



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

**Estudo Espectroeletróquímico dos Eletrodos de Cobre e Prata no
Líquido Iônico Tetrafluoroborato de 1-n-Butil-3-Metilimidazólio**

Christian Robert Reis Brandão
Orientador: Prof. Dr. Joel C. Rubim

Brasília-DF
Julho de 2009

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

**Estudo Espectroeletróquímico dos Eletrodos de Cobre e Prata no
Líquido Iônico Tetrafluoroborato de 1-n-Butil-3-Metilimidazólio**

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

Christian Robert Reis Brandão

Orientador: Prof. Dr. Joel C. Rubim

Brasília-DF
Julho de 2009

Folha de Aprovação

À minha mãe.

Agradeço em primeiro lugar a Deus, meu porto seguro sempre.

A minha mãe, pelo apoio incondicional.

Ao Leonardo e à Harumi, pela ajuda na realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Joel Camargo Rubim, pela orientação e ensinamentos.

A CAPES pela bolsa concedida.

Aos colegas do LMC pelo companheirismo.

Resumo

Os Líquidos iônicos (LIs) tem sido cada vez mais usados como solventes em diversas áreas da Química, devido às propriedades diferenciadas que apresentam em relação aos solventes convencionais. Por exemplo, LIs derivados do cátion 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (BMI^+) são solventes excelentes para estabilização de nanopartículas metálicas usadas em catálise heterogênea, apresentam alta condutividade elétrica, ampla janela eletroquímica, entre outras propriedades interessantes. O conhecimento da estrutura da interface LIs/superfície metálica é muito importante, tanto para sistemas catalíticos heterogêneos, como em aplicações eletroquímicas. Assim, neste trabalho, empregou-se o espalhamento Raman intensificado por superfícies, conhecido como efeito SERS (surface-enhanced Raman scattering) para investigar a estrutura da interface entre o LI tetrafluoroborato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (BMI.BF_4) e superfícies de cobre e prata. Foram obtidos voltamogramas cíclicos de eletrodos de ouro, cobre e prata, além dos espectros SER *in situ* em BMI.BF_4 . Os voltamogramas mostram que o LI apresenta janelas eletroquímicas de 3,6 V para o eletrodo de ouro e 2,6 V os eletrodos de Cu e Ag. O espectro SER do eletrodo de cobre, antes da ativação e ao ar, mostra a existência de um filme de Cu_2O . Os espectros SER *in situ* do eletrodo de cobre em BMI.BF_4 mostram que o filme de Cu_2O é reduzido em torno de -1,2 V (vs eletrodo de Pt de quase referência, PQRE). Após a redução do filme de Cu_2O , o BMI^+ adsorve sobre a superfície do eletrodo de cobre via interação π com o anel imidazólio. Para potenciais próximos a -2,6 V o BMI^+ é reduzido, levando à formação de uma espécie com ligações C=C localizadas. Nos estudos SERS do eletrodo de Ag observou-se que para potenciais menos negativos que -1,0 V, o BMI^+ praticamente não interage com a superfície devido ao excesso de ânions BF_4^- . Para potenciais mais negativos que -1,0 V, o BMI^+ passa a interagir com a superfície via anel imidazólio, assumindo uma configuração de adsorção quase que paralela à superfície. Para potenciais próximos a 2,6 V o BMI^+ é reduzido. Com a adição de água ao sistema a janela eletroquímica é reduzida e o sinal Raman do BMI.BF_4 não é intensificado.

Abstract

Ionic liquids (ILs) have been intensive and extensively used as solvents in different areas of chemistry due to their particular characteristics as compared to the conventional solvents. For instance, ILs based on the 1-*n*-butyl-3-methylimidazolium cation (BMI⁺) are excellent solvents for the stabilization of metal nanoparticles in heterogeneous catalysis, present high electric conductivities, large electrochemical windows, among other interesting properties. The knowledge of the structure of the interface between ILs and metal surfaces is very important in heterogeneous catalytic systems as well as in electrochemical applications. Therefore, in this work the surface-enhanced Raman scattering (SERS) of copper and silver electrodes in 1-*n*-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate (BMI.BF₄) were investigated with the aim to obtain information regarding the structure of the interfaces of these metals in BMI.BF₄. Cycle voltamograms of gold, copper, and Ag electrodes were recorded and have shown electrochemical windows of 3.6 V for gold and 2.6 V for Cu and Ag. The SER spectrum of a copper electrode prior to the electrochemical activation and in air has shown that a Cu₂O film was already present on the copper surface. The *in situ* SER spectra of copper in BMI.BF₄ have shown that the Cu₂O film is reduced near -1,2 V. For potentials more negative than -1.2 V the BMI⁺ interacts with the copper surface via π interaction with the imidazolium ring. For potentials near -2.6 V BMI⁺ is reduced leading to the formation of localized C=C bonds. The SER spectra of the Ag electrode have shown that for potentials less negative than -1.0 V the BMI⁺ cations do not interact with the metal surface due the excess of BF₄⁻ at the interface. As the potential is made more negative than -1.0 V the BF₄⁻ are released from the interface making room for the BMI⁺ cations to interact with the Ag surface. Near -2.0 V the BMI⁺ adsorbs on the Ag surface in nearly flat configuration and for potentials near -2.6 V it is reduced. The electrochemical window shortened after the addition of water and SERS from BMI⁺ was no longer observed.

Índice

INTRODUÇÃO	12
1 Introdução.....	13
1.1 Introdução Geral e Objetivos	13
1.2 Fundamentos Teóricos	16
1.2.1 Espalhamento Raman Intensificado por Superfície (SERS)	16
1.2.2 Mecanismos de intensificação	17
1.2.3 Os Líquidos Iônicos.....	23
1.2.4 Voltametria Cíclica	26
PARTE EXPERIMENTAL	30
2 Metodologia	31
2.1 Síntese dos LI.....	31
2.2 Voltametria cíclica utilizando eletrodos de Cu, Ag e Au.....	33
2.3 Obtenção dos espectros Raman e SER	34
RESULTADOS E Discussão	35
3 Resultados e Discussão	36
3.1 Voltametria Cíclica dos eletrodos de Au, Ag e Cu em BMI.BF ₄	36
3.2 Estudos SERS do BMI.BF ₄	39
3.3 Efeito da adição de água	52
CONCLUSÕES	54
4 Conclusões.....	55
REFERÊNCIAS	57
5 Referências	58

Lista de Abreviaturas e Acrônimos

BMI – *1-n-butil-3-metil-imidazólio*

BMI.BF₄ – *Tetrafluoroborato de 1-n-butil-3-metil-imidazólio*

BMI.PF₆ – *Hexafluorofosfato 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*

Lista de Tabelas

Tabela 1 Dados físico-químicos de alguns LI derivados cátion 1-alkil(R)-3-metilimidazólio, adaptado da referência ⁵³	24
Tabela 2. Números de onda e intensidades relativas das principais bandas Raman observadas nos espectros FT-Raman do BMI.BF ₄ e nos espectros SER do LI adsorvido em eletrodo de cobre, com a correspondente atribuição vibracional tentativa.	42

Lista de Figuras

Figura 1 Micrografias SEM de um eletrodo de Au antes e depois da ativação por ciclos de oxidação-redução (retirado da referência ³⁹).	20
Figura 2 Agregado de nanopartículas destacando a formação dos “hotspots”. Adaptado da referência ⁴⁰ .	21
Figura 3 Espectro UV-vis de (a) uma solução coloidal Ag/água; (b) uma solução coloidal Ag/BMIBF ₄ ; e (c) imagem TEM de m agregado de Nanopartículas (NPs) de Ag. Retirado da referência ¹⁸ .	22
Figura 4 Espectro UV-vis de um filme de Ag (a) e imagem AFM correspondente (b). Retirado da referência ¹⁸ .	22
Figura 5. Exemplos de LI, nos quais BMI é o cátion 1-butil-3-metilimidazólio. (adaptado da referência ⁵¹).	23
Figura 6. 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 ⁴⁷ .	25
Figura 7. Exemplo de uma rampa de potenciais aplicada em voltametria cíclica.	26
Figura 8. Voltamograma cíclico correspondente à aplicação de uma rampa de potenciais a uma célula eletroquímica contendo uma solução eletrolítica onde um analito hipotético A pode sofrer reações de oxidação ou redução sobre o eletrodo de trabalho.	27
Figura 9. Voltamograma cíclico do eletrodo de cobre em meio de KCl 0,1 mol/L	29
Figura 10. Células utilizadas nos experimentos espectroeletroquímicos: (a) célula comum e (b) célula adaptada para vácuo.	33
Figura 11. Montagem experimental para obtenção dos espectros SER com aplicação de potencial e visão expandida do eletrodo de trabalho.	34
Figura 12. Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de ouro (Aa), cobre (Ab/Ba) e prata (Bb) em BMI.BF ₄ a 100 mV.s ⁻¹ .	36
Figura 13. Espectros Raman do BMI.BF ₄ puro (a) e do eletrodo de cobre em BMI.BF ₄ na condição de circuito aberto e (c) Espectro correspondente à diferença (b)-(a). A inserção é o espectro FT-Raman da superfície do eletrodo de cobre polida, exposta ao ar.	40
Figura 14. Espectros SER do eletrodo de cobre em BMIBF ₄ nos potenciais indicados e no potencial de circuito aberto. *no potencial indicado antes da ativação do eletrodo....	41
Figura 15. Espectros SERS do eletrodo de cobre em BMIBF ₄ nos potenciais selecionados na região entre 100 e 400 cm ⁻¹ .	43
Figura 16. Espectros SERS do eletrodo de prata em BMI.BF ₄ nos potenciais indicados.	44
Figura 17. Esquema da reação de redução do BMI ⁺ .	45
Figura 18. Representação da orientação do cátion BMI ⁺ adsorvido sobre a superfície dos eletrodos de Ag ou Cu em potenciais menos negativos que o potencial de carga zero.	46
Figura 19. Representação da orientação do cátion BMI ⁺ adsorvido sobre a superfície do eletrodo de Ag em potenciais próximos ao potencial de carga zero.	47
Figura 20. Representação da orientação do cátion BMI ⁺ adsorvido sobre a superfície do eletrodo de Ag em potenciais mais negativos que o potencial de carga zero.	48
Figura 21. Representação da orientação do cátion BMI ⁺ adsorvido sobre a superfície do eletrodo de cobre em potenciais negativos, mas próximos ao potencial de carga zero.	49
Figura 22. Representação da orientação do cátion BMI ⁺ adsorvido sobre a superfície do eletrodo de cobre em potenciais mais negativos que o potencial de carga zero, por exemplo, -2,0 B.	49

Figura 23. Espectros SERS do BMBF ₄ em eletrodo de Ag (a) e Cu (b) nos potenciais indicados após a formação de produtos de redução.	51
Figura 24. Voltamogramas cíclicos do eletrodo de cobre em BMIBF ₄ a 100 mV.s ⁻¹ , antes (a) e após (b) a adição de 100µL de água.	52
Figura 25. Espectros SERS do eletrodo de cobre em BMIBF ₄ , após a adição de 100µL de água, nos potenciais indicados e no potencial de circuito aberto (OC).	53

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1 Introdução

1.1 Introdução Geral e Objetivos

As diversas propriedades que os Líquidos Iônicos (LIs) apresentam em relação aos demais solventes tem estimulado pesquisas intensivas e extensivas em diferentes áreas da Química. Dentre os vários LIs empregados, pode-se destacar os derivados do cátion 1-butil-3-metil-imidazólio (BMI^+), por apresentarem várias propriedades físico-químicas de grande interesse como uma elevada estabilidade térmica e química, pressão de vapor mínima, alta condutividade elétrica¹ além de uma ampla janela eletroquímica, fator este que favorece o uso de LIs como solventes em diversos sistemas redox cujo estudo era inacessível ou dificultado em outros meios². Além dessas propriedades, a maior capacidade dos LIs estabilizarem espécies químicas em comparação a outros meios revela o seu grande potencial tecnológico. Assim os LIs tem sido amplamente utilizados em áreas como a Catálise e Química Orgânica^{1,3}.

Alem disso, dentre as diversas investigações envolvendo Lis, o comportamento eletroquímico destes materiais na presença de diversas espécies químicas como água⁴ e Cl^- ⁵ tem sido cada vez mais estudado e também tem sido utilizados na investigação do comportamento eletroquímico de outras moléculas e íons em tais condições como os pares redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ ^{6,7} e $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}/\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ ⁶.

Alguns estudos complementares buscaram informações sobre os processos eletroquímicos em LIs, a partir de experimentos espectroeletroquímicos (SFG – sum frequency generation spectroscopy) envolvendo a adsorção de BMIPF_6 e BMIBF_4 sobre a superfície de um eletrodo de platina^{8,9}. Entretanto, estes estudos foram realizados em janelas de potenciais nas quais não ocorriam nenhum processo redox e, devido às limitações da técnica, se restringiram à região espectral correspondente aos estiramentos C-H ($2700 - 3300 \text{ cm}^{-1}$).

Uma técnica poderosa para ser empregada na investigação de interfaces líquido/sólido, por sua alta sensibilidade, é o efeito Raman intensificado por superfícies, conhecido na literatura especializada como efeito SERS (acrônimo do inglês, surface-enhanced Raman scattering). Esta técnica, em determinadas

condições, permite inclusive a detecção de uma única molécula¹⁰. Outras características do efeito SERS de grande interesse são o acesso a uma vasta região do espectro vibracional e a capacidade de acompanhar as mudanças na geometria de adsorção de espécies químicas na superfície de eletrodos¹¹⁻¹³.

O primeiro trabalho que relaciona o efeito SERS e LIs foi realizado por He *et al.*¹⁴ no qual foi estudada a eletrodeposição de prata na superfície de eletrodo de grafite em meio de BMIPF₆ e BMIBF₄. Após a formação do depósito, o eletrodo foi removido da solução, foi lavado e tratado com solução contendo o ácido mercaptobenzóico, para em seguida registrar, *ex situ*, i.e., na ausência do LI, o espectro SER dessa espécie. A primeira publicação reportando a obtenção *in situ* de espectros SER de espécies químicas adsorvidas na interface eletrodo/LI foi feita por Santos *et al.*¹⁵ que estudaram a dependência da intensidade SERS do BMIPF₆, adsorvido em eletrodo de prata, em relação aos potenciais aplicados. Nesse mesmo trabalho os autores investigaram também o efeito SERS da piridina adsorvida no eletrodo de Ag em meio de BMIPF₆. Outro trabalho recente, envolvendo interfaces LIs/eletrodos, diz respeito ao estudo da adsorção do íon tiocianato em eletrodo de platina em meio de BMIBF₄¹⁶.

O estudo de interfaces LIs/sólido através do efeito SERS não se restringe apenas a eletrodos em meio de LIs. Por exemplo, Schrekker *et al.* estabilizaram nanopartículas (NPs) de ouro em LIs derivados do cátion imidazólio e estudaram a interação entre o LI e a superfície metálica utilizando o efeito SERS¹⁷. Mais recentemente, Rubim *et al.* estudaram o efeito SERS de NPs de prata dispersas em BMI.BF₄ e de um filme de prata coberto pelo LI. Neste trabalho, os autores discutem a interferência da água na estrutura do LI adsorvido nos diferentes substratos de Ag¹⁸.

Como citado acima, os LIs tem sido usados como solventes em diversas aplicações nas quais a compreensão da estrutura da interface formada pelo LI e superfícies metálicas é de fundamental importância. Assim o objetivo desse trabalho é obter informações sobre estrutura de interfaces formadas entre superfícies metálicas de cobre e prata e o LI BMI.BF₄. Como estratégia para o alcance desses objetivos serão realizados estudos voltamétricos desses eletrodos no LI e estudado o

comportamento dos espectros SER desses eletrodos em BMI.BF₄ em função do potencial aplicado.

Assim, para atingir o objetivo geral do trabalho, será preciso:

- Determinar as condições específicas para obtenção da superfície SERS-ativa para eletrodos de cobre e prata em BMI.BF₄;
- Investigar o comportamento eletroquímico dos eletrodos de cobre e prata em BMI.BF₄;
- Investigar o comportamento das intensidades SERS do BMI.BF₄ adsorvido nos eletrodos de cobre e prata, em função do potencial aplicado.

Obtendo esses resultados será possível entender melhor como ocorre a interação do LI BMI.BF₄, com a superfície metálica dos eletrodos frente a aplicação de potenciais. Além disso possibilitará um maior entendimento em relação às diferenças na adsorção do cátion BMI⁺ nos materiais e que formam os eletrodos, neste caso a prata e o cobre, de acordo com seu comportamento SERS nos potenciais aplicados.

1.2 Fundamentos Teóricos

1.2.1 Espalhamento Raman Intensificado por Superfície (SERS)

O efeito SERS é observado para certos tipos de moléculas adsorvidas em superfícies metálicas especialmente preparadas¹¹. Primeiramente, não são todos os metais que apresentam efeito SERS. Os metais mais investigados, que apresentam tal efeito, são prata, cobre e ouro. Por superfícies especialmente preparadas entende-se aquelas que apresentam nanoestruturas desses metais, as quais podem ser obtidas por: i) deposição térmica a vácuo;^{19,20} ii) deposição química em solução;²¹ iii) por redução química de sais desses metais em solução levando à dispersão de nanopartículas metálicas em solução (soluções coloidais)^{22,23} ou pela deposição destas em outra superfície²⁴ e iv) pela ativação eletroquímica de eletrodos desses metais por meio da realização de ciclos de oxidação-redução²⁵.

Quando se compara a intensidade Raman de um determinado analito adsorvido num substrato SERS ativo com a intensidade Raman deste analito em solução, nas mesmas condições de concentração e de potência de radiação incidente, tem sido observado que o sinal Raman pode ser intensificado por fatores que variam de 2 a 14 ($10^2 - 10^{14}$) ordens de grandeza^{12,13}.

Fleischmann *et al.* foram os primeiros a notar o efeito de intensificação, em 1974, ao observar processos eletroquímicos na superfície de um eletrodo de prata em meio aquoso²⁶. O espalhamento Raman ordinário possui secção de choque baixa (cerca de $10^{-30} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{Sr}^{-1} \cdot \text{molécula}^{-1}$)²⁷. Assim, em situações em que a densidade de moléculas adsorvidas na superfície seja da ordem de $10^{14} - 10^{15} \text{ moléculas} \cdot \text{cm}^{-2}$, a espectroscopia Raman não é suficientemente sensível para a observação do sinal Raman de moléculas adsorvidas em condições de uma monocamada.

Buscando melhorias na sensibilidade da espectroscopia Raman, Fleischmann *et al.* submeteram o eletrodo a sucessivas oxidações e reduções, obtendo uma rugosidade na superfície do eletrodo, e conseqüente um aumento na densidade de moléculas adsorvidas sobre o eletrodo, obtendo uma intensificação no espectro Raman da piridina. Segundo Kambhampati e Campion¹³ trabalhos atribuídos a

Jeanmaire e Van Duyne²⁸ e a Albrecht e Creighton²⁹, realizados de forma independente, deixaram claro que a intensificação obtida não estava relacionada simplesmente ao aumento da área superficial do eletrodo. O fator de intensificação calculado por estes pesquisadores foi de ca. 10^5 e, a partir de então, o fenômeno começou a ser chamado de efeito SERS. As propostas desses dois grupos de pesquisa para explicar o fenômeno eram distintas: Jeanmaire e Van Duyne basearam-se na intensificação do campo elétrico sobre a superfície, enquanto Albrecht e Creighton basearam-se na interação ressonante com os estados eletrônicos da molécula adsorvida.

1.2.2 Mecanismos de intensificação

O efeito SERS pode ser explicado por dois mecanismos cientificamente aceitos: o mecanismo eletromagnético (de longo alcance) e o mecanismo químico ou de transferência de carga (de curto alcance). O mecanismo químico contribui com apenas duas a três ordens de grandeza para a intensificação total, enquanto o mecanismo eletromagnético, que aborda os fatores mais relevantes da técnica (natureza e morfologia da superfície metálica), contribui com quatro a seis ordens de grandeza para a intensificação^{25,30}.

Mecanismo Eletromagnético

O mecanismo eletromagnético é baseado na intensificação do campo elétrico na superfície do metal devido à ressonância do plasma de superfície. A interação entre os campos elétricos da radiação incidente e da radiação espalhada com o campo elétrico do plasma de superfície resulta num campo elétrico atuante, responsável pela intensificação do sinal. A intensidade do espalhamento Raman está intimamente relacionada ao momento de dipolo induzido (μ) do sistema metal-molécula. A relação entre μ e a intensidade do campo elétrico incidente é dada por³¹:

$$\mu = \alpha_{ij} \cdot E(r, \omega)$$

Onde α_{ij} é a polarizabilidade da molécula e E é o campo elétrico local.

A superfície de um condutor pode ser vista como um plasma, isto é, formada por um conjunto de cargas negativas móveis (gás de elétrons). A excitação coletiva

desse gás de elétrons é chamada de plasma de superfície. De acordo com a rugosidade superficial e a natureza do condutor (metal), o plasma de superfície terá uma frequência característica. Se a frequência da radiação incidente ou espalhada é próxima da frequência do plasma superficial, ocorre ressonância, e assim radiação é absorvida. Quando isso ocorre, o campo elétrico na superfície, resultante da ressonância do plasma superficial, é mais intenso que o da radiação incidente, ocorrendo então a intensificação do espalhamento. Para intensificação em superfícies como as de um eletrodo metálico, é necessária a presença de rugosidades em escala atômica que originam regiões de confinamento do plasma superficial que levam a uma grande intensificação do campo local.

Quando a superfície metálica é restrita (nanopartículas), o confinamento do plasma superficial modifica a frequência de ressonância. Portanto torna-se possível otimizar a intensificação sintonizando a frequência de ressonância ao controlar o tamanho das partículas sintetizadas. Este fenômeno pode ser observado nos espectros Raman intensificado de moléculas adsorvidas em colóides metálicos³².

A intensificação pelo mecanismo eletromagnético é da ordem de 10^4 - 10^6 em relação ao efeito Raman convencional³⁰. Como não há necessidade de uma forte interação com a superfície, o espectro intensificado é fundamentalmente igual ao convencional. Além disso, o efeito se prolonga até várias dezenas de nanômetros da superfície (mecanismo de longo alcance).

Mecanismo Químico

A denominação Mecanismo Químico se deve à dependência em relação à estrutura eletrônica da espécie adsorvida. Nesse mecanismo a intensificação decorre do aumento da polarizabilidade, consequência das transições de transferência de carga metal-adsorbato. A molécula, ao ser adsorvida sobre uma superfície, terá seus níveis eletrônicos interagindo com os elétrons do metal, o que irá gerar um alargamento dos níveis eletrônicos. Quando os níveis de energia dos orbitais da molécula estiverem suficientemente próximos da banda de condução do metal podem ocorrer transições de transferência de carga da molécula para o metal ou do metal para a molécula. A teoria do efeito Raman Ressonante³³ diz que a proximidade entre

a energia de uma transição eletrônica do sistema espalhador e a energia da radiação incidente leva a um aumento na intensidade do sinal. Transições intensas do tipo transferência de carga em complexos, levam a intensificações de várias ordens de grandeza quando a frequência do laser incidente entra em ressonância com a transição. A intensificação gerada pelo Mecanismo Químico chega até duas ordens de grandeza³⁰.

Com o Mecanismo Químico cada transição no espectro SER da molécula adsorvida terá uma intensificação diferente. Os modos vibracionais de uma molécula adsorvida podem ter diferentes deslocamentos em suas frequências de acordo com a densidade eletrônica dos orbitais envolvidos na transição de transferência de carga. O acoplamento vibrônico entre a transição eletrônica e as transições vibracionais, também podem gerar alterações nas intensidades e a observação de transições proibidas no espectro Raman convencional³⁴.

Essas transições podem ser variadas controladamente, quando se obtém espectros SER de moléculas adsorvidas sobre a superfície de eletrodos ativados. Ao se variar o potencial aplicado sobre o eletrodo num sistema eletroquímico, varia-se também a energia do nível de Fermi do metal, o que leva a mudanças na intensificação das transições eletrônicas possíveis, e por consequência na intensidade dos modos vibracionais. Uma evidência dessa possibilidade é obtenção de espectros SER de complexos com ligantes diferentes. De acordo com o potencial é possível sintonizar seletivamente as transições eletrônicas do metal para cada ligante³⁵.

Contribuição do Raman ressonante para o efeito SERS

A combinação do efeito Raman ressonante com o efeito SERS, gera o SERRS (espalhamento Raman ressonante intensificado por superfície)¹¹. Neste caso existe também a necessidade de um substrato metálico com superfície rugosa para se obter a intensificação SERS³⁶. Só que neste caso, o analito em questão apresenta efeito Raman ressonante, i.e., quando a radiação do fóton incidente se aproxima da frequência correspondente a uma transição eletrônica altamente permitida do analito, o espalhamento Raman é intensificado por ressonância. Assim, o efeito SERRS ocorre quando a frequência do fóton incidente é suficientemente próxima da

freqüência de uma transição eletrônica do analito e da freqüência de ressonância do plasma de superfície. Os fatores de intensificação SERRS podem chegar até 10^{10} permitindo a detecção de uma única molécula³⁷.

Substratos SERS Ativos

Dentre os substratos que apresentam atividade SERS, destacam-se os eletrodos ativados, filmes depositados a vácuo e colóides de Ag, Au e Cu. Esses metais são os mais utilizados pelo fato de seus plasmas de superfície absorverem na região do visível, onde se encontram os comprimentos de ondas dos lasers usados em espectroscopia Raman³⁸. Os eletrodos e colóides são de fácil preparação enquanto os filmes depositados a vácuo exigem maior elaboração em seu preparo e apresentam superfícies quimicamente limpas¹¹.

Superfícies de eletrodos podem apresentar forte atividade SERS quando estas são submetidas a ciclos de oxidação-redução. Quando o potencial aplicado ao eletrodo é variado na direção de potenciais anódicos, o metal é oxidado, vindo a se reduzir na varredura catódica. Esse processo de oxidação-redução do metal leva à formação de uma superfície nanoestruturada (rugosa), necessária à observação do efeito SERS. A Figura 1 mostra um exemplo da formação dessas nanoestruturas metálicas com ciclos de oxidação-redução.

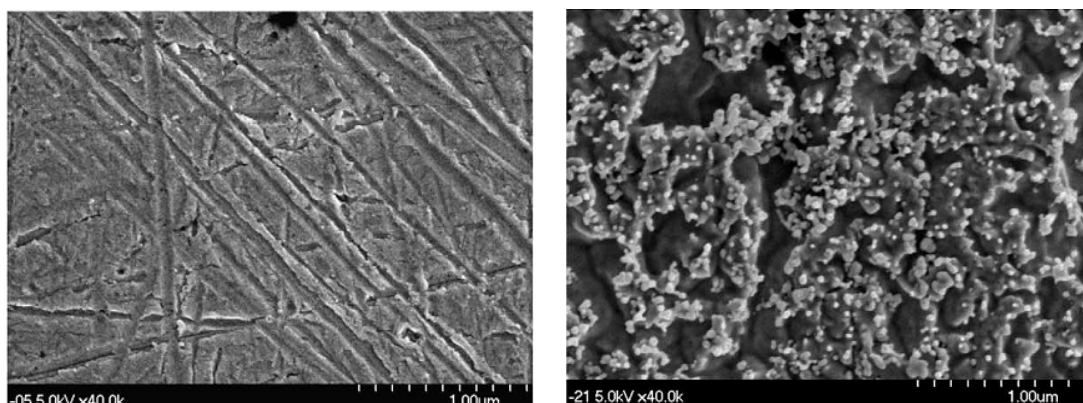


Figura 1 Micrografias SEM de um eletrodo de Au antes e depois da ativação por ciclos de oxidação-redução (retirado da referência³⁹).

As soluções coloidais podem ser preparadas pela redução de um sal do metal dissolvido em água com um agente redutor. Existem diversas rotas de síntese de

soluções coloidais de Ag, Au e Cu. No caso da prata, os métodos mais empregados são o de Creighton²², que utiliza borohidreto como agente redutor e o de Lee e Meisel²³ que utiliza citrato na obtenção do colóide. Os colóides são ativados com a agregação das nanopartículas, que pode ocorrer na presença do adsorbato ou ser induzida pela adição de íons haleto³⁸. Isso porque com a formação dos agregados de nanopartículas surgem os chamados “hot spots”, como pode ser visto na Figura 2, que são as regiões de junção entre as NPs onde haverá um confinamento do plasma de superfície

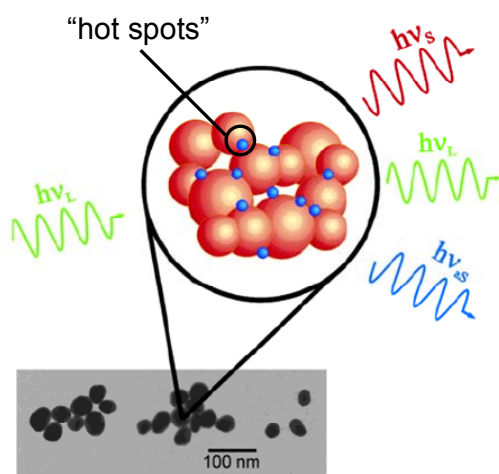


Figura 2 Agregado de nanopartículas destacando a formação dos “hotspots”. Adaptado da referência⁴⁰

A Figura 3 mostra espectros de absorção de uma solução de Ag coloidal obtida antes e depois da dispersão no LI e a imagem TEM de um agregado de Ag em BMIBF₄.¹⁸ Note que no LI houve agregação, uma vez que o máximo de absorção deslocou para a região do vermelho-infravermelho próximo.

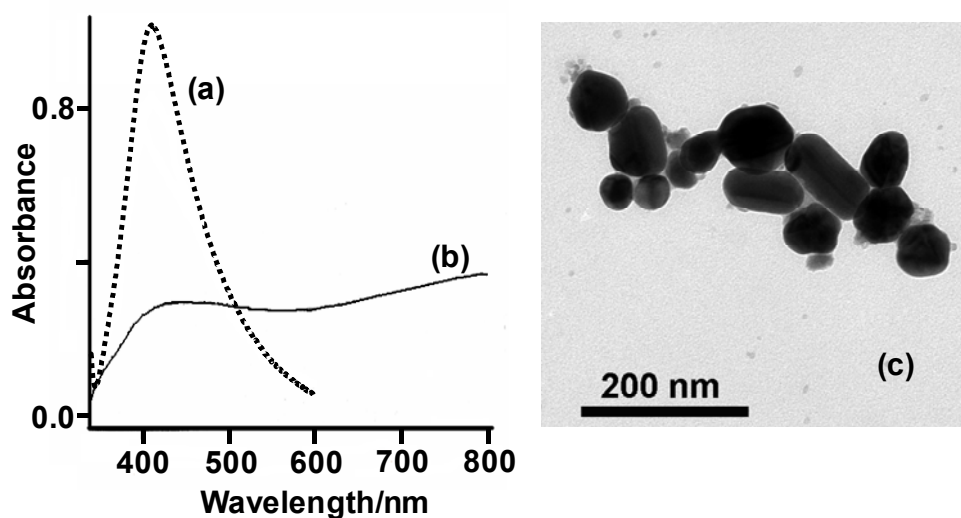


Figura 3 Espectro UV-vis de (a) uma solução coloidal Ag/água; (b) uma solução coloidal Ag/BMIBF4; e (c) imagem TEM de m agregado de Nanopartículas (NPs) de Ag. Retirado da referência ¹⁸.

Os filmes metálicos são obtidos pela deposição do vapor do metal em condições de baixa pressão (alto vácuo)^{11,38}. Tais substratos são sensíveis à temperatura e alguns fatores como taxa de deposição e espessura do filme podem modificar o sinal SERS³⁸. A Figura 4 mostra o espectro UV-vis de um filme de Ag depositado à vácuo e a imagem AFM correspondente, revelando a superfície nanoestruturada¹⁸.

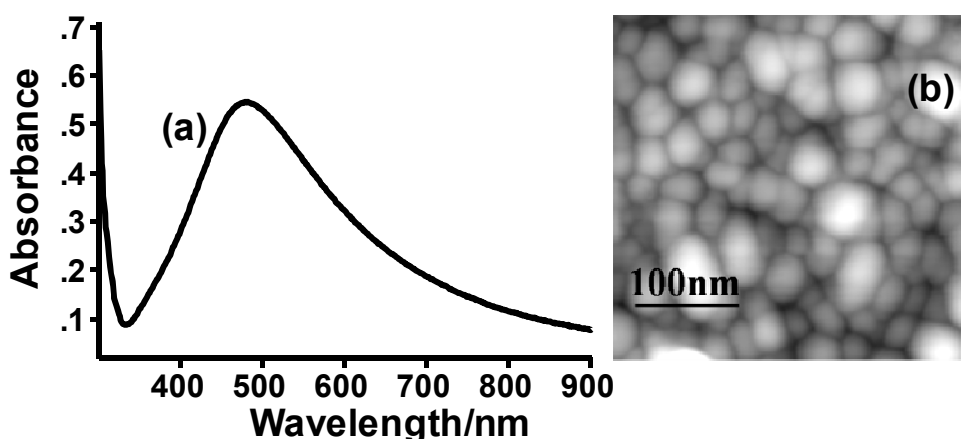


Figura 4 Espectro UV-vis de um filme de Ag (a) e imagem AFM correspondente (b). Retirado da referência ¹⁸.

1.2.3 Os Líquidos Iônicos

Os compostos formados devido à atração existente entre dois íons de cargas opostas são encontrados normalmente no estado sólido uma vez que a força de atração entre essas cargas é forte. Assim na formação do cristal há liberação de grande quantidade de energia e, como consequência, o produto apresenta alto ponto de fusão. Entretanto há a possibilidade dessas forças interiônicas serem fracas, modificando a energia do retículo cristalino do composto, sendo possível a sua obtenção no estado líquido à temperatura ambiente. Tais produtos são chamados líquidos iônicos (LIs) ou ainda sais fundidos⁴¹⁻⁴³.

Os LIs são em geral sais de cátions orgânicos como tetra-alquilamônio, n-alquilpiridínio, tetra-alquifosfônio, trialquilsulfônio e 1,3-dialquilimidazólio⁴³. A utilização destes compostos não é recente, e sua descoberta vem despertando interesse em diversas áreas. Entre os LIs, destacam-se os LI derivados do cátion 1,3-dialquilimidazólio (Figura 5) que tem sido amplamente utilizados como solventes em catálise^{1,43-46}, síntese orgânica⁴⁷, como solventes em extração líquido-líquido e outros processos de separação^{48,49} e em eletroquímica,^{2,50} entre outras aplicações.

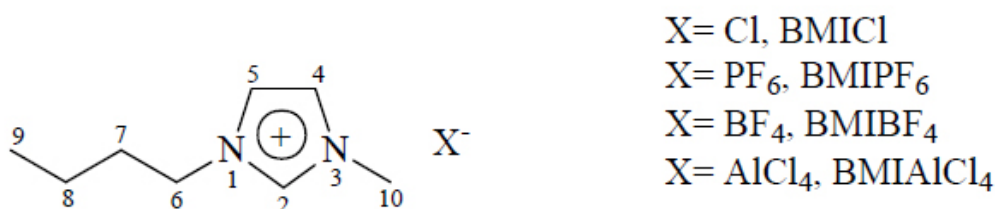


Figura 5. Exemplos de LI, nos quais BMI é o cátion 1-butil-3-metilimidazólio. (adaptado da referência ⁵¹).

Propriedades Físico-Químicas

A característica mais peculiar dos LIs derivados do cátion 1,3-dialquilimidazólio é a variação de suas propriedades físico-químicas de acordo com a mudança dos substituintes no anel imidazólio e do ânion presente. Sendo possível assim, moldar LIs com determinadas propriedades adequadas para diferentes fins.

O tamanho dos grupos alquila, por exemplo, vai afetar diretamente a viscosidade pelo aumento ou diminuição das forças de van der Waals entre as cadeias. Mas o aumento do comprimento desses grupos diminui a densidade do LIs. Já alterações no tamanho do ânion modificam de forma inversa a temperatura de fusão^{41,52}.

Tabela 1 Dados físico-químicos de alguns LI derivados cátion 1-alkil(R)-3-metilimidazólio, adaptado da referência⁵³

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

^aTemperatura de transição vítrea, ^bTemperatura de fusão, ^cTemperatura de decomposição, ^dViscosidade a 25 °C e entre parenteses a 30 °C, ^eDensidade a 25 °C, ^fCondutividade a 25 °C e entre parenteses a 60 °C.

Como os LIs são formados apenas por íons, apresentam elevada condutividade comparados com sistemas solvente/eletrólito. A condutividade não depende apenas da presença de espécies carregadas, mas também da sua mobilidade. Por isso é inversamente proporcional à viscosidade do LI. Os 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^{2,41,42,54-56}.

Estrutura

Os LIs derivados do cátion 1,3-dialquilimidazólio (DAI) apresentam um padrão estrutural polimérico supramolecular do tipo $\{[(DAI)_x(X)_{x-n}]^{n+}[(DAI)_{x-n}(X)_x]^{n-}\}$, onde X é o ânion.

Alguns estudos constataram que esses LI apresentam uma estrutura padrão análoga nos estados sólido, líquido e, até certo ponto, gasoso^{54,57}. Apesar desse padrão inusitado há expansão de apenas 10 a 15% no volume do estado cristalino para o líquido, sendo as distâncias entre íons ou entre átomos similares em ambos

estados. Estudos empregando a espectrometria de massa revelam a formação de *clusters* (agregados supramoleculares de cátions e ânions) na fase gasosa⁵⁷.

As similaridades na organização básica dos LIs entre os estados permanecem devido às forças coulombicas entre cátions e ânions. Além dessas forças, existem outros tipos de interações contribuindo no ordenamento estrutural como as ligações de hidrogênio, interações de van der Waals entre as cadeias alifáticas, interações π entre anéis aromáticos empilhados, e interações fracas $\text{CH}\cdots\pi$ entre grupos CH_2 e CH_3 e o anel imidazólico^{41,51}.

O arranjo dos anéis imidazólicos forma canais nos quais os ânions se acomodam como representado na Figura 6. Vale ressaltar que a estrutura tridimensional desses LIs não é fixa, modificando-se de acordo com o tamanho dos grupos alquil no anel imidazólio e dos ânions presentes⁵⁴.

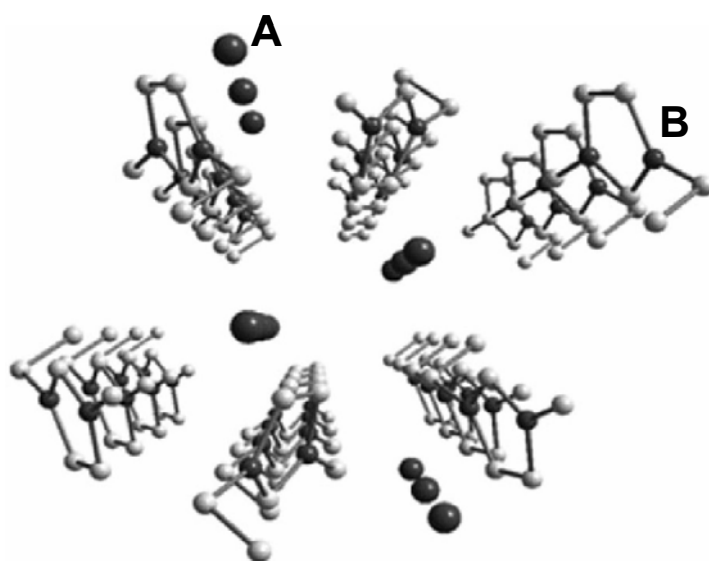


Figura 6. Estrutura tridimensional simplificada dos LIs do tipo $\{[(\text{DAI})_x(\text{X})_{x-n}]^{n+}[(\text{DAI})_{x-n}(\text{X})_x]^{n-}\}$, na qual A representa os ânions e B os anéis imidazólicos. retirada da referência⁴⁷

1.2.4 Voltametria Cíclica

A voltametria é uma técnica eletroquímica capaz de gerar informações qualitativas e quantitativas de uma espécie química a partir do registro de curvas corrente-potencial. Em geral, na voltametria cíclica (VC) são empregadas células eletroquímicas de três eletrodos: um eletrodo de trabalho, um eletrodo auxiliar e um eletrodo de referência. A corrente que flui na célula eletroquímica é o resultado da aplicação de uma perturbação ao eletrodo de trabalho. Esta perturbação é uma rampa de potenciais conforme ilustrado na Figura 7. Nesta figura E_i é o potencial de início da varredura, E_r é o potencial de retorno e E_f o potencial final. A inclinação das rampas de subida e descida definem a velocidade de varredura, que pode ser em $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, por exemplo.

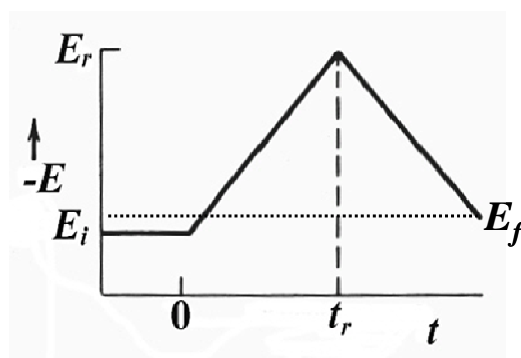


Figura 7. Exemplo de uma rampa de potenciais aplicada em voltametria cíclica.

Um potenciostato é usado na aplicação do potencial entre o eletrodo trabalho e auxiliar. Os potenciostatos comerciais usados em VC contêm internamente um gerador de funções capaz de produzir a rampa linear de potenciais. Em geral, usa-se Pt como eletrodo auxiliar (com área superficial maior do que a do eletrodo de trabalho) e calomelano saturado ou prata/cloreto de prata como eletrodo de referência.

Os potenciostatos comerciais também possuem um dispositivo capaz de medir a corrente que flui no eletrodo de trabalho durante a aplicação da rampa de potenciais. A Figura 8 mostra o VC, ou seja, a curva de variação da corrente em função do potencial, para a uma rampa de potenciais, similar à ilustrada na Figura 7, aplicada a

uma célula eletroquímica contendo um analito hipotético A e um eletrólito suporte. Neste caso o potencial inicial e final são iguais.

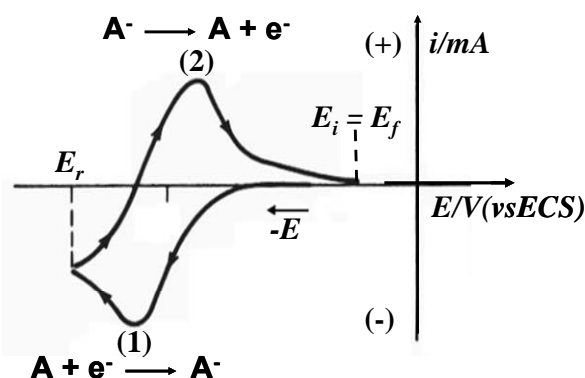


Figura 8. Voltamograma cíclico correspondente à aplicação de uma rampa de potenciais a uma célula eletroquímica contendo uma solução eletrolítica onde um analito hipotético A pode sofrer reações de oxidação ou redução sobre o eletrodo de trabalho.

No caso ilustrado pela Figura 8, o início da varredura de potenciais ocorre na direção de potenciais negativos. Nota-se que à medida que o potencial se torna mais negativo ocorre um aumento de corrente, a qual está associada ao processo indicado por (1) na Figura 8, ou seja, a redução do analito. Devido ao sinal negativo da corrente, esta é chamada de corrente catódica. Depois de passar por um máximo, a corrente catódica volta a cair até um valor que é proporcional à concentração da espécie eletroativa que chega até a superfície do eletrodo por processos difusionais. Após o potencial de retorno, a corrente volta a aumentar quando a varredura de potenciais segue no sentido de potenciais menos negativos. As correntes de sinal positivo são chamadas de correntes anódicas. Assim, na varredura de retorno ao potencial inicial, a corrente anódica passa por um máximo, onde a velocidade do processo indicado por (2), a oxidação do produto formado em (1), ou seja, a regeneração de A, ocorre em sua maior velocidade (maior corrente). A seguir, a corrente volta ao valor inicial devido ao fato de todo produto formado em (1) ter sido oxidado.

Existem diversos parâmetros que podem ser extraídos de um experimento de VC, tais como potenciais de pico catódico e anódico, correntes de pico catódica e anódica, etc. No entanto, a definição desses parâmetros, bem como suas relações

com processos de oxidação-redução fogem ao escopo desta dissertação e tais informações podem ser obtidas de livros⁵⁸. As bases teóricas da VC foram publicadas por Nicholson⁵⁹.

A VC é uma técnica eficaz no estudo de mecanismos de sistemas redox, permitindo a sua caracterização a partir dos potenciais dos picos registrados e das modificações provocadas por alteração da velocidade de varredura. Por outro lado, permite o estudo comparativo dos materiais que formam os eletrodos e do estado da superfície dos mesmos.

A utilidade da voltametria cíclica é altamente dependente do analito estudado, que deve ser eletroativo na janela de potenciais do experimento, isto é, ele deve poder ser reduzido ou oxidado no intervalo de potenciais aplicados. É interessante que nessa janela o analito forme um sistema reversível, sendo oxidado ou reduzido durante a varredura e re-reduzido ou re-oxidado na varredura de retorno, como ilustrado na Figura 8.

Como citado acima, num experimento típico de VC, além de um solvente, usa-se uma eletrólito suporte para garantir a ausência de correntes por migração e garantir a condutividade da solução. Assim, a natureza do solvente, do eletrólito e do material que constitui o eletrodo de trabalho vão afetar a janela de potencial do sistema. Por exemplo, em meio aquoso, o eletrodo de cobre, em meio de KCl 0,1 mol/L apresenta uma janela de potenciais como a ilustrada na Figura 9. Esse voltamograma mostra que para potenciais mais positivos que 0,0 V, o cobre é oxidado e que para potenciais mais negativos que -1,2 V, o aumento de corrente está associado à reação de redução da água a H₂. Portanto, a janela eletroquímica para o eletrodo de cobre em meio de KCl 0,1 mol/L é de 1,2 V. Como veremos mais adiante, o uso de LIs como solvente e eletrólito promovem uma ampliação significativa dessa janela eletroquímica.

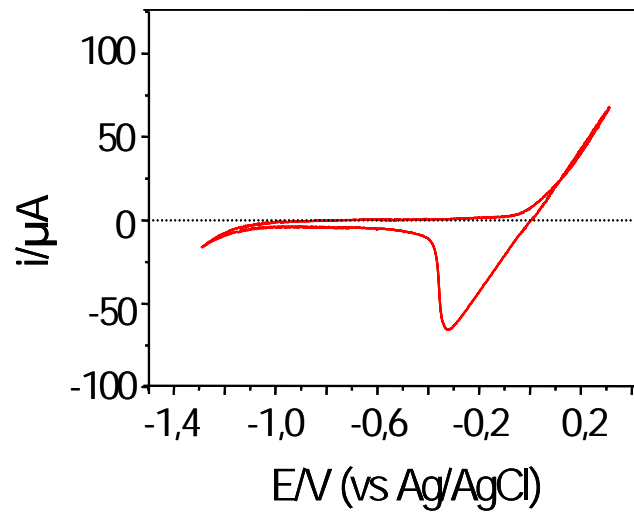


Figura 9. Voltamograma cíclico do eletrodo de cobre em meio de KCl 0,1 mol/L

CAPÍTULO 2
PARTE EXPERIMENTAL

2 Metodologia

2.1 Síntese dos LI

O líquido iônico tetrafluoroborato de 1-n-butil-3-metilimidazólio – (BMIBF₄) foi sintetizado em três etapas de acordo com seguinte procedimento⁶⁰:

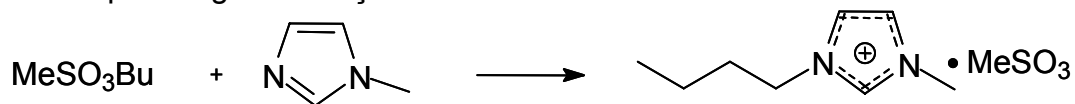
1) Preparação do butil metanosulfonato

O Cloreto de metanosulfonato (1,60mol) foi adicionado gota a gota, sob agitação vigorosa, a uma solução de n-butanol (1,6mol), trietilamina (1,60mol) e diclorometano (1L) utilizando banho de gelo. Terminada a adição foi retirado o banho de gelo e a reação permaneceu sob agitação por mais 2 horas. Então o produto foi lavado com porções de 300mL de água até que o teste de determinação de cloreto ser negativo. A fase aquosa foi descartada. O produto foi destilado à vácuo (T=85-90°C). Em seguida foi adicionado a 70mL de butanol e 110mL de trietilamina e deixado reagindo por pelo menos 3h em banho de gelo. Esta etapa é representada pela seguinte reação:



2) Preparação do metanosulfonato de 1-n-butil-3-metilimidazólio

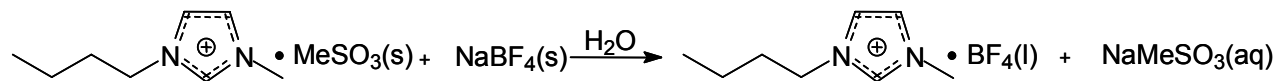
O metilimidazol e o butil metanosulfonato foram destilados e misturou-se imediatamente quantidades equimolares dos dois. A mistura foi deixada sob agitação vigorosa, em banho de água por 24h. Em seguida o produto foi cristalizado em acetato de etila e deixado em repouso no congelador por 24h. Após esse tempo os cristais foram lavados em atmosfera inerte com acetato de etila e secos no vácuo. Esta etapa é representada pela seguinte reação:



3) Preparação do líquido iônico [BMI][BF₄]

Uma mistura de metanosulfonato de 1-n-butil-3-metilimidazólio (350mmol), tetrafluoroborato de sódio (387mmol) e 75mL de água foi deixada sob agitação vigorosa por 30min. 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. Esta etapa é representada pela seguinte reação:



2.2 Voltametria cíclica utilizando eletrodos de Cu, Ag e Au

Os experimentos voltamétricos foram realizados com o auxílio de um potenciostato/galvanostato MQPG-01 da Microquímica, acoplado a um computador. Utilizaram-se duas células de três eletrodos, uma simples e outra adaptada para aplicação de vácuo, a qual foi utilizada nos experimentos em ausência de água. Como eletrodo de trabalho utilizaram-se eletrodos de cobre, prata e ouro, como eletrodo auxiliar um fio espiralado de Pt, e um fio de Pt como eletrodo de quase referência (EQRP). O potencial do EQRP em relação ao eletrodo de Calomelano saturado é de 0,4 V⁶¹. Antes de cada experimento, o eletrodo de trabalho foi previamente polido com lixa d'água de 600 e 1200 mesh para a remoção de impurezas, em seguida lavado com água bidestilada e etanol e secos ao ar com fluxo de N₂. Antes da obtenção dos VCs em ausência de água, as soluções foram submetidas a ultra-alto vácuo em uma bomba PV 40MK da Boc Edwards, capaz de produzir pressões de até 10⁻⁶ torr, ligada em série com uma armadilha de nitrogênio líquido, para retirada da água residual. Antes das medidas eletroquímicas ou espectroeletroquímicas em meio aquoso, a solução foi desareraada mediante a purga da solução com N₂ ultra puro e seco por aproximadamente 20 minutos.

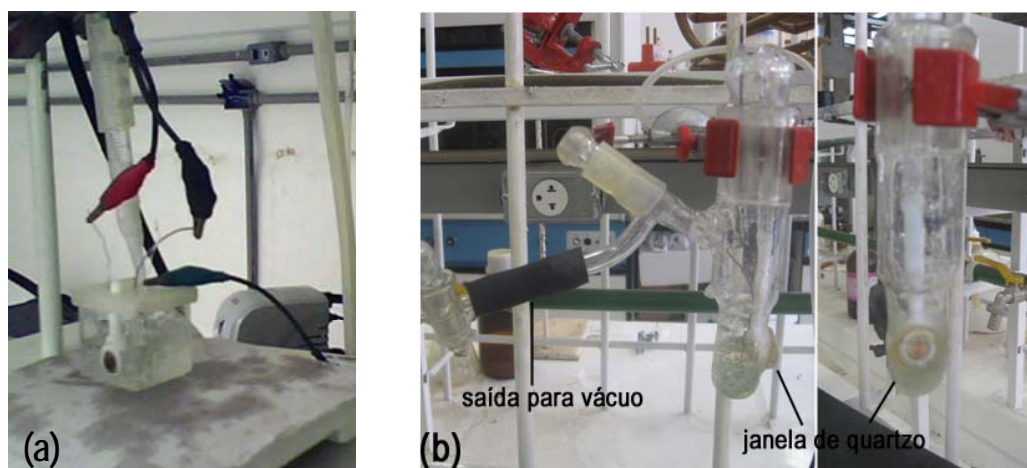


Figura 10. Células utilizadas nos experimentos espectroeletroquímicos: (a) célula comum e (b) célula adaptada para vácuo.

2.3 Obtenção dos espectros Raman e SER

Os espectros Raman e SER 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 N₂ 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 a obtenção dos espectros SER, o sistema eletroquímico descrito foi montado no compartimento de amostras do espectrômetro usando uma cubeta de quartzo (célula simples) ou a célula adaptada para vácuo contendo uma janela de quartzo, de forma a obter o espectro da superfície do eletrodo de trabalho (Figura 11). A posição foi ajustada de forma ao feixe do laser incidir diretamente no centro do eletrodo e perpendicular à superfície deste.

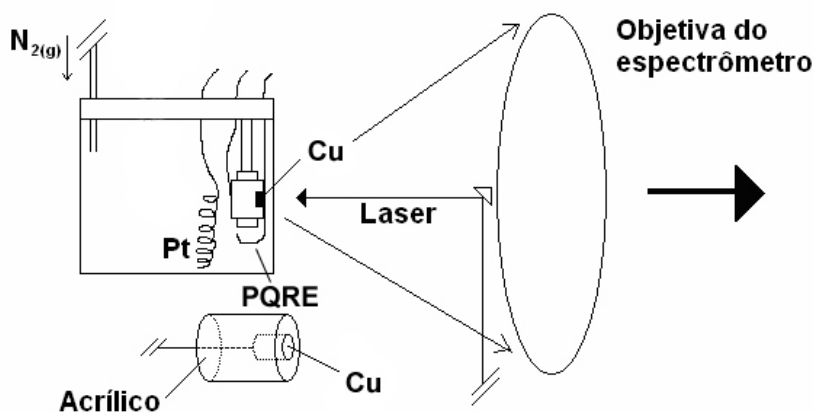


Figura 11. Montagem experimental para obtenção dos espectros SER com aplicação de potencial e visão expandida do eletrodo de trabalho.

CAPÍTULO 3
RESULTADOS E Discussão

3 Resultados e Discussão

3.1 Voltametria Cíclica dos eletrodos de Au, Ag e Cu em BMI.BF₄

Visando a investigação do comportamento eletroquímico dos sistemas, foram feitos voltamogramas cíclicos (VC) a $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ dos eletrodos de ouro, prata e cobre em meio de BMIBF₄ (Figuras 12 A e B). Os voltamogramas nesta etapa foram feitos com o LI seco, em uma célula eletroquímica própria para aplicação de vácuo.

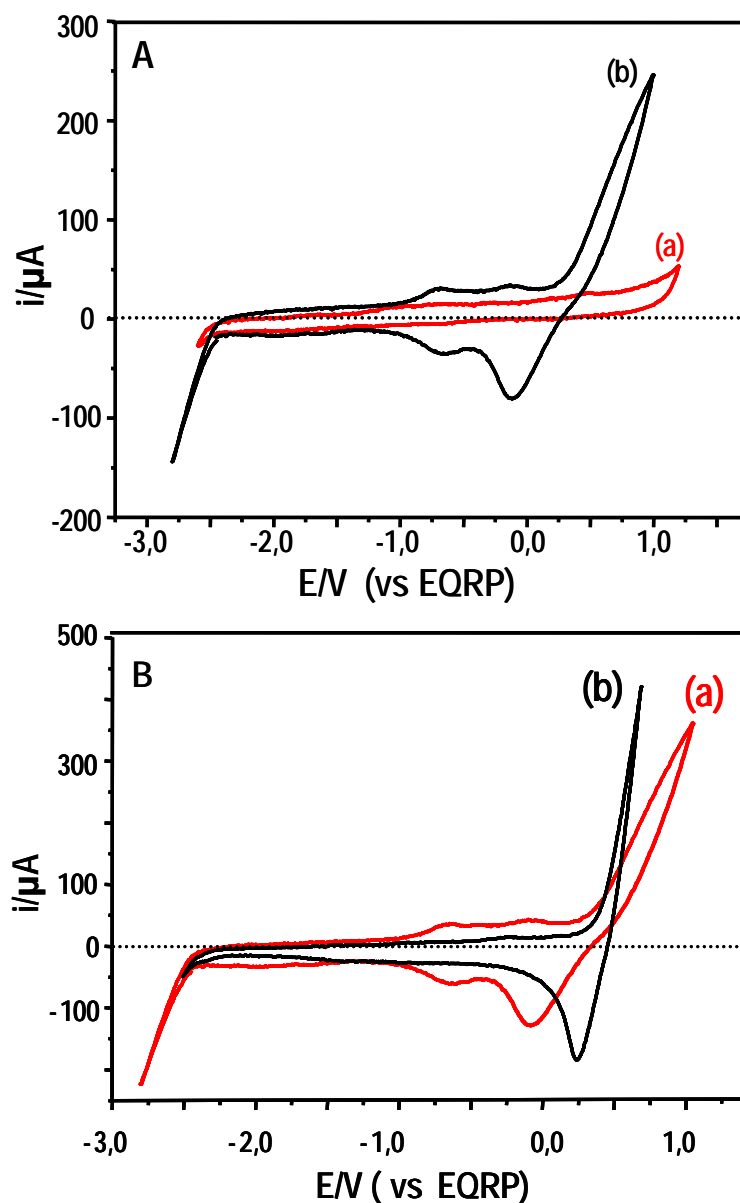


Figura 12. Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de ouro (Aa), cobre (Ab/Ba) e prata (Bb) em BMI.BF₄ a $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

O VC do eletrodo de ouro, Figura 12A(a), mostra que na região de potenciais entre -2,6 V e 1,2 V, não se observa qualquer processo de oxidação-redução, o que indica a ausência de água, oxigênio e outras impurezas no LI. O VC do eletrodo de cobre, Figura 12B(a), mostra duas ondas anódicas fracas em -0,67 e -0,11 V, seguidas de um crescimento na corrente anódica para potenciais maiores que 0,2 V, referente à oxidação do Cu(0) a Cu(II). Na varredura catódica são observadas duas ondas, uma próxima a -0,15 V e outra com potencial de pico próximo a -0,7 V.

Chen *et al.*⁶² estudaram o comportamento eletroquímico de espécies de Cu(I) em meio de tetrafluoroborato de 1-etil-3-metilimidazólio (EMIMBF₄) e observaram que na presença de íon cloreto o Cu(II) é reduzido a Cu(I) em 0,2 V em relação a um eletrodo de Ag/AgCl, o que corresponde a -0,17 V contra um eletrodo de quase referência de platina (EQRP)¹⁵. Estes autores observaram também que o Cu(I) é reduzido a Cu(0) em -0,7 V contra Ag/AgCl, que seria -1,07 V contra EQRP.

O Cu(I) para existir em solução necessita de um agente estabilizante. Uma vez que não foi detectada a presença de haletos no LI a única espécie que poderia estabilizar Cu(I) seria o O₂ provavelmente produzido pela seguinte reação: $4\text{Cu}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CuO} + \text{O}_2 + \text{Cu}^{2+} + 12\text{e}^-$. Assim, na varredura catódica, o Cu²⁺ formado em potenciais mais positivos que 0,2 V, seria reduzido a Cu(I), na forma de Cu₂O, através da reação $4\text{Cu}^{2+} + \text{O}_2 + 8\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cu}_2\text{O}$. Portanto, a onda de corrente anódica observada em -0,67 V pode ser atribuída à reação $4\text{Cu}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CuO} + \text{O}_2 + 6\text{Cu}^{2+} + 12\text{e}^-$ e a onda anódica observada em -0,11 V pode ser atribuída à reação $\text{CuO} \rightarrow \text{O}_2 + \text{Cu}^{2+} + 4\text{e}^-$. Na varredura de retorno, a onda de corrente catódica observada em -0,15 V estaria relacionada à reação $2\text{Cu}^{2+} + \text{O}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{CuO}$ enquanto a onda catódica em -0,7 V estaria relacionada à reação $2\text{CuO} + \text{O}_2 + 6\text{Cu}^{2+} + 12\text{e}^- \rightarrow 4\text{Cu}_2\text{O}$.

Considerando que o Cu(I) está presente na forma de óxido, a redução de Cu₂O a Cu⁰ poderia acontecer de duas formas:

- i) pela reação de desproporcionamento $\text{Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{CuO} + \text{Cu}^0$ seguida da redução do CuO através da reação $\text{CuO} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^0 + 2\text{OH}^-$ ou
- ii) pela reação $\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^0 + 2\text{OH}^-$.

Em ambos os casos, seria necessária a presença de água e esta redução se daria em potenciais mais negativos que -0,7 V. No entanto, o VC do eletrodo de cobre não mostra qualquer onda de corrente catódica para potenciais imediatamente mais negativos que -0,7 V. Se água estivesse presente, o VC do eletrodo de cobre mostraria uma diminuição na janela eletroquímica, como será mostrado mais adiante. Se essas reações ocorrem, o filme de óxido formado deve ser muito fino, sendo sua redução não detectada no VC. No entanto, como será visto mais adiante, os espectros SERS mostram inequivocamente a presença de um filme de óxido em potenciais entre -0,2 e -1,0 V.

O VC do eletrodo de prata em BMI.BF₄ (Figura 12B(b)) é bastante similar ao observado em BMIPF₆ na região de oxidação da prata¹⁵. Observa-se no VC que a prata é oxidada a Ag(I) em potenciais mais positivos que 0,2 V e em seguida reduzida em 0,13 V. Além disso para potenciais mais negativos que -2,0 V observa-se um crescimento na corrente catódica a partir de aproximadamente -2,4 V enquanto em BMI.PF₆ o aumento dessa corrente ocorre próximo a -2,6 V¹⁵. Similarmente ao observado com o eletrodo de prata em BMIBF₄, o eletrodo de cobre também apresenta um aumento na corrente catódica sem contrapartida na varredura anódica. Vale mencionar que Lin *et al*⁶¹ em seus estudos mostraram que o BMI.BF₄ é reduzido para potenciais mais negativos que -2,4 V contra EQRP.

3.2 Estudos SERS do BMI.BF₄

Tendo em vista a investigação do efeito SERS do eletrodo de cobre em BMI.BF₄ inicialmente foram registrados os espectros FT-Raman do BMI.BF₄ puro e do eletrodo de cobre antes da realização dos ciclos de ativação e no potencial de circuito aberto. Estes espectros são apresentados na Figura 13. O espectro na condição de circuito aberto (Figura 13b) apresenta uma banda larga em aproximadamente 600 cm⁻¹. Ao subtrair o espectro do LI puro (Figura 13a) do espectro em circuito aberto obtem-se a curva da Figura 13c na qual se observam quatro bandas largas em 415, 559, 629 e 1090 cm⁻¹.

Em artigo sobre o estudo do efeito SERS de eletrodos de cobre em meio alcalino, Niaura⁶³ apresenta uma revisão ampla dos trabalhos versando sobre a atribuição vibracional do Cu₂O. De acordo com este trabalho as bandas observadas em 559 e 629 cm⁻¹ (Figura 13c) podem ser atribuídas à presença de Cu₂O na superfície do eletrodo, confirmando as hipóteses levantadas a partir da voltametria cíclica. A inserção na Figura 13 mostra o espectro FT-Raman obtido para o eletrodo de cobre exposto ao ar, depois de ser polido, lavado com água e seco, mas, antes de se procederem as medidas SERS. Nota-se a presença das mesmas bandas assinaladas no espectro da Figura 13c, indicando a existência do filme de óxido de cobre sobre a superfície do eletrodo antes dos experimentos SERS no LI.

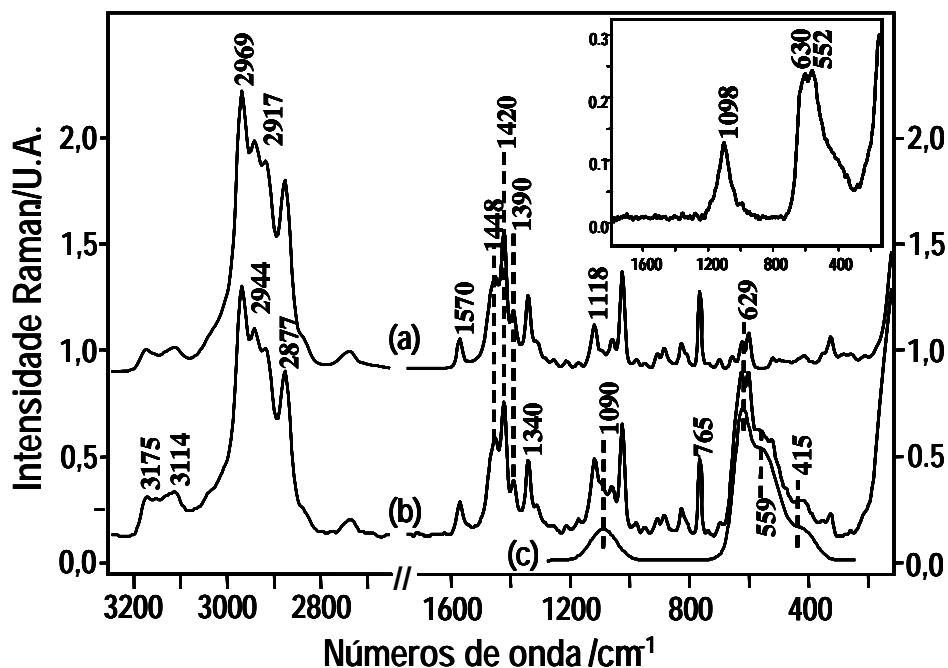


Figura 13. Espectros Raman do BMI.BF₄ puro (a) e do eletrodo de cobre em BMI.BF₄ na condição de circuito aberto e (c) Espectro correspondente à diferença (b)-(a). A inserção é o espectro FT-Raman da superfície do eletrodo de cobre polida, exposta ao ar.

É importante mencionar que a banda Raman larga próxima a 1100 cm⁻¹ nunca foi observada anteriormente. No entanto, o espectro infravermelho (IV) de cristais de Cu₂O apresentam uma absorção próxima a 1120 cm⁻¹ atribuída a um processo bifonônico (absorção simultânea de dois fônons)⁶⁴. O Cu₂O possui simetria cúbica (O_h⁴)⁶³, e espera-se observar os fônons da sua zona central em 88 (Γ₂₅⁻), 110 (Γ₁₂⁻), 149 (Γ₁₅⁻⁽¹⁾, TO), 153 (Γ₁₅⁻⁽¹⁾, LO), 348 (Γ₂⁻), 515 (Γ₂₅⁺), 640 (Γ₁₅⁻⁽²⁾, TO) e 660 (Γ₂₅⁻⁽²⁾, LO) cm⁻¹⁶⁵. Levando em consideração as regras de seleção, para simetrias que apresentam centro de inversão (como a simetria cúbica O_h⁴) os fônons que são ativos no IV não são ativos no Raman. Assim o único fônons que deveria ter atividade no espalhamento Raman não ressonante seria o fônons Γ₂₅⁺⁶⁶. No entanto, em simetrias distorcidas, como se observa em filmes de Cu₂O formados eletroquimicamente, fônons ativos no IV se tornam ativos no Raman⁶³. Assim, é possível inferir que a simetria do filme de Cu₂O na superfície do eletrodo não é cúbica.

Para a obtenção dos espectros SERS, o eletrodo de cobre foi ativado por ciclos de oxidação redução entre os potenciais de -1,2 e 0,8 V. Em seguida foram registrados

espectros SER entre os potenciais de 0,0 e -2,6 V, em intervalos de 0,2 V. Os espectros SER do eletrodo de cobre em BMI.BF₄ após a ativação da superfície são apresentados na Figura 14 assim como os espectros obtidos em circuito aberto e no potencial -1,2 V antes da ativação do eletrodo.

No espectro obtido em -1,2 V, antes da ativação do eletrodo, o sinais Raman do Cu₂O tem suas intensidades reduzidas significativamente. Mesmo depois da ativação, o sinal é bem menor do que em circuito aberto, sugerindo que boa parte do filme de Cu₂O ou foi reduzido em -1,2 V ou foi transformado numa espécie solúvel durante ativação do eletrodo. Também é notável que o sinal em 1338 cm⁻¹ é intensificado neste potencial em relação ao espectro obtido em circuito aberto. Esta intensificação se deve, provavelmente, à formação de sítios SERS-ativos na superfície devido à redução do filme de Cu₂O.

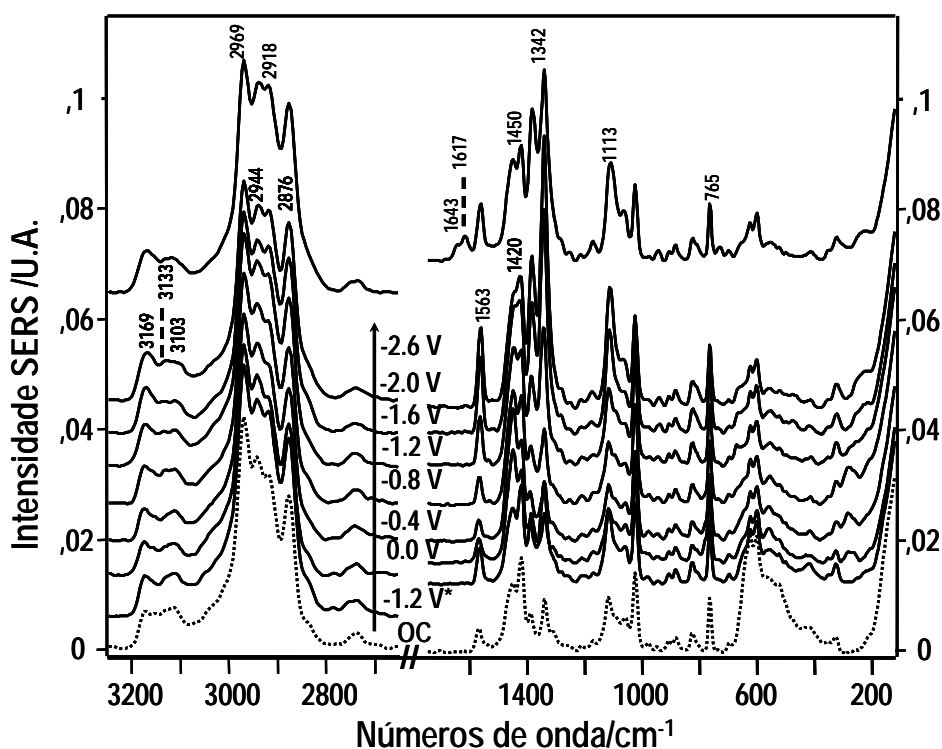


Figura 14. Espectros SER do eletrodo de cobre em BMIBF₄ nos potenciais indicados e no potencial de circuito aberto. *no potencial indicado antes da ativação do eletrodo.

Após a ativação da superfície do eletrodo de cobre, observou-se variações significativas nos números de onda e nas intensidades relativas à medida que o

potencial variou de 0,0 a -2,6 V. As maiores variações foram observadas em potenciais mais negativos que -1,2 V.

Os números de onda dos modos observados em alguns espectros SER e no espectro FT-Raman do BMI.BF₄, além de uma atribuição-tentativa baseada em dados da literatura^{8,18,67} são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Números de onda e intensidades relativas das principais bandas Raman observadas nos espectros FT-Raman do BMI.BF₄ e nos espectros SER do LI adsorvido em eletrodo de cobre, com a correspondente atribuição vibracional tentativa.

FT-Raman	SERS*			Atribuição tentativa ^{a)}
	-0.8 V	-2.0 V	-2.6 V	
	276 (m) ^{b)}			v ^{c)} Cu-Cu
600 (w)	600 (w)	599 (w)	599 (w)	v N-CH ₃ + N-CH ₂ + respiração
622 (w)	622 (w)	624 (w)	624 (w)	γ C-H(2) + γ C-H(5)
765 (m)	765 (m)	765 (m)	765 (m)	v (B-F) sim
822 (w)	822 (w)	822 (w)	822 (m)	δ C-CH ₃ + v C-C butil
1024 (ms)	1024 (ms)	1024 (ms)	1024 (ms)	γ C-H(4) - γ C-H(5)
1118 (m)	1116 (m)	1113 (ms)	1111 (ms)	δ C(6)H ₃ + def. ane (butil)
	1209 (vw)	1209 (vw)	1209 (vw)	δ N-CH ₃
1340 (ms)	1338 (ms)	1342 (vs)	1336 (s)	δ CH ₂ da cadeia
1390 (m)	1386 (m)	1383 (s)	1375 (ms)	Respiração do anel + δ C(7)H ₂
1420 (s)	1421 (m)	1421 (s)	1408 (ms)	ω C(7)H ₂
1448 (m)	1447 (m)	1450 (sh)	1448 (m)	δ C(6)H ₃
1570 (w)	1567 (w)	1562 (ms)	1562 (w)	v _{as} C(2)-N + βC(2)-H
2877 (s)	2876 (s)	2876 (s)	2876 (vs)	v CH ₃ + v CH ₂ butil
2917 (s)	2917 (s)	2917 (s)	2913 (vs)	v _s C(8)H ₂ + C(9)H ₂ fora de fase
2944 (s)	2940 (s)	2936 (s)	2933 (vs)	Ressonância de Fermi
2970 (s)	2969 (vs)	2969 (s)	2969 (vs)	v _s C(6)H ₃
3114 (vw)	3110 (vw)	3104 (vw)	3101 (vw)	v C(2)-H
3153 (vw)	3136 (vw)	3133 (vw)	3128 (vw)	v _s C(4,5)-H
3172 (vw)	3169 (vw)	3161 (vw)	3160 (vw)	v _{as} C(4,5)-H

^{a)}A atribuição se baseia na ref.¹⁸ e nas referências lá citadas.

^{b)}As intensidades relativas seguem a seguinte convenção: vvw – muitíssimo fraco; vw – muito fraco; w – fraco; mw – médio/fraco; m – médio; ms – médio/forte; s – forte; vs – muito forte; sh – ombro; br – largo.

^{c)}v – estiramento; δ – deformação angular; ω – *wagging*; γ – deformação fora do plano.

Os resultados da Figura 14 mostram que o sinal Raman característico do ânion BF₄⁻ em 765 cm⁻¹ não sofre qualquer deslocamento ou variação significativa de intensidade com o potencial aplicado, sugerindo que o mesmo não sofre intensificação SERS, semelhante ao observado para o ânion PF₆⁻ no efeito SERS do BMI.PF₆ em eletrodo de Ag¹⁵. Entretanto, os sinais observados em 1568, 1386 e 1116 cm⁻¹ relativos a vibrações do anel imidazólico e os modos de estiramento C-H imidazólicos apresentam deslocamentos maiores que 5 cm⁻¹ em direção a números de onda menores,

além de alterações nas intensidades relativas. Já os modos vibracionais envolvendo as ligações C-H alifáticas, como os estiramentos C-H e as bandas em 1418 e 1338 cm^{-1} apresentam deslocamentos muito pequenos.

Os espectros SERS do eletrodo de cobre na região abaixo de 400 cm^{-1} são apresentados na Figura 15. Observa-se nesses espectros o surgimento de uma banda Raman larga próximo a 280 cm^{-1} , que apresenta um aumento de intensidade e deslocamento para números de onda menores à medida que o potencial se torna mais negativo. Esta banda é observada em 276 cm^{-1} em -0,8 V e desaparece em potenciais mais negativos que -0,8 V. Esta vibração provavelmente envolve o movimento de estiramento Cu-Cu nas nanoestruturas de cobre com atividade SERS.

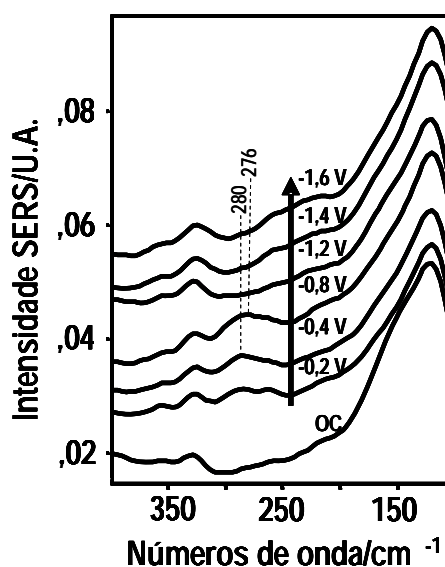


Figura 15. Espectros SERS do eletrodo de cobre em BMIBF_4 nos potenciais selecionados na região entre 100 e 400 cm^{-1}

A partir de potenciais mais negativos que -1,2 V, começam a surgir mudanças acentuadas nas intensidades relativas dos picos nos espectros SER, assim como variações nos números de ondas. Os picos mais intensos observados no espectro FT-Raman do BMI.BF_4 puro foram os estiramentos simétricos das ligações B-F do BF_4 em 765 cm^{-1} , os modos de vibração do anel em 1024 e 1418 cm^{-1} e os estiramentos C-H alifáticos em 2876, 2919, 2941 e 2970 cm^{-1} . Avaliando as intensidades relativas para os potenciais selecionados nota-se que os modos que apresentam variações significativas

de intensidade e deslocamento de número de onda, são os modos do anel imidazólico em 1116, 1338 e 1568 cm^{-1} e os estiramentos CH alifáticos e do anel imidazólico em 3113 e 3172 cm^{-1} .

O comportamento SERS dos modos do cátion BMI⁺ em eletrodo de cobre em BMI.BF₄ mostrou-se bastante diferente do observado no espectro SERS de um eletrodo de prata em BMI.PF₆, como estudado por Santos *et al*¹⁵. Assim, buscando-se explicar essas diferenças foi feito também o estudo SERS do eletrodo de prata em BMI.BF₄. A Figura 16 mostra os espectros SERS em alguns potenciais selecionados.

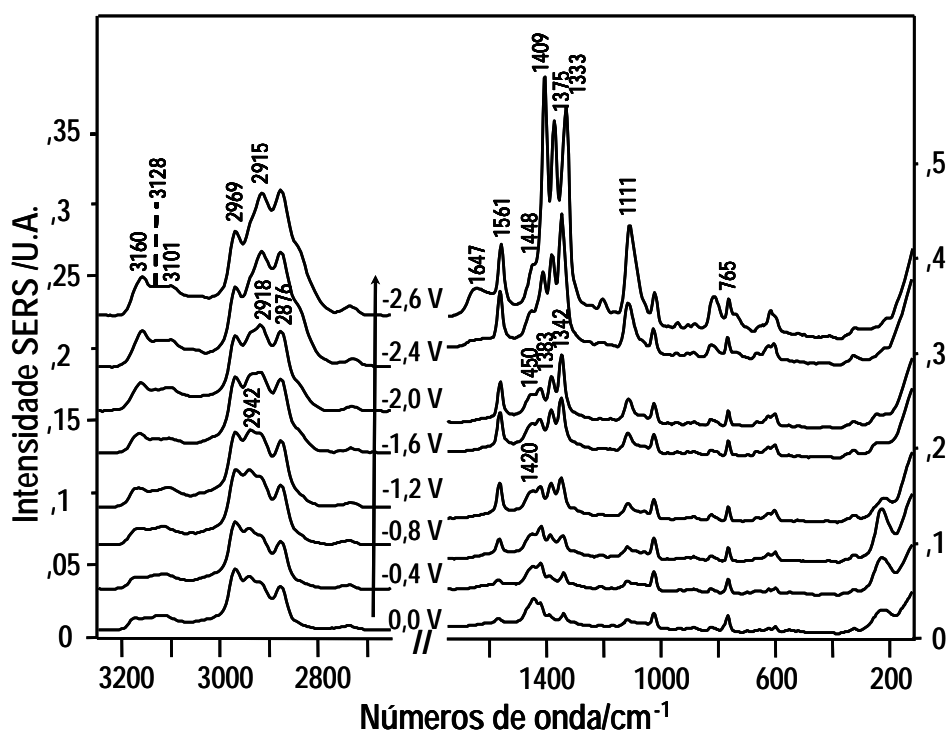


Figura 16. Espectros SERS do eletrodo de prata em BMI.BF₄ nos potenciais indicados.

Similarmente ao que ocorre no eletrodo de cobre, à medida que o potencial aplicado se torna mais negativo, os modos vibracionais que apresentam modificações mais significativas, seja na intensidade relativa ou em deslocamento de número de onda, são aqueles que contêm contribuições de vibração do anel imidazólico. Entretanto, esses modos apresentam uma maior intensificação no eletrodo de prata. Nos espectros SER do eletrodo de prata também ocorrem alterações nas intensidades relativas dos

modos de estiramento C-H alifático. Todavia, como observado para o cobre esses modos não apresentam deslocamentos significativos em seus números de onda.

Nos espectros das Figuras 14 e 16, observa-se ainda que em potencial aplicado de -2,6 V, quando há um aumento nas correntes catódicas tanto no eletrodo de cobre quanto no eletrodo de prata (Figura 12B) o BMI⁺ é reduzido. Neste potencial, para o eletrodo de cobre, surgem duas bandas, em 1617 e 1643 cm⁻¹. Para o eletrodo de prata observa-se apenas uma banda em 1647 cm⁻¹. Por outro lado, os espectros nesse potencial, para os eletrodos de cobre e prata são significativamente diferentes. Provavelmente os produtos de redução também sejam diferentes. Devido à semelhança entre os espectros do SERS do eletrodo de Ag em BMI.PF₆ e BMI.BF₄ nos respectivos potenciais de redução, o produto de redução formado em eletrodo de prata pode ser um carbeno como indicado no esquema da Figura 17⁶⁸. Já para o eletrodo de cobre não se pode afirmar que este produto esteja sendo formado uma vez que são observadas duas banda características de estiramento C=C, em 1617 e 1643 cm⁻¹.

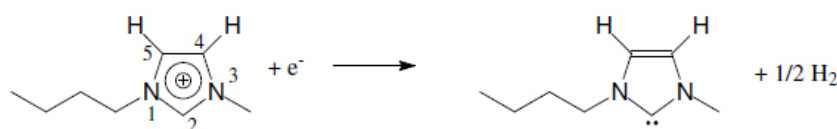


Figura 17. Esquema da reação de redução do BMI⁺.

Vale mencionar que os espectros SER do eletrodo de prata em BMI.BF₄ são semelhantes aos espectros SER do eletrodo de prata em BMI.PF₆⁶⁹.

Considerando a semelhança entre os espectros SERS do BMI.PF₆ e do BMI.BF₄ em eletrodo de prata, a natureza do íon que forma o LI não seria então responsável pelas diferenças observadas nos espectros SER do BMI⁺ nos eletrodos de cobre e prata. Assim uma possível explicação para este fato pode ser devido a diferenças na geometria de adsorção do cátion em cada superfície, uma vez que as constantes de rede do cobre e da prata são 0,361 e 0,409 nm, respectivamente⁷⁰. Esta constante

descreve a ordem ou arranjo de distribuição dos átomos no retículo cristalino de um sólido.

Se considerarmos que o sítio de adsorção seja um átomo de prata ou cobre, então no eletrodo de cobre os anéis imidazólicos estariam mais próximos que no eletrodo de prata. Assim em potenciais mais negativos que o potencial de carga zero, como será melhor explicado adiante, o anel imidazólico apresentará geometria de adsorção muito diferente nos dois eletrodos, fato comprovado pelas variações nas intensidades relativas entre os picos dos espectros SERS de acordo com o potencial aplicado.

Tais mudanças podem então ser interpretadas a partir do conceito de potencial de carga zero, que é o potencial no qual a carga superficial é nula. Assim para potenciais menos negativos que o potencial de carga zero (PCZ), $-1,0$ V vs EQRP para a prata¹⁵, os ânions BF_4^- são atraídos para a superfície do eletrodo que está positivamente carregada, impedindo que os cátions BMI^+ interajam com a superfície (ver Figura 18). Neste caso há a formação de ligações de hidrogênio entre o átomo de H do carbono C2 do cátion BMI^+ e um átomo de F do ânion BF_4^- situado na superfície do eletrodo^{71,72}.

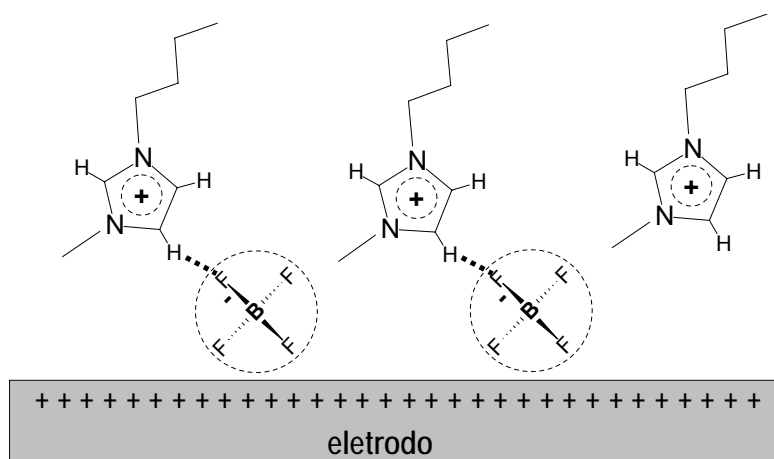


Figura 18. Representação da orientação do cátion BMI^+ adsorvido sobre a superfície dos eletrodos de Ag ou Cu em potenciais menos negativos que o potencial de carga zero.

À medida que o potencial aplicado se torna mais negativo que o PCZ, os ânions BF_4^- são repelidos da superfície do eletrodo que agora passa a estar negativamente carregada. Assim, os cátions BMI^+ são atraídos para a superfície ocorrendo então a adsorção.

Nas proximidades do PCZ o anel imidazólico estaria numa posição aproximadamente perpendicular à superfície do eletrodo de prata (ver Figura 19).

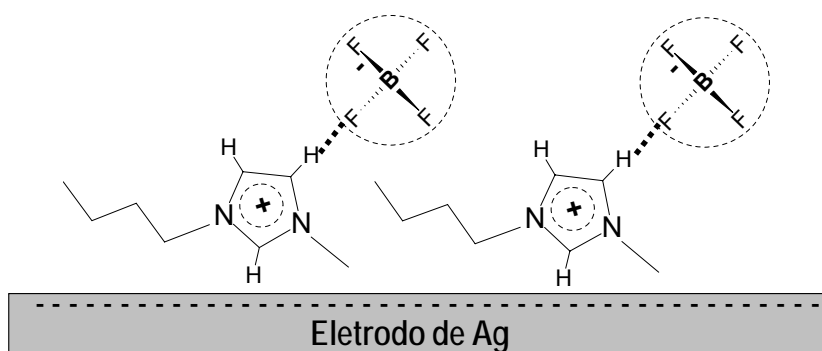


Figura 19. Representação da orientação do cátion BMI⁺ adsorvido sobre a superfície do eletrodo de Ag em potenciais próximos ao potencial de carga zero.

Os espectros da Figura 16 mostram que em potenciais menos negativos que aproximadamente -1,0 V, ou seja, positivos em relação ao PCZ, o número de onda dos sinais SERS do BMIBF₄ apresentam deslocamentos muito pequenos quando comparados aos observados no espectro FT-Raman do LI. Suas intensidades relativas também não são muito alteradas, indícios de uma fraca interação com a superfície do eletrodo. Nota-se que o sinal em 765 cm⁻¹ (ver Figura 16), característico do ânion BF₄⁻, não tem seu número de onda deslocado para os diferentes potenciais aplicados, significando que sua interação com a superfície da prata é muito fraca.

Para potenciais negativos em relação ao PCZ para a Ag, isto é, para potenciais mais negativos que -1,0 V, alguns modos de anel e algumas vibrações envolvendo a ligação N-CH₃ são preferencialmente intensificados, evidenciando a mudança de orientação do BMI⁺. Quando o potencial aplicado se aproxima de -2,0 V, o anel imidazólico estaria quase paralelo à superfície do eletrodo (ver Figura 20), permitindo que os grupos alquílicos se aproximem da superfície e sejam intensificados.

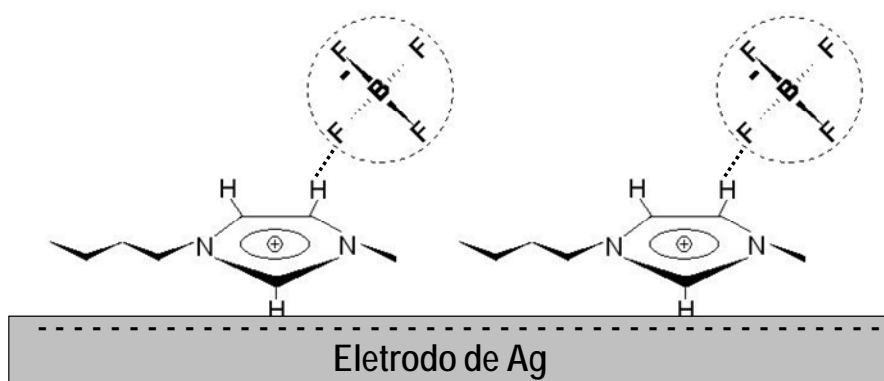


Figura 20. Representação da orientação do cátion BMI⁺ adsorvido sobre a superfície do eletrodo de Ag em potenciais mais negativos que o potencial de carga zero.

É razoável se esperar que o PCZ do cobre em BMIBF₄ apresente certo deslocamento para potenciais negativos em relação ao PCZ da prata, uma vez que a função de trabalho para o eletrodo de cobre é pouco menor que a da prata^{73,74}. Com isso, pode-se assumir que para potenciais menos negativos que -1,2 V a superfície do eletrodo de cobre está positivamente carregada, enquanto para potenciais mais negativos que -1,2 V a superfície de cobre está negativamente carregada. Para potenciais positivos em relação ao PCZ, o anel imidazólico praticamente não adsorve na superfície do eletrodo devido à alta concentração de ânions BF₄⁻ na superfície. Neste caso, a estrutura das espécies adsorvidas seria semelhante àquela mostrada na Figura 18. Em potenciais negativos, mas relativamente próximos ao PCZ, o cátion BMI⁺ passa a interagir com o eletrodo de cobre (ver Figura 21), o que explica a forte intensificação dos modos característicos do BMI⁺ à medida que se aplicam potenciais mais negativos que -1,2 V. Finalmente, para potenciais mais negativos, por exemplo, -2,0 V, como no caso da Ag, o sistema π do anel imidazólico passa a interagir com a superfície, uma vez que este adquire uma configuração quase paralela à superfície. Como resultado, observa-se um deslocamento acentuado dos modos de vibração do anel imidazólico. Destaque-se que, diferentemente do observado para a prata, os modos de estiramento C-H dos grupos alquila não sofrem variação de suas intensidades relativas nem deslocamentos de número de onda, sugerindo que a geometria de adsorção sobre o eletrodo de cobre deve ser diferente da prata.

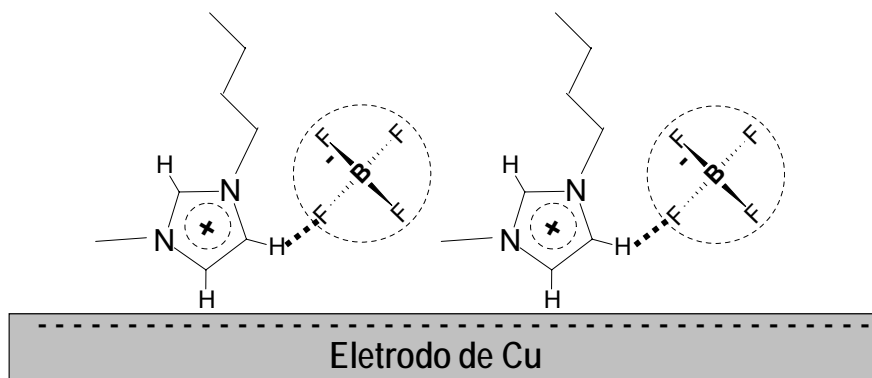


Figura 21. Representação da orientação do cátion BMI⁺ adsorvido sobre a superfície do eletrodo de cobre em potenciais negativos, mas próximos ao potencial de carga zero.

Esta diferença se deve, provavelmente, às diferenças nas constantes de rede para os dois metais, como dito anteriormente. As distâncias interatômicas na superfície do cobre são menores que na Ag. Portanto, deve haver uma maior proximidade dos sítios de adsorção no caso do cobre. Desta forma, em potenciais muito negativos, o anel imidazólico não ficaria quase que totalmente paralelo à superfície, mas o plano do anel formaria um ângulo com o plano da superfície e o grupamento butila ficaria para fora da superfície, não interagindo com a superfície, como no caso da Ag (ver Figura 22)

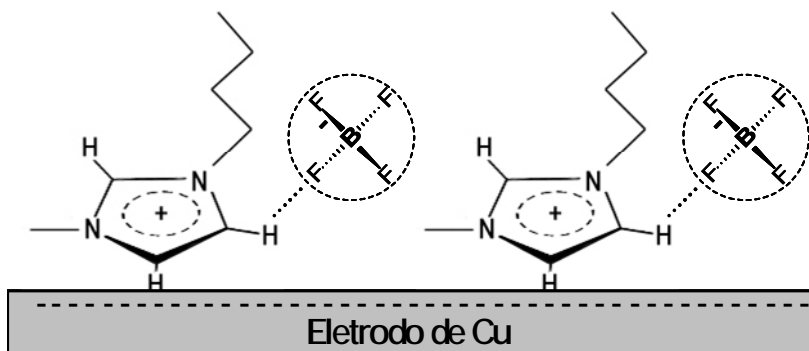


Figura 22. Representação da orientação do cátion BMI⁺ adsorvido sobre a superfície do eletrodo de cobre em potenciais mais negativos que o potencial de carga zero, por exemplo, -2,0 V.

Os resultados da Tabela 2 mostram que alguns modos vibracionais se deslocam para valores menores de número de onda à medida que o potencial aplicado se torna mais negativo, o que poderia ser atribuído a um efeito Stark. No entanto, a Tabela 2

mostra, que o modo que apresenta maior intensificação no eletrodo do cobre, observado em 1138 cm^{-1} no potencial de $-0,8\text{ V}$, desloca-se para 1342 cm^{-1} em $-2,0\text{ V}$. Portanto, estes deslocamentos não podem ser atribuídos a um efeito Stark, que envolve o deslocamento de frequência para valores menores na presença de campos elétricos crescentes. Os deslocamentos observados nos números de onda, tanto para eletrodos de cobre como para eletrodos de prata, estariam relacionados à formação de um complexo de transferência de carga, onde o anel imidazólico aparece como receptor tipo π e o metal (negativamente carregado) como doador π . Assim, a intensificação do sinal Raman do BMI.BF₄ adsorvido nos eletrodos de cobre e prata se deve aos dois mecanismos de intensificação operando simultaneamente, o eletromagnético e o químico (de transferência de carga). Neste caso, a energia do laser, mais o potencial aplicado ao eletrodo, promovem a transição ressonante entre os estados envolvidos.

Com o objetivo de avaliar a reversibilidade do processo, foram registrados espectros SERS variando-se o potencial aplicado a partir do potencial de redução, $-2,6\text{ V}$, até $-1,2\text{ V}$. Estes resultados são mostrados na Figura 23 a e b, para os eletrodos de prata e cobre, respectivamente. Nota-se que ao se retornar para o potencial de $-1,2\text{ V}$, as intensidades SERS relativas do BMI⁺ são praticamente recuperadas indicando a reversibilidade do efeito SERS com a aplicação de potenciais.

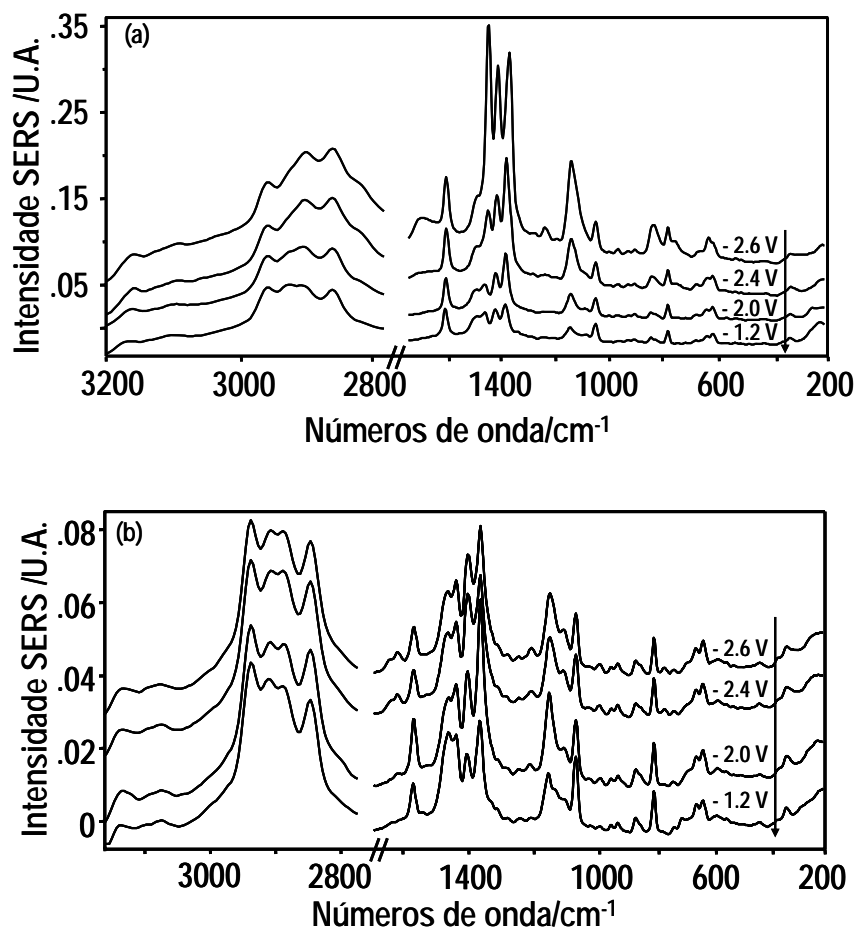


Figura 23. Espectros SERS do BMBF₄ em eletrodo de Ag (a) e Cu (b) nos potenciais indicados após a formação de produtos de redução.

3.3 Efeito da adição de água

O LI BMIBF_4 é miscível em água, além de ser bastante higroscópico. Tendo em vista estas características foi feito um estudo espectroeletroquímico do eletrodo de cobre em BMIBF_4 após a adição de $100\mu\text{L}$ de água quartex em 5mL de LI. A Figura 24 mostra os voltamogramas do eletrodo de cobre no LI antes e após a adição de água.

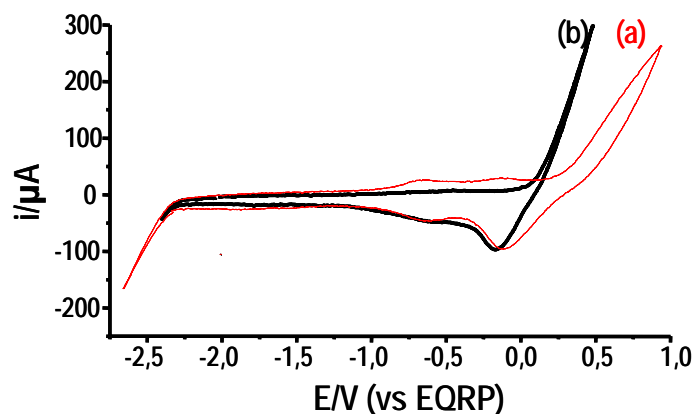


Figura 24. Voltamogramas cíclicos do eletrodo de cobre em BMIBF_4 a $100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, antes (a) e após (b) a adição de $100\mu\text{L}$ de água.

Observa-se no VC da Figura 24(b) uma antecipação no aumento das correntes anódicas de $0,2\text{V}$ para aproximadamente $0,0\text{V}$ após a adição de água ao meio. Além disso, não se observam as ondas anódicas em $-0,11$ e $-0,67\text{V}$ após a adição da água. Ocorre também um pequeno deslocamento nas ondas de redução referentes à redução do Cu(II) a Cu(I) e à redução do filme de Cu_2O formado na superfície do eletrodo. No entanto não há alteração no potencial no qual as correntes catódicas aumentam devido à formação de produtos de redução do BMIBF_4 . A diminuição da janela eletroquímica está ligada à degradação do LI na presença de água com a formação de íons F^- que estabiliza o Cu(I) .

Com o objetivo de investigar o comportamento SERS deste sistema foram obtidos espectros da superfície do eletrodo nos potenciais de $0,0\text{V}$ a $2,4\text{V}$, em intervalos de $0,2\text{V}$, bem como no potencial de circuito aberto. A Figura 25 mostra alguns espectros obtidos neste experimento.

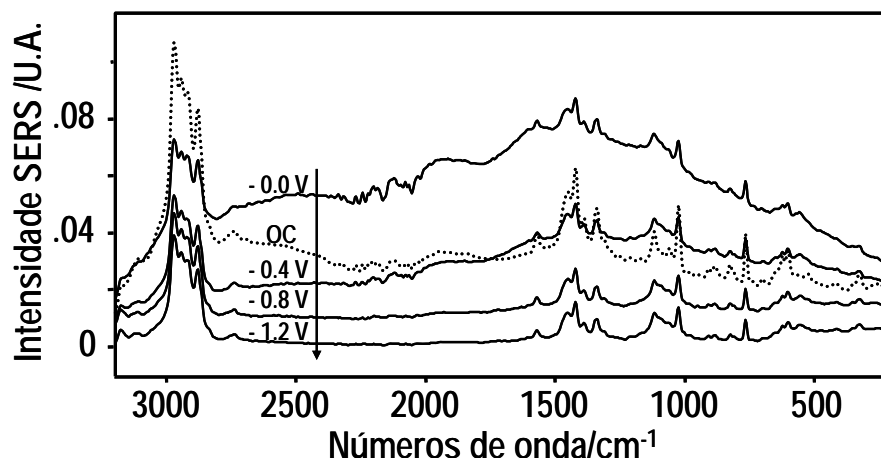


Figura 25. Espectros SERS do eletrodo de cobre em BMIBF₄, após a adição de 100 μL de água, nos potenciais indicados e no potencial de circuito aberto (OC).

Os espectros da Figura 25 mostram que após ativação, o sinal Raman ficou mais fraco do que na condição de circuito aberto (OC). Portanto, não se pode afirmar que os espectros estejam sendo intensificados. Além disso, não se observa nenhuma variação significativa das intensidades Raman com o potencial aplicado, tampouco deslocamentos de número de onda.

Como existe um filme de solução entre o eletrodo e a janela da célula espectroeletródica, a maior parte do sinal observado se deve ao sinal Raman do BMI.BF₄ na solução. Para potenciais positivos em relação ao PCZ, a superfície do eletrodo deve estar repleta de água e íons BF₄⁻, não existindo espaço para a interação do BMI⁺ com a superfície. Assim, devido à distância em relação à superfície, somente o mecanismo eletromagnético poderia estar atuando no processo de intensificação. Cabe destacar que em estudo recente de superfícies de Ag em contato com BMI.BF₄ observou-se que as intensificações são muito mais significativas na ausência de água.¹⁸

Para potenciais mais negativos que o PCZ, a água deve continuar na superfície do eletrodo, mudando apenas a orientação de seu dipolo, também impedindo a aproximação do BMI⁺ e sua interação com a superfície.

CAPÍTULO 4
CONCLUSÕES

4 Conclusões

A voltametria cíclica do eletrodo de ouro em meio de BMIBF₄ mostrou que não há processos de oxidação-redução no intervalo de -2,6 a 1,2 V, indicando a ausência de água, O₂ ou outras impurezas. Assim tem-se a certeza de que os voltamogramas dos eletrodos de prata e cobre aqui apresentados representam apenas processos de oxidação e redução dos metais envolvidos. Constatou-se neste estudo que a espécie que estabiliza o Cu(I) é o O₂ produzido pela oxidação do filme de Cu₂O existente na superfície do eletrodo. O Cu²⁺ é reduzido a Cu(I), na forma de Cu₂O (-0,7 V). O filme de óxido formado, deve ser muito fino, sendo sua redução a Cu⁰ não detectada no VC.

O resultados obtidos neste trabalho mostram que o eletrodo de cobre apresentou a formação de um filme de Cu₂O antes mesmo dos procedimentos de ativação da superfície. A presença deste filme é confirmada pela presença das bandas largas em 415, 559, 629 cm⁻¹. Além disso, a presença de uma banda próxima a 1100 cm⁻¹ relativa a um fônon atípicamente ativo no Raman, mostrou que o filme de Cu₂O formado eletroquimicamente na superfície, não possui a simetria cúbica (O_h⁴), como no cristal do óxido.

Os resultados obtidos mostram que a ativação dos eletrodos de cobre e prata em BMI.BF₄ aplicando-se ciclos de oxidação-redução é capaz de formar sítios SERS-ativos em suas superfícies. A formação destes sítios é comprovada pela observação dos espectros SER do BMI⁺ adsorvido nos eletrodos e sua intensificação com os potenciais aplicados.

Os eletrodos ativados em BMI.BF₄ apresentam atividade SERS entre 0.0 V e -2.6 V. Para o cobre, até onde se sabe, não há outro sistema solvente/eletrólito em que o eletrodo apresente uma janela espectroeletroquímica tão grande para a atividade SERS. No entanto a prata em BMI.PF₆ apresenta uma janela maior, tendo atividade SERS entre 0.0 V e -3.0 V.

Em potenciais positivos em relação ao PZC para o eletrodo de cobre em BMIBF₄ (aproximadamente -1.2 V vs EQRP), o BMI⁺ adsorve na superfície do metal com o anel imidazólico quase perpendicular a superfície, e em potenciais negativos em relação ao

PZC o anel imidazólico modifica sua orientação, ficando quase paralelo à superfície. Em -2.6 V, o BMI⁺ é reduzido provavelmente a um derivado carbeno em eletrodo de prata.

Os espectros SERS para os eletrodos de cobre e prata, mostraram que não há interação considerável entre os ânions BF₄⁻ e a superfície metálica. No entanto alguns modos vibracionais do cátion BMI⁺ apresentaram alterações significativas em seus números de onda e intensidades relativas com a variação dos potenciais aplicados.

A presença de água no LI provocou um encurtamento da janela eletroquímica constatado pela antecipação dos potenciais de redução da prata e do cobre. Além disso, a água inibiu a intensificação SERS em ambos os eletrodos, devido à forte interação das superfícies com as moléculas de água, impedindo a aproximação e adsorção do BMI⁺. As moléculas de água permanecem adsorvidas para potenciais positivos e negativos em relação ao PCZ do eletrodo, havendo apenas a mudança na orientação de seu dipolo.

Assim, em investigações espectroeletroquímicas utilizando o efeito SERS, é altamente recomendada a secagem do LI, para que se possa trabalhar numa janela eletroquímica mais ampla e para que se possa observar a intensificação do sinal Raman.

REFERÊNCIAS

5 Referências

- (1) Dupont, J.; de Souza, R. F.; Suarez, P. A. Z. *Chemical Reviews* **2002**, *102*, 3667-3691.
- (2) 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*, 2533-2535.
- (3) Dupont, J.; Suarez, P. A. Z.; Umpierre, A. P.; de Souza, R. F. *Catalysis Letters* **2001**, *73*, 211-213.
- (4) 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*, 1009-1015.
- (5) O'Mahony, A. M.; Silvester, D. S.; Aldous, L.; Hardacre, C.; Compton, R. G. *Journal of Chemical and Engineering Data* **2008**, *53*, 2884-2891.
- (6) Yu, P.; Lin, Y. Q.; Xiang, L.; Su, L.; Zhang, J.; Mao, L. Q. *Langmuir* **2005**, *21*, 9000-9006.
- (7) Wadhawan, J. D.; Schroder, U.; Neudeck, A.; Wilkins, S. J.; Compton, R. G.; Marken, F.; Consorti, C. S.; de Souza, R. F.; Dupont, J. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2000**, *493*, 75-83.
- (8) Rivera-Rubero, S.; Baldelli, S. *Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108*, 15133-15140.
- (9) Rivera-Rubero, S.; Baldelli, S. *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 4756-4765.
- (10) Kneipp, K.; Kneipp, H.; Itzkan, I.; Dasari, R. R.; Feld, M. S. *Chemical Reviews* **1999**, *99*, 2957.
- (11) de Faria, D. L. A.; Temperini, M. L. A.; Sala, O. *Quimica Nova* **1999**, *22*, 541-552.
- (12) Otto, A.; Mrozek, I.; Grabhorn, H.; Akemann, W. *Journal of Physics-Condensed Matter* **1992**, *4*, 1143-1212.
- (13) Champion, A.; Kambhampati, P. *Chemical Society Reviews* **1998**, *27*, 241-250.
- (14) He, P.; Liu, H. T.; Li, Z. Y.; Liu, Y.; Xu, X. D.; Li, J. H. *Langmuir* **2004**, *20*, 10260-10267.
- (15) Santos, V. O.; Alves, M. B.; Carvalho, M. S.; Suarez, P. A. Z.; Rubim, J. C. *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 20379-20385.
- (16) Niu, T. C.; Yuan, Y. X.; Wang, M.; Yao, J. L.; Sun, R.; Gu, R. A. *Chemical Journal of Chinese Universities-Chinese* **2008**, *29*, 2245-2248.
- (17) Schrekker, H. S.; Gelesky, M. A.; Stracke, M. P.; Schrekker, C. M. L.; Machado, G.; Teixeira, S. R.; Rubim, J. C.; Dupont, J. *Journal of Colloid and Interface Science* **2007**, *316*, 189-195.
- (18) Rubim, J. C.; Trindade, F. A.; Gelesky, M. A.; Aroca, R. F.; Dupont, J. *Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112*, 19670-19675.
- (19) Seki, H.; Philpott, M. R. *Journal of Chemical Physics* **1980**, *73*, 5376-5379.
- (20) Moskovits, M. *Journal of Chemical Physics* **1982**, *77*, 4408-4416.
- (21) Suzuki, M.; Niidome, Y.; Kuwahara, Y.; Terasaki, N.; Inoue, K.; Yamada, S. *Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108*, 11660-11665.
- (22) Creighton, J. A.; Blatchford, C. G.; Albrecht, M. G. *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions II* **1979**, *75*, 790-798.
- (23) Lee, P. C.; Meisel, D. *Journal of Physical Chemistry* **1982**, *86*, 3391-3395.
- (24) Kurokawa, Y.; Imai, Y. *Journal of Membrane Science* **1991**, *55*, 227-233.

- (25) Baker, G. A.; Moore, D. S. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2005**, 382, 1751-1770.
- (26) Fleischmann, M.; Hendra, P. J.; McQuilla. *Chemical Physics Letters* **1974**, 26, 163-166.
- (27) Nestor, J. R.; Lippincott, E. R. *J. Raman. Spectrosc.* **1973**, 1, 305.
- (28) Jeanmaire, D. L.; Vanduyne, R. P. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1977**, 84, 1-20.
- (29) Albrecht, M. G.; Creighton, J. A. *Journal of the American Chemical Society* **1977**, 99, 5215-5217.
- (30) Kambhampati, P.; Child, C. M.; Foster, M. C.; Campion, A. *Journal of Chemical Physics* **1998**, 108, 5013-5026.
- (31) Rubim, J. C. PhD thesis, Universidade de São Paulo, 1985.
- (32) Zhang, J.; Li, X.; Sun, X.; Li, Y. *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 12544.
- (33) Szymanski, H. A. In *Raman Spectroscopy, Theory and Practice*; Plenum Press: New York, 1987.
- (34) Corio, P.; Rubim, J. C.; Aroca, R. *Langmuir* **1998**, 14, 4162-4168.
- (35) Corio, P.; Rubim, J. C. *Journal of Raman Spectroscopy* **1997**, 28, 235-241.
- (36) Sabatte, G.; Keir, R.; Lawlor, M.; Black, M.; Graham, D.; Smith, W. E. *Analytical Chemistry* **2008**, 80, 2351-2356.
- (37) Nie, S. M.; Emery, S. R. *Science* **1997**, 275, 1102-1106.
- (38) Sant'Ana, A. C.; Corio, P.; Temperini, M. L. A. *Quimica Nova* **2006**, 29, 805-810.
- (39) Liu, Y. C.; Wang, C. C.; Tsai, C. E. *Electrochemistry Communications* **2005**, 7, 1345-1350.
- (40) Kneipp, K.; Kneipp, H.; Kneipp, J. *Accounts of Chemical Research* **2006**, 39, 443-450.
- (41) Consorti, C. S.; de Souza, R. F.; Dupont, J.; Suarez, P. A. Z. *Quimica Nova* **2001**, 24, 830-837.
- (42) Welton, T. *Chemical Reviews* **1999**, 99, 2071-2083.
- (43) Sheldon, R. *Chemical Communications* **2001**, 2399-2407.
- (44) Suarez, P. A. Z.; Dullius, J. E. L.; Einloft, S.; DeSouza, R. F.; Dupont, J. *Polyhedron* **1996**, 15, 1217-1219.
- (45) Suarez, P. A. Z.; Dullius, J. E. L.; Einloft, S.; deSouza, R. F.; Dupont, J. *Inorganica Chimica Acta* **1997**, 255, 207-209.
- (46) Dullius, J. E. L.; Suarez, P. A. Z.; Einloft, S.; de Souza, R. F.; Dupont, J.; Fischer, J.; De Cian, A. *Organometallics* **1998**, 17, 815-819.
- (47) Earle, M. J.; McCormac, P. B.; Seddon, K. R. *Chemical Communications* **1998**, 2245-2246.
- (48) Armstrong, D. W.; He, L. F.; Liu, Y. S. *Analytical Chemistry* **1999**, 71, 3873-3876.
- (49) Huddleston, J. G.; Willauer, H. D.; Swatloski, R. P.; Visser, A. E.; Rogers, R. D. *Chemical Communications* **1998**, 1765-1766.
- (50) McEwen, A. B.; Ngo, H. L.; LeCompte, K.; Goldman, J. L. *Journal of the Electrochemical Society* **1999**, 146, 1687-1695.
- (51) 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, 4341-4349.
- (52) Endres, F.; El Abedin, S. Z. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2006**, 8, 2101-2116.

- (53) Rogers, R. D.; Seddon, K. R. *Ionic liquids: Industrial Applications to Green Chemistry*; Oxford University Press: Washington DC, 2002.
- (54) Dupont, J.; Suarez, P. A. Z. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2006**, *8*, 2441-2452.
- (55) Ngo, H. L.; LeCompte, K.; Hargens, L.; McEwen, A. B. 2000, p 97-102.
- (56) Suarez, P. A. Z.; Consorti, C. S.; de Souza, R. F.; Dupont, J.; Goncalves, R. S. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2002**, *13*, 106-109.
- (57) Dupont, J. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2004**, *15*, 341-350.
- (58) Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Nieman, T. A. *Princípios de Análise Instrumental*; Bookman: Porto Alegre, 2002.
- (59) Nicholson, R. S. *Analytical Chemistry* **1965**, *37*, 1351-&.
- (60) Cassol, C. C.; Ebeling, G.; Ferrera, B.; Dupont, J. *Advanced Synthesis & Catalysis* **2006**, *348*, 243-248.
- (61) Lin, L. G.; Wang, Y.; Yan, J. W.; Yuan, Y. Z.; Xiang, J.; Mao, B. W. *Electrochemistry Communications* **2003**, *5*, 995-999.
- (62) Chen, P. Y.; Sun, I. W. *Electrochimica Acta* **1999**, *45*, 441-450.
- (63) Niaura, G. *Electrochimica Acta* **2000**, 3507-3519.
- (64) Burlakov, V. M.; Goppert, M.; Jolk, A.; Dinger, A.; Becker, R.; Klingshirn, C. F. *Physics Letters A* **1999**, *254*, 95-100.
- (65) Yu, P. Y.; Shen, Y. R. *Physical Review Letters* **1974**, *32*, 373-376.
- (66) Yu, P. Y.; Shen, Y. R. *Phys. Rev. B* **1974**, *12*, 1377.
- (67) Carter, D. A.; Pemberton, J. E.; Woelfel, K. J. *Journal of Physical Chemistry B* **1998**, *102*, 9870-9880.
- (68) Xiao, L.; Johnson, K. E. *Journal of the Electrochemical Society* **2003**, *150*, E307-E311.
- (69) Santos, V. O. Dissertação de Mestrado, Universidade de Brasília, 2007.
- (70) Dai, X. D.; Kong, Y.; Li, J. H. *Physical Review B* **2007**, 75.
- (71) Heimer, N. E.; Sesto, R. E.; Meng, Z.; Wilkes, J. S.; Carper, W. R. *Journal of Molecular Liquids* **2006**, *124*, 84 – 95.
- (72) Kanzaki, R.; Mitsugi, T.; Shuhei Fukuda, S.; Fujii, K.; Takeuchi, M.; Soejima, Y.; Takamuku, T.; Yamaguchi, T.; Umebayashi, Y.; Ishiguro, S. *Journal of Molecular Liquids* **2009**, *147*, 77-82.
- (73) Foresti, M. L.; Pezzatini, G.; Innocenti, M. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1997**, *434*, 191-200.
- (74) Soliman, K. A.; Kibler, L. A. *Electrochimica Acta* **2007**, *52*, 5654-5658.