

## Estudo SERS do 1-butil-3-metil-imidazólio adsorvido em eletrodo de Ag.

Vianney O. Santos Jr (PG), Hogla S. M. da Silva (IC), Myller de S. Carvalho (IC), 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, Brasil.

Palavras Chave: Efeito SERS, líquidos iônicos, 1-butil-3-metil-imidazólio.

### Introdução

O Cátion 1-butil-3-metil-imidazólio (BMIM) é largamente utilizado na síntese de líquidos iônicos (LI).<sup>1</sup> LI derivados do BMIM apresentam propriedades físico-químicas interessantes (p.ex. janela eletroquímica de ca. 6V) e amplo leque de aplicações, tais como solventes para sínteses orgânicas e de nanopartículas metálicas.<sup>2</sup>

Este trabalho objetiva o estudo SERS (surface-enhanced Raman scattering) do BMIMCl adsorvido sobre eletrodo de Ag em meio aquoso, tendo em vista estudos SERS realizados em LI derivados do BMIMPF<sub>6</sub>.<sup>3</sup>

Foram usadas três soluções contendo 0,05 M de BMIMCl, com diferentes pHs (2, 5 e 12) usando como eletrólito suporte KCl 0,01 M. O eletrodo de Ag foi ativado através de ciclos de oxidação-redução. Os espectros FT-SERS (1064 nm, 32 varreduras) foram obtidos em um Equinox 55 da Bruker, com resolução de 8 cm<sup>-1</sup>. Os potenciais se referem a um eletrodo de Ag/AgCl.

### Resultados e Discussão

As Figs. 1 e 2 mostram os espectros FT-SERS do BMIMCl adsorvido no eletrodo de Ag em pH 2 e 12, respectivamente.

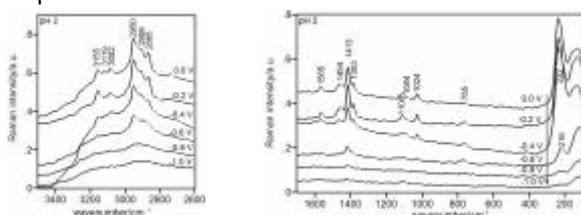


Figura 1. Espectros FT-SERS do BMIMCl adsorvido em eletrodo de Ag nos potenciais indicados (pH 2).

Em pH 2, a relação de intensidades para os potenciais menos negativos são muito semelhantes às observadas para o BMIMCl ou seu LI formado com ZnCl<sub>2</sub> (ver Fig.3). No entanto, os modos vCH alifáticos apresentam-se deslocados em relação ao LI, sugerindo que os grupamentos metil e butil estejam interagindo com a superfície. De fato, o pico 232 cm<sup>-1</sup> (vAg-Cl) apresenta-se intenso nesses potenciais, caracterizando a adsorção do cátion BMIM<sup>+</sup> pela formação de par iônico. Para potenciais mais

negativos que -0,6 V, simultaneamente ao desaparecimento do pico em 232 cm<sup>-1</sup> observa-se uma diminuição acentuada da intensidade SERS das bandas do BMIM<sup>+</sup>.

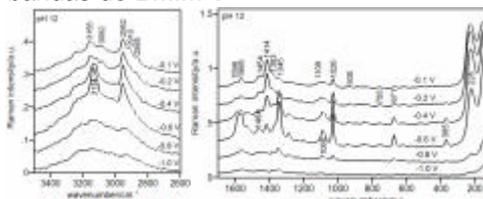


Figura 2. Espectros FT-SERS do BMIM adsorvido em eletrodo de Ag nos potenciais indicados (pH 12).

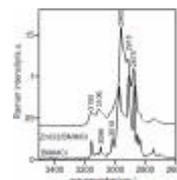


Figura 3. Espectros Raman do BMIMCl sólido e do LI de composição 0,3 e 0,7 de fração molar de ZnCl<sub>2</sub> e BMIMCl, respectivamente.

Em pH 12 (Fig.2) observa-se que a intensidade dos modos vCH aromáticos apresentam a mesma intensidade dos modos vCH alifáticos. Em -0,6 V a surge uma nova banda em 3134 cm<sup>-1</sup> que desaparece para potenciais mais negativos, simultaneamente ao desaparecimento da banda em 225 cm<sup>-1</sup>. Estes dados sugerem uma reorientação do BMIM nesses potenciais e que para potenciais menos negativos que -0,8 V, também em pH 12, o BMIM<sup>+</sup> adsorve sobre a Ag formando pares iônicos com o Cl<sup>-</sup> adsorvido. Resultados semelhantes foram observados para pH 5.

### Conclusões

O BMIM<sup>+</sup> adsorve sobre Ag formando pares iônicos com o íon Cl<sup>-</sup> para 2 ≤ pH ≤ 12. Não foram observadas reduções ou oxidações do BMIMCl nas condições de trabalho. Este é o primeiro estudo SERS reportado para o BMIMCl.

### Agradecimentos

CNPq, FINEP/CTPetro, FINATEC.

<sup>1</sup> Suarez, P. A. Z.; Umpierre, A P; Dupont, J.; Souza, R. F. de. *Catalysis Letters*. **2001**, 73, 211.

*Sociedade Brasileira de Química ( SBQ)*

<sup>2</sup> Suarez, P. A. Z.; Dupont, J.; Souza, R. F. de. *Chemical Reviews*. **2002**, *102*, 3667.

<sup>2</sup> Santos jr, V. O.; Alves, M. B. A.; Suarez, P. A. Z. *29ª Reunião Anual da SBQ*. **2006**.