaturas acima de  $250\text{ }^\circ\text{C}$ , após 120h de exposição e que o BTAH também inibe a corrosão do cobre em altas temperaturas. Medidas Raman realizadas nas superfícies de cobre submetido aos experimentos de corrosão na presença de BTAH mostraram que o filme polimérico  $[\text{Cu(I)BTA}]_n$  também se forma na superfície de cobre nessas condições.

## Abstract

In this work, the surface-enhanced Raman scattering (SERS) was used in a structural investigation of silver and copper electrodes in contact ionic liquids (ILs). The investigated ILs were the 1-*n*-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate (BMI.BF<sub>4</sub>) and the 1-*n*-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluorosulfonilimide) (BMI.NTf<sub>2</sub>). This study was performed in the absence and presence of water. Cyclic voltammetry measurements have shown that the addition of water causes a decrease in the electrochemical windows of the investigated metals in the ILs, but this effect is more prominent for BMI.BF<sub>4</sub>. AFM measurements performed on the copper electrode after the oxidation-reduction cycles have shown the formation of a nanostructured surface corresponding to metal bumps with sizes in the 50-100 nm range. It has been observed that the addition of small quantities of water causes a remarkable loss of SERS intensity of the BMI<sup>+</sup> cation adsorbed on copper while for silver this effect occurs in a lesser extent. The suppression of the SERS intensity of copper was attributed to the presence of a Cu<sub>2</sub>O film on the copper surface that increases the copper surface affinity for water and avoids the contact of BMI<sup>+</sup> with the SERS-active sites. The effect of benzotriazol (BTAH) as a corrosion inhibitor for copper electrodes was also investigated by SERS spectroscopy. It has been observed that BTAH causes a decrease on anodic currents of copper in BMI.BF<sub>4</sub> due to the formation of a protective film on the copper surface, the [Cu(I)BTA]<sub>n</sub> polymeric complex. It has also been observed that even at potentials where the protective film is reduced, BTAH adsorbs on the copper surface forming a chemical bond with the SERS-active site. The corrosion of copper pieces in BMI.NTf<sub>2</sub> at different temperatures and in the absence and presence of BTAH was investigated by weightloss measurements. Differently from the results already reported in the literature, it has been observed that the corrosion of copper in BMI.NTf<sub>2</sub> occurs at higher rates only for temperatures above 250 °C after 120h of exposure and that BTAH also inhibits the corrosion of copper at higher temperatures. Raman measurements performed on the copper surfaces subjected to corrosion experiments in the presence of BTAH have shown that the [Cu(I)BTA]<sub>n</sub> polymeric film does also forms on the copper surface.

# Sumário

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>2</b>
	<i>Introdução e Objetivos.....</i>	<i>2</i>
	<i>Motivação.....</i>	<i>3</i>
	<i>Objetivos específicos.....</i>	<i>4</i>
<b>2</b>	<b>FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....</b>	<b>6</b>
2.1	Espalhamento Raman.....	6
2.2	Espalhamento Raman Intensificado por Superfície (SERS).....	14
	<i>Mecanismo Eletromagnético.....</i>	<i>15</i>
	<i>Mecanismo Químico ou de Transferência de Carga.....</i>	<i>17</i>
2.3	Voltametria.....	20
2.4	Breve histórico sobre o Benzotriazol (BTAH) como inibidor de corrosão para o cobre.....	26
2.5	Líquidos Iônicos.....	30
<b>3</b>	<b>METODOLOGIA.....</b>	<b>36</b>
3.1	Síntese de líquidos iônicos.....	36
	<i>Troca do ânion dos líquidos iônicos.....</i>	<i>37</i>
3.2	Voltametria cíclica.....	38
3.3	Síntese dos complexos de BTAH.....	39
3.4	Espectroscopia (SERS).....	40
3.5	Análise de corrosão e perda de massa.....	41
3.6	Microscopia de força atômica (MFA).....	42
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>44</b>
4.1	Voltametria cíclica em meio de BMI.BF <sub>4</sub> .....	44
	<i>Eletrodo de prata em BMI.BF<sub>4</sub> – Efeito da água.....</i>	<i>46</i>
	<i>Eletrodo de Cobre em BMI.BF<sub>4</sub> – efeito da adição de BTAH e água.....</i>	<i>47</i>
4.2	Voltametria cíclica em meio de BMI.NTf <sub>2</sub> .....	49
	<i>Eletrodo de Cu em BMI.NTf<sub>2</sub>.....</i>	<i>49</i>
	<i>Eletrodo de Prata em BMI.NTf<sub>2</sub>.....</i>	<i>50</i>
4.3	Efeito SERS em eletrodos de Cobre e Prata.....	52
	<i>Ativação do eletrodo de cobre.....</i>	<i>52</i>
	<i>Comparação dos espectros SERS do eletrodo de prata e cobre em BMI.BF<sub>4</sub>.....</i>	<i>53</i>
	<i>Efeito da água nos espectros SERS dos eletrodos de cobre e prata em BMI.BF<sub>4</sub>.....</i>	<i>56</i>

	<i>SERS do eletrodo de cobre em BMI.BF<sub>4</sub>:Efeito da adição de BTAH</i> .....	62
4.4	Estudos SERS dos eletrodos de cobre e prata em BMI.NTf <sub>2</sub> .....	68
	<i>SERS do eletrodo de cobre em BMI.NTf<sub>2</sub></i> .....	68
	<i>SERS do eletrodo de prata em BMI.NTf<sub>2</sub></i> .....	71
4.5	Estudo da corrosão do cobre em BMI.NTf <sub>2</sub> .....	72
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES</b> .....	<b>84</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>87</b>

## Lista de Abreviaturas e Acrônimos

BMI – *1-n-butil-3-metil-imidazólio.*

BMI.BF<sub>4</sub> – *Tetrafluoroborato de 1-n-butil-3-metil-imidazólio.*

BMI.PF<sub>6</sub> – *Hexafluorofosfato de 1-n-butil-3-metil-imidazólio.*

BMI.NTf<sub>2</sub> – *Trifluoromethanesulfonimide de 1-n-butil-3-metil-imidazólio.*

EQRP – *Eletrodo de quase referência de platina.*

LI – *Líquido iônico.*

PCZ – *Potencial de Carga Zero.*

SERS – *Surface Enhanced Raman Scattering*

VC – *Voltamograma cíclico.*

NP – *Nanopartículas.*

MFA – *Microscopia de Força Atômica.*

## Lista de Tabelas

**Tabela 1.** Dados físico-químicos de alguns LI derivados cátion 1-alkil(R)-3-metilimidazólio, adaptado da referência [105] .....33

**Tabela 2.** Dados físico-químicos de alguns LI derivados cátion 1-alkil(R)-3-metilimidazólio, extraído da referência [90]. .....34

**Tabela 3.** Números de onda Raman (em cm<sup>-1</sup>) observados nos espectros Raman dos complexos [Cu(I)BTA]<sub>n</sub> e [Cu(I)CIBTAH]<sub>4</sub> e nos espectros SERS do eletrodo de cobre, nos potenciais indicados, em BMI.BF<sub>4</sub> contendo BTAH, com respectiva atribuição vibracional tentativa.....64

**Tabela 4.** Números de onda e intensidades relativas das principais bandas Raman observadas nos espectros FT-Raman do BMI.NTf<sub>2</sub> e nos espectros SER do LI adsorvido em eletrodo de cobre, com a correspondente atribuição vibracional tentativa.....70

**Tabela 5:** Resultados dos experimentos de perda de massa de Cu em meio de BMI.NTf<sub>2</sub> na presença e na ausência de BTAH.....74

## Lista de Figuras

- Figura 1.** Diagramas de energias para os fenômenos de espalhamento. Adaptado da referência [25]. .....8
- Figura 2.** Diagramas de energia para as transições Raman: efeito Raman ordinário (1), efeito Raman pré-ressonante (2), efeito Raman ressonante discreto (3), efeito Raman ressonante contínuo (4). ..... 12
- Figura 3.** Esquema representando a oscilação do plasma de superfície adaptado da referência [45]. ..... 16
- Figura 4.** Diagrama dos mecanismos de intensificação para o efeito SERS. A expressão  $(P = \alpha \cdot E)$  representa a relação entre o momento de dipolo induzido  $P$ , o campo elétrico da radiação incidente  $E_L$  e o tensor de polarizabilidade,  $\alpha$ . ..... 19
- Figura 5.** Voltamograma hipotético referente a uma célula eletroquímica contendo uma solução eletrolítica onde um A é submetido a uma rampa de potencial ao longo do tempo eletrodo. ....21
- Figura 6.** Diagrama representando a estrutura da dupla camada elétrica na presença de adsorção específica Sendo PHI o plano de Helmholtz interno e PHE plano de Helmholtz externo (adaptado da referência [34]). .....23
- Figura 7.** Diagrama ilustrando a rampa de potencial triangular utilizada em experimentos de voltametria cíclica .....24
- Figura 8.** Voltamograma cíclico hipotético de um célula eletroquímica contendo uma solução eletrolítica onde um analito A é submetido a oxidação e redução no eletrodo de trabalho. O eletrodo de referência é calomelano saturado (ECS). ...24
- Figura 9.** Voltamograma cíclico hipotético ilustrando a variação do potencial de pico com a velocidade. ....26
- Figura 13.** LIs derivados do 1-butil-3-metilimidazólio (BMI). Extraído da referência [102]. .....31
- Figura 14.** Estrutura tridimensional simplificada dos LIs do tipo  $\{[(DAI)_x(X)_{x-n}]^{n+}[(DAI)_{x-n}(X)_x]^{n-}\}$ , na qual A representa os ânions e B os anéis imidazólicos. retirada da referência<sup>97</sup> .....32
- Figura 15.** Esquema da reação de preparação do metanosulfonato de butila. ....36
- Figura 16.** Esquema da reação de preparação do 1-*n*-butil-3-metilimidazólio. ....37
- Figura 17.** Esquema da reação de síntese do BMI.BF<sub>4</sub>. ....37
- Figura 18.** Esquema da reação de síntese do BMI.NTf<sub>2</sub>. ....38

<b>Figura 19.</b> Células espectroeletróquímicas para trabalho em pressão atmosférica (a) e à pressão reduzida (b). .....	38
<b>Figura 20:</b> Posicionamento na célula espectroeletróquímica.....	41
<b>Figura 21.</b> Discos de Cu inseridos nos suportes de Teflon.....	41
<b>Figura 22.</b> do eletrodo de cobre em BMI.BF <sub>4</sub> na ausência (a) e presença (b) de 200 μL de água. v = 100 mV/s. ....	44
<b>Figura 23:</b> VCs do eletrodo de prata em BMI.BF <sub>4</sub> (A) seco 9h em vácuo (6,5x10 <sup>-6</sup> mBar) e após a adição de (B) 200 μL (C) 500 μL de água.....	46
<b>Figura 24:</b> Voltamogramas cíclicos do eletrodo de Cu em BMIBF <sub>4</sub> com “hold” de 30s em 0,8 V na ausência (a) e presença de BTAH 1 mM (b).....	48
<b>Figura 25:</b> VCs do eletrodo de cobre em BMI.BF <sub>4</sub> na ausência (a) e presença (b) de BTAH 0,001 mol.L <sup>-1</sup> . A inserção mostra uma visão expandida do VC na ausência de BTAH. ....	49
<b>Figura 26.</b> VCs do eletrodo de Cu em BMI.NTf <sub>2</sub> (a) após 2h de vácuo a pressão reduzida 10 <sup>-6</sup> mBar, (b) após adição de 7μL de H <sub>2</sub> O, (c) após adição de 200μL de H <sub>2</sub> O, (d) após adição de 500μL de H <sub>2</sub> O. ....	50
<b>Figura 27.</b> VCs do eletrodo de Ag em BMI.NTf <sub>2</sub> (a) após 2h de vácuo a 10 <sup>-6</sup> mar, (b) após a adição 200μL de H <sub>2</sub> O e (c) com eletrodo de Au. ....	51
<b>Figura 28.</b> Imagens de MFA (canal de amplitude), no modo contato intermitente, do eletrodo de Cu lixado, antes da ativação (a) e após ciclos de oxidação-redução em meio de BMI.BF <sub>4</sub> para ativação SERS (b).....	52
<b>Figura 29.</b> (1) Imagem de MFA (canal de topografia), no modo contato intermitente, do eletrodo de Cu após da ativação SERS em meio de BMI.BF <sub>4</sub> com seções transversais (a) e (b). (1a) Variação topográfica da seção transversal (a) e (1b) idem para seção transversal (b). . (2) Gráfico 3D da imagem (1). ....	53
<b>Figura 31.</b> Espectros SERS do eletrodo de cobre (linhas vermelhas) e do eletrodo de prata (linhas pretas) em BMI.BF <sub>4</sub> seco a vácuo nos potenciais indicados. ....	55
<b>Figura 32.</b> Espectros SERS dos eletrodos de cobre e prata em meio de BMI.BF <sub>4</sub> no potencial onde ocorre redução do BMI <sup>+</sup> . ....	56
<b>Figura 33.</b> Espectros SERS do eletrodo de cobre, nos potenciais indicados, em meio de BMI.BF <sub>4</sub> , na ausência (a) e presença de 200 μL de água.....	57
<b>Figura 34.</b> Espectros SERS do eletrodo de prata, nos potenciais indicados, em meio de BMI.BF <sub>4</sub> , na presença de 200 μL de água. ....	59
<b>Figura 35.</b> Esquema da estrutura da interface eletrodo de prata/BMI.BF <sub>4</sub> na presença de água para potenciais positivos e negativos em relação ao PCZ. ...	60

- Figura 36.** Esquema da estrutura da interface eletrodo de cobre/BMI.BF<sub>4</sub> na presença de água em potenciais positivos e negativos em relação ao PCZ.....61
- Figura 37.** Espectros SERS do eletrodo de cobre em BMI.BF<sub>4</sub>, nos potenciais indicados, na presença e ausência de BTAH 0,001 mol.L<sup>-1</sup>. Os espectros marcados com um \* foram registrados na presença de BTAH .....63
- Figura 38.** (a) Espectro SERS de um eletrodo de cobre em sol. aquosa de KCl 0,1 mol.L<sup>-1</sup> e BTAH 0,001 mol.L<sup>-1</sup>; (b) espectro SERS do eletrodo de cobre em BMI.BF<sub>4</sub> e 0,001 mol.L<sup>-1</sup> de BTAH em -0,4 V; (c) espectro Raman do complexo [Cu(I)BTA]<sub>n</sub>; (d) espectro SERS do eletrodo de cobre em BMI.BF<sub>4</sub> e 0,001 mol.L<sup>-1</sup> de BTAH em -1,6 V; (e) espectro SERS do eletrodo de cobre sol. aquosa de KCl 0,1 mol.L<sup>-1</sup>, HCl 0,001 mol.L<sup>-1</sup> e BTAH 0,001 mol.L<sup>-1</sup>; em -0,4 V; (f) espectro Raman do complexo [Cu(I)ClBTAH]<sub>4</sub>. .....65
- Figura 39.** Equilíbrio de dissociação do BTAH .....66
- Figura 40.** (a) Espectro Raman do eletrodo de Cu em BMI.NTf<sub>2</sub> em circuito aberto antes da ativação. (b) Depois da ativação (SERS) .....68
- Figura 41.** Espectros SERS do Eletrodo de Cu em meio de BMI.NTf<sub>2</sub>, nos potenciais indicados e (OC\*) no potencial de circuito aberto, antes da ativação .....69
- Figura 42.** Espectros SERS do Eletrodo de Ag em meio de BMI.NTf<sub>2</sub>, nos potenciais indicados. ....71
- Figura 41.** Discos de cobre após serem submetidos a corrosão em meio de BMI.NTf<sub>2</sub> durante 48h a 150 °C (1a), 150 °C em presença de BTAH 0,1M (1b) , 200 °C (2a ), 200 °C em presença de BTAH 0,1M (2b), 200 °C em presença de 100µL de água (2c), 250 °C (3a ), 250 °C em presença de BTAH 0,1M (3b ) e a 200 °C (4 ) durante 120h.....73
- Figura 44.** Imagem da superfície do disco de cobre mostrado na Fig.43.4(b) ampliada 20 vezes. Os pontos em vermelho de A a D indicam as áreas onde foram selecionados os espectros Raman apresentados na Figura 45.....75
- Figura 45.** Espectros Raman dos pontos mostrados na Fig.44 (A,B,C e D) e dos complexos [Cu(I)BTA]<sub>n</sub> e [CuClBTAH]<sub>4</sub>.....76
- Figura 46.** Imagem óptica da superfície do disco de Cu mostrado na Fig.43.2(b) ampliada 20 vezes. Os pontos em vermelho, de A a F, indicam as áreas onde foram selecionados espectros Raman apresentados na Fig.47.....77
- Figura 47.** Parte da superfície do disco de Cu mostrado na Fig.43(2b) ampliada 20 vezes. Os pontos em vermelho (A,B,C,D,E e F) indicam as onde foram selecionados os espectros Raman como ilustrado na Fig.46. ....78
- Figura 48.** (a) Imagem óptica de parte da superfície do disco de Cu exposto à corrosão por 48h a 200 °C na presença de BTAH, na área onde ocorreu

corrosão localizada, ampliada 20 vezes. (b) Imagem Raman construída com o software WiRE 3.3®, usando como sinal a intensidade do pico em  $1390\text{ cm}^{-1}$ .80

**Figura 49.** Imagem óptica de parte da superfície do disco de Cu mostrado na do experimento de corrosão a  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante 48h ampliada 5 vezes. Os pontos em vermelho (A,B,C,D,E e F) indicam as áreas de onde foram obtidos espectros SERS. ....81

**Figura 50.** Espectros Raman (SERS) dos pontos mostrados na Fig.49 (A,B,C, D, E e F) e dos complexos  $[\text{Cu(I)BTA}]_n$  e  $[\text{CuCIBTAH}]_4$ . ....82

# **CAPÍTULO 1**

## **INTRODUÇÃO**

# 1 Introdução

## ***Introdução e Objetivos***

Líquidos iônicos (LIs) apresentam algumas propriedades eletroquímicas interessantes como ampla janela eletroquímica, apreciável condutividade, além de altas estabilidades térmica e química<sup>1,2</sup>. Devido a essas propriedades, apresentam inúmeros benefícios em relação aos solventes convencionais, apresentando potencial aplicação em diversas áreas da química, tais como solventes para sínteses orgânicas e de nanopartículas metálicas<sup>3</sup>. A pressão de vapor extremamente baixa dos LIs<sup>4</sup> permite que eles sejam usados em sistemas de aquecimento por captação de energia solar<sup>5</sup>, tanto em condições de pressão atmosférica como em condições de baixa pressão (p.ex. estações espaciais)<sup>6,7</sup>.

O cobre é um dos metais que tem maior empregabilidade na indústria em geral. Tubulações empregadas nos sistemas de aquecimento por captação de energia solar assim como inúmeros outros tipos de materiais condutores são feitos de cobre, por exemplo. Um dos problemas que afeta a interface metal/líquido, especialmente nos casos em que se trabalha em temperaturas elevadas é a corrosão. No entanto, são raros os trabalhos existentes na literatura a respeito da corrosão do cobre em meio de LIs<sup>8</sup>.

Portanto, para se compreender processos eletroquímicos em meio de LIs, como a corrosão por exemplo, se faz necessário a realização de estudos que permitam obter informações sobre a estrutura da interface metal/líquido iônico.

Uma das ferramentas mais poderosas para esse tipo de estudo é o espalhamento Raman intensificado por superfície, conhecido como efeito SERS (*surface-enhanced Raman scattering*). O efeito SERS alia uma alta sensibilidade ao fato de poder ser empregado em interfaces sólido/líquido, tanto em meio aquoso<sup>9</sup>, como em meio de líquidos iônicos<sup>10</sup>. Uma das principais vantagens dessa técnica é a possibilidade de acompanhar, *in situ*, a formação de intermediários de reação e mudanças na forma de adsorção de moléculas na superfície em questão.<sup>10</sup>

## **Motivação**

Recentemente, *Perissi et al.*<sup>8</sup> publicaram um estudo da corrosão de vários metais e ligas metálicas (Cobre, Níquel, aço AISI 1018, latão, inconel 600) em meio de BMI.NTf<sub>2</sub>. Neste estudo, os autores observaram que o cobre apresenta significativa resistência à corrosão em temperatura ambiente, no entanto esse comportamento muda dramaticamente em altas temperaturas onde a corrosão é intensa.<sup>8</sup>

No entanto, esses autores não apresentaram nenhum dado sobre a estrutura de adsorção do LI na interface cobre/LI. Uma vez que recentemente nosso grupo realizou uma investigação da interface cobre/BMI.BF<sub>4</sub> através do efeito SERS<sup>11</sup>, quando foi possível caracterizar as espécies adsorvidas e inferir sobre a estrutura das espécies adsorvidas, entendeu-se que estudo semelhante deveria ser realizado com o LI BMI.NTf<sub>2</sub>.

Um dos metais que apresenta maior intensificação SERS é a prata, neste sentido, seria interessante também investigar o efeito SERS do eletrodo de prata na presença do BMI.NTf<sub>2</sub>, para auxiliar na interpretação dos espectros SERS do eletrodo de cobre.

Sabe-se que o LI BMI.Tf<sub>2</sub>N é hidrofóbico, enquanto o LI BMI.BF<sub>4</sub> é hidrofílico<sup>12-13</sup>. Neste sentido, para melhor compreender a natureza da interface metal/LI, entendeu-se ser importante investigar o efeito da adição de água nos espectros SERS dos eletrodos de cobre e prata nesses LIs.

O Benzotriazol (BTAH) é um dos melhores inibidores de corrosão para o cobre em diferentes meios<sup>14-16</sup>. Considerando os aspectos relativos à corrosão do cobre em meio de LIs<sup>8</sup>, pretende-se neste trabalho investigar também o efeito do BTAH no processo de corrosão do cobre em BMI.Tf<sub>2</sub>N e determinar, via estudos SERS, a estrutura das espécies presentes na superfície do eletrodo de cobre em meio de LIs e na presença de BTAH.

## **Objetivos específicos**

Na busca de uma solução para os problemas relatados acima, os seguintes objetivos específicos foram delineados:

- Determinar as condições experimentais características do eletrodo de Cobre e Prata para a preparação de superfícies SERS-ativas *in situ* nos líquidos iônicos BMI.BF<sub>4</sub> e BMI.NTf<sub>2</sub>;
- Estudar o comportamento eletroquímico dos eletrodos de Cobre e Prata nos líquidos iônicos BMI.NTf<sub>2</sub> e BMI.BF<sub>4</sub> na presença e na ausência de água;
- Investigar o comportamento SERS do BMI.NTf<sub>2</sub> e do BMI.BF<sub>4</sub> adsorvidos em eletrodos de Cobre e Prata;
- Estudar o comportamento eletroquímico do eletrodo de Cobre na Presença de BTAH nos líquidos iônicos BMI.NTf<sub>2</sub> e BMI.BF<sub>4</sub>;
- Estudar o comportamento SERS do BTAH adsorvido sobre eletrodos de Cobre em meio de BMI.NTf<sub>2</sub> e BMI.BF<sub>4</sub>;
- Realizar medidas de perdas de massa com o eletrodo de cobre em altas temperaturas e em meio de BMI.Tf<sub>2</sub>N na ausência e presença de e BTAH.

# **CAPÍTULO 2**

## **FUNDAMENTOS TEÓRICOS**

## 2 Fundamentos Teóricos

### 2.1 Espalhamento Raman

Ao contrário do que ocorre nas técnicas espectroscópicas de absorção, onde o fóton é geralmente absorvido, o efeito Raman está baseado no fenômeno de espalhamento de luz. Ao atravessar um meio material, uma parte da radiação eletromagnética sofre espalhamento em todas as direções e isso ocorre porque espécies presentes no meio espalham uma fração do feixe incidente. A maior parte da radiação espalhada sofre espalhamento elástico, ou seja, é espalhada sem que haja alteração na frequência (energia) do fóton incidente. Esse fenômeno é conhecido como espalhamento Rayleigh. A intensidade do fenômeno de espalhamento varia com a quarta potência da frequência da radiação espalhada<sup>17-18</sup>, assim, radiações eletromagnéticas com menor comprimento de onda sofrem maior espalhamento. Este fenômeno explica, por exemplo, a preponderância da cor azul no céu e do vermelho ao horizonte no sol poente.

A radiação que incide sobre uma molécula espalhadora induz na mesma um dipolo elétrico. A intensidade da radiação espalhada é dada pela Equação (1):

$$I = k_w \omega_{es}^4 P_0^2 \text{sen}^2 \theta \quad (1)$$

Onde  $\omega_{es}$  é a frequência da radiação espalhada  $P_0$  é a amplitude do dipolo induzido,  $\theta$  é o ângulo de espalhamento e  $k_w$  é uma constante.

Da fração de radiação que é espalhada, apenas uma pequena parte, cerca de um em cada um milhão de fótons sofre espalhamento inelástico, ou seja, é espalhado com uma frequência (energia) diferente da radiação incidente. Este efeito foi previsto teoricamente pelo físico teórico austríaco Adolf Smekal em 1923. Em 1928, durante estudos em busca de uma analogia óptica com o efeito Compton, o

físico Indiano, Chandrasekhara Venkata Raman, observou na prática esse efeito durante alguns de seus experimentos. Raman notou que mesmo um feixe de radiação monocromática é espalhado pelas moléculas do meio com frequência diferente da original. Essa descoberta valeu-lhe o prêmio Nobel de Física em 1930<sup>19</sup>.

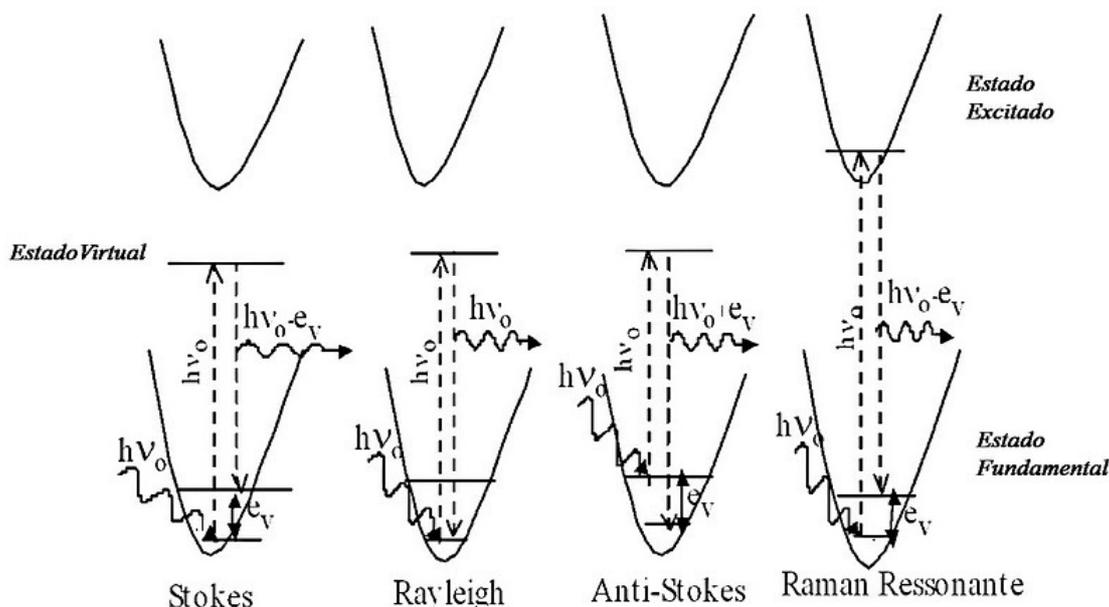
A física clássica trata o espalhamento da radiação eletromagnética como uma colisão elástica entre o fóton e as partículas do meio. Assim, após incidir em uma determinada superfície, o fóton muda de direção, mas conserva sua energia inicial. No espalhamento Raman, além de mudar a direção de propagação, o fóton sofre uma colisão inelástica e troca energia com as moléculas do meio sobre o qual a radiação está incidindo, o que provoca a mudança em sua energia inicial<sup>20-22</sup>.

A radiação espalhada inelásticamente pode ter energia maior ou menor que a incidente. Quando a radiação espalhada tem frequência menor que a inicial o fenômeno é chamado de espalhamento Raman Stokes e quando esta tem frequência maior que a incidente o fenômeno é chamado de espalhamento Raman anti-Stokes. Essa diferença de energia entre a radiação incidente e espalhada é igual à energia de uma transição vibracional da molécula que provocou o espalhamento. Quando não há diferença de energia entre os fótons incidentes e espalhados (espalhamento Rayleigh), ou seja, quando o espalhamento é elástico, não há informação vibracional molecular contida nele<sup>20, 23</sup>.

Para que a radiação seja espalhada com frequência maior que a incidente é necessário que a energia vibracional da molécula seja transferida para o fóton, sendo, portanto, necessário que no momento da interação, esta passe do nível vibracional excitado para o nível fundamental, transferindo essa energia (vibracional) para o fóton espalhado. A probabilidade de determinada molécula se encontrar no estado vibracional excitado durante a colisão com o fóton é muito baixa, pois a ocupação dos níveis vibracionais segue a distribuição de Boltzmann, segundo a qual, a fração de moléculas que estão no estado excitado é muito menor que as que estão no estado fundamental quando se está longe de temperaturas que propiciam a dissociação espontânea das moléculas em questão<sup>24</sup>. Assim, o espalhamento Raman anti-Stokes é o menos intenso dos três processos mencionados até agora. É importante ressaltar que o espalhamento Raman é um fenômeno extremamente

fraco, necessitando, portanto, de fontes de excitação intensas e detectores sensíveis<sup>20-21</sup>.

O diagrama da Figura 1 mostra, de forma comparativa, os fenômenos de espalhamento tratados até agora.



**Figura 1.** Diagramas de energias para os fenômenos de espalhamento. Adaptado da referência [25].

A interação do fóton com as moléculas do meio pode ser tratada quanticamente da seguinte forma: o fóton com energia  $h\nu_0$  incide sobre a molécula e é levado para um estado virtual, não correspondente a um auto-estado da molécula. Logo em seguida, ocorre a emissão de outro fóton com energia  $h\nu_0 - e_v$ , onde  $e_v$  é a diferença de energia entre dois estados vibracionais do estado eletrônico fundamental. A partir da diferença entre a energia do fóton incidente e aquela do fóton espalhado obtemos as freqüências vibracionais da molécula. Quando o fóton retorna do estado virtual para um estado vibracional excitado essa diferença é menor que  $h\nu_0$ , ou seja, o fóton é espalhado com energia menor que a incidente. Quando a molécula encontra-se no estado vibracional excitado e retorna ao seu estado fundamental no momento da interação com o fóton, um quantum vibracional de

energia é transferido para o fóton e este é espalhado com energia maior ( $h\nu_0 + e_v$ ) que a do fóton incidente ( $h\nu_0$ ) (ver Fig. 1) <sup>25-26</sup>.

Apesar de tanto a espectroscopia Raman quanto a espectroscopia de absorção no infravermelho fornecerem informações a respeito dos modos vibracionais moleculares, os mecanismos são bem distintos e conseqüentemente as regras de seleção também serão diferentes em cada técnica. Embora ambas dependam da geometria molecular, para que um modo vibracional de uma molécula seja ativo no infravermelho é necessário que haja uma variação do momento de dipolo da molécula durante a vibração. Assim, moléculas diatômicas homonucleares, por exemplo, não terão atividade vibracional no infravermelho <sup>26-27</sup>.

Para que um modo vibracional apresente atividade Raman é necessário que, durante a vibração, haja variação do momento de dipolo induzido, o qual é regido pelo tensor de polarizabilidade do sistema espalhador. Isso possibilita a obtenção de informações vibracionais de moléculas que não apresentam atividade vibracional no infravermelho <sup>28</sup>.

Como a atividade Raman de uma molécula depende de seu tensor polarizabilidade. As oscilações forçadas do momento de dipolo induzido ( $\mathbf{P}$ ) pelo campo elétrico da radiação excitante ( $\mathbf{E}$ ) dão origem ao espalhamento de luz. O tensor de polarizabilidade de transição, que pode ser considerado um invólucro eletrônico molecular, espalha a luz incidente. Esse processo de espalhamento é mais rápido que o movimento nuclear, ou seja, segundo a aproximação de Born-Oppenheimer, podemos considerar que a molécula está parada durante o processo<sup>20</sup>. A configuração nuclear vai determinar se haverá uma perturbação na nuvem eletrônica molecular e o espalhamento Raman só ocorrerá se houver uma variação do momento de dipolo induzido durante a vibração.

A relação entre o momento de dipolo induzido e o campo elétrico da radiação incidente é dada pela seguinte expressão:

$$\mathbf{P} = \alpha \cdot \mathbf{E} \quad (2)$$

Para um modo normal apresentar atividade Raman,  $\Delta P$  deve ser diferente de zero durante a vibração. Assim, o tensor de polarizabilidade,  $\alpha$ , deve variar de acordo com a posição relativa dos núcleos, ou seja, tem que variar durante a vibração. A Equação (3) abaixo relaciona o movimento dos núcleos com o tensor de polarizabilidade, onde  $q$  é a coordenada em qualquer tempo e  $q_{eq}$  é a coordenada de equilíbrio.

$$\alpha = \alpha_0 + (q - q_{eq}) \left( \frac{\partial \alpha}{\partial q} \right) + (q - q_{eq})^2 \left( \frac{\partial^2 \alpha}{\partial q^2} \right) + K \quad (3)$$

Durante a vibração o campo elétrico da radiação excitante induz um momento de dipolo na molécula nas direções x, y e z.

$$\begin{aligned} P_x &= \alpha_{xx} E_x + \alpha_{xy} E_y + \alpha_{xz} E_z \\ P_y &= \alpha_{yx} E_x + \alpha_{yy} E_y + \alpha_{yz} E_z \\ P_z &= \alpha_{zx} E_x + \alpha_{zy} E_y + \alpha_{zz} E_z \end{aligned} \quad (4)$$

O espalhamento Raman depende da perturbação na função de onda da molécula que está espalhando a luz, de forma que a variação no momento de dipolo induzido de um estado inicial  $n$  para um estado final  $m$  é dado pela integral:

$$P_{nm} = \int \psi_n \hat{P} \psi_m d\tau \quad (5)$$

O cálculo do momento do dipolo induzido escrito em função da polarizabilidade envolve uma abordagem mais aprofundada de mecânica quântica e leva em consideração a direção do momento, as frequências e as intensidades das radiações incidentes e espalhadas e a energia das transições envolvidas. Não é objetivo deste trabalho apresentar todo formalismo relativo à descrição mecânico-

quântica do espalhamento Raman, mas apresentar um resultado aproximado para a polarizabilidade de transição ( $\alpha$ ). A polarizabilidade de transição relativa à uma transição entre dois estado,  $m$  e  $n$ , pode ser descrita pela teoria de perturbações como:

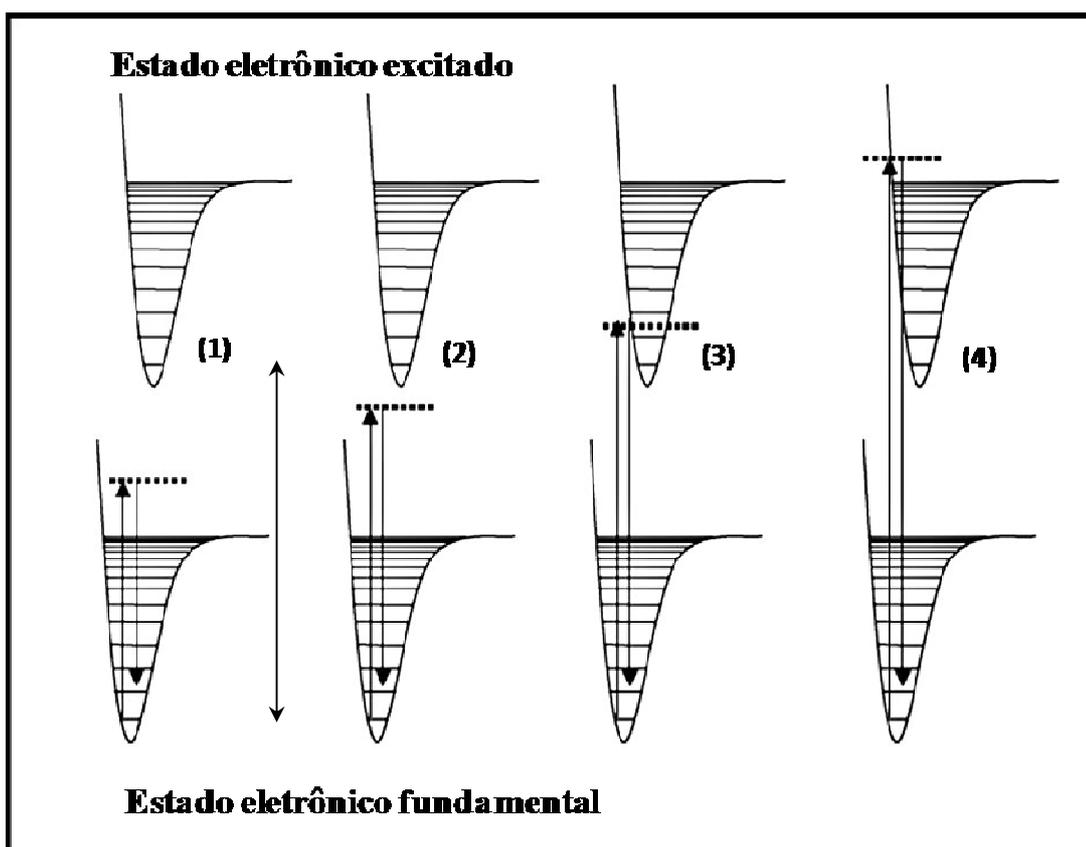
$$(\alpha_{ij})_{nm} = \frac{1}{\hbar} \sum_{k=1}^{\infty} \left[ \frac{\langle \psi_n | \mu_i | \psi_k \rangle \langle \psi_k | \mu_j | \psi_m \rangle}{\omega_0 + \omega_{km} + n\Gamma_k} - \frac{\langle \psi_n | \mu_j | \psi_k \rangle \langle \psi_k | \mu_i | \psi_m \rangle}{\omega_0 - \omega_{km} - n\Gamma_k} \right] \equiv \langle \psi_n | \hat{\alpha}_{ij} | \psi_m \rangle \quad (6)$$

A Equação (6) acima é conhecida como equação de Kramers-Heisenberg-Dirac (K.H.D.)<sup>17-18, 29</sup>. Onde  $\mu_j$  e  $\mu_i$  representam os momentos de dipolo induzidos na molécula durante a vibração,  $\alpha_{ij}$  se referem aos termos  $\alpha_{xx}$ ,  $\alpha_{xy}$ ,  $\alpha_{xz}$ , etc.,  $\psi_m$  e  $\psi_n$  são funções de onda dos estados vibracionais inicial e final da molécula, respectivamente, e a somatória é sobre todos os estados  $k$  da molécula.  $\omega_0$  é a frequência da radiação incidente,  $\omega_{km}$  é a frequência de uma transição do estado  $m$  para um estado  $k$  e  $\Gamma_k$  é um fator de amortecimento. A função de onda de cada estado é modificada ou distorcida pela perturbação (campo elétrico da radiação excitante), e a nova função de onda gerada descreve uma mistura de todos os estados do sistema, onde terá um peso maior o estado com energia mais próxima da energia de excitação ( $\omega_0$ ). Na teoria de perturbação diz-se que a perturbação induz "transições virtuais" do estado em questão para todos os estados do sistema. O primeiro termo desta equação refere-se ao efeito Raman não-ressonante, e o segundo ao efeito Raman ressonante<sup>30-32</sup>.

O efeito Raman ressonante foi observado experimentalmente pela primeira vez em 1946 por Harrand e Lennuier<sup>33</sup>. Trata-se de um efeito de intensificação extremamente poderoso, proporcionando o aumento de várias ordens de grandeza na intensidade de algumas linhas Raman da amostra investigada, contornando assim o fato de o espalhamento Raman ordinário ser um fenômeno intrinsecamente fraco.

O efeito Raman ressonante ocorre quando a frequência da radiação incidente se aproxima ou coincide com a energia de uma transição eletrônica permitida da molécula, provocando a intensificação de alguns modos vibracionais (ver Fig. 1). A intensificação é seletiva, dependendo se o modo vibracional no estado excitado distorce a simetria da molécula ou se os modos vibracionais acoplam diferentes estados eletrônicos excitados. O ganho de intensidade provocado pela ressonância pode chegar a cinco ordens de grandeza<sup>34</sup>.

Experimentalmente, o efeito Raman ressonante pode ser obtido com a variação da energia de excitação. Um fator chamado polarizabilidade de transição modula a intensidade Raman, fenômeno que é essencialmente vibrônico. No caso do espalhamento Raman ordinário a energia dos fótons de excitação é bem menor que a energia do primeiro estado excitado da molécula<sup>28, 33, 35-36</sup>.



**Figura 2.** Diagramas de energia para as transições Raman: efeito Raman ordinário (1), efeito Raman pré-ressonante (2), efeito Raman ressonante discreto (3), efeito Raman ressonante contínuo (4).

Dependendo da energia do fóton incidente, diferentes processos Raman podem ser observados. Se a energia do fóton incidente é bem menor do que a energia de uma transição eletrônica altamente permitida para a molécula ( $E_{ef}$ , Fig.2), ou seja, o estado de chegada na transição Raman não é um auto-estado da molécula, temos o espalhamento Raman normal (Fig.2.(2)). Se a energia do fóton incidente é menor, mas muito próxima de  $E_{ef}$  temos o efeito Raman pré-ressonante (Fig.2.(2)). Caso a energia do fóton incidente coincida com  $E_{ef}$ , (equivalente a dizer que  $\omega_0 = \omega_{km}$  na Equação (6)), temos o efeito Raman ressonante discreto. Se a energia do fóton incidente permitir que estados vibracionais altamente excitados (região do contínuo) do estado eletrônico excitado sejam populados, teremos o efeito Raman ressonante contínuo (Fig.2(4))<sup>36</sup>.

Além da informação vibracional, obtida no Raman ordinário, o efeito Raman ressonante permite a obtenção de informações sobre o estado eletrônico excitado da molécula medindo-se a intensidade dos modos Raman em função da frequência da radiação excitante, o que é conhecido como perfil de excitação Raman ressonante (PRR)<sup>17</sup>.

De acordo com a Equação (1), a intensidade da radiação espalhada varia com a quarta potência da frequência desta radiação ( $\omega_{es}^4$ ). Portanto, para se eliminar a contribuição do termo  $\omega_{es}^4$  no Raman ressonante, se faz necessário do uso de um padrão interno. Por exemplo, no caso de soluções, deve-se usar um sinal Raman do solvente como padrão interno. O PRR de um modo vibracional intensificado via efeito Raman ressonante será dado pela variação da intensidade desse modo em relação ao padrão interno em função da energia (ou frequência) da radiação excitante. O estudo detalhado desses perfis permite obter informações do estado eletrônico excitado que dificilmente se conseguiria com outras técnicas<sup>18</sup>.

## 2.2 Espalhamento Raman Intensificado por Superfície (SERS)

O espalhamento Raman intensificado por superfície é conhecido pela sigla em inglês: SERS (*surface-enhanced Raman scattering*). Este fenômeno é observado na obtenção de espectros de moléculas adsorvidas em superfícies metálicas rugosas chamadas de substratos SERS-ativos<sup>37</sup>. Geralmente se utiliza como base para a preparação desses substratos metais com alta refletividade óptica, principalmente Ouro, Prata e Cobre. No entanto, já foram reportados substratos SERS-ativos com vários outros metais<sup>38</sup>.

Esse fenômeno foi descoberto na década de 1970 por Fleischmann e colaboradores<sup>39</sup> que tinham por objetivo utilizar a espectroscopia Raman para estudar espécies adsorvidas em eletrodos. Sabendo que a intensidade Raman depende do número de moléculas espalhadoras, Fleischmann e colaboradores realizaram vários ciclos de óxido-redução em um eletrodo de prata a fim de aumentar a área superficial e possibilitar a adsorção de maior número de moléculas do analito (no caso piridina). Os autores obtiveram um espectro da piridina em solução com excelente relação sinal ruído, o que foi atribuído, inicialmente, apenas ao aumento da área efetiva do eletrodo. Algum tempo depois Jeanmarie e colaboradores<sup>40</sup> propuseram uma explicação para a intensificação observada por Fleischmann baseada na intensificação do campo elétrico sobre a superfície nanoestruturada do eletrodo. Simultaneamente, Albrecht e colaboradores<sup>41</sup> propuseram uma explicação baseada na interação ressonante com os estados eletrônicos da molécula adsorvida. Assim ficou claro que a intensificação observada por Fleischmann (cerca de seis ordens de grandeza) não poderia ser justificada pelo simples aumento da área do eletrodo que, na verdade, era responsável por apenas uma ordem de grandeza de intensificação<sup>37</sup>.

Atualmente o efeito SERS pode ser explicado por dois mecanismos que atuam de forma independente: o mecanismo eletromagnético (ME) e o mecanismo químico. Ambos contribuem para a intensificação total, embora não haja consenso sobre a contribuição relativa de cada um<sup>40-42</sup>.

O mecanismo eletromagnético (ME) está relacionado com a intensificação do campo elétrico por meio da interação com os campos elétricos de superfícies metálicas nano estruturadas. O mecanismo químico se deve principalmente ao aumento na seção de choque Raman <sup>43</sup> (naturalmente muito baixa), devido ao contato com a superfície metálica nano estruturada. A seção de choque Raman é de cerca de  $10^{-30}$  a  $10^{-25}$  cm<sup>2</sup>/molécula, bem menor que a da fluorescência, por exemplo, que é de  $10^{-20}$  cm<sup>2</sup>/molécula. A intensificação provocada pelos dois mecanismos combinados pode chegar a várias ordens de grandeza <sup>42</sup>. Essa intensificação para o efeito SERS é descrita pela Equação (7):

$$I_{SERS}(\nu_S) = N' \sigma_{ads}^R |A(\nu_L)|^2 |A(\nu_S)|^2 I(\nu_L) \quad (7)$$

Onde  $A(\nu_L)$  e  $A(\nu_S)$  representam os fatores de intensificação devido à radiação laser de excitação de intensidade  $I(\nu_L)$  e a radiação espalhada, respectivamente. O termo  $\sigma_{ads}^R$  representa o aumento da seção de soque Raman das moléculas em contato com a superfície nano estruturada,  $N'$  é o número de moléculas envolvidas no processo.

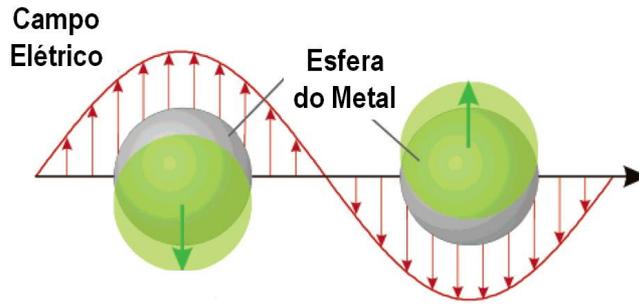
### ***Mecanismo Eletromagnético***

O mecanismo eletromagnético deriva do trabalho de Jeanmarie e colaboradores, baseado na intensificação do campo elétrico na superfície do metal através da ressonância com o Plasma de Superfície (oscilação coletiva dos elétrons de condução na superfície do metal). Essa oscilação coletiva tem uma frequência característica dependente da rugosidade da superfície e da natureza do metal. Esse mecanismo é responsável pela maior parte da intensificação (de quatro a seis ordens de grandeza) e de acordo com essa teoria a interação do campo elétrico da radiação incidente com o campo elétrico da do plasma de superfície gera um campo elétrico atuante intensificando o sinal da molécula adsorvida<sup>44</sup>.

O campo elétrico devido à ressonância do plasma superficial é muito mais intenso que o campo elétrico da radiação incidente, levando à intensificação do espalhamento. O mecanismo de ressonância com o Plasma de Superfície explica as

intensificações a longas distâncias, isso porque o efeito do campo elétrico depende da distância que separa a molécula da superfície (ver Eq. 8), mas não é necessário o contato com a superfície, assim, o espectro se parecerá com o obtido de moléculas em solução.

A contribuição da radiação incidente para efeito eletromagnético é proporcional ao momento de dipolo induzido no sistema metal-molécula (P), cuja relação com a intensidade do campo elétrico incidente foi descrita na Equação (2).



**Figura 3.** Esquema representando a oscilação do plasma de superfície adaptado da referência [45].

O fator de intensificação para uma molécula a uma distância  $d$  de uma esfera de raio  $r$ , exposta a um campo elétrico,  $E_M$ , resultante da sobreposição do campo elétrico da radiação incidente ( $E_0$ ) é dado pela equação 8:

$$A(\nu_L) = \frac{E_M(\nu_L)}{E_0(\nu_L)} \approx \frac{\epsilon(\nu_L) - \epsilon_0}{\epsilon(\nu_L) + 2\epsilon_0} \left( \frac{r}{r+d} \right)^3 \quad (8)$$

Onde  $r$  é maior que o comprimento de onda da radiação de excitação (ver Fig.3),  $\epsilon(\nu_L)$  é a constante dielétrica. Para a radiação espalhada a intensificação também será descrita da mesma forma que na Equação (8). Assim, a intensificação SERS via efeito eletromagnético depende tanto da radiação incidente quanto da radiação espalhada e será dada pela Equação (9):

$$|A(\nu_L)|^2 |A(\nu_S)|^2 \approx \left| \frac{\epsilon(\nu_L) - \epsilon_0}{\epsilon(\nu_L) + 2\epsilon_0} \right|^2 \left| \frac{\epsilon(\nu_S) - \epsilon_0}{\epsilon(\nu_S) + 2\epsilon_0} \right|^2 \left( \frac{r}{r+d} \right)^{12} \quad (9)$$

A partir da Equação (9) é possível perceber que a intensificação devida ao efeito eletromagnético vai variar com a quarta potência do campo elétrico local na superfície metálica nanoestruturada<sup>42</sup>. A intensificação será maximizada quando, tanto o campo elétrico da radiação incidente, quanto o campo elétrico da radiação espalhada estiverem em ressonância com o plasma de superfície. Essa condição é atingida quando a rugosidade superficial é tal que:  $\epsilon(v_L) \approx -2\epsilon_0$ . Logo, a intensificação vai variar conforme a forma, o tamanho, e as características dielétricas das superfícies nanoestruturadas (superfícies SERS-ativas). Também fica claro que a intensificação não depende do contato direto da molécula com o metal, embora seja extremamente dependente da distância entre eles.

Como já foi dito anteriormente, o efeito eletromagnético contribui com uma intensificação de  $10^5$  a  $10^6$ , no entanto há evidências de intensificações ainda maiores. Kneipp e colaboradores<sup>43</sup> evidenciaram um confinamento do plasma de superfície nas regiões de junção entre as NPs em um colóide de prata. Com a formação de agregados de nanopartículas surgem os chamados “pontos quentes” ou “*hot spots*”, localizados na zona de contato entre as partículas agregadas. Esses autores sugerem que os fatores de intensificação são na verdade a média de regiões diferentes do sistema metal-molécula e a intensificação nos “hot spots” é bem maior que nos demais pontos. Esse mesmo grupo obteve em 1997 o espectro de uma única molécula de cristal violeta adsorvido em um colóide de prata relatando intensificações SERS da ordem de  $10^{14}$ , nesse caso, sendo  $10^{12}$  a contribuição devido ao efeito eletromagnético.

### ***Mecanismo Químico ou de Transferência de Carga***

O mecanismo químico ou de transferência de carga se deve a transições de transferência de carga metal adsorbato. Assim as modificações na polarizabilidade molecular são devidas à interação da molécula espalhadora com a superfície do metal através da formação de complexos de transferência de carga, interações eletrostáticas ou até formação de ligações químicas. Esse modelo exige o contato com a superfície e por isso é atribuído às intensificações de curto alcance. Esse mecanismo corresponde a uma intensificação de pelo menos duas ordens de

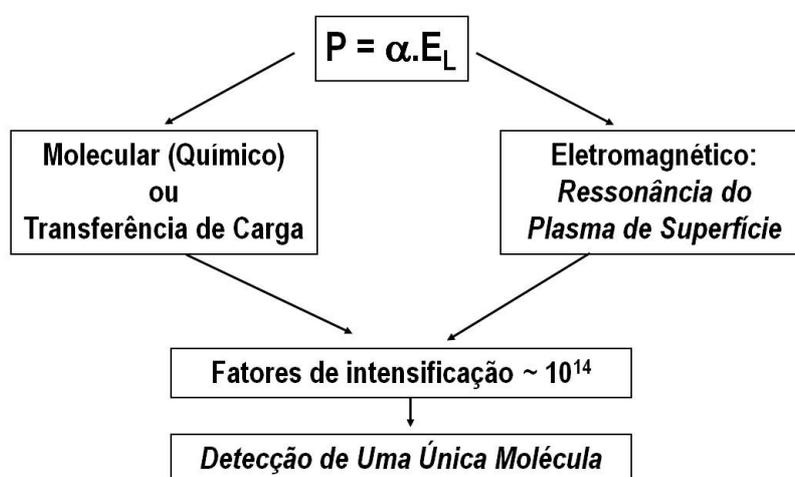
grandeza, sendo altamente dependente da natureza química das moléculas adsorvidas, da geometria da molécula, da variação da geometria de adsorção durante a aquisição dos espectros<sup>46</sup> e, conseqüentemente, do potencial aplicado, no caso de estudos SERS em sistemas eletroquímicos. Essa gama significativa de variáveis, permite, desde que bem analisadas e interpretadas, a obtenção de uma quantidade significativa de informações sobre as espécies adsorvidas e sobre a estrutura da interface metal/solução.

O mecanismo químico de intensificação é muito semelhante ao do efeito Raman ressonante dos complexos de metais de transição onde são observadas absorções de forte intensidade associadas a transições de transferência de carga. No processo de transferência de carga metal-ligante, o nível doador é um orbital molecular com forte contribuição do metal e o nível receptor é um orbital molecular com contribuição do ligante<sup>47</sup>. Quando a energia da radiação excitante se aproxima da energia de uma transição eletrônica do complexo de transferência de carga, ocorre um aumento na intensidade do espalhamento Raman. No caso de superfícies metálicas SERS-ativas, a espécie adsorvida e o sítio SERS-ativo formam um complexo onde transferência de carga assistida por fótons pode ocorrer, tanto do metal para o adsorbato, como do adsorbato para o metal<sup>28</sup>. Assim, a intensificação SERS pode ocorrer quando a frequência da radiação de excitação entra em ressonância com frequência correspondente à transição metal-adsorbato. Nesse caso o tensor polarizabilidade Raman para o efeito SERS pode ser descrito pela equação de KHD (Equação 6)

Dessa forma, ao contrário do Raman ressonante, mesmo trabalhando com apenas um comprimento de onda de excitação é possível obter intensificações de diferentes transições vibracionais. Tal efeito pode ser alcançado variando-se o potencial aplicado ao eletrodo. Por exemplo, numa transição metal-adsorbato, os estados doadores do lado do metal estão abaixo do nível de Fermi, enquanto os estados receptores estão no adsorbato, com energia acima do nível de Fermi. Ao variar o potencial no sentido de potenciais mais negativos, a energia do nível de Fermi aumenta, aumentando assim a energia dos estados doadores. Quando a diferença de energia entre os dois estados (doador e receptor) se iguala à energia do fóton incidente, a intensificação ressonante é observada. Neste caso o processo

é conhecido como transferência de carga assistida por fótons e modulada pelo potencial.

Embora grande parte da literatura reporte contribuições da ordem de  $10^2$  para o mecanismo químico e  $10^4$  a  $10^6$  para o eletromagnético existem evidências de que essa intensificação pode chegar até  $10^{14}$ . Quando além de estar em ressonância com o plasma de superfície, a radiação incidente se aproxima, também da frequência correspondente a uma transição eletrônica da molécula adsorvida, a intensificação ocorrerá por ressonância e por superfície, obtendo-se simultaneamente SERS e Raman ressonante. Esse efeito é conhecido como SERRS (*Surface Enhanced Resonance Raman Spectroscopy*) e também pode proporcionar a detecção de até uma única molécula. Nie e Emroy<sup>48</sup> reportaram resultados parecidos com os obtidos por Kniepp e colaboradores<sup>43</sup>, eles obtiveram espectro SERRS de uma única molécula de rodamina-6G adsorvida em nanopartículas de prata, reportando fatores de intensificação SERRS da ordem de  $10^{14}$ . O diagrama da Figura 4 relaciona os mecanismos de intensificação:



**Figura 4.** Diagrama dos mecanismos de intensificação para o efeito SERS. A expressão  $(P = \alpha \cdot E)$  representa a relação entre o momento de dipolo induzido  $P$ , o campo elétrico da radiação incidente  $E_L$  e o tensor de polarizabilidade,  $\alpha$ .

## 2.3 Voltametria

Técnicas eletroanalíticas se baseiam nas propriedades elétricas mensuráveis de um analito. De forma geral uma solução do analito integra um sistema de eletrodos constituindo uma célula eletroquímica. Na maioria das técnicas a solução do analito é submetida a uma diferença de potencial entre dois eletrodos a fim de se observar variações na corrente, potencial ou carga que estejam relacionadas a alguma propriedade química intrínseca do material analisado. A diferença de potencial entre os eletrodos pode ser controlada ou não dependendo da técnica.

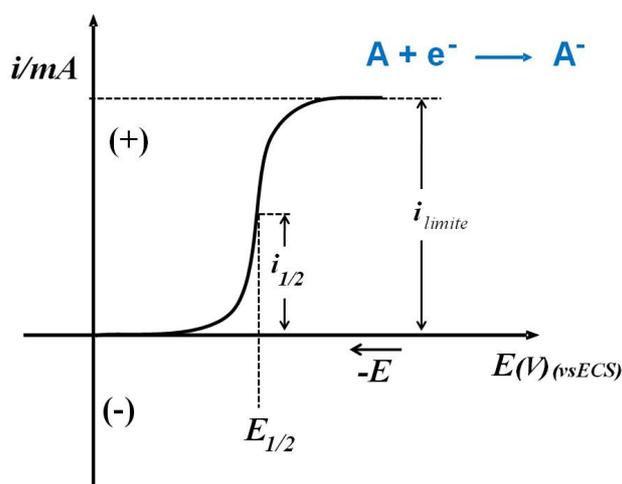
As técnicas eletroanalíticas permitem a obtenção de dados como a estequiometria e velocidade de transferência de carga interfacial, a velocidade de transferência de massa, a extensão de adsorção e de quimiossorção e as velocidades e constantes de equilíbrio de reações químicas<sup>24</sup>. Outra vantagem das técnicas eletroanalíticas é a instrumentação relativamente barata se comparada a métodos espectroscópicos por exemplo<sup>24</sup>. Os métodos eletroanalíticos apresentam algumas vantagens como seletividade e especificidade, além de apresentarem alta sensibilidade e limites de detecção relativamente baixos.

Dentre os métodos eletroanalíticos, a voltametria compreende um conjunto de métodos eletroanalíticos em que informações de uma espécie química são obtidas através do registro de medidas de corrente em função do potencial aplicado. O gráfico obtido registrando a corrente em função do potencial é chamado de voltamograma. A voltametria surgiu com a utilização de um microeletrodo gotejante de mercúrio como eletrodo de trabalho, método desenvolvido por Heyrovsky nos anos 1920 e que lhe rendeu o Prêmio Nobel de Química em 1959. Esse ramo da voltametria especificamente é chamando de polarografia<sup>24</sup>.

Essa técnica permite analisar fenômenos que ocorrem na interface entre a superfície do eletrodo de trabalho e a camada fina de solução próxima a essa superfície. Tipicamente uma célula eletroquímica utilizada para voltametria é constituída de no mínimo dois eletrodos, o eletrodo de trabalho e outro eletrodo de área superficial relativamente grande que funcionará como referência para o potencial aplicado. Ao contrário do eletrodo de referência, o eletrodo de trabalho deve polarizar assumindo o potencial aplicado a ele. A medida da corrente em um

experimento voltamétrico deve ocorrer sob condições completas de polarização por concentração<sup>24, 49</sup>.

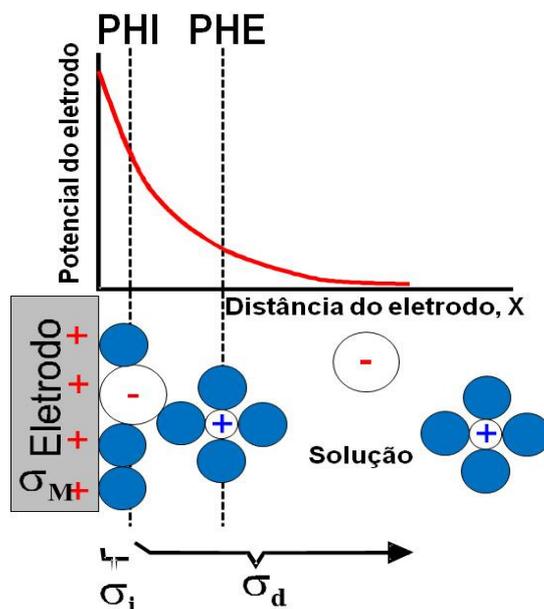
Assim como na polarografia, no início as medidas voltamétricas contavam com apenas dois eletrodos sendo que um eletrodo metálico grande (ou um poço de mercúrio) acumulava as funções de contra eletrodo e eletrodo de referência não se polarizando graças à grande área superficial. No entanto, quando se empregava soluções com alta resistência elétrica ou quando se aumentava a corrente, o potencial no eletrodo de trabalho se tornava ligeiramente diferente do potencial aplicado devido a queda ôhmica, gerando distorções nos voltamogramas<sup>49-51</sup>. Para evitar esse problema costuma-se utilizar um terceiro eletrodo (eletrodo auxiliar ou contra eletrodo) através do qual a corrente excedente será conduzida evitando as distorções nos voltamogramas. Em células eletroquímicas com três eletrodos, o potencial é aplicado entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo auxiliar, sendo o potencial experimentado pelo eletrodo de trabalho monitorado pelo eletrodo de referência. A corrente medida é a que flui entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo auxiliar. Em geral, as células eletroquímicas são conectadas a um potenciostato que possui as funções de aplicar o potencial desejado, ou uma rampa de potenciais, ao eletrodo de trabalho e ao mesmo tempo monitorar a corrente que flui entre o eletrodo de trabalho e o auxiliar.



**Figura 5.** Voltamograma hipotético referente a uma célula eletroquímica contendo uma solução eletrolítica onde uma espécie química A é submetida a uma rampa de potencial ao longo do tempo eletrodo. Adaptado da referência [49]

Em um voltamograma de varredura linear a corrente se torna constante depois de um aumento acentuado, nesse ponto a corrente é chamada de corrente limitada por difusão ou simplesmente corrente limite (Fig.5). O potencial no qual a corrente é igual à metade da corrente limite é chamado potencial de meia onda ( $E_{1/2}$ ) e é característico de cada reação. As reações que ocorrem na superfície do eletrodo vão depender do transporte de massa devido à atração e repulsão entre as espécies iônicas em solução (migração), devido à perturbações mecânicas (convecção) e devido à formação de um gradiente concentração das espécies eletroativas (difusão). Em um experimento voltamétrico procura-se minimizar a convecção e a migração de forma que o transporte de massa dependa apenas da difusão. A migração é minimizada com a adição de um eletrólito forte, chamado de eletrólito suporte, que não participe da reação em concentrações bem maiores que o analito (o KCl é comumente utilizado para esse fim). A convecção é minimizada cessando-se qualquer fonte de agitação mecânica antes que o potencial seja aplicado<sup>24, 49</sup>.

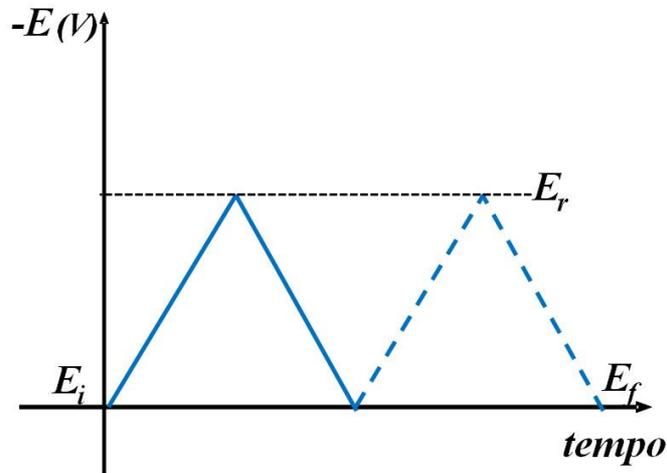
A corrente total na interface do eletrodo é dada pela soma das correntes relativas aos processos de oxidação e redução, corrente faradáica, e pela corrente necessária para carregar a dupla camada elétrica formada na superfície do eletrodo em contato com a solução (corrente capacitiva)<sup>49</sup>.



**Figura 6.** Diagrama representando a estrutura da dupla camada elétrica na presença de adsorção específica Sendo PHI o plano de Helmholtz interno e PHE plano de Helmholtz externo (adaptado da referência [34]).

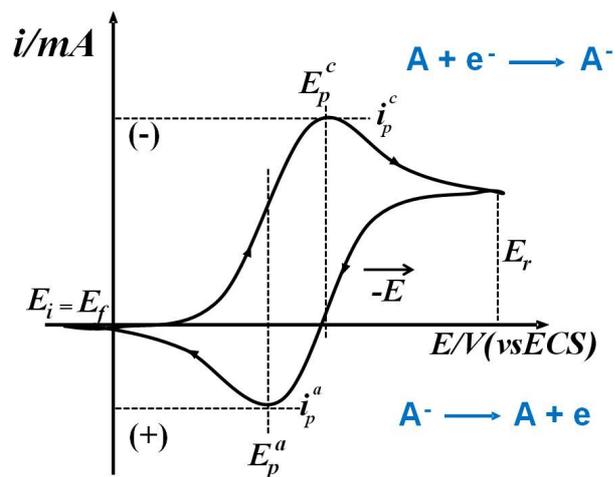
Na interface metal-solução, devido as suas respectivas cargas e dipolos orientados, forma-se a dupla camada elétrica (DCE). A capacitância da DCE depende do potencial aplicado e pode variar de 10 a 40  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ . A camada mais próxima do eletrodo é chamada de camada interna e contém moléculas de solvente e outros íons ou moléculas ditos *especificamente adsorvidos*. A linha que passa pelo centro dos íons especificamente adsorvido é chamada de *Plano Interno de Helmholtz (PIH)*, e a sua densidade de carga (em  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ ) é representada por  $\sigma_i$  (ver Fig.6). Os íons solvatados ficarão a uma distância maior que os especificamente adsorvidos e a linha que passa pelo centro dos íons solvatados, que estão mais próximos do eletrodo, define o *Plano Externo de Helmholtz (PEHHE)*. A interação dos íons solvatados com a superfície do eletrodo é apenas de natureza eletrostática e estes são perturbados pela agitação térmica da solução se distribuindo em uma região tridimensional chamada de *camada difusa*, cuja densidade de carga é representada por  $\sigma_d$ . Assim a densidade de carga total da dupla camada será dada pela soma de  $\sigma_i$  e  $\sigma_d$  e é designada por  $\sigma_s$ . Em experimentos eletroquímicos cujas espécies eletroativas estão em concentrações muito baixas a corrente capacitiva

pode ser maior que a corrente faradáica, gerada pelos processos de oxidação e redução<sup>49</sup>.



**Figura 7.** Diagrama ilustrando a rampa de potencial triangular utilizada em experimentos de voltametria cíclica

No caso da voltametria cíclica aplica-se uma rampa de potencial triangular (Fig.7). Inicialmente é aplicado um potencial cujo valor não provoca nenhuma reação eletroquímica  $E_i$  (Fig.8), em seguida o potencial é aumentado para regiões mais negativas onde ocorre a redução do analito gerando um aumento na corrente (faradáica) que é proporcional a concentração desse composto na superfície do eletrodo de trabalho.



**Figura 8.** Voltamograma cíclico hipotético de um célula eletroquímica contendo uma solução eletrolítica onde um analito A é submetido a oxidação e redução no eletrodo de trabalho. O eletrodo de referência é calomelano saturado (ECS). Adaptado da referência [49].

O pico de corrente obtido variando-se o potencial para valores mais negativos e chamado pico catódico ( $i_{pc}$ ) (ver Fig.8). No potencial de retorno ( $E_r$ ), inicia-se então a varredura de potencial no sentido inverso, ou seja uma rampa decrescente de potencial (Fig.7). Para o caso de uma reação reversível, as espécies reduzidas no primeiro passo serão então oxidadas conforme o potencial é deslocado para valores mais positivos até atingir o potencial inicial ( $E_i$ ), gerando um pico simétrico ao da redução. O pico de oxidação é chamado de pico anódico ( $i_{pa}$ ) (ver Fig.8). O potencial em qualquer tempo é dado pela equação abaixo (Eq.10), onde  $v$  é a velocidade de varredura.

$$E(t) = E_i + vt \quad (10)$$

Para reações reversíveis e com transferência de elétrons suficientemente rápida a equação de Nernst (Eq.11) descreve a relação de concentrações na superfície do eletrodo:

$$\frac{C_o(0,t)}{C_R(0,t)} = f(t) = \exp\left[\frac{nF}{RT}(E_i - vt - E^0)\right] \quad (11)$$

Onde  $n$  é o número de elétrons trocados no processo,  $C_o$  é a concentração da espécie oxidada,  $C_R$  é a concentração da espécie reduzida,  $F$  é a constante de Faraday,  $R$  é a constante dos gases,  $T$  é a temperatura em Kelvin,  $t$  é o tempo,  $E_i$  é o potencial inicial,  $v$  é a velocidade em volts por segundo e  $E^0$  é o potencial padrão da reação.

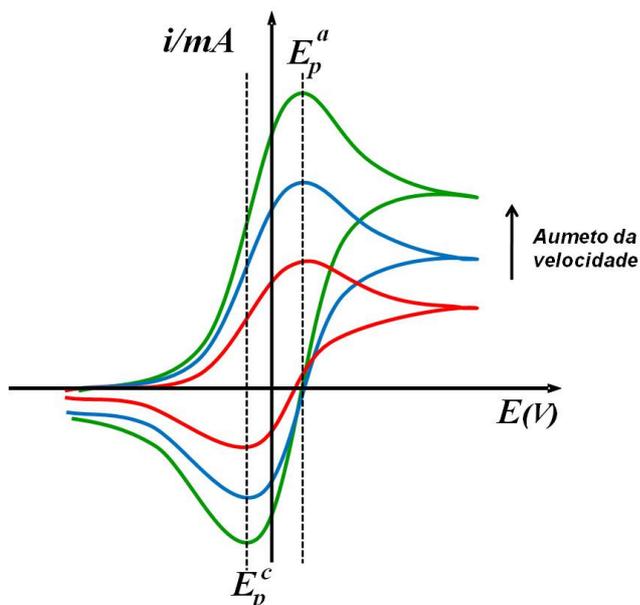
Ainda considerando sistemas reversíveis, a corrente de pico ( $i_p$ ) será dada pela equação (Eq.12):

$$i_p = 0,4463nFAD_o^{1/2}\left(\frac{nF}{RT}\right)^{1/2} C_o^*v^{1/2} \quad (12)$$

Onde  $i_p$  é a corrente de pico,  $n$  é o número de elétrons,  $F$  é a constante de Faraday,  $R$  é a constante dos gases,  $D_o$  é a coeficiente de difusão,  $T$  é a temperatura em Kelvin,  $t$  é o tempo,  $A$  é área do eletrodo em  $\text{cm}^2$ ,  $C_o^*$  é a concentração no seio da solução e  $v$  é a velocidade de varredura volts por

segundo. A corrente de pico varia linearmente com a raiz quadrada da velocidade de varredura, enquanto os potenciais de pico não (ver Fig.9) e a diferença entre os potenciais de pico é dada pela Equação (13):

$$\Delta E_p = |E_p^a - E_p^c| = \frac{59}{n} mV \quad (13)$$

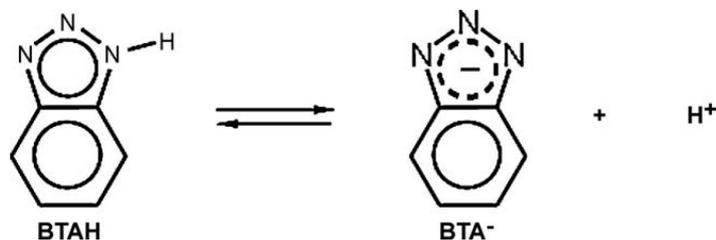


**Figura 9.** Voltamograma cíclico hipotético ilustrando a variação do potencial de pico com a velocidade. Adaptado da referência [49].

Métodos eletroanalíticos em geral apresentam ampla aplicação em diversas áreas como controle de qualidade industrial, análises de medicamentos, monitoramento ambiental, etc.

## 2.4 Breve histórico sobre o Benzotriazol (BTAH) como inibidor de corrosão para o cobre

O benzotriazol (BTAH) é um composto heterocíclico de fórmula molecular (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N<sub>3</sub>H) e em água pode se dissociar dando origem ao ânion (pK<sub>a</sub> ~ 8,2)(ver Fig.10).



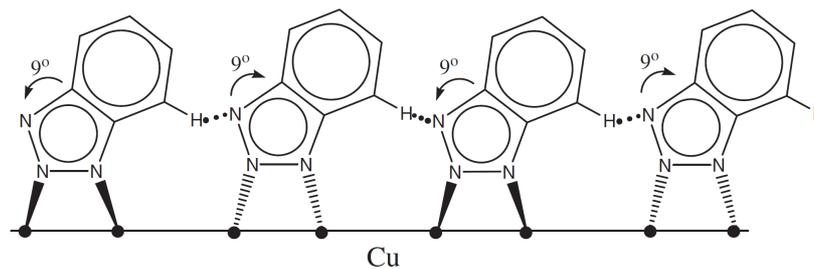
**Figura 10.** Equilíbrio de dissociação do BTAH

A química de coordenação do BTAH e derivados tem sido foco de constantes estudos devido a sua eficiência na inibição da corrosão para metais de transição, principalmente para Cu e suas ligas<sup>16, 52-65</sup>. O BTAH pode atuar como um ácido fraco doando um H<sup>+</sup> ou como uma base recebendo H<sup>+</sup> no par de elétrons livres do nitrogênio. O par de elétrons livre no nitrogênio também pode ser usado para se ligar ao Cu formando complexos de coordenação e inibindo a corrosão. O BTAH geralmente age como inibidor de corrosão anódico através da adsorção na superfície<sup>66</sup>. Em alguns casos o BTAH atua como inibidor catódico e anódico<sup>67</sup>.

Apesar de atrair atenção para muitos estudos o mecanismo pelo qual o BTAH se liga à superfície do cobre ainda não é completamente entendido<sup>68</sup>. Desde os primeiros trabalhos de Cotton e colaboradores<sup>69</sup>, tem havido um interesse contínuo no mecanismo de inibição e em vários aspectos da interação do BTAH com Cu. Foram propostos dois mecanismos de inibição. O primeiro atribui a inibição à adsorção do BTAH à superfície policristalina do Cu.

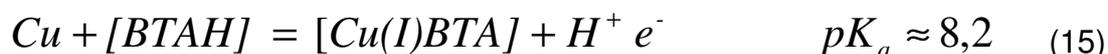


Posteriormente, estudos<sup>15</sup> sugeriram que o BTAH fica ligado à superfície do Cu pelo nitrogênio do anel triazólico em uma orientação vertical ou inclinada (ver Fig.11). Nesse arranjo os dipolos do BTAH adsorvido exercem interação entre si.



**Figura 11.** Estrutura do BTAAH adsorvido na superfície de cobre extraído da referencia [68]

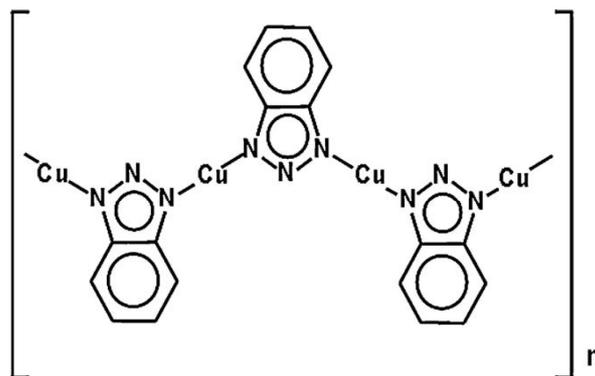
O segundo mecanismo atribui a eficiência da inibição à formação do Cu(I)BTA na superfície do metal.



Na década de 80, Poling e colaboradores caracterizaram o filme de [Cu(I)BTA] utilizando espectroscopia de fluorescência e constataram que o filme poderia ter de 3 a 400 nm, sendo um ligante bidentado e apresentando cor amarelo esverdeado. Mais tarde Siedle e colaboradores<sup>55, 62</sup> e Rubim colaboradores<sup>14, 63, 70-71</sup> sugeriram a participação do complexo [Cu(I)CIBTAAH]<sub>4</sub>, mostrando que o complexo preparado por Poling era [Cu(I)CIBTAAH]<sub>4</sub> de cor amarela e que fica verde quando exposto a O<sub>2</sub>. A maioria dos estudos sobre BTAAH como inibidor de corrosão para o Cobre está baseada na formação do filme polimérico [Cu(I)BTA]<sub>n</sub> na superfície do eletrodo<sup>53,53, 72-76</sup>



Utilizando SERS e fazendo medidas in situ Rubim e colaboradores<sup>63, 77-78</sup> estudaram a estrutura do BTAAH adsorvido na superfície do Cu e sua interação com esta superfície. Eles melhoraram o modelo da estrutura do Cu(I)BTA se baseando na estrutura proposta por Cotton<sup>69</sup> (ver Fig.12). Existem amplas evidências de que esse complexo assume uma forma polimérica estabilizando o filme<sup>65, 69, 77-79</sup>. Nesse modelo os elétrons π do anel triazólico estão completamente deslocalizados e os átomos de nitrogênio 1 e 3 são equivalentes.



**Figura 12:** Estrutura do complexo polimérico  $[Cu(I)BTA]_n$  proposta por Cotton<sup>69</sup> e melhorada por Rubim e colaboradores<sup>14</sup>.

Os primeiros estudos sugeriam que a presença do óxido cuproso era essencial para a formação desse filme polimérico<sup>56, 60</sup>. Posteriormente Brusich e colaboradores sugeriram que não é necessária a presença do óxido<sup>80</sup>. Modestov e colaboradores em estudos do comportamento do eletrodo de Cu em meios ácidos e básicos<sup>81-82</sup> sugerem a formação de camadas de  $Cu_2O$  e  $CuO$  embaixo da camada do filme polimérico de  $CuBTA$  e segundo esses estudos o papel do BTA é estabilizar os subníveis de óxido de  $Cu(I)$  formados primeiro. Yuoda<sup>7</sup> e colaboradores sugeriram ainda o equilíbrio:



onde o aumento do pH em potenciais mais positivos favorece a formação do complexo. Por outro lado, a adsorção é favorecida em meio ácido em concentrações mais baixas de  $BTAH$  e com potenciais mais negativos.

A eficiência da inibição do  $BTAH$  está diretamente relacionada com o pH do meio. Dependendo do pH, o  $BTAH$  pode assumir três formas:  $BTAH_2^+$  em meios extremamente ácidos,  $BTAH$  em meios levemente ácidos, básicos ou neutros e  $BTA^-$  em meios básicos<sup>83</sup>. Tromans e colaboradores<sup>74</sup> construíram diagramas potencial vs pH para sistemas contendo Cu e  $BTAH$ , indicando quais espécies estarão presentes em função do pH, do potencial e da concentração de  $BTAH$ . A adsorção do  $BTAH$

na superfície do Cu é um processo exotérmico. Assim o aumento da temperatura diminui a eficiência da inibição<sup>66</sup>.

A cinética do crescimento do filme de BTAH foi estudada utilizando uma micro balança de cristal de quartzo<sup>84</sup>, revelando que o potencial de ruptura do filme depende da ordem de formação das monocamadas na superfície e variam de 2 a 8 mV. Al-Kharafi e colaboradores<sup>85</sup> sugerem a formação de uma fina camada interna de  $[\text{Cu(I)BTA}]_n$  e uma camada externa de BTAH adsorvido fisicamente.

A formação da ligação Cu-N deve-se ao recobrimento dos orbitais atômicos sp do Cu(I) com o orbital não ligante ( $sp^2$ ) do nitrogênio contendo um par de elétrons. O Cu(I) também tem o nível 3d completo, sendo, portanto, um doador  $\pi$ . De fato, Rubim e Sala observaram que complexos de Cu(I) com ligantes do tipo piridina e  $\text{BTA}^-$  são fluorescentes devido à excitação de transições de transferência de carga do tipo metal ( $d\pi$ )  $\rightarrow$  ligante ( $\pi^*$ )<sup>86</sup>.

As ligas de Cu em geral apresentam comportamento semelhante quando tratadas com BTAH<sup>87-89</sup>. Por exemplo, no caso de latão (liga de cobre e zinco), durante o processo de corrosão o Cu é estabilizado pela formação do complexo polimérico enquanto o zinco se dissolve, num processo conhecido como dezincificação<sup>77</sup>.

## 2.5 Líquidos Iônicos

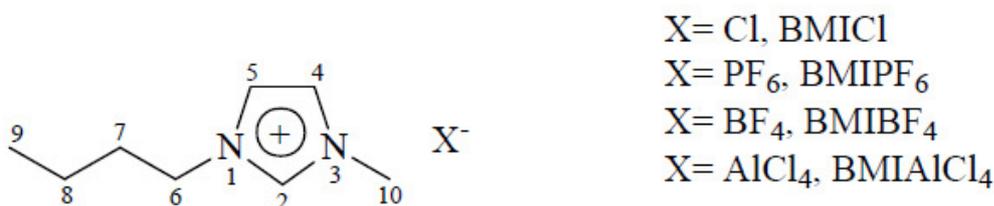
Os líquidos iônicos (LIs) são compostos de natureza iônica obtidos na forma líquida a temperatura ambiente e são geralmente formados por íons orgânicos ou inorgânicos relativamente grandes e polarizáveis (ex:  $\text{Al}_2\text{Cl}_7$ ,  $\text{PF}_6$ ,  $\text{BF}_4$ ,  $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{-CH}_2\text{CH}^+$ ). Esses compostos apresentam baixas energias de formação de retículo cristalino e conseqüentemente pontos de fusão mais baixos<sup>3</sup>. Seus constituintes são mantidos por forças de interação Coulombianas de longo alcance.

Compostos iônicos comuns, formados devido à atração existente entre dois íons de cargas oposta, geralmente são encontrados no estado sólido pois a força de atração entre essas cargas é forte e a formação do retículo cristalino libera grande

quantidade de energia. Assim, a maioria dos compostos iônicos apresentam pontos de fusão altos. Nos líquidos iônicos as forças interiônicas são fracas, modificando a energia do retículo cristalino do composto. Também estão envolvidas as ligações de hidrogênio (C-H---X), onde X é o ânion, empilhamento *pi* entre os anéis aromáticos e interações do tipo Van der Waals entre as cadeias alifáticas<sup>90</sup>, sendo possível a sua obtenção no estado líquido à temperatura ambiente.

Sais fundidos são utilizados há quase 200 anos em estudos eletroquímicos devido a ampla janela eletroquímica que apresentam, porém havia o inconveniente de se trabalhar em altas temperaturas. A descoberta de compostos iônicos com baixas temperaturas de transição de fase despertou um grande interesse em diversas áreas da ciência. A maioria dos líquidos iônicos à temperatura ambiente são sais de cátions orgânicos, tais como os cátions tetra-alkilamônio, n-alkilpiridínio, 1,3-dialquilimidazólio, tetra-alkilfosfônio e trialquilsulfônio<sup>91</sup>. A síntese e as propriedades desses compostos são descritos em vários trabalhos da literatura<sup>91-92</sup>.

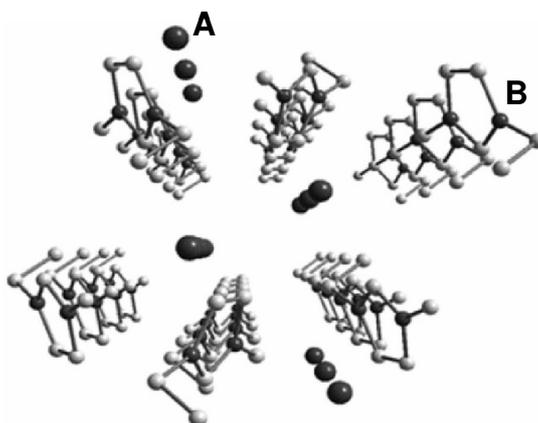
Os LI derivados do cátion 1,3-dialquilimidazólio (Fig.13) têm ganhado grande destaque na literatura devido a grande variação das propriedades físico-químicas em função do ânion e dos substituintes presentes no anel imidazólio. Esses LIs tem sido amplamente utilizados como solventes em catálise<sup>91, 93-96</sup>, síntese orgânica<sup>97</sup>, como solventes em extração líquido-líquido, em processos de separação<sup>98-99</sup> e em eletroquímica<sup>100-101</sup>.



**Figura 13.** LIs derivados do 1-butil-3-metilimidazólio (BMI). Extraído da referência [102].

Os LIs derivados do cátion 1,3-dialquilimidazólio (DAI) apresentam um padrão estrutural polimérico supramolecular mantido para os estados sólido e líquido. A

variação de volume é de apenas 10 a 15% na transição do estado sólido para o líquido, sendo as distâncias interatômicas similares nos dois estados<sup>103-104</sup>, e a estrutura do tipo  $\{[(DAI)_x(X)_{x-n}]^{n+}[(DAI)_{x-n}(X)_x]^{n-}\}$ , onde X é o ânion (ver Fig.14). Na fase gasosa há formação de *clusters* (agregados supramoleculares de cátions e ânions)<sup>104</sup>.



**Figura 14.** Estrutura tridimensional simplificada dos LIs do tipo  $\{[(DAI)_x(X)_{x-n}]^{n+}[(DAI)_{x-n}(X)_x]^{n-}\}$ , na qual A representa os ânions e B os anéis imidazólicos. Retirada da referência [97]

O arranjo dos cátions imidazólio gera canais onde os ânions são acomodados<sup>103</sup>. O tamanho dos grupos alquila e dos ânions podem modificar esta estrutura padrão.

A grande vantagem dos LIs derivados do 1,3-dialquilimidazólio é a possibilidade de moldar suas propriedades e adequá-las a diferentes fins apenas mudando os substituintes do anel catiônico e os anions associados. As alterações no tamanho do ânion, por exemplo, modificam de forma inversa a temperatura de fusão. A viscosidade pode ser alterada mudando o tamanho dos grupos alquila, e assim aumentando ou diminuindo as forças de van der Waals entre as cadeias. Quanto maior a intensidade dessas interações maior será a dificuldade de difusão.<sup>90</sup>

**Tabela 1.** Dados físico-químicos de alguns LI derivados cátion 1-alkuil(R)-3-metilimidazólio, adaptado da referência <sup>105</sup>

R	X	Tv <sup>a</sup> (°C)	Tf <sup>b</sup> (°C)	Td <sup>c</sup> (°C)	$\eta$ (mPa.s) <sup>d</sup>	$d$ (g.cm <sup>-3</sup> ) <sup>e</sup>	S (mS.cm <sup>-1</sup> ) <sup>f</sup>
Et	BF <sub>4</sub>	-92	13	447	37	1.28	14
<i>n</i> Pr	BF <sub>4</sub>	-88	-17	435	103	1.24	5.9
<i>n</i> Bu	BF <sub>4</sub>	-85	-	435	180 (233)	1.21	3.5 (8.6)
<i>n</i> Bu	PF <sub>6</sub>	-61	10	-	219 (312)	1.37	1.6 (6.5)
<i>n</i> Bu	AlCl <sub>4</sub>	-88	-	-	(294)	1.23	(24.1)
<i>n</i> Bu	CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	-	16	-	90	1.22	3.7
<i>n</i> Bu	N(Tf) <sub>2</sub>	-	-4	>400	69	1.43	3.9
<i>n</i> Bu	CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub>	-30	-	-	73	1.21	3.2

<sup>a</sup>Temperatura de transição vítrea, <sup>b</sup>Temperatura de fusão, <sup>c</sup>Temperatura de decomposição, <sup>d</sup>Viscosidade a 25 °C e entre parênteses a 30 °C, <sup>e</sup>Densidade a 25 °C, <sup>f</sup>Condutividade a 25 °C e entre parênteses a 60 °C.

A temperatura de transição de fase depende do anion e do tamanho da cadeia alquila, havendo um decréscimo do ponto de fusão com o aumento do número de Carbonos (até 12 Carbonos) devido ao aumento dos graus de liberdade rotacionais. O aumento do comprimento desses grupos diminui a densidade (ver Tabela 1). O aumento na cadeia alquila também implica no aumento da massa do cátion e consequentemente diminui a densidade devido à diminuição do empacotamento entre as espécies iônicas, e também devido ao aumento dos graus de liberdade rotacionais <sup>13, 90</sup>.

A condutividade será inversamente proporcional ao tamanho dos cátions e ânions. O aumento das interações entre as cadeias alquila ou entre as espécies iônicas diminui a condutividade. Quanto menor o tamanho das espécies iônicas maior a condutividade, logo é inversamente proporcional à viscosidade do LI (ver Tabela 1).

Os potenciais de oxidação-redução e a janela eletroquímica também podem ser manipulados. Os potenciais limites de decomposição anódico estão relacionados com a oxidação do ânion e o limite catódico com o cátion. O BMI.PF<sub>6</sub> apresenta os maiores valores absolutos para limites anódicos e catódicos devido à interação do ânion PF<sub>6</sub><sup>-</sup> com o cátion (ver Tabela 2) <sup>90</sup>.

**Tabela 2.** Dados físico-químicos de alguns LI derivados cátion 1-alkil(R)-3-metilimidazólio, extraído da referência [90].

Eletrodo	Limite Anódico		Limite Catódico	
	BMI.BF <sub>4</sub>	BMI.PF <sub>6</sub>	BMI.BF <sub>4</sub>	BMI.PF <sub>6</sub>
Tungstênio	4,50	>5,00 <sup>a</sup>	-1,60	-2,10
Carbono vítreo	3,65	3,85	-1,80	-2,50
Ouro	2,35	3,45	-1,85	-2,50
Platina	3,00	3,40	-1,60	-2,30

<sup>a</sup>Limite de potencial de operação do equipamento.

Alguns Lis possuem uma ampla janela eletroquímica (de até 7V) quando comparados à água e uma ótima faixa de estabilidade térmica, o que os torna muito estáveis como solventes <sup>90, 92, 100, 103, 106-107</sup>.

**CAPÍTULO 3**  
**PARTE EXPERIMENTAL**

## 3 Metodologia

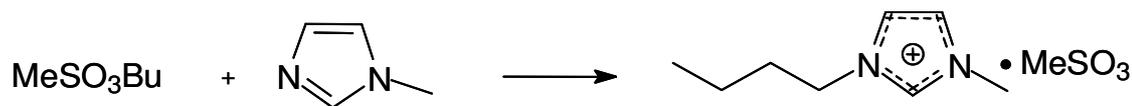
### 3.1 Síntese de líquidos iônicos

Foram utilizados os líquidos iônicos tetrafluoroborato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (BMI.BF<sub>4</sub>) e bis(trifluorometanosulfonil)imidato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (BMI.NTf<sub>2</sub>), sintetizados com base no procedimento descrito na literatura<sup>108</sup> porém com algumas modificações. O cloreto de metanosulfonato (1,60 mol) foi adicionado gota a gota, sob agitação vigorosa, a uma solução de *n*-butanol (1,6 mol), trietilamina (1,60 mol) e diclorometano (1L) utilizando banho de gelo. Após a adição, a mistura permaneceu sob agitação por mais 24 horas. O produto foi lavado com porções de 300 mL de água Quartex até o teste de determinação de cloreto dar negativo. O produto foi destilado a vácuo (T = 85 – 95 °C). Em seguida foram adicionados 70 mL de butanol e 110 mL de trietilamina e deixado reagir por pelo menos 24h em banho de gelo. Ao fim dessa etapa obteve-se um líquido incolor, o metanosulfonato de butila (ver esquema da Fig.15).



**Figura 15.** Esquema da reação de preparação do metanosulfonato de butila.

O metanosulfonato de butila obtido foi destilado a vácuo (T = 85 – 95 °C) ao qual foi adicionada uma quantidade equimolar de metilimidazol comercial (PA), recém destilado. A mistura foi deixada sob agitação vigorosa, em banho de água por 24h. Em seguida o produto foi mantido a 0°C por 72h para cristalizar. Foram realizadas duas recristalizações em acetona, mantendo o produto sob atmosfera inerte e em repouso, no congelador, por 24h entre as recristalizações. Após as recristalizações os cristais foram lavados em atmosfera inerte com acetona gelada (0°C) e secos no vácuo a 6,5 x 10<sup>-6</sup> mBar. O esquema de reação da Fig. 16 se refere à obtenção do metanosulfonato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio.

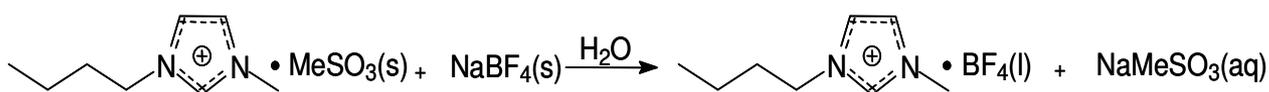


**Figura 16.** Esquema da reação de preparação do 1-*n*-butil-3-metilimidazólio.

## ***Troca do ânion dos líquidos iônicos***

### ***a) Síntese do BMI.BF<sub>4</sub>***

A síntese do BMI.BF<sub>4</sub> se deu conforme o esquema de reação mostrado na Fig.17. Uma mistura de metanosulfonato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (350 mmol), tetrafluoroborato de sódio (387 mmol) e 75 mL de água foi deixada sob agitação vigorosa por 30 min. A fase orgânica foi separada e seca no vácuo. Em seguida foi adicionado sulfato de magnésio e a mistura foi filtrada a vácuo utilizando-se um filtro Schlenk.

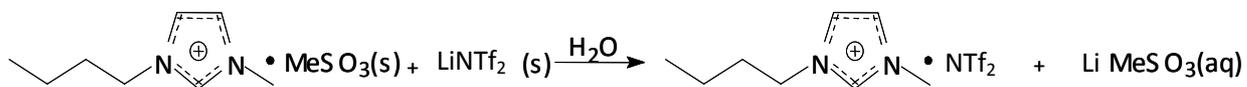


**Figura 17.** Esquema da reação de síntese do BMI.BF<sub>4</sub>.

### ***b) Síntese do BMI.NTf<sub>2</sub>***

A síntese do BMI.NTf<sub>2</sub> seguiu protocolo de reação de acordo com o esquema da Fig.18. No caso, uma mistura de metanosulfonato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (165 mmol), bis(trifluorometanosulfonil)imidato de lítio (LiNTf<sub>2</sub>) (174 mmol) e 25 mL de água foi deixada sob agitação vigorosa por 30 minutos. Então se adicionou 200 mL de diclorometano. A fase orgânica foi separada, lavada com 30 mL de água e

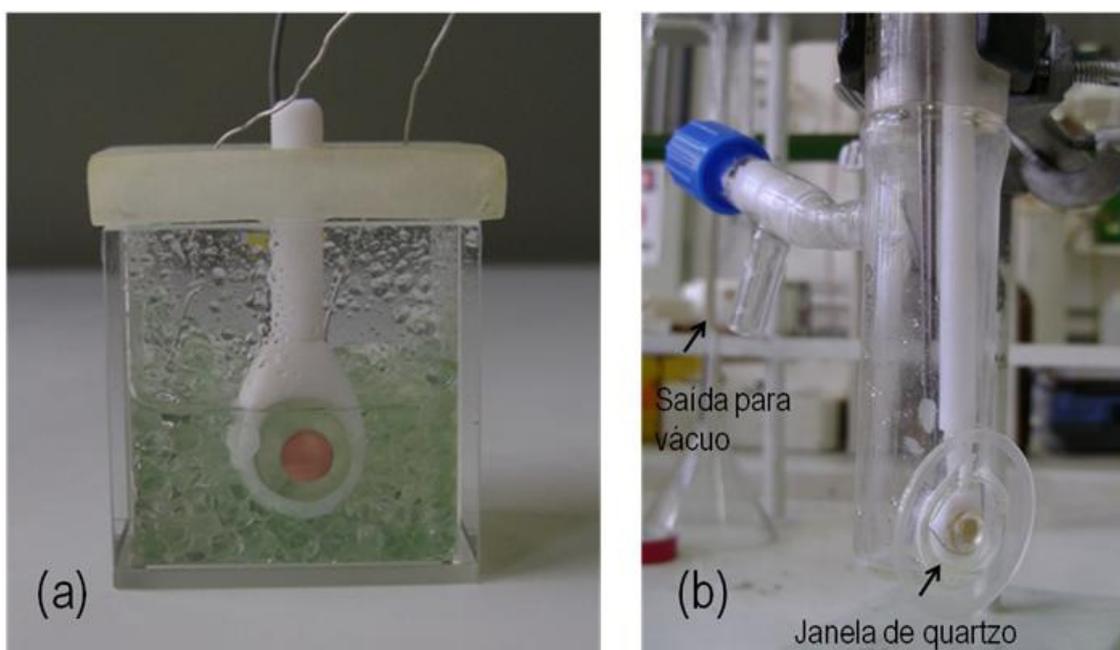
seca no vácuo. Em seguida foi adicionado sulfato de magnésio e a mistura foi filtrada a vácuo utilizando-se um filtro Schlenk.



**Figura 18.** Esquema da reação de síntese do BMI.NTf<sub>2</sub>.

### 3.2 Voltametria cíclica

Nos experimentos voltamétricos foram utilizados dois tipos de células espectroeletroquímicas de três eletrodos, uma comercial, confeccionada em quartzo, utilizada em pressão atmosférica e outra adaptada para pressão reduzida 10<sup>-6</sup> mbar (ver Fig. 19).



**Figura 19.** Células espectroeletroquímicas para trabalho em pressão atmosférica (a) e à pressão reduzida (b).

Os eletrodos de trabalho de cobre e prata foram confeccionados usando um tarugo do respectivo metal, com 99,999% de pureza, montado em resina acrílica. Um fio espiralado de Pt foi utilizado como eletrodo auxiliar e um fio de Pt como eletrodo de quase referência (PQRE = 0,37 V vs Ag/AgCl)<sup>2, 10, 109</sup>. Antes de cada experimento, os eletrodos de trabalho eram previamente polidos com lixa d'água de 600 e 1200 mesh para a remoção de impurezas, em seguida lavados com água Quartex e etanol anidro e secos com fluxo de nitrogênio. Antes da obtenção dos voltamogramas cíclicos, os LIs foram submetidos a vácuo ( $\sim 10^{-6}$  mBar) durante 9h a 70°C, para retirada da água residual. Nos experimentos realizados na célula eletroespectroquímica para uso em pressão atmosférica foi mantido fluxo de nitrogênio (ultra-puro) por pelo menos vinte minutos antes do início das medidas, a fim de remover traços de oxigênio dissolvido, sendo o fluxo desse gás mantido continuamente, sobre a solução, durante todo o experimento.

### **3.3 Síntese dos complexos de BTAH**

#### ***Síntese do (CuCl)***

Foram dissolvidos 6,6 g de CuCl<sub>2</sub> em 14 mL de água, a esta solução foi adicionada lentamente uma solução de 5,0 g de Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> em 26 mL de água. O produto foi filtrado a vácuo em funil de Buchner com placa de vidro sinterizado e lavado com uma solução sulfurosa dissolvendo 0,5 g de sulfito de sódio em 250 mL de água e 3 mL de HCl 3M. A seguir o material sólido foi lavado 3 vezes com 5 mL de ácido acético glacial e 2 vezes com 10 ml de etanol e 10 ml de éter. Foi tomado o cuidado de manter o cloreto cuproso sempre coberto pela solução, principalmente durante a filtração. O produto foi seco sob atmosfera inerte e armazenado em frasco hermético lacrado com parafilme.

### ***Síntese do [CuBTA]<sub>n</sub>***

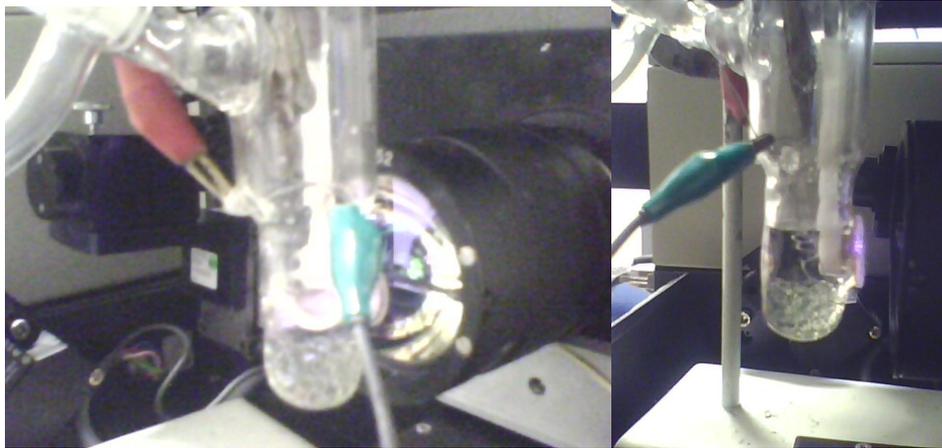
Exatamente 1,00 g de CuCl foram adicionados em 40 mL de uma solução de etanol e água (1:1), formando uma suspensão coloidal. Esta suspensão foi lentamente adicionada a uma solução alcoólica de BTAH e NaOH 0,3M. Todo o procedimento foi realizado sob atmosfera inerte (N<sub>2</sub>) utilizando um balão Schlenk. Ambas as soluções foram desaeradas com nitrogênio analítico.

### ***Síntese do [Cu(I)CIBTAH]<sub>4</sub>***

Para sintetizar o [Cu(I)CIBTAH]<sub>4</sub> o BTAH foi solubilizado em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> e adicionado a uma suspensão de Cu(I)Cl no mesmo solvente mantendo-se a proporção (1 Cu(I):1 BTAH) e atmosfera inerte de N<sub>2</sub>.

## **3.4 Espectroscopia (SERS).**

Os espectros Raman e SERS foram obtidos em um espectrômetro com transformada de Fourier EQUINOX 55 da Bruker Optics, equipado com acessório para FT-Raman, usando um detector de Germânio resfriado por N<sub>2</sub> líquido. A excitação dos espectros foi feita com um laser de Nd:YAG, também da Bruker, que emite em 1064 nm. A radiação espalhada na configuração de retro-espalhamento foi coletada por uma objetiva e enviada ao interferômetro. Para os experimentos espectroeletróquímicos a célula foi colocada na frente da objetiva e posicionada de forma que o foco estivesse na superfície do eletrodo (ver Fig.13). Alguns espectros Raman foram obtidos em um sistema Raman InVia da Renishaw, usando uma objetiva com aumento variável (50x, 20x e 5x) para focalizar e feixe da radiação laser 632.8 nm (HeNe) e 785 nm (GaAsAl), com resolução espacial da ordem de 1 μm (para objetiva de 50x).



**Figura 20:** Posicionamento na célula espectroeletróquímica.

### **3.5 Análise de corrosão e perda de massa.**

A fim de avaliar o processo de corrosão do Cu em meio de BMI.NTf<sub>2</sub> em altas temperaturas, foram confeccionados discos de Cu de 0,5 cm de diâmetro. Esses discos foram previamente polidos com lixa 1200 mesh, desengraxados com acetona em banho de ultrassom por 15 minutos e pesados em balança analítica. Após estarem devidamente preparados os discos foram inseridos em suportes de Teflon de forma que a área exposta fosse de 50 mm<sup>2</sup>(Fig.21).



**Figura 21.** Discos de Cu inseridos nos suportes de Teflon.

Cada suporte foi colocado em um béquer de 25 mL onde foram adicionados 3 mL de BMI.NTf<sub>2</sub> e em seguida colocados em uma mufla e mantidos aquecidos por 48h. Esse experimento foi repetido nas temperaturas de 150, 200 e 250°C.

### 3.6 Microscopia de força atômica (MFA)

Foram obtidas imagens de MFA dos eletrodos de Cu antes e após a ativação SERS. Discos de Cu iguais aos utilizados nos ensaios de corrosão por perda de massa foram analisados após serem mergulhados uma solução aquosa de BTAH 0,1 e HNO<sub>3</sub> 1,0M por 24h. Antes das análises de MFA os eletrodos foram polidos com lixa 1200 da 3M, limpos com etanol e secos com fluxo de N<sub>2</sub>. Os eletrodos ativados foram lavados com etanol e secos com fluxo de N<sub>2</sub>. Os discos expostos mergulhados em solução ácida de BTAH foram enxaguados com água destilada, etanol e secos ao ar.

As análises de MFA foram feitas em um microscópio *NanoSurf easyScan 2* AFM com um *Scan Head* de 10,0 µm e *Z-Range* máximo de 2,0 µm. As imagens foram obtidas no modo *Dinamic Force* utilizando ponteiros PPP-NCLR. As áreas de varredura variaram de acordo com as características de cada amostra.

# **CAPÍTULO 4**

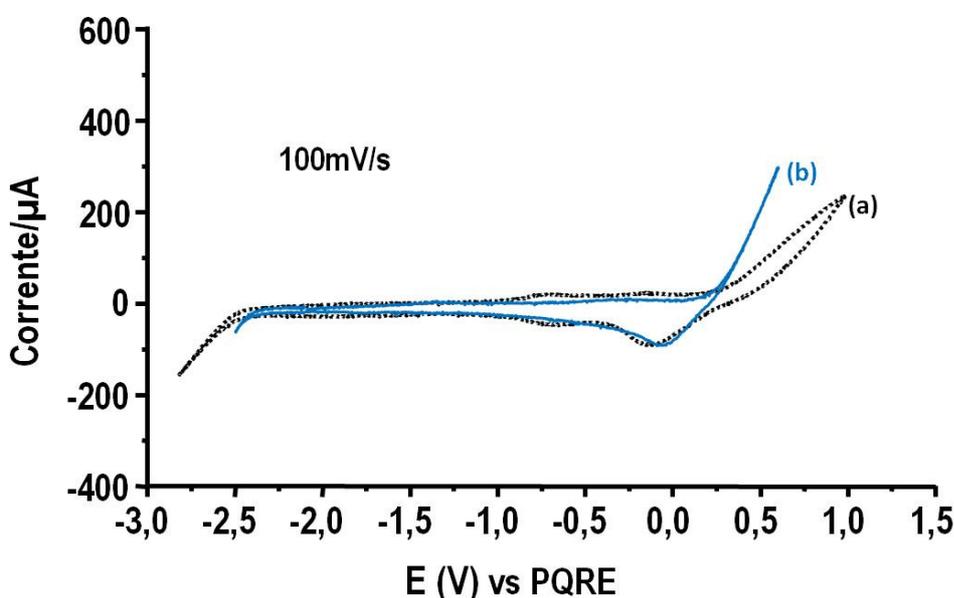
## **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

## 4 Resultados e Discussão

### 4.1 Voltametria cíclica em meio de BMI.BF<sub>4</sub>

#### *Eletrodo de cobre em BMI.BF<sub>4</sub> – Efeito da água*

A fim de investigar o comportamento eletroquímico dos sistemas, foram obtidos voltamogramas cíclicos (VCs) do eletrodo de cobre, antes e após a adição de 200  $\mu\text{L}$  de água ao LI BMI.BF<sub>4</sub>, os quais são apresentados na Fig.22.



**Figura 22.** do eletrodo de cobre em BMI.BF<sub>4</sub> na ausência (a) e presença (b) de 200  $\mu\text{L}$  de água.  $v = 100 \text{ mV/s}$ .

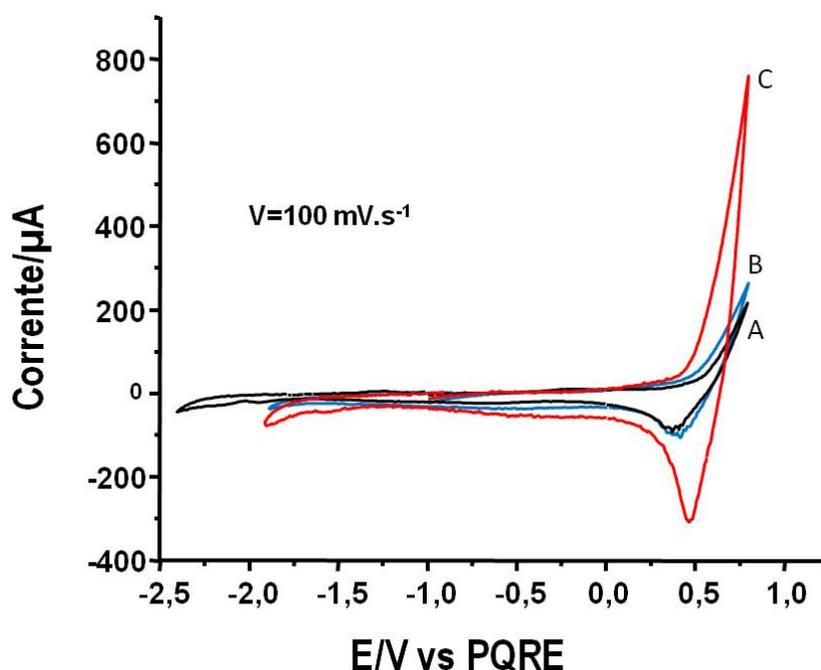
O voltamograma do Cobre na ausência de água (Fig. 22a) mostra duas ondas anódicas fracas em aproximadamente -0,67 e -0,11 V e um início de oxidação do cobre em 0,2 V. Após essas oxidações, observa-se duas ondas catódicas em -0,15 e -0,7 V. A onda em -0,67V se deve provavelmente a oxidação de uma fina película de Cu<sub>2</sub>O que recobre a superfície do eletrodo. De acordo com a literatura<sup>11</sup> esta película já está presente na superfície do eletrodo antes do primeiro ciclo de oxidação-redução. A onda catódica em -0,15V se deva a redução Cu(II) formado acima de 0,2V, que é reduzido a Cu(I). Como a única fonte de estabilização é o oxigênio é

provável que a espécie formada seja o  $\text{Cu}_2\text{O}$ . A onda de redução observada em  $-0,7\text{V}$  é atribuída a redução do  $\text{Cu}_2\text{O}$  a  $\text{Cu}(0)$ .

Os VCs do eletrodo de cobre (Fig.22) mostram que a adição de água causa uma antecipação da oxidação do eletrodo de cobre, i.e., o eletrodo de cobre se oxida em potenciais menos positivos. A antecipação da oxidação do cobre na presença de água se deve, provavelmente, à presença de água na interface metal/solução ou à decomposição do LI. Esta hipótese foi investigada através do efeito SERS, como será mostrado mais adiante neste trabalho. Na presença de água observa-se que a oxidação se inicia por volta de  $0,0\text{V}$  enquanto na ausência de água esse processo tem início por volta de  $0,3\text{ V}$ . Também é possível perceber uma alteração nos padrões apresentados pelas ondas anódicas em  $-0,1\text{V}$  e  $-0,7\text{V}$ , que estão visíveis no experimento após a adição de água. Nota-se também que em potenciais de catódicos, onde se começa a observar a formação de produtos de redução do solvente, as intensidades de corrente permanecem iguais nos dois experimentos.

### ***Eletrodo de prata em BMI.BF<sub>4</sub> – Efeito da água***

Os VCs do eletrodo de Ag são apresentados na Fig.23, antes e após a adição de água.



**Figura 23:** VCs do eletrodo de prata em BMI.BF<sub>4</sub> (A) seco 9h em vácuo ( $6,5 \times 10^{-6}$  mBar) e após a adição de (B) 200  $\mu$ L (C) 500  $\mu$ L de água.

Semelhantemente ao observado para eletrodo de cobre, observa-se na Fig.23 uma antecipação da oxidação da Ag com a adição de 200  $\mu$ L água. No entanto, esta antecipação não foi tão acentuada como no caso do eletrodo de cobre. Provavelmente, esta diferença esteja associada à maior hidrofobicidade da superfície da prata em relação ao cobre. Como mencionado acima, a superfície do eletrodo de cobre sempre contém uma fina camada de Cu<sub>2</sub>O, responsável pela maior hidroflicidade desta superfície.

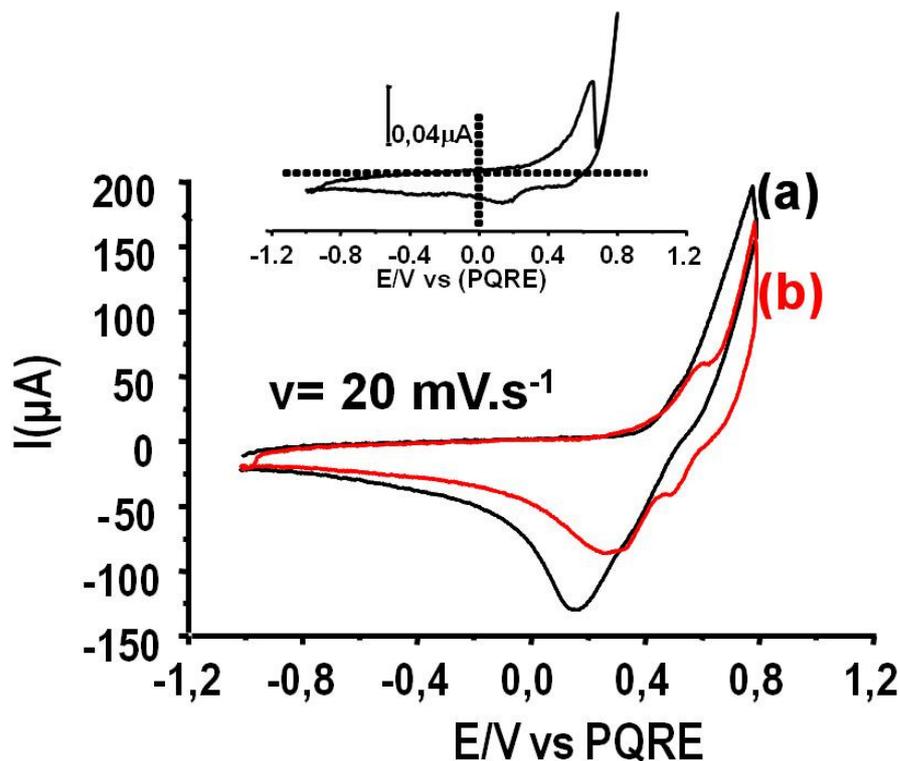
Na região de potenciais mais negativos observa-se também uma redução na janela eletroquímica do BMI.BF<sub>4</sub> com a adição de água. O potencial limite catódico é visivelmente antecipado com a adição de 200  $\mu$ L de água, mas permanece praticamente estável com a adição de mais 300  $\mu$ L. Essa antecipação do potencial limite catódico também é verificada para eletrodo de cobre em BMI.BF<sub>4</sub>, porém com menor intensidade. Como o BMI.BF<sub>4</sub> é hidrofílico é provável que já houvesse traços de água antes do início da análise com BMI.BF<sub>4</sub>. Segundo O'Mahony e

colaboradores<sup>110</sup> o potencial limite catódico do BMI.BF<sub>4</sub> seco sob vácuo durante 90 minutos é -2,6V e a quantidade de água antecipa gradualmente esse potencial. No experimento mostrado na figura 22b, em que se utilizou o eletrodo de Cu, foi percebida variação do limite catódico com a adição de apenas 200 µL de água, indicando que, como no eletrodo de Ag, a presença de uma quantidade muito pequena de água na superfície do eletrodo de cobre é suficiente para antecipar a formação de produtos de redução do LI. Provavelmente, a afinidade da superfície de cobre pela água possa ser uma explicação para tal observação. Mais adiante, nos estudos SERS, voltaremos a este tema.

### ***Eletrodo de Cobre em BMI.BF<sub>4</sub> – efeito da adição de BTAH e água***

Os resultados da Fig.24a e 24b mostram que a oxidação do Cu inicia em potenciais mais positivos que 0,4 V. As espécies formadas nos processos de oxidação dão origem a duas ondas de redução, uma em ca. 0,4 V (ombro fraco) e ca. 0,2 V. Com a adição de BTAH fica claro o surgimento de uma onda de oxidação em ca. 0,60 V e duas ondas de redução, em 0,4 e 0,35 V.

No experimento mostrado na Fig.24a, a varredura foi interrompida no potencial 0,8 V por 30s. Na presença de BTAH (Fig.24) observa-se uma considerável redução da oxidação do Cu. A inserção da Fig.24 mostra um experimento onde a parada de potencial se deu em 0,66 V, mostrando uma pequena onda de redução próximo a 0,2 V e uma onda fraca e larga para potenciais mais negativos que -0,2 V.

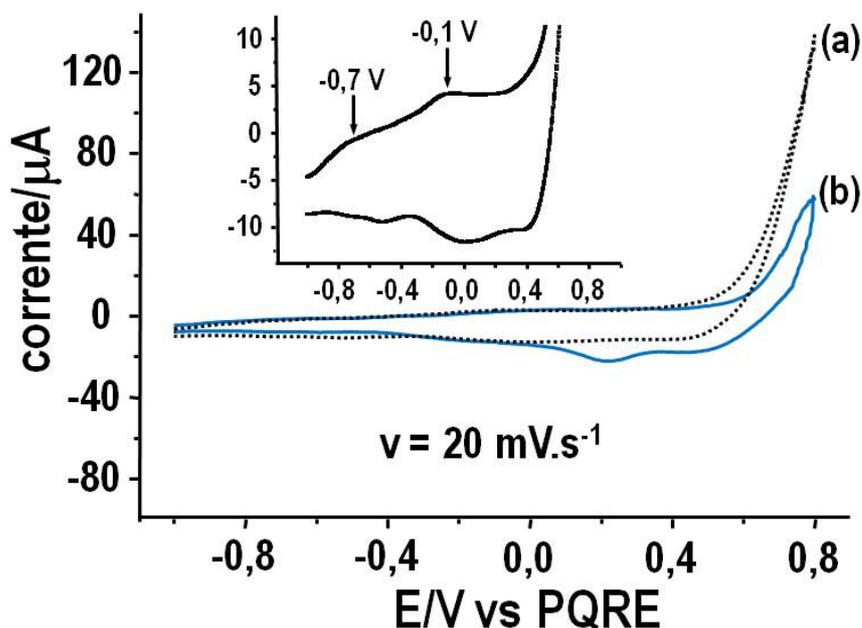


**Figura 24:** Voltamogramas cíclicos do eletrodo de Cu em  $\text{BMIBF}_4$  na ausência (a) e presença de BTAH 1 mM (b). Inserção na parte superior da figura: VC na presença de BTAH com “hold” de 30s no potencial de 0,66 V.

Os VCs do eletrodo de cobre em meio de  $\text{BMI.BF}_4$  (seco a vácuo) na ausência e presença de 0,001 M BTAH são apresentados nas Fig.s 25(a) e 25(b), respectivamente. O VC do eletrodo de cobre na ausência de BTAH (Fig. 25a) é muito semelhante ao da Fig.24(b). Duas ondas de oxidação devem ser esperadas, uma próxima a -0,67 V e outra em ca. -0,11 V. Nota-se que a onda de oxidação é observada próxima a -0,1 V na inserção da Fig. 25, enquanto uma onda de oxidação muito fraca é observada próxima a -0,7 V.

Os VCs da Fig.25(a) foram registrados em  $20 \text{ mV.s}^{-1}$ , enquanto que aqueles apresentados na Fig. 22 foram obtidos a  $100 \text{ mV.s}^{-1}$ . A diferença nas velocidades de varredura explica as diferenças nas intensidades de corrente observadas<sup>11</sup>. Como mostram os VCs, a presença do BTAH provoca uma diminuição nas correntes anódicas para potenciais mais positivos do que 0,4 V, ou seja, o BTAH inibe a oxidação do cobre mesmo em meio de líquido iônico. Provavelmente, nesses

potenciais forma-se o filme protetor na superfície, o qual é reduzido para potenciais mais negativos que -0,4 V.

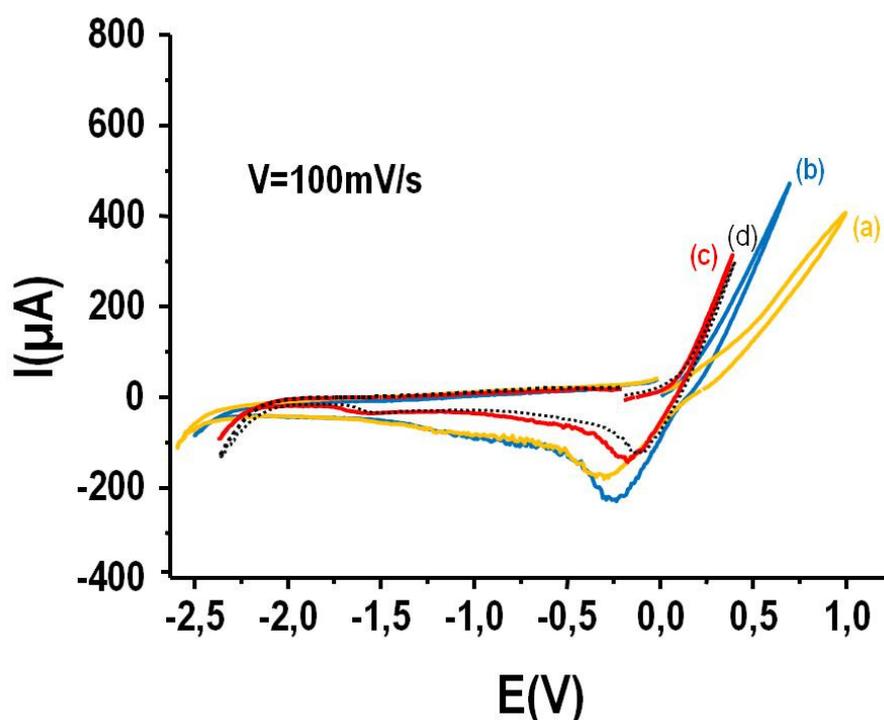


**Figura 25:** VCs do eletrodo de cobre em BMI.BF<sub>4</sub> na ausência (a) e presença (b) de BTAH 0,001 mol.L<sup>-1</sup>. A inserção mostra uma visão expandida do VC na ausência de BTAH.

## 4.2 Voltametria cíclica em meio de BMI.NTf<sub>2</sub>

### *Eletrodo de Cu em BMI.NTf<sub>2</sub>*

Os resultados da Fig.26 mostram VCs do eletrodo de Cu em BMI.NTf<sub>2</sub> após 2h de vácuo a 10<sup>-6</sup> mBar (Fig.26(a)), após adição de 7µL de H<sub>2</sub>O (Fig.26(b)), após adição de 200µL de H<sub>2</sub>O (Fig.26(c)), após adição de 500µL de H<sub>2</sub>O (Fig.26(d)). Nota-se no VC da Fig.26(c) que para o potencial de -2,25 V a corrente catódica é o dobro da observada na Fig. 26(a), e a observada na Fig.26(d) é ainda maior, evidenciando que para as amostras de LI que contêm água houve uma redução gradativa no potencial de limite catódico conforme se aumentou a quantidade de água no LI, ou seja, uma diminuição da janela eletroquímica. Analisando as correntes anódicas próximas ao potencial de 0,0V percebe-se também, a antecipação da oxidação do cobre com a adição de água.



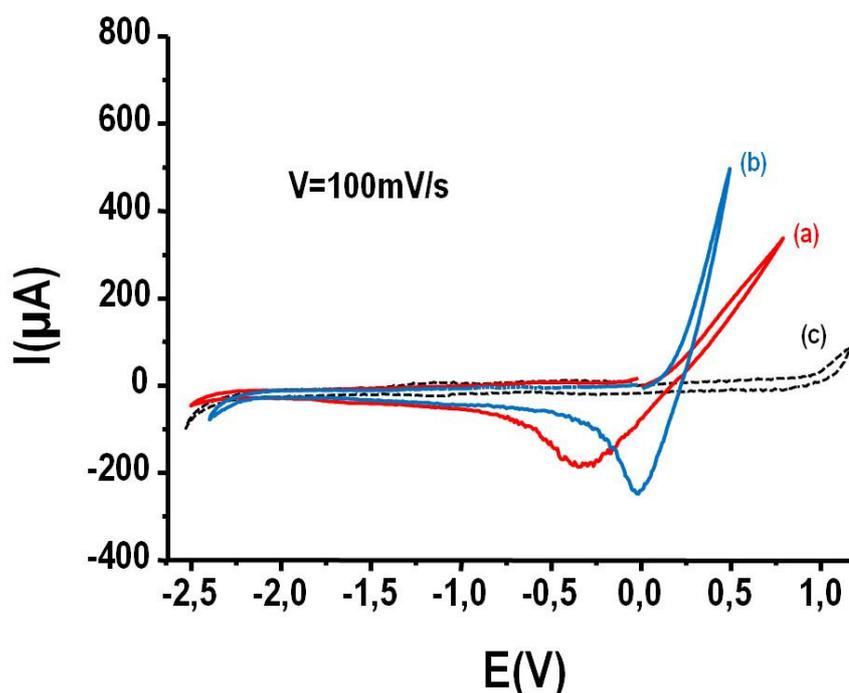
**Figura 26.** VCs do eletrodo de Cu em BMI.NTf<sub>2</sub> (a) após 2h de vácuo a pressão reduzida 10<sup>-6</sup> mBar, (b) após adição de 7µL de H<sub>2</sub>O, (c) após adição de 200µL de H<sub>2</sub>O, (d) após adição de 500µL de H<sub>2</sub>O.

Diferentemente do observado para eletrodo de cobre em meio de BMI.BF<sub>4</sub> na ausência de água, as ondas de oxidação em -0,1 V e -0,7 V, observadas na Fig.22(a), não são aparentes na Fig.26(a). No entanto, as ondas de redução próximas de 0 V e -0,6 V são observadas, porém com menor intensidade. Esta diferença de comportamento em relação ao BMI.BF<sub>4</sub> pode estar associada a maior hidrofiliabilidade do BMI.BF<sub>4</sub> em relação ao BMI.NTf<sub>2</sub>. A partir da adição de 200µL de H<sub>2</sub>O observa-se nitidamente uma separação de fases, o que explica a pouca diferença observada nos VCs registrados após a adição de 200 e 500 µL de água, Figuras. 26(c) e 26(d), respectivamente. Observa-se também que a onda catódica relativa à redução do Cu(II) (-0,3V) se desloca pra potenciais mais positivos (-0,15 V) com a adição de água.

### ***Eletrodo de Prata em BMI.NTf<sub>2</sub>***

Os VCs do eletrodo de prata em BMI.NTf<sub>2</sub>, antes e depois da adição de água são apresentados na Fig.27. O VC do eletrodo de Ag em meio do BMI.NTf<sub>2</sub> é muito semelhante aos VCs do eletrodo de Ag obtidos em meio de BMI.BF<sub>4</sub>. No entanto,

nota-se que o potencial de limite catódico está deslocado para valores mais negativos no experimento realizado em meio de BMI.NTf<sub>2</sub>, provavelmente devido à hidrofobicidade do BMI.NTf<sub>2</sub>. Mesmo com menor tempo de vácuo o BMI.NTf<sub>2</sub> apresentou uma janela eletroquímica maior do que o BMI.BF<sub>4</sub>, quando comparados os potenciais limites catódicos nos experimentos com eletrodo de Ag (ver Fig 23(a)). Também se observa que a onda catódica relativa à redução da Ag(I) se desloca para potenciais mais positivos com a adição de água.



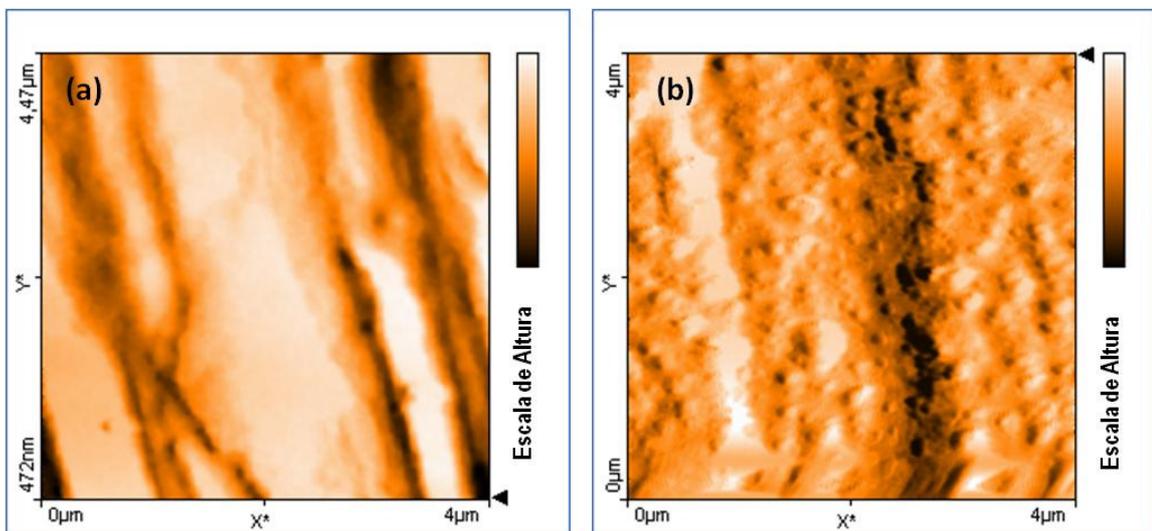
**Figura 27.** VCs do eletrodo de Ag em BMI.NTf<sub>2</sub> (a) após 2h de vácuo a 10<sup>-6</sup> mar, (b) após a adição 200µL de H<sub>2</sub>O e (c) com eletrodo de Au.

Para efeito de comparação, a Fig.27(c) apresenta o VC do eletrodo de Au em meio de BMI.NTf<sub>2</sub> realizado após o experimento com Ag, com o mesmo LI em que se obteve o voltamograma da Fig. 27(a). Neste caso foi realizada apenas a quebra do vácuo na célula eletroquímica e troca dos eletrodos. Este experimento evidencia a ausência de qualquer contaminante que pudesse gerar alguma onda não relativa a Ag. A redução da janela eletroquímica para o potencial limite catódico do experimento com Au em relação ao experimento com Ag se deve a abertura da cela eletroquímica e manipulação dos eletrodos, processo que deve ter favorecido a contaminação do LI com traços de água devido à umidade do ambiente ou de qualquer utensílio utilizado.

### 4.3 Efeito SERS em eletrodos de Cobre e Prata

#### *Ativação do eletrodo de cobre*

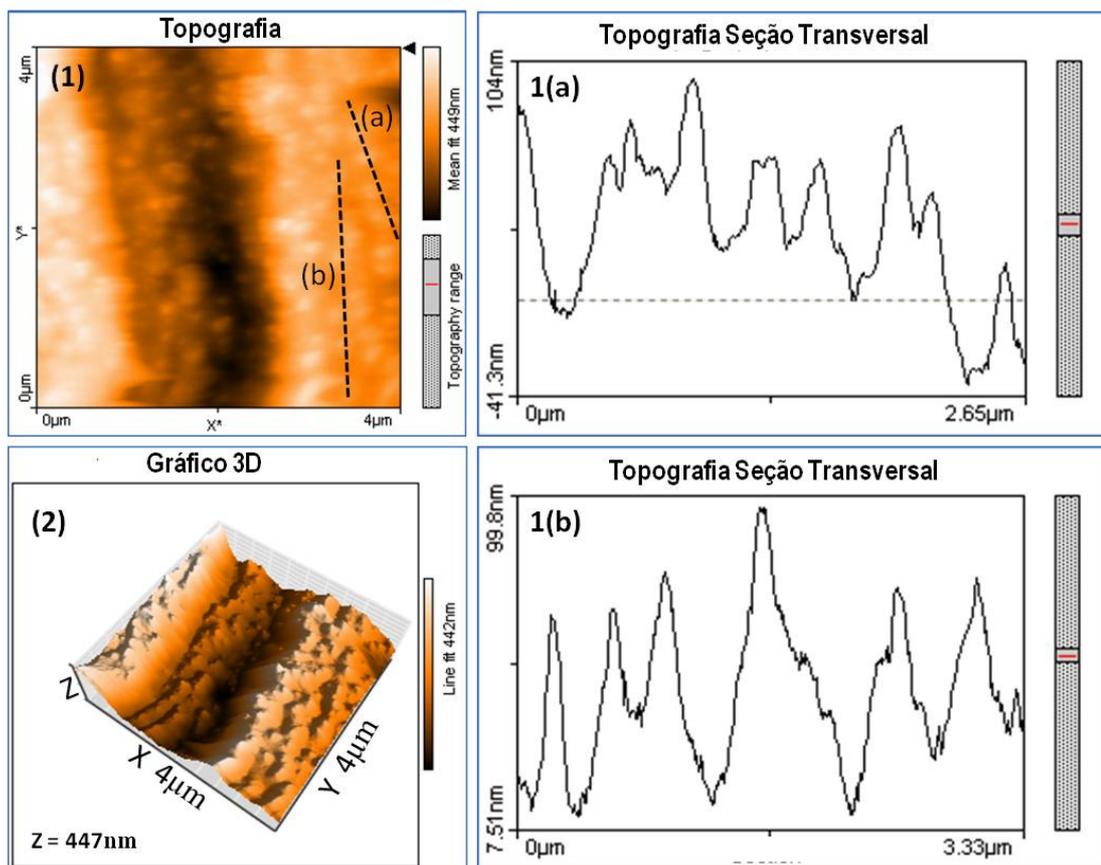
A fim de avaliar a morfologia das superfícies SERS-ativas geradas em meio de líquido iônico foram registradas imagens de microscopia de força atômica (MFA) da superfície do eletrodo de cobre lixado (devidamente preparado conforme procedimento descrito na seção 3.6 desse trabalho), ou seja, antes da ativação SERS (Fig. 28 a), e após a realização dos ciclos de oxidação-redução a 100 mV/s (Fig.28 b). Nota-se claramente que após a ativação ocorre a formação estruturas com dimensões nanométricas na superfície do cobre.



**Figura 28.** Imagens de MFA (canal de amplitude), no modo contato intermitente, do eletrodo de Cu lixado, antes da ativação (a) e após ciclos de oxidação-redução em meio de BMI.BF<sub>4</sub> para ativação SERS (b).

Essas nanoestruturas podem ser melhor visualizadas na Figura 29(1), que apresenta imagens de MFA (modo contato intermitente) do eletrodo de Cu, registradas no canal de topografia, após a ativação SERS em meio de BMI.BF<sub>4</sub>. Para se ter uma idéia da dimensão dessas nanoestruturas, as Figuras 29 (1a) e 29 (1b) mostram a variação da topografia ao longo das seções transversais a e b da Figura 29 (1). Esses dados mostram que as nanoestruturas apresentam dimensões na direção z (perpendicular à superfície) que variam entre 50 e 100 nm e que algumas se encontram formando agregados. Muniz–Miranda e colaboradores<sup>111</sup>, também utilizando um scanner da NanoSurf Easy Scan 2<sup>®</sup>, (equipamento igual ao

utilizado nesse trabalho), estudaram a morfologia de substratos SERS-ativos a partir da deposição de prata coloidal e obtiveram resultados parecidos. Esses autores reportaram a formação de partículas com diâmetro médio de 100 nm para superfícies SERS-ativas com boa eficiência.

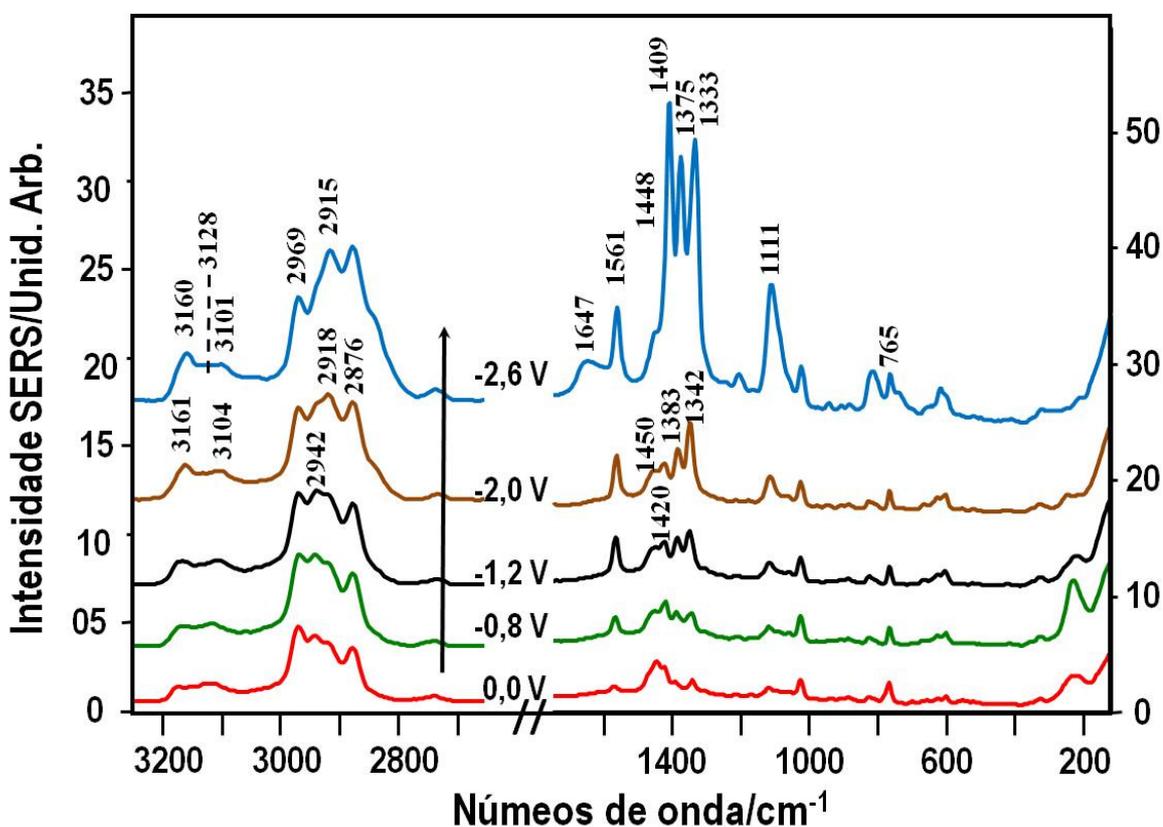


**Figura 29.** (1) Imagem de MFA (canal de topografia), no modo contato intermitente, do eletrodo de Cu após da ativação SERS em meio de BMI.BF<sub>4</sub> com seções transversais (a) e (b). (1a) Variação topográfica da seção transversal (a) e (1b) idem para seção transversal (b). (2) Gráfico 3D da imagem (1).

### **Comparação dos espectros SERS do eletrodo de prata e cobre em BMI.BF<sub>4</sub>**

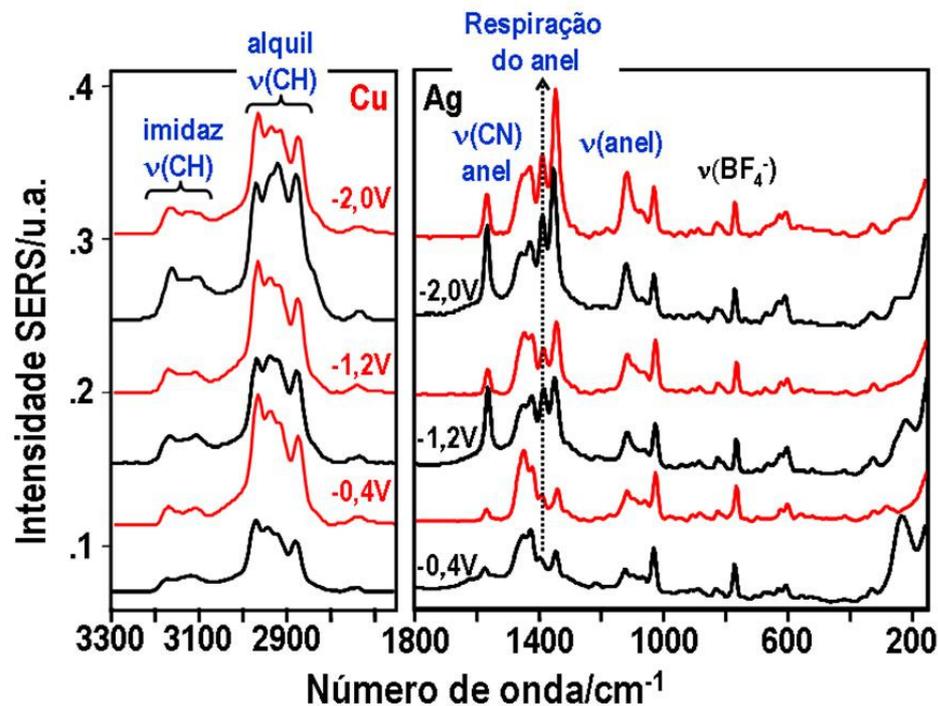
Os espectros SERS do eletrodo de prata em meio de BMI.BF<sub>4</sub> (Fig.30) foram obtidos nos potenciais de 0,0 a -2,4 V em intervalos de -0,4V, revelando resultados muito parecidos com os obtidos por Santos e colaboradores<sup>10</sup> em meio de BMI.PF<sub>6</sub>. Nota-se uma intensificação nos sinais Raman do BMI<sup>+</sup> para potenciais mais negativos que o (PZC) da prata(-1,0V).<sup>10</sup>

De forma semelhante ao que ocorre no eletrodo de cobre, à medida que o potencial se torna mais negativo, os modos vibracionais que apresentam aumento de intensidade relativa ou deslocamento de número de onda, são aqueles referentes ao anel imidazólico. Assim como no cobre, esses modos não apresentam deslocamentos significativos em seus números de onda. Observa-se também que no potencial de -2,6 V surgem novos sinais em 1409 e 1647  $\text{cm}^{-1}$  indicando a formação de produtos de redução do BMI<sup>+</sup> (Fig.30).<sup>11, 112-113</sup>



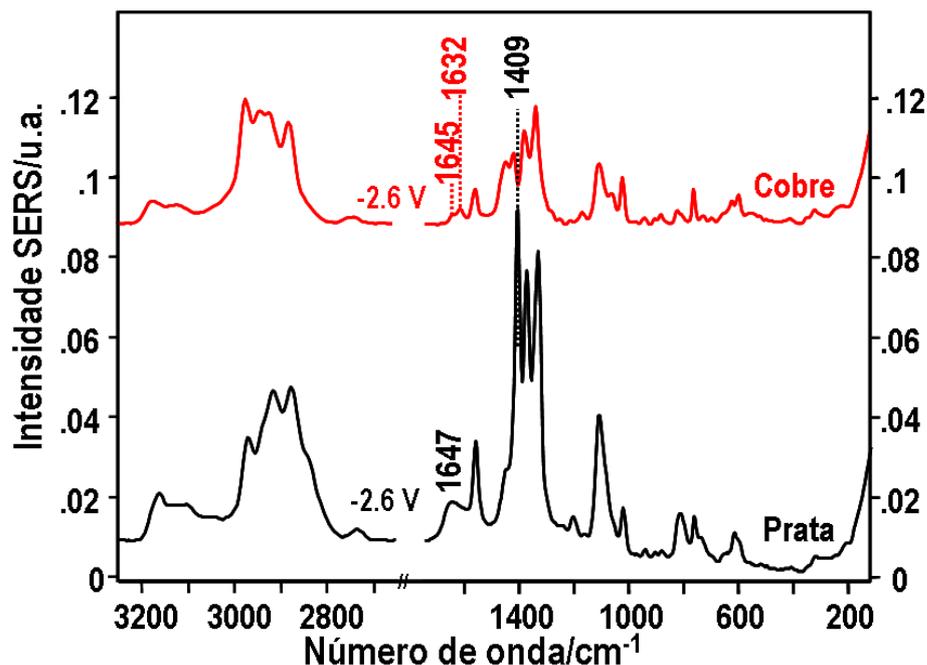
**Figura 30.** Espectros SER do eletrodo de prata em BMI.BF<sub>4</sub> nos potenciais indicados.

Cabe destacar que a dependência da intensidade SERS com o potencial para eletrodo de prata em BMI.BF<sub>4</sub> é diferente do observado para eletrodo de cobre, conforme demonstram os resultados da Fig.31.



**Figura 31.** Espectros SERS do eletrodo de cobre (linhas vermelhas) e do eletrodo de prata (linhas pretas) em BMI.BF<sub>4</sub> seco a vácuo nos potenciais indicados.

Tomando como referência o sinal Raman característico do BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, em 765 cm<sup>-1</sup>, e comparando as intensidades dos modos característicos do BMI<sup>+</sup> indicados na Fig.31, nota-se que os modos vibracionais que envolvem o anel imidazólico são intensificados de forma semelhante, tanto para a prata como para o cobre, à medida que o potencial aplicado se torna mais negativo. No entanto, algumas diferenças são também observadas. Por exemplo, no caso do cobre, os modos relativos aos estiramentos CH alquílicos e do anel imidazólico não têm suas intensidades relativas (em relação ao sinal em 765 cm<sup>-1</sup>) aumentadas quando o potencial varia de -0,4 a -2,0 V. No entanto, as intensidades relativas desses modos no caso do eletrodo de prata sofrem uma variação significativa com o potencial aplicado. Essas diferenças ficam mais evidentes no potencial onde o BMI<sup>+</sup> é reduzido, como mostra a Fig.32



**Figura 32.** Espectros SERS dos eletrodos de cobre e prata em meio de BMI.BF<sub>4</sub> no potencial onde ocorre redução do BMI<sup>+</sup>.

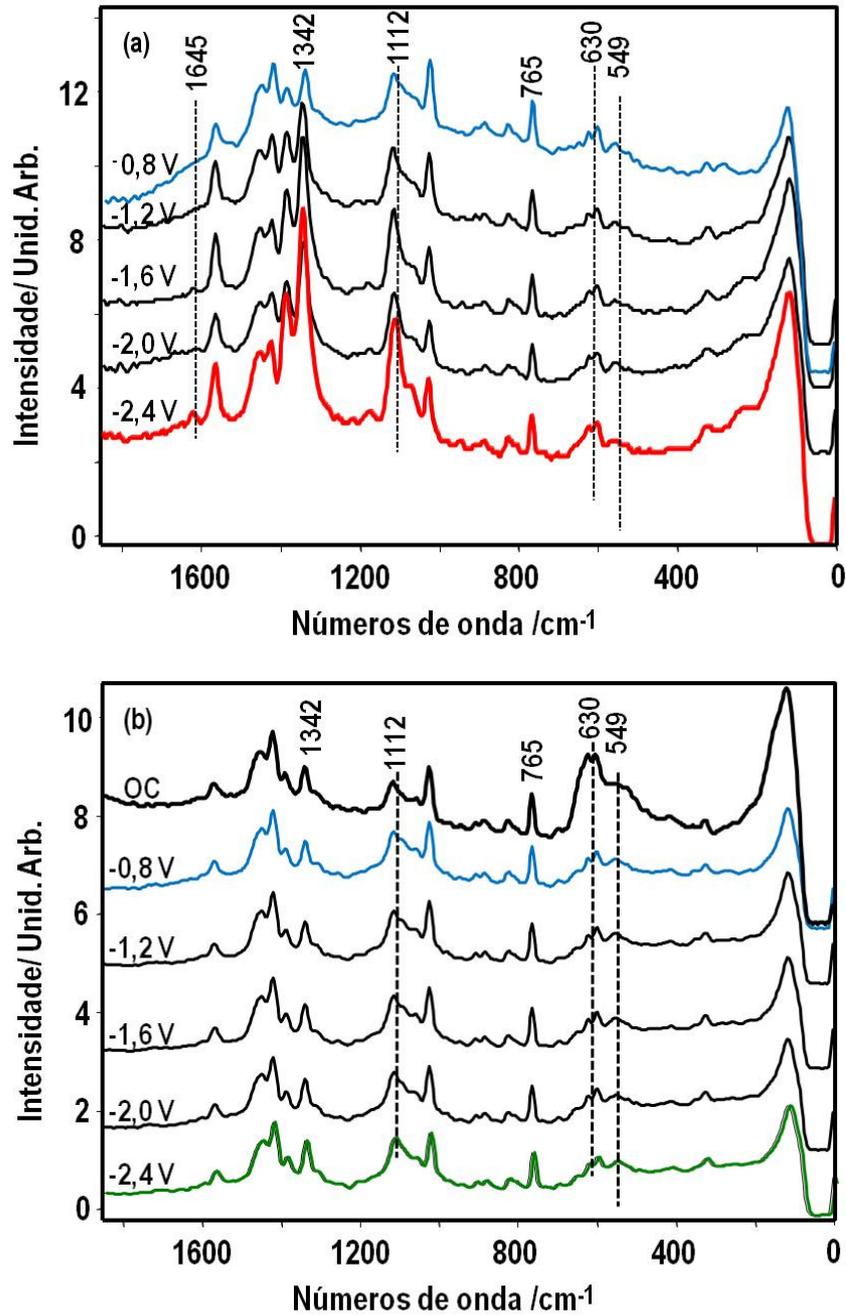
Enquanto para o eletrodo de prata observam-se sinais Raman em 1647 e 1409 cm<sup>-1</sup>, para o cobre aparecem dois novos sinais em 1645 e 1632 cm<sup>-1</sup>.

Estes resultados das Figuras. 31 e 32 sugerem que o BMI<sup>+</sup> deve apresentar uma estrutura de adsorção diferente nos dois eletrodos e, como consequência, os produtos de redução também devem, ou ser diferentes, ou adsorverem de forma diferente sobre os dois eletrodos.

### ***Efeito da água nos espectros SERS dos eletrodos de cobre e prata em BMI.BF<sub>4</sub>***

Os voltamogramas cíclicos do eletrodo de cobre apresentados na seção (4.1) mostram que a adição de água causa uma antecipação da oxidação do eletrodo de cobre, que geralmente se oxida em potencias mais nobres (positivos). Em geral, a oxidação do eletrodo de cobre na presença de ânions não coordenantes, como BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, F<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, etc., ocorre em potenciais mais positivos do que na presença de ânions coordenantes, como Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, etc.<sup>110</sup>. A antecipação da oxidação do cobre na

presença de água se deve, provavelmente, à presença de água na interface metal/solução. Para investigarmos esta hipótese, foram obtidos os espectros SERS apresentados nas Figuras 33a e 33b, respectivamente.

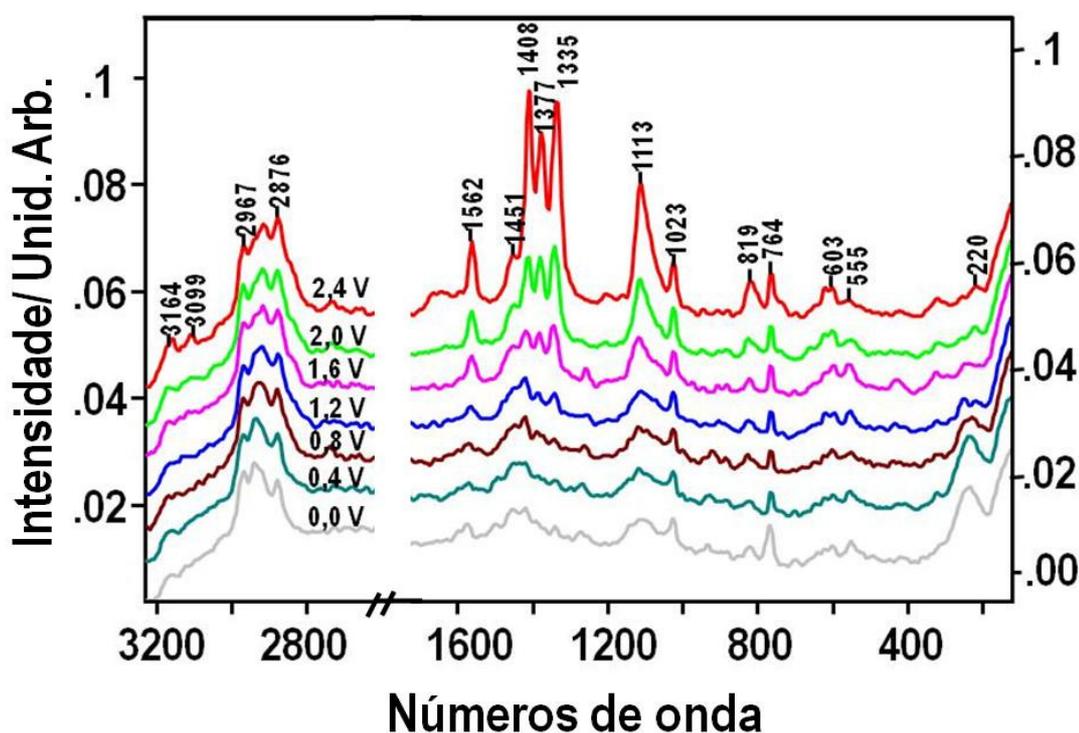


**Figura 33.** Espectros SERS do eletrodo de cobre, nos potenciais indicados, em meio de BMI.BF<sub>4</sub>, na ausência (a) e presença de 200  $\mu$ L de água.

Os resultados da Fig.33a mostram que na ausência de água observa-se uma variação significativa das intensidades SERS com o potencial aplicado. Como exemplo, citamos as bandas em  $1342\text{ cm}^{-1}$  (modo característico do BMI<sup>+</sup>)<sup>11</sup> e  $765\text{ cm}^{-1}$  (modo característico do BF<sub>4</sub><sup>-</sup>).<sup>11</sup> Note que os espectros foram normalizados em relação à banda em  $765\text{ cm}^{-1}$ . Na ausência de água e no potencial de  $-0.8\text{ V}$ , a banda em  $1342\text{ cm}^{-1}$  tem quase a mesma intensidade da banda em  $765\text{ cm}^{-1}$ . Já no potencial de  $-2,4\text{ V}$ , a banda em  $1342\text{ cm}^{-1}$  é ca. cinco vezes mais intensa que a de  $765\text{ cm}^{-1}$ . Por outro lado, na presença de água, Fig.33b, estas duas bandas apresentam a mesma intensidade relativa, qualquer que seja o potencial aplicado ao eletrodo. Deve-se destacar aqui que mesmo em potenciais bem negativos em relação ao PCZ do cobre as bandas do Cu<sub>2</sub>O em ca.  $630$  e  $549\text{ cm}^{-1}$  ainda são observadas, embora com menor intensidade. Este resultado sugere que o filme de Cu<sub>2</sub>O não é totalmente reduzido a Cu(0) mesmo em potenciais tão negativos como  $-2,4\text{ V}$ .

Estes resultados podem ser interpretados como que a água adsorvendo-se preferencialmente na interface metal/solução, impedindo o contato direto dos cátions BMI<sup>+</sup> com os sítios SERS-ativos para intensificação via mecanismo de transferência de carga, o único que apresenta dependência com o potencial aplicado<sup>114</sup>. Estes resultados estão coerentes com aqueles obtidos na literatura para NPs de Ag dispersas em BMI.BF<sub>4</sub>, onde se observou que a adição de água causa a desestabilização da solução coloidal formada pelas NPs de Ag em LI BMI.BF<sub>4</sub>.<sup>115</sup>

Os espectros SERS do eletrodo de Ag em BMI.BF<sub>4</sub> na presença de  $200\text{ }\mu\text{L}$  de água são mostrados na Fig.34. Diferentemente do observado para o eletrodo de cobre (Fig.33), nota-se que mesmo na presença de água alguns modos do BMI<sup>+</sup> são intensificados. Destaque-se que a intensificação é significativamente menor do que a observada na ausência de água (ver Fig.31). Portanto, no caso da prata, mesmo com a adição de água, o BMI<sup>+</sup> interage com os sítios SERS-ativos da superfície metálica, causando a intensificação do sinal em  $1335\text{ cm}^{-1}$  (modo característico do BMI<sup>+</sup>)<sup>11</sup>. Observa-se também a banda em  $1408\text{ cm}^{-1}$ , que caracteriza o produto de redução do BMI<sup>+</sup>.

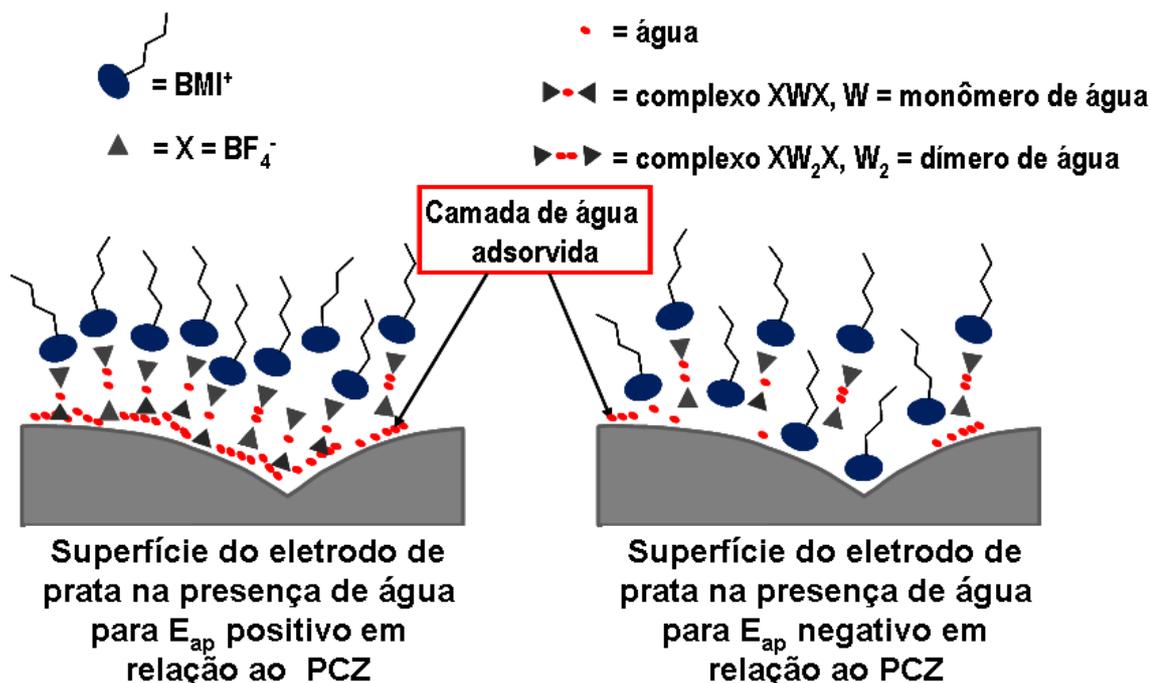


**Figura 34.** Espectros SERS do eletrodo de prata, nos potenciais indicados, em meio de BMI.BF<sub>4</sub>, na presença de 200 µL de água.

Os resultados até aqui apresentados mostram que a água provoca uma mudança também nos padrões de intensificação, sugerindo que a presença de água deve causar uma mudança significativa na estrutura da interface metal/LI.

De acordo com estudos realizados para filmes de prata em forma de ilhas em contato com BMI.BF<sub>4</sub> e investigados ao ar, ou seja, na presença de umidade, foram observados, por espectroscopia de absorção no infravermelho intensificada por superfície (SEIRA = surface-enhance infrared absorption), monômeros e dímeros de água adsorvidos na superfície da prata<sup>116</sup>. A presença de água na superfície desse substrato SERS-ativo, impede o contato do cátion BMI<sup>+</sup> com os sítios SERS-ativos e a intensificação dos modos do BMI<sup>+116</sup>.

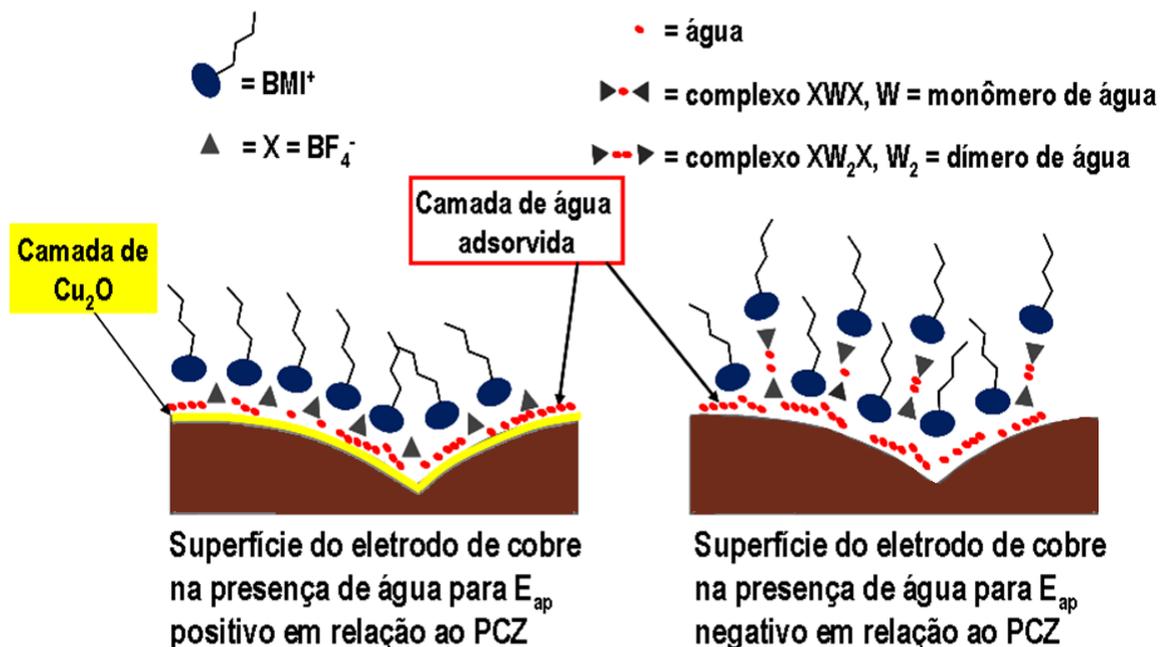
Neste sentido, os resultados obtidos através do efeito SERS com eletrodo de prata na presença de água podem ser explicados através do esquema da Fig.35.



**Figura 35.** Esquema da estrutura da interface eletrodo de prata/BMI.BF<sub>4</sub> na presença de água para potenciais positivos e negativos em relação ao PCZ. Extraído da referência [116].

Em potenciais positivos em relação ao PCZ, a superfície do eletrodo encontra-se com excesso de carga positiva, favorecendo a adsorção dos ânions BF<sub>4</sub><sup>-</sup>. Devido à maior interação do BF<sub>4</sub><sup>-</sup> com a água, este promove um aumento da concentração de água próxima à superfície. À medida que o potencial fica mais negativo e passa a ser menor que o PCZ da prata, os ânions BF<sub>4</sub><sup>-</sup> desorvem arrastando as moléculas de água para fora da superfície e gerando espaços na superfície para que o BMI<sup>+</sup> possa interagir com os sítios SERS-ativos. No esquema da Fig.35 para potenciais negativos procurou-se ilustrar um cátion BMI<sup>+</sup> interagindo com a prata na região de contorno de grão, onde se esperam os maiores fatores de intensificação SERS.

No caso do eletrodo de cobre a situação é diferente, uma vez que em potenciais positivos em relação ao PCZ a superfície do eletrodo de cobre possui um filme de óxido cuproso (Cu<sub>2</sub>O). Assim, com base nos resultados SERS obtidos para eletrodo de cobre na ausência e presença de água, e considerando o modelo descrito acima para a prata, neste trabalho propomos um esquema para a estrutura da interface eletrodo de cobre/LI+água, o qual é apresentado na Fig.36.



**Figura 36.** Esquema da estrutura da interface eletrodo de cobre/BMI.BF<sub>4</sub> na presença de água em potenciais positivos e negativos em relação ao PCZ. Adaptado da referência [116].

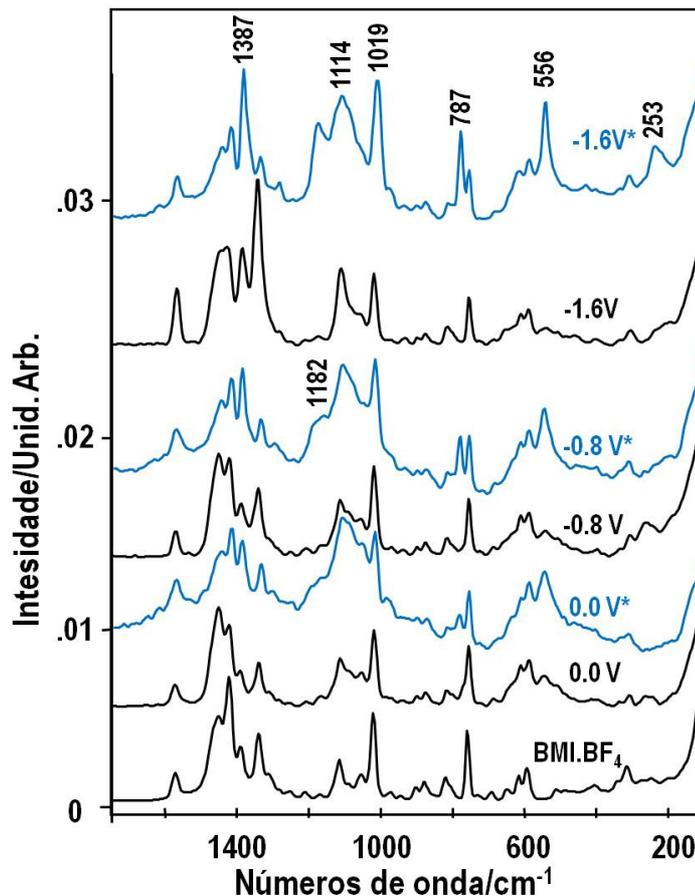
Provavelmente, a presença do filme de Cu<sub>2</sub>O torna a superfície mais hidrofílica, favorecendo a adsorção de água. Quando o potencial aplicado é mais negativo que o PCZ, o filme de Cu<sub>2</sub>O se reduz, mas não completamente como observado nos espectros SERS da Fig.33b. A presença desse filme de óxido cuproso continua a favorecer a adsorção de água na superfície do eletrodo, impedindo a interação do cátion BMI<sup>+</sup> com os sítios SERS-ativos e a intensificação dos seus modos vibracionais.

## ***SERS do eletrodo de cobre em BMI.BF<sub>4</sub>:Efeito da adição de BTAH***

Os VCs do eletrodo de cobre na ausência e presença de BTAH apresentados, respectivamente, nas Figuras 24 e 25 mostram que a presença do BTAH provoca uma diminuição nas correntes anódicas, indicando que o BTAH inibe a oxidação do eletrodo devido à formação de um filme na superfície do metal. Para investigar a formação desse filme foram registrados espectros SERS *in situ* da superfície do eletrodo em diferentes potenciais.

Como os espectros SERS do eletrodo de cobre em BMI.BF<sub>4</sub> foram recentemente publicados e interpretados<sup>11</sup>, a Fig.37 mostra, para efeito de comparação, os espectros SERS do eletrodo de cobre em BMI.BF<sub>4</sub> na ausência e presença de BTAH, para diferentes potenciais aplicados ao eletrodo. Os espectros marcados com um asterisco foram registrados na presença de BTAH.

O potencial de carga zero (PCZ) para o eletrodo de cobre em BMI.BF<sub>4</sub> foi estimado como sendo de aproximadamente -1,2 V vs PQRE<sup>11</sup>. Assim, para potenciais menos negativos que -1,2 V, a superfície do eletrodo de cobre está com excesso de carga positiva. Por atração eletrostática, a espécie que domina a superfície do eletrodo é o ânion BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, que impede a interação do cátion BMI<sup>+</sup> com os sítios SERS-ativos e a intensificação SERS dos modos característicos do BMI<sup>+</sup>. O sinal observado em 765 cm<sup>-1</sup> corresponde ao estiramento simétrico das ligações B-F no BF<sub>4</sub><sup>-</sup>. Nota-se claramente que a intensidade desse modo não sofre nenhuma variação com o potencial aplicado ao eletrodo, uma vez que este modo não é intensificado pelo mecanismos de transferência de carga (químico).



**Figura 37.** Espectros SERS do eletrodo de cobre em BMI.BF<sub>4</sub>, nos potenciais indicados, na presença e ausência de BTAH 0,001 mol.L<sup>-1</sup>. Os espectros marcados com um \* foram registrados na presença de BTAH

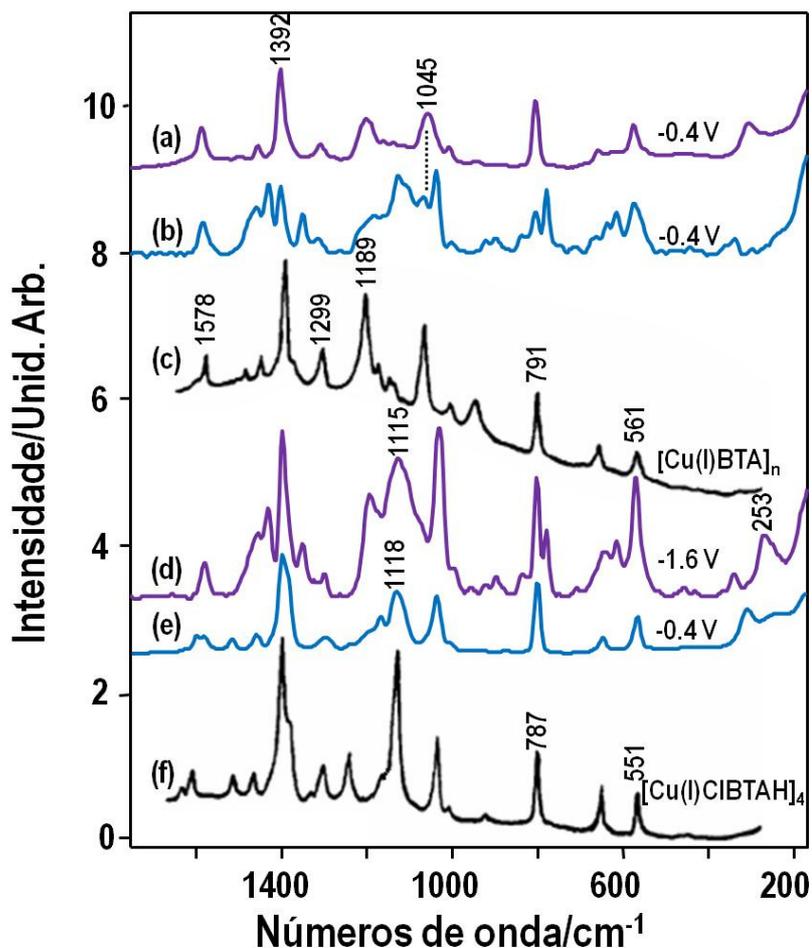
No entanto, para potenciais positivos em relação ao PCZ do cobre, por exemplo, em 0,0V, são observados sinais que não são característicos do LI BMI.BF<sub>4</sub>. Os sinais Raman em 792 e 1389 cm<sup>-1</sup> (ver Fig.37), por exemplo, não aparecem em nenhum espectro SERS do BMI.BF<sub>4</sub>. Merece destaque na Fig. 37 a variação significativa (aumento) das intensidades relativas desses modos à medida que o potencial aplicado ao eletrodo se torna mais negativo. Nota-se também que em -0,8 V um ombro é observado em 1182 cm<sup>-1</sup>. Para o potencial aplicado de -1,6 V são observados sinais Raman característicos do BTAH em 556, 789, 1019, 1111, e 1387cm<sup>-1</sup>, cujas atribuições encontram-se descritas na Tabela 3. No entanto, é sabido que a espécie responsável pela inibição da corrosão do cobre é o complexo polimérico [Cu(I)BTA]n<sup>63, 117</sup>.

**Tabela 3.** Números de onda Raman (em  $\text{cm}^{-1}$ ) observados nos espectros Raman dos complexos  $[\text{Cu(I)BTA}]_n$  e  $[\text{Cu(I)CIBTAH}]_4$  e nos espectros SERS do eletrodo de cobre, nos potenciais indicados, em  $\text{BMI.BF}_4$  contendo BTAH, com respectiva atribuição vibracional tentativa.

$[\text{Cu(I)BTA}]_n$	$[\text{Cu(I)CIBTAH}]_4$	SERS -0.4 V	SERS -1.6 V	Atribuição
1576 (m) <sup>a</sup>	1587 (m) <sup>c</sup>	1575 (m)	*	estiramento do anel bz <sup>b</sup>
1391 (vs)	1385 (vs)	1391 (vs)	1387 (vs)	estiramentos dos anéis bz e tz <sup>c</sup>
1375 (sh)	1375 (sh)			estiramento do anel bz
1298 (m)	1285 (m)	1301 (m)	1288 (m)	deformação angular CH no plano
	1210 (m)	*	*	respiração do anel tz
1183 (s, br)		*	*	respiração do anel tz
1148 (m)	1150 (m)	*	*	deformação angular CH no plano
1130 (m)		*	*	deformação angular CH no plano
	1116 (vs,br)	*	1116 (vs)	deformação angular NH no plano
1050 (s, br)		1057 (m)		estiramentos dos anéis bz e tz
	1020 (s)		1020 (vs)	estiramentos dos anéis bz e tz
791 (s)	782 (s)	792 (m)	788 (s)	respiração do anel bz
654 (m)	645 (m)		648 (sh)	deformação do anel tz no plano
561 (m)	550 (m)	561 (s)	556 (s)	torsão do anel tz
			253(m,br)	estiramento $\nu(\text{Cu-N})$

<sup>a</sup> intensidades relativas: w = fraca, m = média, s = forte, vs = muito forte, br = larga, sh = ombro; <sup>b</sup> bz = benzênico; <sup>c</sup> tz = triazólico

Para se saber qual espécie, BTAH,  $\text{BTA}^-$  ou  $[\text{Cu(I)BTA}]_n$  está presente na superfície do eletrodo, a Fig.38 mostra espectros Raman característicos dos complexos  $[\text{Cu(I)BTA}]_n$ ,  $[\text{Cu(I)CIBTAH}]_4$ , bem como espectros SERS do eletrodo de cobre em meio de KCl 0,1 M e KCl 0,1M/HCl 0,001 M, ambos na presença de BTAH e espectros SERS do eletrodo de cobre em meio de  $\text{BMI.BF}_4/\text{BTAH}$  para comparações.

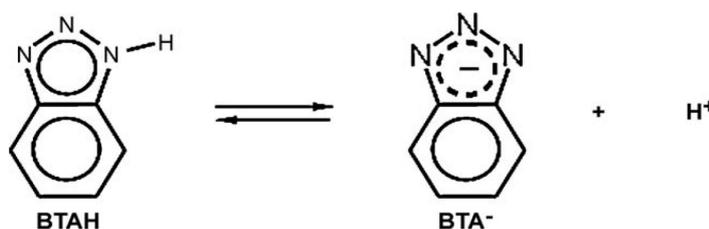


**Figura 38.** (a) Espectro SERS de um eletrodo de cobre em solução aquosa de KCl 0,1 mol.L<sup>-1</sup> e BTAH 0,001 mol.L<sup>-1</sup>; (b) espectro SERS do eletrodo de cobre em BMI.BF<sub>4</sub> e 0,001 mol.L<sup>-1</sup> de BTAH em -0,4 V; (c) espectro Raman do complexo [Cu(I)BTA]<sub>n</sub>; (d) espectro SERS do eletrodo de cobre em BMI.BF<sub>4</sub> e 0,001 mol.L<sup>-1</sup> de BTAH em -1,6 V; (e) espectro SERS do eletrodo de cobre sol. aquosa de KCl 0,1 mol.L<sup>-1</sup>, HCl 0,001 mol.L<sup>-1</sup> e BTAH 0,001 mol.L<sup>-1</sup>; em -0,4 V; (f) espectro Raman do complexo [Cu(I)CIBTAH]<sub>4</sub>.

Inicialmente, vamos comparar o espectro SERS do eletrodo de cobre em solução aquosa de KCl 0,1 M contendo BTAH no potencial de -0,4 V (vs Ag/AgCl), Fig.38a, com o espectro SERS do cobre em BMI.BF<sub>4</sub> contendo BTAH no potencial de -0,4 V (vs PQRE), Fig. 38b, e com o espectro Raman do complexo polimérico [Cu(I)BTA]<sub>n</sub>. Nota-se que os sinais Raman característicos do [Cu(I)BTA]<sub>n</sub> em 561, 791, 1050, 1189 e 1299 cm<sup>-1</sup> são também observados no espectro SERS do eletrodo de cobre em meio de KCl contendo BTAH (Fig.38b). Estes resultados estão em pleno acordo com o existente na literatura<sup>63</sup>. Destaque-se também, que estes mesmos sinais são observados no espectro SERS do eletrodo de cobre em BMI.BF<sub>4</sub>

contendo BTAH (Fig.38c). Portanto, com base nestes resultados pode-se concluir que mesmo em meio de LI e em potenciais positivos em relação ao PCZ para o cobre, o BTAH se adsorve sobre a superfície do eletrodo via formação do complexo polimérico  $[\text{Cu(I)BTA}]_n$ , sendo este filme responsável pela passivação do eletrodo de cobre observada nos voltamogramas das Figuras 24 e 25.

De acordo com Johnson e col<sup>118</sup> ácidos de Brønsted também se dissociam em meio de Lis. Portanto, é razoável assumir que em BMI.BF<sub>4</sub> o BTAH também se dissocie como no esquema na Fig.39. Assim, para potenciais positivos em relação ao PCZ do cobre, deve haver um aumento da concentração de BTA<sup>-</sup> na interface metal/LI. No momento em que o cobre é oxidado a Cu(I) ocorre a formação de um filme do complexo polimérico  $[\text{Cu(I)BTA}]_n$  na superfície do eletrodo. Destaque-se que nos estudos SERS do eletrodo de cobre em BMI.BF<sub>4</sub> foi observada a presença de um filme de Cu<sub>2</sub>O, caracterizando a presença de Cu(I) na superfície do eletrodo<sup>11</sup>.



**Figura 39.** Equilíbrio de dissociação do BTAH.

No entanto,  $[\text{Cu(I)BTA}]_n$  não é a única espécie derivada de BTAH que aparece nos espectro SERS do cobre em BMI.BF<sub>4</sub> contendo BTAH. Por exemplo, vamos comparar o espectro do eletrodo de cobre em BMI.BF<sub>4</sub> contendo BTAH (Fig.38d) com o espectro SERS do eletrodo de cobre em meio ácido (KCl/HCl), Fig.38e, e com o espectro Raman do complexo  $[\text{Cu(I)CIBTAH}]_4$ , Fig.38f. Em meio de KCl/HCl, já foi demonstrado que o BTAH se adsorve sobre o eletrodo de cobre formando o complexo  $[\text{Cu(I)CIBTAH}]_4$ .

O sinal Raman mais característico da espécie BTAH é o modo de deformação angula NH no plano, observado em 1118 cm<sup>-1</sup> (ver Tabela 03). Destaque-se que no espectro SERS do eletrodo de cobre em BMI.BF<sub>4</sub>/BTAH e no potencial de -1,6 V,

Fig.38f, um sinal SERS intenso é observado em  $1115\text{ cm}^{-1}$ . Uma vez que o potencial de  $-1,6\text{ V}$  é negativo em relação ao PCZ do cobre, a superfície do eletrodo encontra-se com excesso de carga negativa e a concentração superficial de  $\text{BF}_4^-$  é muito baixa devido à repulsão eletrostática. Além disso, o ânion  $\text{BF}_4^-$  não é um ânion coordenante. Portanto, pode-se concluir que dificilmente uma espécie tipo  $[\text{Cu(I)BF}_4\text{BTAH}]$  estaria se formando na superfície do eletrodo de cobre no potencial de  $-1,6\text{ V}$ . Neste sentido, a observação de sinais Raman característicos da espécie BTAH em  $-1,6\text{ V}$  é atribuída à adsorção química do BTAH sobre a superfície do cobre, formando um complexo superficial com o  $\text{Cu(0)}$  nos sítios SERS-ativos.

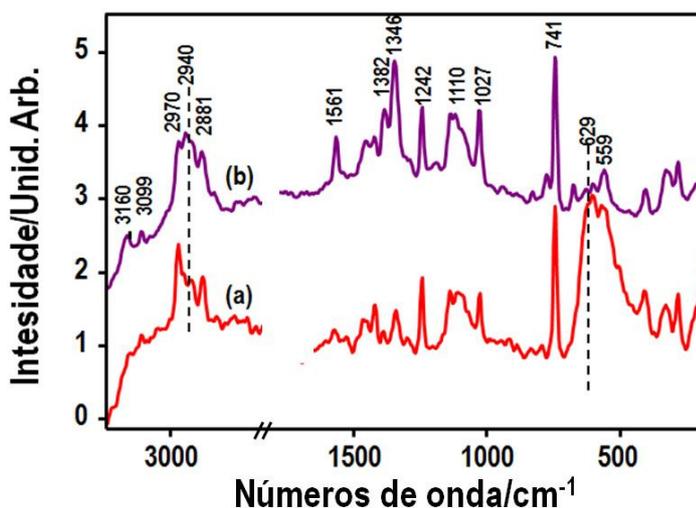
Alguns modos vibracionais são sensíveis à especiação química, ou seja, o número de onda observado depende se a espécie presente na superfície é BTAH ou  $\text{BTA}^-$  (ver Tabela.3). Por exemplo, os sinais Raman do complexo  $[\text{Cu(I)BTA}]_n$ , observados em  $792$  e  $561\text{ cm}^{-1}$ , aparecem deslocados para  $787$  e  $551\text{ cm}^{-1}$  no espectro Raman do complexo  $[\text{Cu(I)CIBTAH}]_4$ . Para melhor ilustrar este aspecto, a Fig.38 mostra em destaque os espectros SERS do eletrodo de cobre em  $\text{BMI.BF}_4/\text{BTAH}$  nos potenciais de  $-0,4$  e  $-1,6\text{ V}$  na faixa espectral onde esses sinais Raman são observados. Note que o sinal Raman característico do  $\text{BF}_4^-$  não sofre qualquer deslocamento pela variação no potencial aplicado de  $-0,4$  para  $-1,6\text{ V}$ . No entanto, o sinal em  $792\text{ cm}^{-1}$  desloca-se para  $788\text{ cm}^{-1}$  e o sinal Raman em  $561\text{ cm}^{-1}$  desloca-se para  $556\text{ cm}^{-1}$  pela mesma variação de potencial.

No potencial de  $-0,4\text{ V}$ , o sistema encontra-se numa região de potenciais positivos em relação ao PCZ do cobre e o BTAH se adsorve na superfície via formação do complexo polimérico  $[\text{Cu(I)BTA}]_n$ . Já para o potencial de  $-1,6\text{ V}$ , negativo em relação ao PCZ do cobre<sup>11</sup>, o filme do complexo polimérico é reduzido e o BTAH se adsorve sobre a superfície do cobre via formação de uma ligação covalente com  $\text{Cu(0)}$  em sítios SERS-ativos. A formação dessa espécie é caracterizada pela observação de um sinal Raman em  $253\text{ cm}^{-1}$  no espectro SERS da Fig.38d o qual é atribuído ao estiramento da ligação  $\text{Cu(0)-N}$ ,  $\nu(\text{Cu-N})$  na Tabela .3.

## 4.4 Estudos SERS dos eletrodos de cobre e prata em BMI.NTf<sub>2</sub>

### *SERS do eletrodo de cobre em BMI.NTf<sub>2</sub>*

Os espectros Raman do eletrodo de Cu em meio de BMI.NTf<sub>2</sub> antes e depois da ativação do eletrodo são apresentados na Fig.40. Esses resultados mostram claramente a intensificação do sinal Raman (efeito SERS) após a ativação do eletrodo. Após a ativação é possível observar a intensificação das bandas referentes ao BMI<sup>+</sup> em 1346, 1382, 1561 cm<sup>-1</sup>, além dos modos de estiramento CH alquílicos em, 2881, 2940, 2970 cm<sup>-1</sup> e do anel imidazólico 3099 e 3160 cm<sup>-1</sup>. Note que as bandas em 629 e 659 cm<sup>-1</sup>, características do Cu<sub>2</sub>O<sup>11</sup> são significativamente fortes no espectro anterior à ativação (ver Fig.40). Após ativação o sinal do Cu<sub>2</sub>O praticamente desaparece devido à redução do filme de óxido presente na superfície do eletrodo após alguns ciclos de oxidação-redução. Na realidade, o filme de LI existente na região entre a superfície do eletrodo e a janela da célula é muito fino. Porém, o LI é um espalhador Raman muito forte, o que faz com que seu sinal apareça com razoável intensidade mesmo antes da ativação. No entanto, cabe destacar que a intensidade desse sinal não varia com o potencial, enquanto o sinal Raman proveniente do BMI<sup>+</sup> adsorvido varia com o potencial.

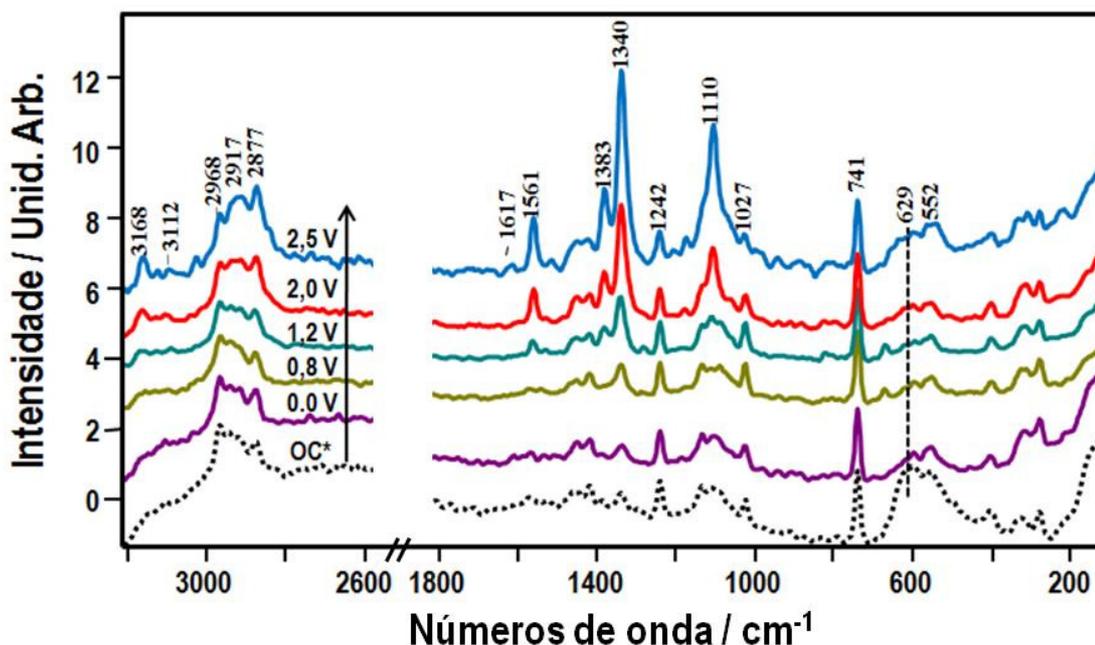


**Figura 40.** (a) Espectro Raman do eletrodo de Cu em BMI.NTf<sub>2</sub> em circuito aberto antes da ativação. (b) Depois da ativação (SERS).

Os espectros SERS do eletrodo de cobre em meio de BMI.NTf<sub>2</sub> em diferentes potenciais são apresentados na Fig.41. A variação nas intensidades SERS neste caso são muito semelhantes às observadas para eletrodo de cobre em BMI.BF<sub>4</sub>. Na Fig.41 também é possível observar a diminuição da intensidade do sinal em ca. 629 e 559 cm<sup>-1</sup> que estão relacionadas à redução do filme de Cu<sub>2</sub>O a Cu<sup>(0)</sup>. Também se nota a intensificação do sinal em 1340 cm<sup>-1</sup> a partir de -1,2 V comparado ao potencial de circuito aberto (OC), essa intensificação se deve à formação de uma superfície SERS-ativa após a redução do filme de Cu<sub>2</sub>O. Como mostra a Fig.26a, esta redução ocorre em potenciais na região de -0,7 V.

Após o processo de ativação SERS é possível observar mudanças nas intensidades relativas de alguns sinais Raman relativos ao BMI.NTf<sub>2</sub><sup>119</sup> (ver Tabela.4).

O sinal Raman em 741 cm<sup>-1</sup> que é característico do ânion (NTf<sub>2</sub>)<sup>119</sup>, praticamente não sofre alteração com o potencial aplicado, indicando pouca interação com a superfície do eletrodo. Os sinais em 1570, 1391, 1104 cm<sup>-1</sup> relacionados aos modos do anel imidazólio<sup>112</sup> apresentam deslocamentos maiores que 8 cm<sup>-1</sup>.



**Figura 41.** Espectros SERS do Eletrodo de Cu em meio de BMI.NTf<sub>2</sub>, nos potenciais indicados e (OC\*) no potencial de circuito aberto, antes da ativação

**Tabela 4.** Números de onda e intensidades relativas das principais bandas Raman observadas nos espectros FT-Raman do BMI.NTf<sub>2</sub> e nos espectros SER do LI adsorvido em eletrodo de cobre, com a correspondente atribuição vibracional tentativa.

FT-Raman	SERS*			Atribuição tentativa <sup>a</sup>
	-0.8 V	-2.0 V	-2.4 V	
	280 (m) <sup>b</sup>	280 (m)	280 (m)	$\nu^c$ Cu-Cu
567 (w)	567 (w)	567 (w)	567 (w)	$\delta$ CF <sub>3</sub>
600 (w)	600 (w)	600 (w)	600 (w)	$\nu$ N-CH <sub>3</sub> + N-CH <sub>2</sub> + respiração + $\delta$ SO <sub>3</sub>
620 (w)	620 (w)	621 (w)	621 (w)	$\gamma$ C-H(2) + $\gamma$ C-H(5)
741 (s)	741 (s)	741 (s)	741 (s)	$\delta$ (CF <sub>3</sub> )
1025 (ms)	1025 (ms)	1026 (ms)	1027 (ms)	$\gamma$ C-H(4) - $\gamma$ C-H(5)
1115 (mw)	1113 (mw)	1108 (ms)	1107 (vs)	$\delta$ C(6)H <sub>3</sub> + def. anel
1137 (mw)	1137(mw)	1136 (sh)	1136 (sh)	$\nu$ SO <sub>2</sub> + (N)-CH <sub>3</sub> + (N)-CH <sub>2</sub>
-	1179 (sh)	1178 (vw)	1176 (vw)	$\delta$ N-CH <sub>3</sub> + (N)-CH <sub>2</sub>
-	1209 (vww)	1209 (vw)	1209 (vw)	$\delta$ N-CH <sub>3</sub>
1242 (m)	1242 (m)	1242 (m)	1242(m)	$\nu_s$ CF <sub>3</sub>
1340 (mw)	1340 (ms)	1341 (s)	1340 (vs)	$\delta$ CH <sub>2</sub> da cadeia
1390 (mw)	1386 (m)	1384 (s)	1383 (ms)	Respiração do anel + $\delta$ C(7)H <sub>2</sub>
1420 (mw)	1420 (m)	1420 (m)	1424 (ms)	$\omega$ C(7)H <sub>2</sub>
1449 (mw)	1450 (m)	1451 (sh)	1452 (m)	$\delta$ C(6)H <sub>3</sub>
1571 (vw)	1567 (w)	1562 (ms)	1562 (s)	$\nu_{as}$ C(2)-N + $\beta$ C(2)-H
2877 (ms)	2876 (ms)	2876 (s)	2876 (vs)	$\nu$ CH <sub>3</sub> + $\nu$ CH <sub>2</sub> butil
2917 (s)	2917 (s)	2917 (s)	2916 (vs)	$\nu_s$ C(8)H <sub>2</sub> + C(9)H <sub>2</sub> fora de fase
2947 (s)	2944 (s)	2938 (s)	2935 (vs)	Ressonância de Fermi
2968 (s)	2967 (vs)	2967 (s)	2967 (vs)	$\nu_s$ C(6)H <sub>3</sub>
3108 (vw)	3108 (vw)	3100 (vw)	3096 (vw)	$\nu$ C(2)-H
3155 (vw)	3160 (vw)	3165 (w)	3166 (mw)	$\nu_s$ C(4,5)-H

<sup>a</sup> A atribuição se baseia nas ref <sup>119-120</sup> e nas referências lá citadas.

<sup>b</sup> As intensidades relativas seguem a seguinte convenção: vww – muitíssimo fraco; vw – muito fraco; w – fraco; mw – médio/fraco; m – médio; ms – médio/forte; s – forte; vs – muito forte; sh – ombro; br – largo.

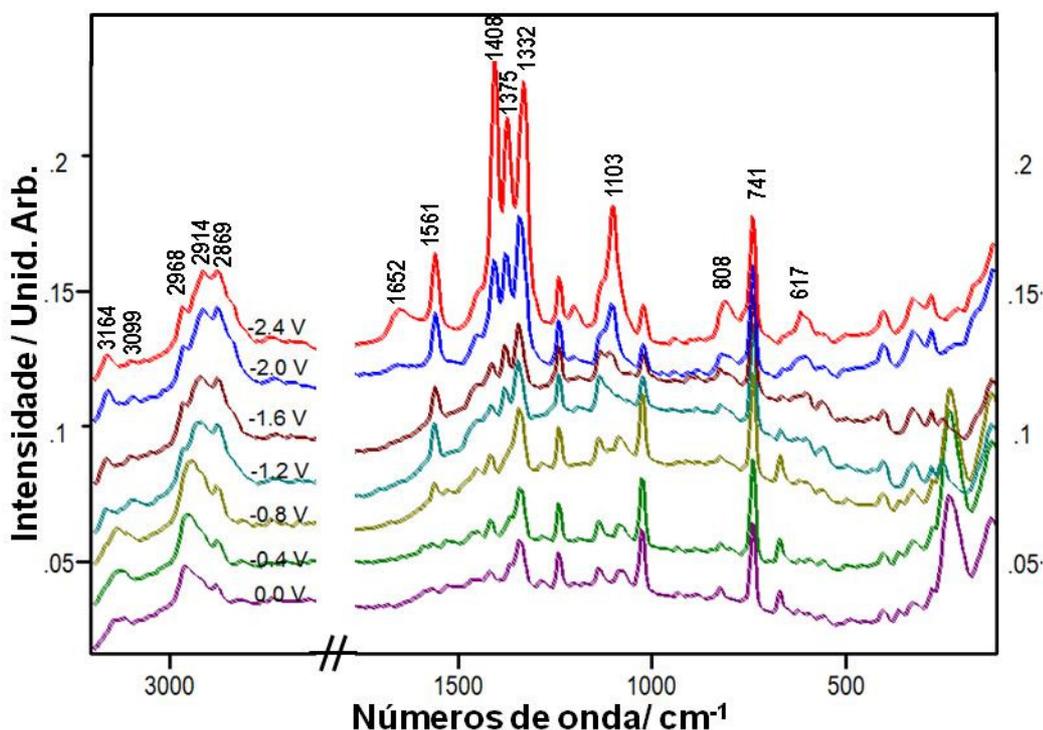
<sup>c</sup>  $\nu$  – estiramento;  $\delta$  – deformação angular;  $\omega$  – wagging (balanço - gangorra);  $\gamma$  – deformação fora do plano;  $\beta$  deformação no plano.

Para potenciais mais positivos que o PCZ do cobre<sup>11</sup>, cerca de -1,2V de acordo com a ref.[<sup>11</sup>], o eletrodo encontra-se positivamente carregado, enquanto que para potenciais mais negativos que o PCZ o eletrodo fica positivamente carregado.

Assim, para potenciais mais positivos que o PZC o ânion  $[NTf_2^-]$  é atraído para a superfície do eletrodo, impedido a aproximação do  $BMI^+$ . Conforme o potencial vai sendo deslocado para valores mais negativos que o PCZ, o ânion vai sendo substituído pelo cátion  $BMI^+$ , o qual passa a interagir com a superfície, o que justifica a intensificação dos sinais referentes ao  $BMI^+$  a partir de potenciais mais negativos que  $-1,2V$ . Certamente a intensificação observada se deve ao mecanismo de transferência de carga, uma vez que este é o mecanismo que apresenta dependência com o potencial aplicado.

### **SERS do eletrodo de prata em $BMI.NTf_2$**

Os espectros SERS do eletrodo de prata em meio de  $BMI.NTf_2$  são apresentados na Fig.42. Os espectros foram obtidos nos potenciais de  $0,0 V$  a  $-2,4 V$ , em intervalos de  $-0,4 V$ , revelando resultados muito parecidos com os obtidos em meio de  $BMI.BF_4^{11}$  (Fig. 30). Nota-se uma intensificação nos sinais Raman do  $BMI^+$  para potenciais mais negativos que o PCZ da prata ( $-1,0V$ )<sup>10</sup>, de forma semelhante ao que ocorre em meio de  $BMI.BF_4$ .



**Figura 42.** Espectros SERS do Eletrodo de Ag em meio de  $BMI.NTf_2$ , nos potenciais indicados.

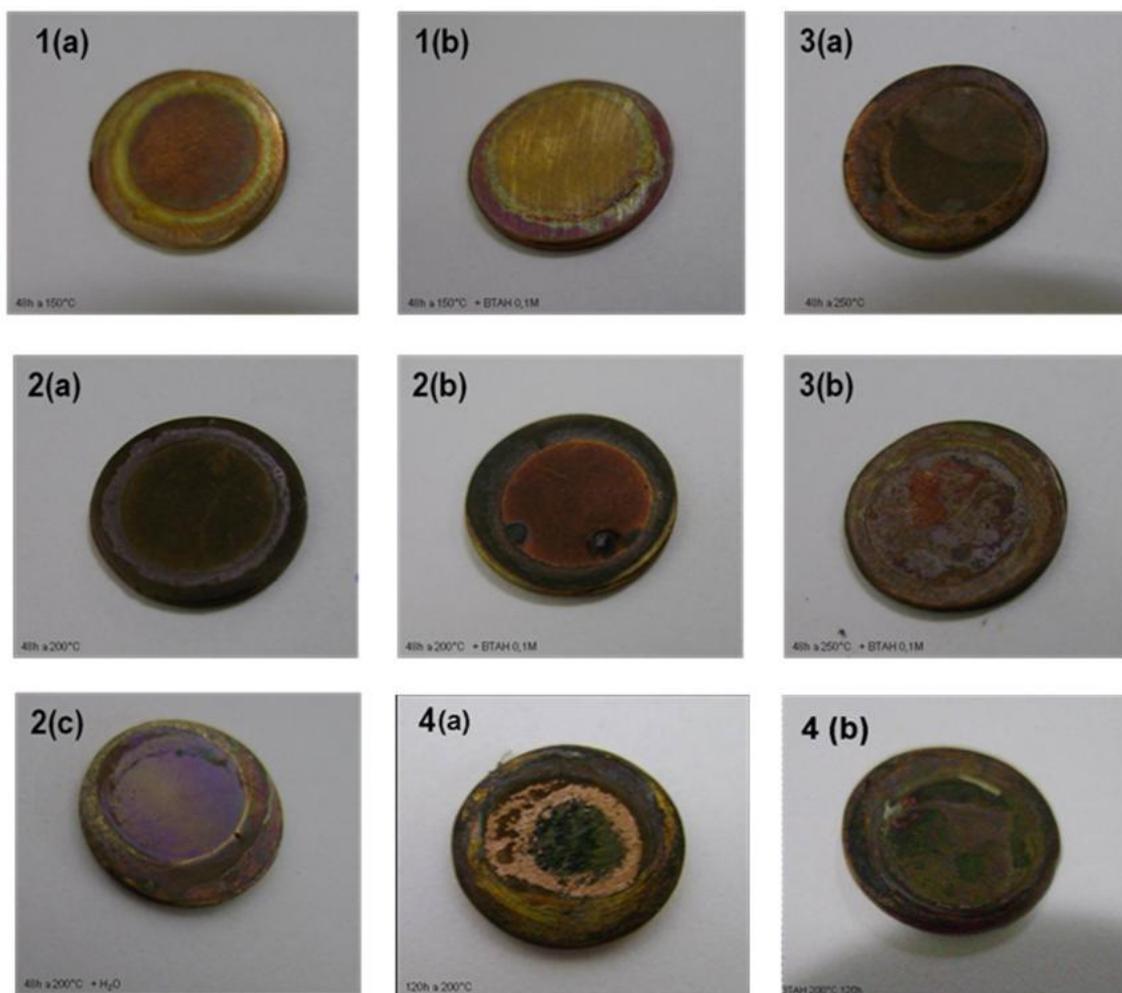
À medida que o potencial se torna mais negativo, os modos vibracionais referentes ao anel imidazólico em 1561,1375,1332 e 1103  $\text{cm}^{-1}$ , apresentam aumento de intensidade relativa ou deslocamento de número de onda. Assim como no cobre, esses modos não apresentam deslocamentos significativos em seus números de onda. Observa-se também que no potencial de -2,4 V os sinais em 1408 e 1653  $\text{cm}^{-1}$  indicando a formação de produtos de redução do BMI<sup>+</sup>. Também se observa a intensificação das bandas referentes aos modos de estiramento CH alquílicos em, 2869 e 2914  $\text{cm}^{-1}$  e do anel imidazólico 3099 e 3164  $\text{cm}^{-1}$ . De forma análoga ao que ocorre no cobre, para potenciais mais positivos que o PZC o anion [NTf<sub>2</sub><sup>-</sup>] está próximo á superfície do eletrodo, impedido a aproximação do BMI<sup>+</sup>. Quando o potencial vai sendo deslocado para valores mais negativos que o PCZ, o ânion vai sendo substituído pelo cátion BMI<sup>+</sup>, provocando uma maior intensificação dos modos vibracionais do BMI<sup>+</sup>.

#### **4.5 Estudo da corrosão do cobre em BMI.NTf<sub>2</sub> .**

A fim de estudar o processo de corrosão do Cu em meio de BMI.NTf<sub>2</sub> em altas temperaturas e avaliar também a atuação do BTAH nessas condições, foram realizados estudos de corrosão de curta e longa duração. Nesses experimentos, discos de Cu de 0,5 cm de diâmetro foram previamente preparados conforme descrito na seção 3.5 desse trabalho e após a devida preparação foram imersos em BMI.NTf<sub>2</sub> e mantidos sob aquecimento por tempos e temperaturas diferentes, sendo que todos os ensaios duraram no mínimo 48h .

A Figura 43 mostra fotos dos discos após os experimentos, onde é possível perceber variações nos padrões de cores para cada experimento. As massas dos discos, antes e depois da exposição à corrosão nos experimentos de 48h, estão expostas na Tabela.5. Verificou-se que as massas dos discos tiveram variações muito menores que o reportado na literatura para experimentos semelhantes<sup>8</sup>, o que dificultou a avaliação do BTAH como inibidor de corrosão nesse experimento. Em contra partida, foi realizado um experimento de maior duração Fig.43(4), que apresentou perda de massa significativa. Esse experimento foi repetido em presença

de BTAH para avaliar suas propriedades como inibidor de corrosão nestas condições.



**Figura 41.** Discos de cobre após serem submetidos a corrosão em meio de BMI.NTf<sub>2</sub> durante 48h a 150 °C (1a), 150 °C em presença de BTAH 0,1M (1b) , 200 °C (2a) , 200 °C em presença de BTAH 0,1M (2b), 200 °C em presença de 100µL de água (2c), 250 °C (3a) , 250 °C em presença de BTAH 0,1M (3b) e a 200 °C (4) durante 120h.

A Tabela 5 apresenta o resultado dos experimentos de perda de massa em diferentes temperaturas, na presença e na ausência de BTAH 0,1M e água. O experimento da Figura 43(2c) realizado na presença de 200 µL de H<sub>2</sub>O apresentou resultados quase idênticos ao experimento 43(2a) realizado na ausência de água, os espectros Raman desses dois discos (não mostrados) apresentaram também

resultados semelhantes, indicando que a 200 °C a água provavelmente evaporou antes que pudesse exercer alguma influência sobre o processo de corrosão do disco.

**Tabela 5:** Resultados dos experimentos de perda de massa de Cu em meio de BMI.NTf<sub>2</sub> na presença e na ausência de BTAH

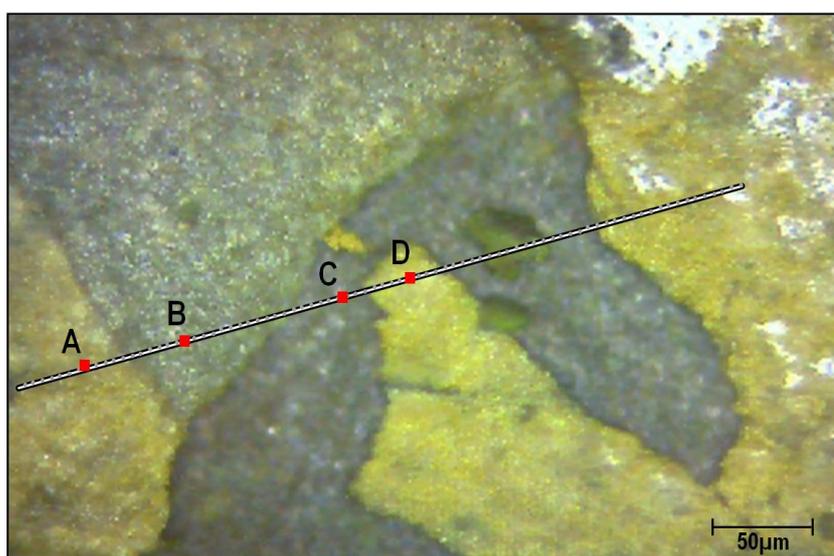
Líquido Iônico	Fig.	Temp. (°C)	Tempo (h)	Massa Inicial (g)	Massa Final (g)	Diferença (g)
BMI.NTf <sub>2</sub>	1(a)	150	48	0,9252	0,9249	-0,0003
BMI.NTf <sub>2</sub> +BTAH	1(b)	150	48	0,8832	0,8836	0,0004
BMI.NTf <sub>2</sub>	2(a)	200	48	0,9087	0,9088	0,0001
BMI.NTf <sub>2</sub> +BTAH	2(b)	200	48	0,8975	0,8984	0,0009
BMI.NTf <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O	2(c)	200	48	0,9449	0,9450	0,0001
BMI.NTf <sub>2</sub>	3(a)	250	48	0,8703	0,8704	0,0001
BMI.NTf <sub>2</sub> +BTAH	3(b)	250	48	0,8821	0,8836	0,0015
BMI.NTf <sub>2</sub> *	-	200	48	0,9162	0,9100	-0,0062
BMI.NTf <sub>2</sub> +BTAH *	-	200	48	0,9131	0,9001	-0,0030
BMI.NTf <sub>2</sub> *	4(a)	200	120	0,9162	0,898	-0,0180
BMI.NTf <sub>2</sub> +BTAH *	4(b)	200	120	0,9131	0,9023	-0,0108

\*Discos polidos com lixa 600 mesh da 3M.

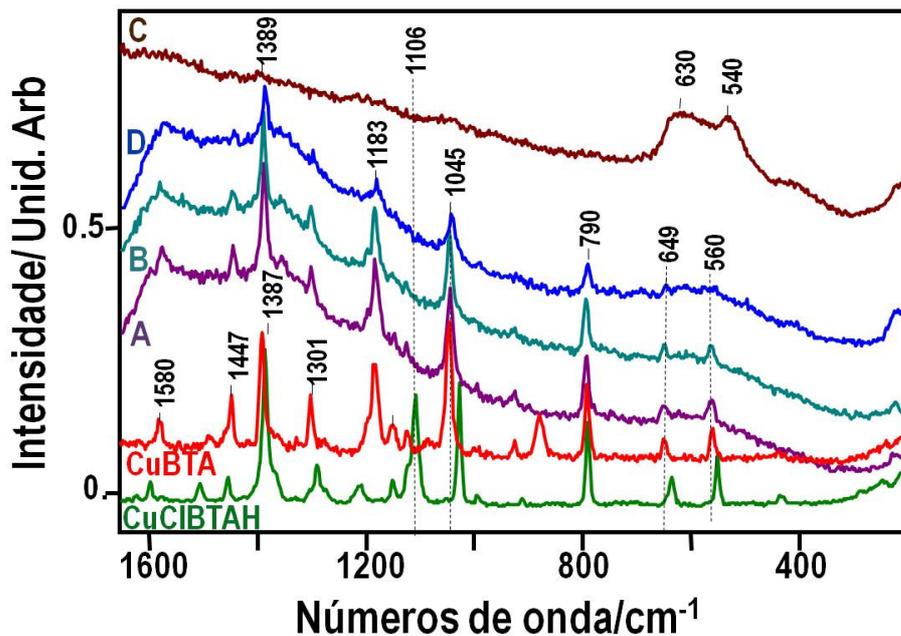
Os resultados da Tabela 5 mostram que em presença de BTAH a massa dos discos aumentou em relação aos respectivos experimentos na ausência de BTAH na mesma temperatura. Observe que a diferença de massa aumenta com o aumento da temperatura. Essas diferenças de massa sugerem a formação do filme protetor na superfície do metal constituído provavelmente do complexo [Cu(I)BTA<sup>-</sup>], sendo este responsável pelo aumento da massa dos discos em presença de BTAH. Como a

variação de massa também foi muito menor do que o esperado para todas as temperaturas<sup>8</sup>, houve dificuldade na avaliação da efetiva inibição da corrosão em presença de BTAH apenas por perda de massa, pois na ausência de BTAH a variação de massa foi em geral igual ao erro instrumental da balança utilizada (0,0001g), ou seja não houve perda significativa. Para tentar avaliar melhor a atuação do BTAH utilizou-se espectroscopia Raman e experimentos com maior duração e os discos foram polidos com uma lixa mais áspera (lixa 600 mesh da 3M). Os discos utilizados nesses experimentos estão expostos na Fig.43(4) na ausência de BTAH e na Fig. 43(4b) presença de BTAH.

A fim de confirmar a formação do filme de  $[\text{Cu(I)BTA}^-]$ , foram obtidos espectros Raman da superfície dos discos. A Fig.44 mostra parte da superfície do disco mostrado na Fig.43.4(b) ampliada 20 vezes, a superfície em questão foi exposta à corrosão em meio de  $\text{BMI.NTf}_2$  na presença de BTAH por 120h a 200 °C. Foram obtidos 81 espectros ao longo da linha mostrada na Fig.44, aproximadamente um espectro a cada 4 $\mu\text{m}$ . As áreas com padrão de cor semelhante apresentaram espectros muito parecidos, assim na Fig.45 foi mostrado apenas um espectro de cada conjunto.



**Figura 44.** Imagem da superfície do disco de cobre mostrado na Fig.43.4(b) ampliada 20 vezes. Os pontos em vermelho de A a D indicam as áreas onde foram selecionados os espectros Raman apresentados na Figura 45.



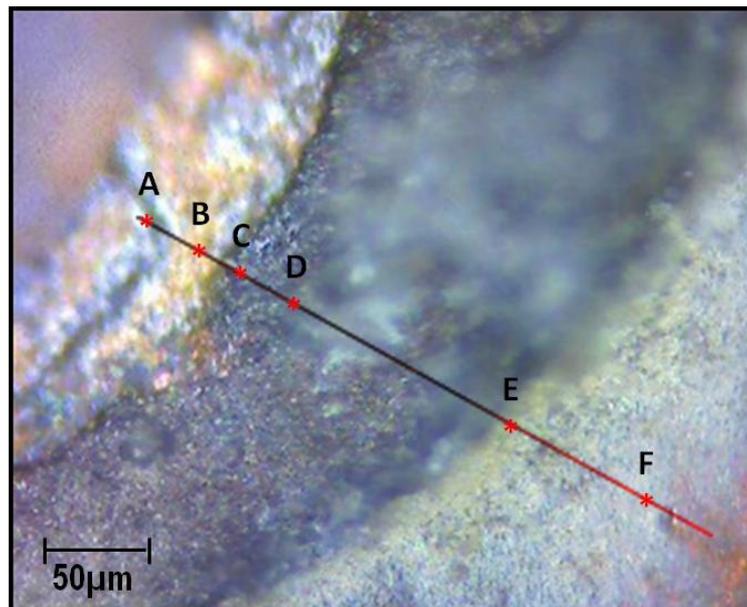
**Figura 45.** Espectros Raman dos pontos mostrados na Fig.44 (A, B, C e D) e dos complexos  $[\text{Cu}(\text{I})\text{BTA}]_n$  e  $[\text{Cu}(\text{I})\text{CIBTAH}]_4$ .

A formação do filme de  $[\text{Cu}(\text{I})\text{BTA}]_n$  pôde ser confirmada através do registro de espectros Raman em pontos determinados da amostra, como ilustrado na Fig.43. Alguns dos espectros Raman registrados em cada ponto da Fig.44 são apresentados na Fig.45. Para efeito de comparação, a Fig.45 mostra também os espectros Raman dos complexos  $[\text{Cu}(\text{I})\text{BTA}]_n$  e  $[\text{Cu}(\text{I})\text{CIBTAH}]_4$ . As linhas Raman características do filme polimérico,  $[\text{Cu}(\text{I})\text{BTA}]_n$ , são observadas em 1580, 1447, 1389, 1301, 1045, 790, 649 e 560  $\text{cm}^{-1}$ . As linhas em 1389, 1301, 1045, 649, e 560  $\text{cm}^{-1}$  são sensíveis à coordenação e sofrem deslocamento de até 15  $\text{cm}^{-1}$  para o complexo tetramérico. Note-se que a banda característica do complexo  $[\text{Cu}(\text{I})\text{CIBTAH}]_4$ , em 1106  $\text{cm}^{-1}$ , referente ao estiramento da ligação N-H, não é observada nos espectros da amostra, confirmando que a espécie presente é o  $(\text{BTA}^-)$ . O espectro Raman do ponto C, mostra que o filme superficial não é homogêneo, pois existem regiões onde só aparecem sinais do  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

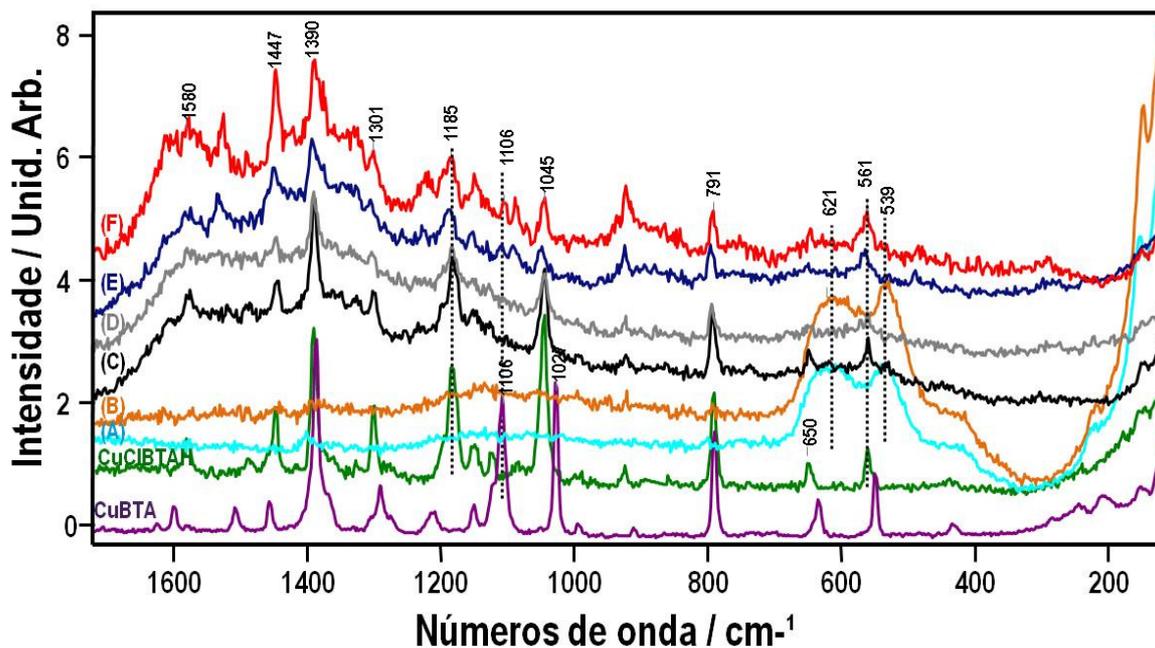
A fim de confirmar a formação do filme de  $[\text{Cu}(\text{I})\text{BTA}]_n$  na superfície dos discos utilizados nos experimentos de menor duração também foram registrados espectros Raman das superfícies desses discos. No experimento realizado a 200 °C por 48h (Fig. 43.2(b)), foi possível verificar a presença do filme protetor, com

espectroscopia Raman normal, apenas em uma pequena parte da amostra onde a corrosão foi mais acentuada .

Os espectros Raman registrados na região central da amostra mostraram sinal muito fraco inclusive para o óxido de cobre, por isso não foram apresentados. Foram registrados os espectros Raman nas áreas onde a corrosão foi mais acentuada ( ver Fig.46).



**Figura 46.** Imagem óptica da superfície do disco de Cu mostrado na Fig.43.2(b) ampliada 20 vezes. Os pontos em vermelho, de A a F, indicam as áreas onde foram selecionados espectros Raman apresentados na Fig.47.

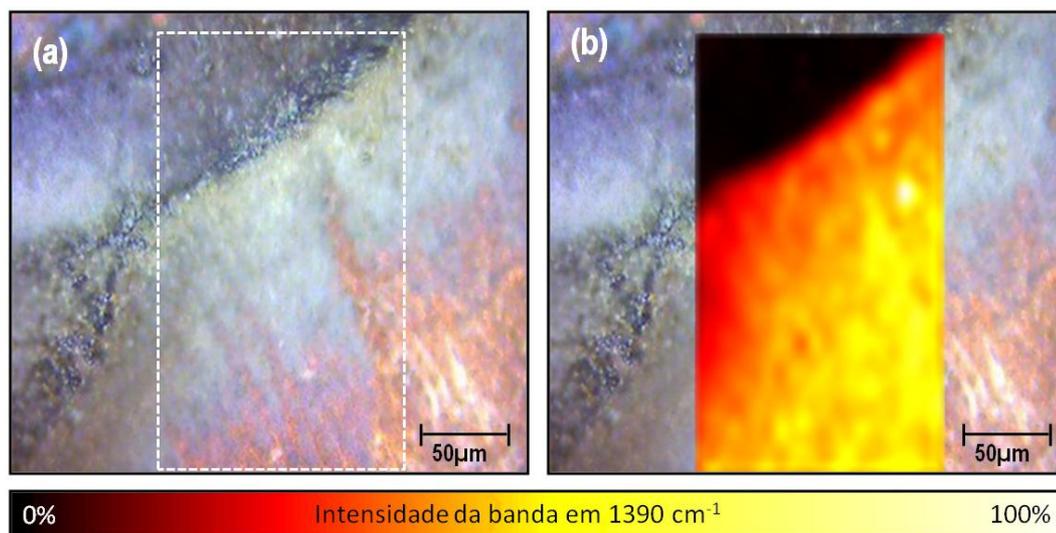


**Figura 47.** Parte da superfície do disco de Cu mostrado na Fig.43(2b) ampliada 20 vezes. Os pontos em vermelho (A,B,C,D,E e F) indicam as onde foram selecionados os espectros Raman como ilustrado na Fig.46.

A formação do filme de  $[\text{Cu(I)BTA}]_n$  também foi confirmada no experimento com 48h de duração a  $200\text{ }^\circ\text{C}$  através do registro de espectros Raman ao longo da linha mostrada na Fig.46. Foram registrados 107 espectros, ou seja, aproximadamente um espectro a cada  $3\mu\text{m}$ . Os espectros nos pontos selecionados, de (A) a (F), indicados na Fig.46 são apresentados na Fig. 47. Analisando a Figura. 47, é possível perceber que os espectros registrados nos pontos (A) e (B) praticamente não apresentaram as bandas relativas ao filme polimérico. No entanto, as bandas largas centradas em  $621$  e  $539\text{ cm}^{-1}$ , relativas ao óxido cuproso, apresentaram grande intensidade. A pesar da variação brusca no padrão de cor os demais pontos apresentaram as linhas características do  $[\text{Cu(I)BTA}]_n$ . Essa variação no padrão de cor se deve, provavelmente, a variações na espessura do filme e a diferentes níveis de corrosão. Como o BTAH estabiliza a espécie Cu(I) é necessário que haja oxidação para que ocorra a formação do complexo polimérico sobre a superfície, assim próximo aos pontos onde houve maior corrosão a camada do filme protetor provavelmente é mais espessa facilitando a detecção do  $[\text{Cu(I)BTA}]_n$  por espectroscopia. Dessa forma, no centro das amostras dos experimentos de menor duração o filme é provavelmente composto apenas por algumas monocamadas e a

espessura deve aumentar conforme se aproxima de áreas onde a corrosão ocorreu com maior intensidade. No entanto, em alguns pontos a corrosão destrói a camada de filme protetor, esse ataque muito intenso em pequenas áreas é característico da corrosão do tipo pite<sup>121</sup> (do inglês *pitting corrosion*) e em geral se deve à presença de cloreto e a heterogeneidades no metal<sup>121</sup>. O espectro registrado no ponto (F) da Fig.47 apresentou maior intensidade das linhas do complexo que os espectros nos demais pontos. O ponto (E), registrado em uma área onde há transição do padrão de cor, apresentou intensidade intermediária para estas mesmas linhas, e o ponto (D), assim como os espectros registrados nas proximidades deste ponto, apresentaram menores intensidades relativas. Possivelmente para a região próxima a corrosão pite, a espessura do filme está aumentando no sentido de (A) para (F) o que é justificado pela intensidade relativa de quase todos os espectros registrados, exceto pelo ponto (C) que apresentou maior intensidade para as linhas do complexo que os pontos (D) e (E) registrados em áreas com padrão de cor semelhante. Essa intensificação observada no ponto (C) pode ser devido à proximidade de uma segunda área de transição de padrão de cor (entre os pontos B e C). Tendo em vista que os mecanismos de intensificação por superfície são bastante complexos, a rugosidade no ponto específico onde foi registrado o espectro (C) pode ter contribuído para uma maior intensificação e não a espessura do filme, principalmente levando em consideração que os pontos adjacentes, tanto do lado esquerdo como do lado direito, apresentaram intensificação menor.

A fim de avaliar melhor os indícios reportados acima e compreender o padrão da corrosão nas áreas onde parece ter havido corrosão do tipo pite, foi registrada uma imagem Raman da superfície delineada pelo retângulo em linha pontilhada mostrado na imagem óptica da Fig. 48(a). A imagem Raman foi obtida registrando-se um total de 902 espectros cobrindo toda a área delimitada pelo retângulo. Finalmente, o software do equipamento utilizado permite sobrepor a imagem gerada com a intensidade da banda em  $1390\text{ cm}^{-1}$ , característica do complexo  $[\text{Cu(I)BTA}]_n$  (Fig. 48(b), com a imagem óptica.



**Figura 48.** (a) Imagem óptica de parte da superfície do disco de Cu exposto à corrosão por 48h a 200 °C na presença de BTAH, na área onde ocorreu corrosão localizada, ampliada 20 vezes. (b) Imagem Raman construída com o software WiRE 3.3®, usando como sinal a intensidade do pico em 1390  $\text{cm}^{-1}$ .

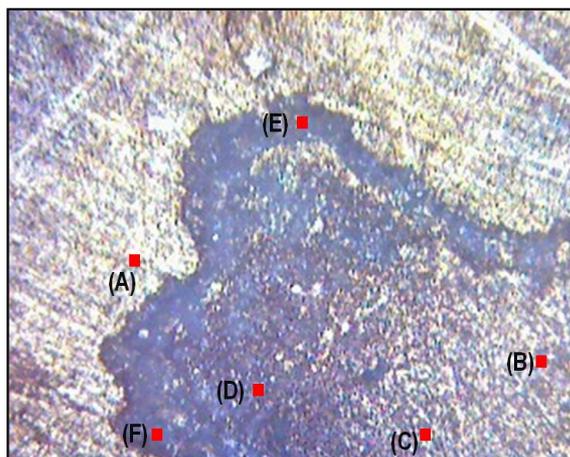
O experimento mostrado na figura 48 foi realizado em um ponto diferente da área mostrada na Fig.46, mas também em uma faixa de transição de cor. Na Fig.48 é possível perceber que a intensidade da banda em 1390  $\text{cm}^{-1}$  aumenta em regiões mais afastadas do ponto em que houve corrosão localizada, evidenciando um provável aumento na espessura do filme de  $[\text{Cu(I)BTA}]_n$ .

Em resumo os experimentos evidenciam que o filme, provavelmente, tem espessura menor no centro do disco onde a corrosão é menos intensa e espessura maior em áreas próximas à borda onde a corrosão é maior. Para as áreas onde houve corrosão localizada (que estão localizadas na borda do disco), o comportamento é contrário, o filme parece ter sido destruído no centro dessas áreas de intensa corrosão e a sua espessura vai aumentando na direção da região central do disco, porém só nas imediações da corrosão localizada. Para regiões afastadas dessa área, ou seja, mais próximas ao centro da amostra, o filme passa a ser composto por apenas algumas monocamadas, o que dificulta a obtenção de espectros. A região central das amostras dos experimentos de menor duração apresentaram sinal muito fraco tanto para o  $[\text{Cu(I)BTA}]_n$  como para o óxido, de forma que um fundo de fluorescência impedia o registro dessas bandas.

A fim de verificar a hipótese mencionada acima, foi preparada uma suspensão de prata coloidal conforme procedimento descrito na literatura<sup>122</sup>. A essa solução

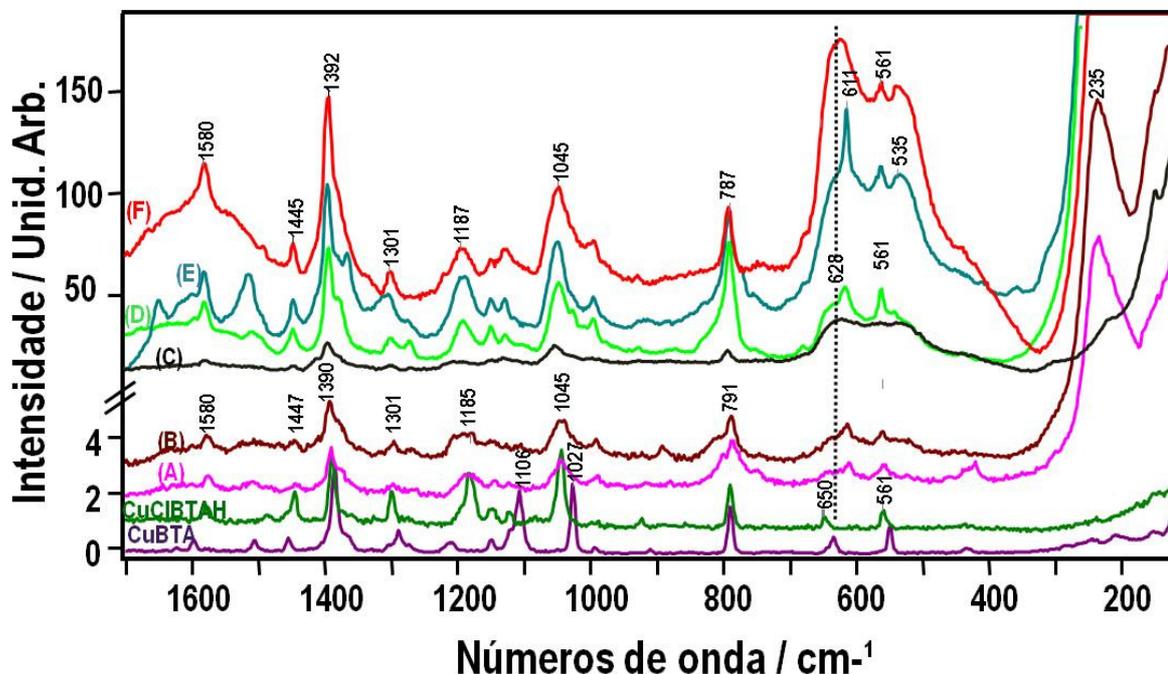
coloidal, inicialmente de cor levemente amarelada, foram adicionados alguns mililitros de uma solução concentrada de NaCl, afim de promover a agregação das nanopartículas. Antes que ocorresse a agregação e a precipitação completa das nanopartículas, ou seja, logo que o padrão de cor da solução começou a mudar, algumas gotas foram colocadas sobre centro dos discos dos experimentos de menor duração, dos quais até então não se havia conseguido espectros Raman. A solução coloidal de Ag foi seca sobre a superfície desses discos, levando à formação de um substrato SERS-ativo sobre a superfície do cobre.

O disco do experimento de corrosão a 150 °C durante 48h foi o que apresentou maior dificuldade na obtenção dos espectros Raman da superfície, especialmente na parte central. Provavelmente, por ter sido o experimento com menor duração e menor temperatura, a corrosão nesse disco foi bem menos intensa e, conseqüentemente, o filme de  $[\text{Cu(I)BTA}]_n$  apresenta a menor espessura. A Fig. 49 mostra uma imagem óptica da superfície desse disco após a adição da solução de prata coloidal. As áreas escuras são relativas a bordas das gotas de solução que ao secarem deixaram áreas com maior concentração de prata coloidal. É importante ressaltar que toda superfície dos discos entrou em contato com a solução.



**Figura 49.** Imagem óptica de parte da superfície do disco de Cu mostrado na do experimento de corrosão a 150 °C durante 48h ampliada 5 vezes. Os pontos em vermelho (A,B,C,D,E e F) indicam as áreas de onde foram obtidos espectros SERS.

Os espectros SERS do disco do experimento de corrosão a 150 °C durante 48h foram mostrados na Figura 50, onde é possível perceber claramente as linhas características do complexo  $[\text{Cu}(\text{I})\text{BTA}]_n$ .



**Figura 50.** Espectros Raman (SERS) dos pontos mostrados na Fig.49 (A,B,C, D, E e F) e dos complexos  $[\text{Cu}(\text{I})\text{BTA}]_n$  e  $[\text{CuCIBTAH}]_4$ .

Os espectros mostrados na Figura 50 são característicos do efeito SERS, apresentando bandas mais largas e mais intensas. A banda larga em 235  $\text{cm}^{-1}$  evidencia a obtenção de uma superfície SERS-ativa de prata. Como a sensibilidade de efeito SERS é muito alta, tanto as bandas do filme protetor como as bandas do óxido foram intensificadas. É possível perceber que as áreas com padrão de cor mais escuro apresentaram maior intensificação, provavelmente devido a maior concentração de nanopartículas agregadas e a formação de uma superfície mais efetiva para o efeito SERS. O espectro registrado no ponto (A) foi o que apresentou menor intensificação, embora a banda em 235  $\text{cm}^{-1}$  evidencie o efeito SERS, a intensificação não foi tão efetiva provavelmente devido à baixa quantidade de nanopartículas agregadas nesse ponto.

# **CAPÍTULO 5**

## **CONCLUSÕES**

## 5 Conclusões

A voltametria cíclica do eletrodo de cobre juntamente com a espectroscopia Raman permite concluir que o eletrodo de cobre apresenta a formação de um filme de  $\text{Cu}_2\text{O}$  antes mesmo dos procedimentos de ativação da superfície.

A ativação dos eletrodos de cobre e prata em meio de  $\text{BMI.BF}_4$  e  $\text{BMI.NTf}_2$  é capaz de formar sítios SERS-ativos, caracterizados por estruturas de dimensões nanométricas..

Os espectros SERS dos eletrodos de cobre e prata em meio dos LIs investigados e em potenciais positivos em relação ao PCZ não apresentam intensificação para os modos vibracionais característicos do  $\text{BMI}^+$  uma vez que nesses potenciais a superfície dos eletrodos está carregada positivamente, de forma que os ânions ficam muito próximos da superfície do eletrodo, impedindo a interação do  $\text{BMI}^+$  com a superfície e, conseqüentemente, inibindo o mecanismo de transferência de carga responsável pela intensificação dos modos vibracionais do anel imidazólico.

Os espectros SERS para os eletrodos de cobre e prata, mostraram que não há interação considerável entre os ânions  $\text{BF}_4^-$  e  $\text{NTf}_2^-$  e as superfícies de cobre e prata. No entanto o cátion  $\text{BMI}^+$  apresenta grande interação com a superfície dos eletrodos de cobre e prata para potenciais mais negativos que os respectivos PCZ.

A presença de água nos LIs provocou a diminuição da janela eletroquímica, evidenciando a antecipação dos potenciais de redução. Além disso, a água inibiu a intensificação SERS em ambos os eletrodos, principalmente no caso do eletrodo de cobre onde a supressão do sinal SERS foi total, revelando uma interação diferenciada da interface metal/LI com as moléculas de água, que ocupam os sítios SERS-ativos, impedindo o contato do cátion  $\text{BMI}^+$  com estes sítios e a intensificação do sinal Raman.

Os estudos voltamétricos do eletrodo de cobre em meio de  $\text{BMI.BF}_4$  contendo BTAH mostram que o BTAH promove uma diminuição das correntes de oxidação do

eletrodo de cobre. Os estudos SERS nessas condições mostram que em potenciais positivos em relação ao PCZ para o cobre, a superfície do eletrodo de cobre encontra-se recoberta por um filme do complexo  $[\text{Cu(I)BTA}]_n$ , o qual é responsável pela diminuição das correntes de oxidação do eletrodo de cobre.

Os ensaios de corrosão do cobre em meio de BMI.NTf<sub>2</sub> através de medidas de perda de massa revelam que tanto na ausência como na presença de BTAH não ocorrem perdas de massa significativas, uma vez que parte do material produzido durante a corrosão se transforma em óxido cuproso ou no complexo polimérico  $[\text{Cu(I)BTA}]_n$ . Nas amostras em que os ensaios de corrosão foram prolongados, a presença de Cu<sub>2</sub>O e  $[\text{Cu(I)BTA}]_n$  foi caracterizada por espectroscopia Raman devido à grande espessura dos filmes formados. Mesmo nos ensaios de corrosão realizados em baixas temperaturas houve a formação do filme do complexo  $[\text{Cu(I)BTA}]_n$ . Neste caso, sua presença foi caracterizada pela deposição de um filme de nanopartículas de prata, que promoveram a intensificação do sinal Raman do filme superficial.

Finalmente, pode-se concluir que o BTAH pode ser empregado como inibidor da corrosão para cobre em meio de LIs em altas temperaturas.

## **REFERÊNCIAS**

## REFERÊNCIAS

1. Dupont, J.; de Souza, R. F.; Suarez, P. A. Z., *Chemical Reviews* **2002**, *102* (10), 3667-3692.
2. Suarez, P. A. Z.; Selbach, V. M.; Dullius, J. E. L.; Einloft, S.; Piatnicki, C. M. S.; Azambuja, D. S.; de Souza, R. F.; Dupont, J., *Electrochimica Acta* **1997**, *42* (16), 2533-2535.
3. Dupont, J.; Suarez, P. A. Z.; Umpierre, A. P.; de Souza, R. F., *Catalysis Letters* **2001**, *73* (2-4), 211-213.
4. Rebelo, L. P. N.; Canongia Lopes, J. N.; Esperança, J. M. S. S.; Filipe, E., *The Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109* (13), 6040-6043.
5. Suarez, P. A. Z.; Consorti, C. S.; Souza, R. F. d.; Dupont, J.; Gonçalves, R. S., *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2002**, *13*, 106-109.
6. Moens, L.; Blake, D. M.; Rudnicki, D. L.; Hale, M. J., *Journal of Solar Energy Engineering* **2003**, *125* (1), 112-116.
7. Yamanaka, N.; Kawano, R.; Kubo, W.; Masaki, N.; Kitamura, T.; Wada, Y.; Watanabe, M.; Yanagida, S., *The Journal of Physical Chemistry B* **2007**, *111* (18), 4763-4769.
8. Perissi, I.; Bardi, U.; Caporali, S.; Lavacchi, A., *Corrosion Science* **2006**, *48* (9), 2349-2362.
9. Rubim, J. C.; Gutz, I. G. R.; Sala, O.; Orvillethomas, W. J., *J. Molec. Struct.* **1983**, *100* (JUL), 571-583.
10. Santos, V. O.; Alves, M. B.; Carvalho, M. S.; Suarez, P. A. Z.; Rubim, J. C., *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110* (41), 20379-20385.
11. Brandao, C. R. R.; Costa, L. A. F.; Breyer, H. S.; Rubim, J. C., *Electrochemistry Communications* **2009**, *11* (9), 1846-1848.
12. Schroder, U.; Wadhawan, J. D.; Compton, R. G.; Marken, F.; Suarez, P. A. Z.; Consorti, C. S.; de Souza, R. F.; Dupont, J., *New Journal of Chemistry* **2000**, *24* (12), 1009-1015.
13. Endres, F.; El Abedin, S. Z., *Physical Chemistry Chemical Physics* **2006**, *8* (18), 2101-2116.
14. Rubim, J. C. Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1982.
15. Polewska, W.; Vogt, M. R.; Magnussen, O. M.; Behm, R. J., *The Journal of Physical Chemistry B* **1999**, *103* (47), 10440-10451.
16. Vogt, M. R.; Nichols, R. J.; Magnussen, O. M.; Behm, R. J., *The Journal of Physical Chemistry B* **1998**, *102* (30), 5859-5865.
17. Ribeiro, M. C. C.; Santos, P. S., *Quimica Nova* **1992**, *15* (4), 317-322.

18. Ribeiro, M. C. C.; Santos, P. S., *Química Nova* **1993**, 2 (4), 6.
19. Singh, R., *Physics in Perspective (PIP)* **2002**, 4 (4), 399-420.
20. Turrell, G., The Raman Effect. In *Raman Microscopy*, George, T.; Jacques, C., Eds. Academic Press: London, 1996; pp 1-25.
21. McCREERY, R. L., *Raman Spectroscopy for Chemical Analysis*. Wiley-Interscience: Ohio, 2000; Vol. 157.
22. Schmitt, M.; Popp, J., *Journal of Raman Spectroscopy* **2006**, 37 (1-3), 20-28.
23. Millen, R. P.; Faria, D. L. A. d.; Temperini, M. L. A., *Química Nova* **2005**, 28, 289-295.
24. Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Nieman, T. A., *Princípios de Análise Instrumental*. Bookman: Porto Alegre, 2002.
25. Sala, O., *Química Nova* **2008**, 31, 914-920.
26. Sala, O., *Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho*. UNESP: São Paulo, 2008.
27. Nafie, L. A., *Chemical Physics* **1996**, 205 (3), 309-322.
28. Rubim, J. C.; Corio, P.; Ribeiro, M. C. C.; Matz, M., *The Journal of Physical Chemistry* **1995**, 99 (43), 15765-15774.
29. Nakamoto, K., *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds: Part A: Theory and Applications in Inorganic Chemistry*. Sixth Edition ed.; JOHN WILEY & SONS: New Jersey, 2009.
30. Santos, V. O.; Alves, M. B.; Carvalho, M. S.; Suarez, P. A. Z.; Rubim, J. C., *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, 110 (41), 20379-20385.
31. Ando, R. A. USP, São Paulo, 2005.
32. Long, D. A., *The Raman Effect: A Unified Treatment of the Theory of Raman Scattering by Molecules*. John Wiley & Sons Ltd: Bradford, UK, 2002.
33. Efremov, E. V.; Ariese, F.; Gooijer, C., *Analytica Chimica Acta* **2008**, 606 (2), 119-134.
34. Marchetti, S.; Simili, R., *International Journal of Infrared and Millimeter Waves* **2005**, 26 (1), 79-89.
35. Costa, L. A. F.; Breyer, H. S.; Rubim, J. C., *Vibrational Spectroscopy* **2010**, doi:10.1016/j.vibspec.2010.03.012
36. Johnson, B. B.; Peticolas, W. L., *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1976**, 27, 465-491.
37. de Faria, D. L. A.; Temperini, M. L. A.; Sala, O., *Química Nova* **1999**, 22 (4), 541-552.
38. Cejkova, J.; Prokopec, V.; Brazdova, S.; Kokaislova, A.; Matejka, P.; Stepanek, F., *Applied Surface Science* **2009**, 255 (18), 7864-7870.
39. Fleischmann, M.; Hendra, P. J.; McQuilla, A. J., *Chemical Physics Letters* **1974**, 26 (2), 163-166.

40. Jeanmaire, D. L.; Vanduyne, R. P., *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1977**, *84* (1), 1-20.
41. Albrecht, M. G.; Creighton, J. A., *Journal of the American Chemical Society* **1977**, *99* (15), 5215-5217.
42. Baker, G. A.; Moore, D. S., *Analytical and bioanalytical chemistry* **2005**, *382* (8), 1751-70.
43. Kneipp, K.; Kneipp, H.; Kneipp, J., *Accounts of Chemical Research* **2006**, *39* (7), 443-450.
44. Otto, A.; Mrozek, I.; Grabhorn, H.; Akemann, W., *Journal of Physics-Condensed Matter* **1992**, *4* (5), 1143-1212.
45. Kelly, K. L.; Coronado, E.; Zhao, L. L.; Schatz, G. C., *The Journal of Physical Chemistry B* **2002**, *107* (3), 668-677.
46. Kambhampati, P.; Child, C. M.; Foster, M. C.; Campion, A., *Journal of Chemical Physics* **1998**, *108* (12), 5013-5026.
47. Rubim, J. C. Tese de livre-doscência, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1993.
48. Nie, S. M.; Emery, S. R., *Science* **1997**, *275* (5303), 1102-1106.
49. Bard, A. J.; Faulkner, L. R., *Electrochemical Methods : Fundamentals and Applications*. 2nd ed. ed.; Jon Wiley & Sons: New York, 2001; p 718.
50. Ticianelli, E. A.; Gonzalez, E. R., *Eletroquímica: Princípios e Aplicações*. EdUSP: São Paulo, 1998.
51. Nicholson, R. S., *Analytical Chemistry* **1965**, *37* (11), 1351-&.
52. Yuan, Y.-X.; Han, S.-Y.; Wang, M.; Yao, J.-L.; Gu, R.-A., *Vibrational Spectroscopy* **2009**, *51* (2), 162-167.
53. Antonijevic, M. M.; Milic, S. M.; Petrovic, M. B., *Corrosion Science* **2009**, *51* (6), 1228-1237.
54. Allam, N.; Nazeer, A.; Ashour, E., *Journal of Applied Electrochemistry* **2009**, *39* (7), 961-969.
55. Siedle, A. R.; Velapoldi, R. A.; Erickson, N., *Applied Surface Science* **1979**, *3* (2), 229-235.
56. Poling, G. W., *Corrosion Science* **1970**, *10* (5), 359-370.
57. Madsen, H. B., *Studies in Conservation* **1971**, *16* (3), 120-122.
58. Roberts, R. F., *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **1974**, *4* (4), 273-291.
59. Sease, C., *Studies in Conservation* **1978**, *23* (2), 76-85.
60. Fox, P. G.; Lewis, G.; Boden, P. J., *Corrosion Science* **1979**, *19* (7), 457-467.
61. Reedijk, J.; Roelofsen, G.; Siedle, A. R.; Spek, A. L., *Inorganic Chemistry* **1979**, *18* (7), 1947-1951.

- 62.Siedle, A. R.; Velapoldi, R. A.; Erickson, N., *Inorganic & Nuclear Chemistry Letters* **1979**, *15* (1), 33-36.
- 63.Rubim, J.; Gutz, I. G. R.; Sala, O.; Orville-Thomas, W. J., *Journal of Molecular Structure* **1983**, *100*, 571-583.
- 64.Merk, L. E., *Studies in Conservation* **1981**, *26* (2), 73-76.
- 65.Rubim, J. C.; Kim, J. H.; Henderson, E.; Cotton, T. M., *Applied Spectroscopy* **1993**, *47* (1), 80-84.
- 66.Yu, P.; Liao, D. M.; Luo, Y. B.; Chen, Z. G., *CORROSION* **2003**, *59* (4), 314-318.
- 67.Frignani, A.; Tommesani, L.; Brunoro, G.; Monticelli, C.; Fogagnolo, M., *Corrosion Science* **1999**, *41* (6), 1205-1215.
- 68.Finsgar, M.; Milosev, I., *Corrosion Science* **2010**, *52* (9), 2737-2749.
- 69.Dugdale, I.; Cotton, J. B., *Corrosion Science* **1963**, *3* (2), 69-74.
- 70.Rubim, J. C.; Gutz, I. G. R.; Sala, O., *Journal of Molecular Structure* **1983**, *101* (1-2), 1-6.
- 71.Rubim, J. C.; Gutz, I. G. R.; Sala, O., *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1985**, *190* (1-2), 55-63.
- 72.Ravichandran, R.; Rajendran, N., *Applied Surface Science* **2005**, *241* (3-4), 449-458.
- 73.Subramanian, R.; Lakshminarayanan, V., *Corrosion Science* **2002**, *44* (3), 535-554.
- 74.Tromans, D.; Sun, R.-h., *Journal of the Electrochemical Society* **1991**, *138* (11), 3235-3244.
- 75.Bastidas, J. M.; Pinilla, P.; Cano, E.; Polo, J. L.; Miguel, S., *Corrosion Science* **2003**, *45* (2), 427-449.
- 76.Huang, W.; Tamilmani, S.; Raghavan, S.; Small, R., *International Journal of Mineral Processing* **2003**, *72* (1-4), 365-372.
- 77.Rubim, J. C., *Chemical Physics Letters* **1990**, *167* (3), 209-214.
- 78.Da Costa, S. L. F. A.; Rubim, J. C.; Agostinho, S. M. L., *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1987**, *220* (2), 259-268.
- 79.Costa, L. A. F.; Breyer, H. S.; Rubim, J. C., *Vibrational Spectroscopy* **2010**, *54* (2), 103-106.
- 80.Brusic, V.; Frisch, M. A.; Eldridge, B. N.; Novak, F. P.; Kaufman, F. B.; Rush, B. M.; Frankel, G. S., *Journal of the Electrochemical Society* **1991**, *138* (8), 2253-2259.
- 81.Modestov, A. D.; Zhou, G. D.; Wu, Y. P.; Notoya, T.; Schweinsberg, D. P., *Corrosion Science* **1994**, *36* (11), 1931-1946.
- 82.Modestov, A. D.; Guo-Ding, Z.; Hong-Hua, G.; Loo, B. H., *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1994**, *375* (1-2), 293-299.

83. Dacosta, S.; Agostinho, S. M. L.; Rubim, J. C., *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1990**, 295 (1-2), 203-214.
84. Hepel, M.; Cateforis, E., *Electrochimica Acta* **2001**, 46 (24-25), 3801-3815.
85. Al Kharafi, F.; Abdullah, A.; Ateya, B., *Journal of Applied Electrochemistry* **2007**, 37 (10), 1177-1182.
86. Rubim, J. C.; Sala, O., *Journal of Molecular Structure* **1986**, 145 (1-2), 157-172.
87. Villamil, R. F. V.; Corio, P.; Rubim, J. C.; Agostinho, S. M. L., *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1999**, 472 (2), 112-119.
88. Maciel, J. M.; Jaimes, R.; Corio, P.; Rubim, J. C.; Volpe, P. L.; Agostinho, A.; Agostinho, S. M. L., *Corr. Sci.* **2008**, 50 (3), 879-886.
89. Villamil, R. F. V.; Corio, P.; Rubim, J. C.; Agostinho, S. M. L., *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2002**, 535 (1-2), 75-83.
90. Consorti, C. S.; de Souza, R. F.; Dupont, J.; Suarez, P. A. Z., *Quimica Nova* **2001**, 24 (6), 830-837.
91. Sheldon, R., *Chemical Communications* **2001**, (23), 2399-2407.
92. Welton, T., *Chemical Reviews* **1999**, 99 (8), 2071-2083.
93. Dupont, J.; de Souza, R. F.; Suarez, P. A. Z., *Chemical Reviews* **2002**, 102 (10), 3667-3691.
94. Suarez, P. A. Z.; Dullius, J. E. L.; Einloft, S.; DeSouza, R. F.; Dupont, J., *Polyhedron* **1996**, 15 (7), 1217-1219.
95. Suarez, P. A. Z.; Dullius, J. E. L.; Einloft, S.; deSouza, R. F.; Dupont, J., *Inorganica Chimica Acta* **1997**, 255 (1), 207-209.
96. Dullius, J. E. L.; Suarez, P. A. Z.; Einloft, S.; de Souza, R. F.; Dupont, J.; Fischer, J.; De Cian, A., *Organometallics* **1998**, 17 (5), 815-819.
97. Earle, M. J.; McCormac, P. B.; Seddon, K. R., *Chemical Communications* **1998**, (20), 2245-2246.
98. Armstrong, D. W.; He, L. F.; Liu, Y. S., *Analytical Chemistry* **1999**, 71 (17), 3873-3876.
99. Huddleston, J. G.; Willauer, H. D.; Swatoski, R. P.; Visser, A. E.; Rogers, R. D., *Chemical Communications* **1998**, (16), 1765-1766.
100. Suarez, P. A. Z.; Selbach, V. M.; Dullius, J. E. L.; Einloft, S.; Piatnicki, C. M. S.; Azambuja, D. S.; deSouza, R. F.; Dupont, J., *Electrochimica Acta* **1997**, 42 (16), 2533-2535.
101. McEwen, A. B.; Ngo, H. L.; LeCompte, K.; Goldman, J. L., *Journal of the Electrochemical Society* **1999**, 146 (5), 1687-1695.
102. Consorti, C. S.; Suarez, P. A. Z.; de Souza, R. F.; Burrow, R. A.; Farrar, D. H.; Lough, A. J.; Loh, W.; da Silva, L. H. M.; Dupont, J., *Journal of Physical Chemistry B* **2005**, 109 (10), 4341-4349.

103. Dupont, J.; Suarez, P. A. Z., *Physical Chemistry Chemical Physics* **2006**, *8* (21), 2441-2452.
104. Dupont, J., *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2004**, *15* (3), 341-350.
105. Rogers, R. D.; Seddon, K. R., *Ionic liquids: Industrial Applications to Green Chemistry*. Oxford University Press: Washington DC, 2002; p 351-356.
106. Ngo, H. L.; LeCompte, K.; Hargens, L.; McEwen, A. B. In *Thermal properties of imidazolium ionic liquids*, 2000; pp 97-102.
107. Suarez, P. A. Z.; Consorti, C. S.; de Souza, R. F.; Dupont, J.; Goncalves, R. S., *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2002**, *13* (1), 106-109.
108. Cassol, C. C.; Ebeling, G.; Ferrera, B.; Dupont, J., *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348* (1-2), 243-248.
109. Lin, L. G.; Wang, Y.; Yan, J. W.; Yuan, Y. Z.; Xiang, J.; Mao, B. W., *Electrochemistry Communications* **2003**, *5* (12), 995-999.
110. O'Mahony, A. M.; Silvester, D. S.; Aldous, L.; Hardacre, C.; Compton, R. G., *Journal of Chemical and Engineering Data* **2008**, *53* (12), 2884-2891.
111. Muniz-Miranda, M.; Pergolese, B.; Bigotto, A.; Giusti, A., *Journal of Colloid and Interface Science* **2007**, *314* (2), 540-544.
112. Santos, V. O. Dissertação, Universidade de Brasilia, 2007.
113. Brandao, C. R. R. Dissertação, Universidade de Brasilia, 2009.
114. Rubim, J. C.; Corio, P.; Ribeiro, M. C. C.; Matz, M., *Journal of Physical Chemistry* **1995**, *99* (43), 15765-15774.
115. Pereira, I. M.; Rubim, G.; Acselrad, O.; Cetlin, P. R., *Journal of Materials Processing Technology* **2008**, *203* (1-3), 13-18.
116. Rubim, J. C.; Trindade, F. A.; Gelesky, M. A.; Aroca, R. F.; Dupont, J., *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112* (49), 19670-19675.
117. Rubim, J. C., *Chemical Physics Letters* **1990**, *167* (3), 209-214.
118. Johnson, K. E.; Pagni, R. M.; Bartmess, J., *Monatshefte für Chemie / Chemical Monthly* **2007**, *138* (11), 1077-1101.
119. Kiefer, J.; Fries, J.; Leipertz, A., *Applied Spectroscopy* **2007**, *61* (12), 1306-1311.
120. Rubim, J. C.; Trindade, F. A.; Gelesky, M. A.; Aroca, R. F.; Dupont, J., *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112* (49), 19670-19675.
121. Lytle, D. A.; Nadagouda, M. N., *Corrosion Science* **2010**, *52* (6), 1927-1938.
122. Pinto, V. V.; Ferreira, M. J.; Silva, R.; Santos, H. A.; Silva, F.; Pereira, C. M., *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2010**, *364* (1-3), 19-25.