

## Efeito SERS de moléculas adsorvidas em eletrodo de prata em meio de líquido iônico do tipo BMIMPF<sub>6</sub>.

Vianney O. Santos Jr (PG), Melquizedeque B. Alves (PG), Paulo A. Z. Suarez(PQ), Joel C. Rubim(PQ)\*  
jocrubim@unb.br

Laboratório de Materiais e Combustíveis (LMC), Instituto de Química da Universidade de Brasília, CP 04478, 70919-970, Brasília, DF, Brazil

Palavras Chave: efeito SERS, líquidos iônicos, BMIMPF<sub>6</sub>.

### Introdução

O espalhamento Raman intensificado por superfície (efeito SERS) de moléculas adsorvidas em superfícies SERS ativas já foi investigado em diversos tipos de interfaces.<sup>1</sup> No entanto, a literatura não mostra resultados de estudos SERS realizados na presença de líquidos iônicos (LI). Neste trabalho reportamos estudos SERS de piridina (py) e do azul de metileno (MB), adsorvidos em eletrodos de prata em LI derivado do cátion 1-butyl-3-methyl-imidazolium e ânion PF<sub>6</sub><sup>-</sup> (BMIMPF<sub>6</sub>).

O BMIMPF<sub>6</sub> foi preparado como descrito anteriormente.<sup>2</sup> O eletrodo de Ag foi ativado através de ciclos de oxidação-redução. Os espectros (FT-SERS) foram excitados em 1064 nm, com 32 varreduras e resolução de 8 cm<sup>-1</sup>. Os potenciais se referem a um eletrodo de quase referência de Pt.

### Resultados e Discussão

A Fig.1 mostra os espectros FT-SERS do MB adsorvido sobre o eletrodo de Ag em meio de BMIMPF<sub>6</sub>.

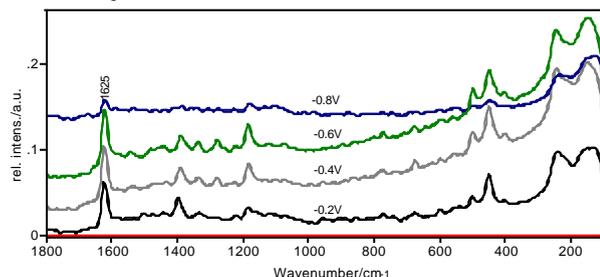


Figura 1. Espectros FT-SERS de MB adsorvido sobre eletrodo de Ag nos potenciais indicados.

Diferentemente do que já foi observado para MB em meio aquoso,<sup>3</sup> os espectros da Fig.1 mostram que as posições relativas dos picos SERS do MB não variam com o potencial aplicado. Em meio aquoso, a redução do MB ao HMB<sup>+</sup> envolve prótons, e o pico característico do HMB<sup>+</sup> é observado em 1606 cm<sup>-1</sup>.<sup>3</sup> Devido à ausência de H<sup>+</sup>, a redução do MB a HMB<sup>+</sup> não ocorre no LI estudado.

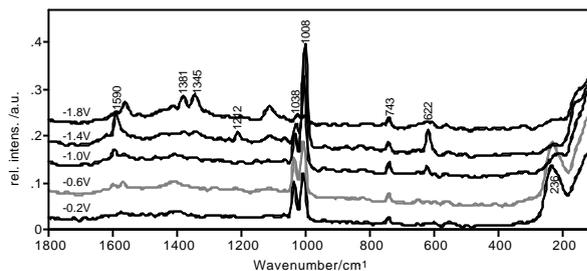


Figura 2. Espectros FT-SERS da Py adsorvida em eletrodo de Ag nos potenciais indicados.

A Fig. 2 mostra que a Py adsorvida sobre eletrodo de Ag em LI apresenta dois espectros típicos distintos. Para potenciais menos negativos que -0.6V, temos os picos em 1008 e 1038 cm<sup>-1</sup> com intensidade comparável ao pico em 236 cm<sup>-1</sup>. Para potenciais mais negativos que -0,6 V o sinal em 236 cm<sup>-1</sup> diminui e os picos em 622, 1008, 1212 e 1590 cm<sup>-1</sup> aumentam de intensidade. Para potenciais mais negativos que -1.8 V, novos picos emergem em 1345 e 1381 cm<sup>-1</sup>, sugerindo a redução da Py. Note-se que a faixa de potenciais onde a Py apresenta intensificação SERS em LI ( $\Delta E = 2V$ ) é bem maior do que a observada em meio aquoso ( $\Delta E = 1,4 V$ ). A faixa não é maior devido à eletro-redução da Py.

### Conclusões

O comportamento eletroquímico e o efeito SERS de moléculas adsorvidas em eletrodo de Ag em LI são significativamente diferentes do observado em meio aquoso. Estes resultados pioneiros em termos de LI abrem uma nova fronteira para estudos espectroeletroquímicos através do efeito SERS.

### Agradecimentos

CAPES, CNPq, FINEP/CTPetro, FINATEC.

<sup>1</sup> Otto A. J. *Raman Spectrosc.* **2005**, 36, 497.

<sup>2</sup> Suarez, P.A.Z. Tese de Doutorado (UFRGS), 2000.

<sup>3</sup> Nicolai, S.H.A., Rodrigues, P.R.P., Agostinho S.M.L., Rubim, J.C. *J. Electroanal. Chem.* **2002**, 527, 103.