



UnB

Instituto de Química

Programa de Pós-Graduação em Química

TESE DE DOUTORADO

**ESTUDO ESPECTROELETROQUÍMICO
DA ELETROREDUÇÃO DE CO₂ EM MEIO
DE LÍQUIDOS IÔNICOS.**

VIANNEY OLIVEIRA DOS SANTOS JÚNIOR

Prof. Dr. Joel Camargo Rubim

Prof. Dr. José Joaquín Linares León

Brasília, DF

2015



COMUNICADO

Comunicamos a aprovação da Defesa de Tese de Doutorado do (a) aluno (a) **Vianney Oliveira dos Santos Júnior**, matrícula nº **10/0136231**, intitulada “***Estudo Espectroeletróquímico da Eletroredução de CO₂ em Meio de Líquidos Iônicos***”, apresentada no (a) Auditório Azul do Instituto de Química (IQ) da Universidade de Brasília (UnB) em 25 de novembro de 2015.

Prof. Dr. Joel Camargo Rubim
Presidente da Banca (IQ/UnB)

Prof. Dr. Fabrício Machado Silva
Membro Titular (IQ/UnB)

Prof. Dr. Jurandir Rodrigues de Souza
Membro Titular (IQ/UnB)

Prof. Dr. Sebastião Willian da Silva
Membro Titular (IF/UnB)

Dr. Tereza Cristina Monteiro Pastore
Membro Titular (SFB)

Prof. Dr. Marcelo Henrique Sousa
Membro Suplente (FCE/UnB)

Em 25 de novembro de 2015.

*“Quando eu era menino,
Falava como menino,
Sentia como menino,
Pensava como menino;
Mas quando me tornei homem,
Deixei as coisas de menino.*

*Agora vejo por de um véu obscuro,
Mas depois verei claramente,
Sem obstáculos;
Agora o meu conhecimento é limitado,
Mas depois compreenderei plenamente,
Como uma parte de mim.*

*De tudo,
Por fim permanecem:
A fé, a esperança,
E o amor.*

*Mas destes três,
O maior é o amor.”*

(Da Primeira Carta de Paulo aos Coríntios)

AGRADECIMENTOS

Primeiramente ao Professor Joel Rubim, pela orientação científica desde o início da minha formação como químico; pelo apoio e incentivo à criatividade e à superação; pelo carinho e amizade inestimáveis; pelos ensinamentos diários de seriedade e ética na pesquisa; pelos momentos de descontração; pela ajuda e apoio fundamentais para a conclusão deste trabalho, e por tudo que sua presença acrescentou no meu caráter e na minha vida.

À Abadia e Ayanne, minha família, pelo carinho e apoio desde minha decisão de voltar para Brasília e iniciar meu doutorado. Pelo apoio, paciência e imenso carinho que me dedicaram durante a longa caminhada deste trabalho.

Ao meu colega de trabalho e irmão de coração Leonardo Alberto, pela ajuda e colaboração no dia-a-dia do laboratório, pelas discussões divertidíssimas e pela companhia e amizade, tanto no trabalho quanto fora dele.

Ao Professor Paulo Suarez pelo acolhimento e colaboração no meu retorno à vida acadêmica; pela grande amizade, carinho e companheirismo em todos os momentos de necessidade.

Ao Professor Joaquín Linares, pela co-orientação e ajuda nesse trabalho, pela grande amizade e colaboração desde seu ingresso na UnB.

À minha companhia constante na obtenção dos resultados desse trabalho, Isabela Ribeiro, pela dedicação na iniciação científica, pelo apoio e ajuda inestimáveis, pela amizade, imenso carinho e paciência durante todos esses anos de trabalho.

Aos Professores Fabrício Machado e Alexandre Umpierre, pela grande amizade, companheirismo e auxílio em vários momentos de necessidade.

Aos meus amigos Guilherme e Vanessa, também irmãos de coração, pela amizade, apoio e conselho nos rumos da minha vida.

À Lázara, minha grande amiga, pelo enorme carinho que tão generosamente me dedicou, pelo apoio e incentivo no meu trabalho com o prof. Joel e na minha vida.

Aos colegas de laboratório e do instituto de química: Osvaldo Iha, Fábio, André Gomes, Helvia, Haline, Felps, Gabriela e tantos outros; pela ajuda no meu trabalho e pelos momentos de descontração.

Ao meu amor, Renata: Pelo apoio, carinho e ajuda fundamental nas etapas finais e conclusão desse trabalho, sem os quais eu não teria superado tantas dificuldades. Pela companhia, incentivo e alegria que trouxe à minha vida e ao meu coração.

Ao CNPQ e FAPDF pelas bolsas e auxílios concedidos durante a realização deste trabalho.

RESUMO

É notória a preocupação da sociedade atual com os problemas ambientais, especialmente com as grandes emissões de CO₂ para a atmosfera. A redução eletroquímica do CO₂ é um caminho potencial para a conversão do mesmo em diferentes produtos. Líquidos Iônicos (LI) derivados do cátion imidazólio apresentam propriedades especiais como solventes eletroquímicos e são excelentes solventes para o CO₂. O Espalhamento Raman Intensificado por Superfície (SERS) conjugado com Voltametria Cíclica (VC) é um técnica extremamente poderosa para o estudo de interfaces eletrodo/solução em LIs, devido a sua alta sensibilidade e a possibilidade do estudo *in situ*.

Neste trabalho foi investigada a redução electroquímica do CO₂ sobre eletrodo de cobre no LI tetrafluorborato de 1-*n*-butil-3-metil-imidazólio (BMI.BF₄) utilizando Espectroscopia Raman, Espectroscopia no infravermelho próximo(NIR), voltametria cíclica e espectroscopia SERS *in situ*.

Os VCs mostraram que a presença de CO₂ no BMI.BF₄ antecipa a redução do íon BMI⁺ no carbeno correspondente. Os espectros SERS (632,8 nm) e FT-SERS (1064 nm) mostraram sinais característicos do CO adsorvido. Além de produtos da redução do CO₂, como o CO, sinais SERS do carbeno derivado do cátion BMI⁺ e do aduto BMI-CO₂ também foram observados.

A antecipação da redução do CO₂ em CO na presença de filme de Cu₂O sugere que eletrodos de Cu/Cu₂O em LIs poderiam ser usados para a geração tanto de metanol como CO em baixos sobrepotenciais.

Palavras-Chave: Raman; Efeito SERS; Eletroredução do CO₂; Líquidos Iônicos.

ABSTRACT

It is notorious the current concern of society with environmental problems, especially with the CO₂ emissions into the atmosphere. The electrochemical reduction is one way of converting CO₂ into different products. Room temperature ionic liquids (RTILs) derived from the imidazolium cation, present special properties as electrochemical solvents and are good solvents for CO₂. Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS) conjugated as Cyclic Voltammetry (CV) is an extremely powerful spectroscopic technique for studies of electrode/solution interface in RTIL, because of its high sensitivity and the possibility of *in situ* investigations.

In this work, the electrochemical reduction of CO₂ over a copper electrode in the RTIL 1-*n*-butyl-3-methyl imidazolium tetrafluoroborate (BMI.BF₄) was investigated by Raman spectroscopy, Near-infrared Spectroscopy (NIR), cyclic voltammetry and by *in situ* SERS.

The CVs have shown that the presence of CO₂ on the BMI.BF₄ anticipates the reduction of BMI⁺ to the corresponding carbene. SERS (632.8 nm) and FT-SERS (1064 nm) spectra have shown SERS signals from adsorbed CO. As products of CO₂ reduction, besides CO, SERS signals from BMI carbene and from the BMI-CO₂ adduct were also observed.

The anticipation of CO₂ reduction to CO in the presence of Cu₂O film suggests that Cu/Cu₂O electrodes in RTIL could be used to generate methanol as well as CO at lower overpotentials.

Keywords: Raman; SERS Effect; Electroreduction of CO₂; Ionic Liquids.

ÍNDICE

1	INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	17
1.1	Motivação e Revisão Bibliográfica	18
1.1.1	Modos vibracionais do CO e CO ₂ adsorvidos na superfície do cobre:.....	20
1.2	Objetivos:	27
1.3	Fundamentos Teóricos:.....	28
1.3.1	Espectroscopia Raman:.....	29
1.3.2	Espalhamento Raman Intensificado por Superfície:	36
1.3.3	Líquidos Iônicos à Temperatura Ambiente.	45
2	MATERIAIS E MÉTODOS:	49
2.1	Desenvolvimentos dos Objetivos Propostos e Abordagem Experimental Adotada:.....	50
3.1	Escolha e Síntese dos Líquidos Iônicos:.....	58
3.2	Preparação das Amostras:.....	58
3.3	Espectros FT-Raman e de Absorção no Infravermelho Próximo:	59
3.4	Espectros Raman do LI em 632,8 nm e 785 nm:	59
3.5	Voltametria Cíclica:	60
3.6	Estudos Espectroeletróquímicos (FT-SERS e SERS):.....	60
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO:	62
4.1	Espectroscopias de Absorção no Infravermelho Próximo e Raman: ..	63
4.2	Voltametria Cíclica:	67
4.3	Estudos SERS dos sistemas BMIBF ₄ /CO ₂ /H ₂ O:.....	76
4.3.1	Estudos Espectroeletróquímicos (FT-SERS) com excitação em 1064 nm:.....	77

4.3.2	Estudos Espectroeletróquímicos (SERS) com excitação em 623,8 nm:.....	90
4.3.3	Discussão e comparação dos resultados FT-SERS e SERS obtidos em 1064 nm e 632,8 nm.....	93
5	CONCLUSÕES:	106
6	BIBLIOGRAFIA	108

LISTA DE ABREVIATURAS E ACRÔNIMOS

<i>as</i> (subscrito)	<i>Anti-simétrico (modo vibracional).</i>
ATR	<i>Reflectância Total Atenuada.</i>
BMI	<i>Cátion 1-n-butil-3-metil-imidazólio.</i>
BMIM	<i>Cátion 1-n-butil-3-metil-imidazólio.</i>
CHN	<i>carbeno N-heterocíclico.</i>
CV	<i>Cyclic Voltammetry.</i>
DAI	<i>Cátion 1,3-dialquilimidazólio.</i>
ECS	<i>Eletrodo de Calomelano Saturado.</i>
EELS	<i>Espectroscopia de Perda de Energia de Elétrons.</i>
ENH	<i>Eletrodo Normal de Hidrogênio.</i>
EPH	<i>Eletrodo Padrão de Hidrogênio.</i>
EQRP	<i>Eletrodo de Quase-Referência de Platina.</i>
FR	<i>Ressonância de Fermi.</i>
FT-	<i>Transformada de Fourier (espectroscopia por).</i>
He-Ne	<i>Hélio-Neônio (Laser).</i>
IR	<i>Espectroscopia de Absorção no Infravermelho Médio.</i>
IRRAS	<i>Espectroscopia de Absorção/Reflexão no Infravermelho.</i>
KEL-F	<i>Poli(clorotrifluoretileno) - (CF₂CCIF)_n.</i>
KHD	<i>Heisenberg, Kramers e Dirac (Equação de).</i>
LDS	<i>Estado de densidade Local (Nível de Fermi).</i>
LI	<i>Líquido Iônico.</i>
LITA	<i>Líquido iônico à Temperatura Ambiente.</i>
Nd:YAG	<i>Ion Níodímio em matriz sólida (Laser).</i>
NIR	<i>Espectroscopia de Absorção no Infravermelho Próximo.</i>
Py	<i>Piridina.</i>
RAIRS	<i>Espectroscopia de Absorção/Reflexão no Infravermelho.</i>
RR	<i>Raman Ressonante.</i>
RTIL	<i>Room-temperature Ionic Liquids.</i>
<i>s</i> (subscrito)	<i>Simétrico (modo vibracional).</i>
SEIRA	<i>Espectroscopia de Absorção no Infravermelho Intensificada por Superfície.</i>
SERS	<i>Surface-Enhanced Raman Scattering.</i>
SHE	<i>Standard Hydrogen Electrode.</i>
VC	<i>Voltamograma Cíclico (ou Voltametria Cíclica).</i>
δ	<i>Deformação de ângulo (modo vibracional).</i>
ν	<i>Estiramento (modo vibracional).</i>

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Modos vibracionais observados nos espectros de SERS durante a adsorção de CO ₂ ou sua redução eletroquímica em superfícies de cobre, com a atribuição-tentativa correspondente.	97
--	----

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.1:** Representação esquemática do ciclo curto do carbono na produção de combustível a partir de CO₂ em reator eletroquímico..... 20
- Figura 1.2:** Espectros de absorção no infravermelho médio do Monóxido de Carbono em estado gasoso (obtido na base de dados do *National Institute of Standards and Technology*). 21
- Figura 1.3:** Representação esquemática de CO adsorvido na superfície do cobre. (a) CO adsorvido em configuração de ponte entre átomos (configuração “*bridge*”), mostrando o modo de estiramento da ligação C-O; (b) CO adsorvido diretamente sobre o átomo (configuração “*on top*”), mostrando novamente o estiramento C-O; (c) CO adsorvido “*on top*”, mostrando o modo de estiramento da ligação Cu-CO; (d) CO adsorvido “*on top*”, mostrando o modo de rotação frustrada. As setas indicam os movimentos relativos dos átomos. As faixas de valores correspondem às regiões em número de ondas onde estas vibrações são relatadas nas referências da literatura.³⁵⁻⁴³ 22
- Figura 1.4:** Diagrama de energia do espalhamento Raman. ΔE é a diferença de energia entre os estados vibracionais fundamental e excitado e $h\nu$ é a energia do fóton incidente. 30
- Figura 1.5:** Elipsóide de polarizabilidade..... 33
- Figura 1.6:** Espectro Raman da piridina adsorvida sobre eletrodo de prata policristalino. (a) corresponde ao eletrodo polido, e (b) com superfície modificada por ciclos de oxidação-redução. A concentração de piridina é 0,05 mol/L e a espessura de solução sobre o eletrodo é de 2 mm. As demais condições experimentais são idênticas para os dois espectros. 36
- Figura 1.7:** Diagrama de energia de uma molécula adsorvida em uma superfície metálica. As setas (b) e (c) representam as transições de transferência de carga possíveis. (adaptado da referência 63)..... 41

Figura 1.8: Diagrama de energia do sistema metal-adsorbato durante um experimento com aplicação de potencial elétrico na superfície metálica. O nível de Fermi (LDS) do metal se desloca conforme o potencial aplicado. (gaussianas representadas ao longo da reta diagonal), se aproximando ou afastando energeticamente dos orbitais de fronteira da piridina (Py). E_{ct} é a energia da transição de transferência de carga metal-adsorbato. (extraído da referência 65).	43
Figura 1.9: Reação do cloreto de etilpiridínio e tricloreto de alumínio para a formação de LI. (Adaptado da referência 71).	45
Figura 1.10: Cátion 1,3-dialquilimidazólio (DAI). R_1 e R_2 representam grupos alquila diversos. (Adaptado da referência 33)	46
Figura 1.11: Exemplos de líquidos iônicos derivados do cátion 1- <i>n</i> -butil-3-metil-imidazólio (BMI). (adaptado da referência 79).	47
Figura 1.12: Estrutura supramolecular de um LI do tipo $[(DAI)_x(X)_{x-n}]^{n+}[(DAI)_{x-n}(X)_x]^{n-}$. (Extraído de referência 78).	48
Figuras 2.1(A) e (B): Célula espectroeletroquímica construída a partir de um frasco de Shlenk. A figura da esquerda (A) mostra a posição dos eletrodos internos e a janela de quartzo em frente ao eletrodo de trabalho. A figura da direita (B) mostra a célula montada no interferômetro Equinox 55 para aquisição de espectros.	51
Figura 2.2: Esquema detalhado da célula espectroeletroquímica construída a partir de um frasco de Shlenk, projetada sob medida para a realização dos experimentos com obtenção simultânea de espectros no interferômetro Equinox 55.	52
Figuras 2.3(A) e (B): Célula espectroeletroquímica com corpo em Kel-F especialmente construída para uso no microscópio Raman Invia do Renishaw. A figura superior (A) mostra a montagem da célula no microscópio e a figura inferior (B) mostra os detalhes da posição dos eletrodos e da objetiva.	54

Figura 2.4: Esquema detalhado da célula espectroeletróquímica horizontal construída em Kel-F e projetada sob medida para a realização dos experimentos com obtenção simultânea de espectros no microscópio Raman Invia do Renishaw.	55
Figura 4.1: Espectros de absorção no infravermelho próximo das várias amostras. A Inserção corresponde a uma visão ampliada dos espectros dos sistemas BMI.BF ₄ (seco) e BMI.BF ₄ /CO ₂ na região 5000 – 5400 cm ⁻¹	64
Figura 4.2: Espectros Raman nos comprimentos de onda de excitações indicados, das amostras de BMI.BF ₄ Puro.	65
Figura 4.3: Espectros de FT-Raman (1064 nm) das amostras indicadas....	66
Figura 4.4: VC do eletrodo de cobre em BMI.BF ₄ seco (A) e com água (B), ambos na velocidade de varredura de 200 mV/s.	67
Figura 4.5: VCs do eletrodo de cobre no sistema BMI.BF ₄ /CO ₂ , nas velocidades de varredura indicadas.	68
Figura 4.6 (A) e (B): VCs do eletrodo de cobre no sistema BMI.BF ₄ /CO ₂ /H ₂ O, nas velocidades de varreduras indicadas.	69
Figura 4.7: Voltamogramas cíclicos em BMI.BF ₄ ; (a) Eletrodo de ouro, na ausência de CO ₂ , $v = 50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$; (b) Eletrodo de cobre, na ausência de CO ₂ ; $v = 50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$; (c), (d) e (e) Eletrodo de cobre na presença de CO ₂ nas velocidades de varredura de 5, 10 e 20 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, respectivamente. (f) É uma visão ampliada de (c).	71
Figura 4.8: Voltamogramas Cíclicos dos sistemas BMI.BF ₄ /CO ₂ : (b) e BMI.BF ₄ puro. (c) corresponde a derivada ($\partial i/\partial E$) da varredura catódica de (a). Ambos os VCs foram obtidos com 20 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ de varredura.	73
Figura 4.9: Esquema dos mecanismos de formação do aduto BMI-CO ₂ (Superior) e do Monóxido de Carbono (Inferior) sobre o eletrodo de cobre no sistema BMI.BF ₄ /CO ₂	75

- Figura 4.10:** Comparação dos espectros Raman do BMI.BF₄ excitado em 1064 nm na ausência (a) e presença (b) de CO₂. A fração molar de CO₂ estimada no LI é de aprox. 0,05. 76
- Figura 4.11:** Espectros Raman do eletrodo de Cu em BMI.BF₄ com H₂O (circuito aberto): (A) Espectro do eletrodo não ativado e (B) espectro do eletrodo após ativação, apresentando um elevado sinal de fundo. O fundo foi intensificado propositalmente, estacionando o potencial durante alguns segundos no pico de oxidação, durante o ciclo de ativação. 78
- Figura 4.12:** Espectros FT-SERS do eletrodo de Cu em BMI.BF₄ puro nos potenciais indicados (vs. EQRP): Vista geral (Superior) e detalhada (Inferior - regiões de alto e baixo números de onda). Os espectros foram mantidos sem correção de linha-base para evidenciar as variações do fundo espectral com o potencial. A vista geral mostra a interferência na região 2000 - 2500 cm⁻¹ devido a absorção do vapor de água da atmosfera. 79
- Figura 4.13:** Espectros FT-SERS do eletrodo de cobre no sistema BMI.BF₄/CO₂ nos potenciais indicados: Vista geral (Superior) e detalhada (Inferior - regiões de alto e baixo números de onda). Os espectros foram mantidos sem correção de linha-base para evidenciar as variações do fundo espectral com o potencial. A vista geral mostra a interferência na região 2000 - 2500 cm⁻¹ devido a absorção do vapor de água da atmosfera, e a transição característica do CO formado eletroquimicamente. 81
- Figura 4.14:** Detalhe dos espectros FT-SERS em -0,2 V, -0,6 V e -0,8V vs. EQRP. A área delimitada pelas linhas tracejadas corresponde a região com interferência devido a absorção de radiação espalhada pelas moléculas de água da atmosfera (excitação em 1064 nm). 82
- Figura 4.15:** Espectros correspondentes à diferença entre o espectro FT-SERS obtido em BMI.BF₄ na presença de CO₂ e na presença de água (sem CO₂), nos potenciais indicados. 83
- Figura 4.16:** Espectro correspondente à diferença entre o espectro FT-SERS obtido no potencial de -0,6 V para eletrodo de cobre em BMI.BF₄

puro e o espectro FT-SERS do eletrodo de cobre, no mesmo potencial, em BMI.BF₄ com água (sem CO₂)..... 84

Figura 4.17: Espectros FT-SERS do eletrodo de cobre em BMI.BF₄ com CO₂ e H₂O (espectros A e B) e com CO₂ (espectros C e D) nos mesmos potenciais, mostrando a supressão da transição centrada em 2069 cm⁻¹ na presença de água no meio..... 85

Figura 4.18: Espectros SERS do eletrodo de cobre em BMI.BF₄ com H₂O nos potenciais indicados. 86

Figura 4.19: Espectros FT-SERS do eletrodo de cobre em BMI.BF₄ com H₂O e CO₂ nos potenciais indicados: Vista geral (Superior) e detalhada (Inferior - regiões de alto e baixo números de onda). Os espectros foram mantidos sem correção de linha-base para evidenciar as variações do fundo espectral com o potencial. A vista geral mostra a interferência na região 2000 - 2500 cm⁻¹ devido a absorção do vapor de água da atmosfera. 88

Figura 4.20: Espectros SERS (632,8 nm) do eletrodo de cobre em BMI.BF₄ puro nos potenciais indicados. 90

Figura 4.21: Espectros SERS (632,8 nm) do eletrodo de cobre no sistema BMI.BF₄/H₂O nos potenciais indicados. 91

Figura 4.22: Espectros SERS (632,8 nm) do eletrodo de cobre no sistema BMI.BF₄/CO₂ nos potenciais indicados. Observe que foi inserido na parte inferior o espectro de circuito aberto (O.C.) do eletrodo ativado *in situ*..... 92

Figura 4.23: Espectros FT-SERS de eletrodo de cobre no sistema BMI.BF₄/CO₂ nos potenciais indicados, com indicação das transições de interesse. É apresentado também o espectro de circuito aberto (O.C.) do eletrodo ativado *in situ*, para comparação..... 94

Figura 4.24: Visão comparativa dos espectros (a) FT-SERS (1064 nm) e (b) SERS (632,8 nm) do eletrodo de cobre na mistura BMI.BF₄/CO₂ nos potenciais indicados, na região de estiramento CO. Os espectros em (a) foram obtidos através da subtração dos espectros do BMI.BF₄ dos espectros de BMI.BF₄/CO₂

nos mesmos potenciais. (c) - A dependência dos sinais de SERS sobre o potencial aplicado: (\square) $\nu_{as} \text{CO}_2$; (\blacksquare) $\nu_1\text{CO}$; (\blacktriangle) $\nu_2\text{CO}$ e (1), (2) e (3) são os resultados de regressão linear para os dados selecionados. As inclinações correspondentes e os coeficientes de correlação são indicados na parte superior. 95

Figura 4.25: Estrato de saída da desconvolução espectral por gaussianas do espectros SERS do sistema BMI.BF₄/CO₂ (excitação em 632 nm) na região de 1750 cm⁻¹ – 2350 cm⁻¹ nos potenciais indicados. A análise dos dados foi realizada com o software GRAMS AI[®](THERMO). 99

Figura 4.26: Espectros SERS (excitação em 632,8 nm) do eletrodo de cobre no sistema BMI.BF₄/CO₂ nos potenciais indicados. A inserção (a) mostra uma vista ampliada da região de 1500 a 1700 cm⁻¹ e (b) mostra a região de 100 a 450 cm⁻¹ dos espectros SERS em -0.6 V para: (1) o eletrodo de cobre em BMI.BF₄ puro e (2), para o eletrodo de cobre na mistura BMI.BF₄/CO₂. 103

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1 Motivação e Revisão Bibliográfica

Hoegh-Guldberg *et al.* mostram a relação entre as elevadas concentrações de CO₂ na atmosfera terrestre no momento atual e o aquecimento global e a acidificação dos oceanos.¹ Como a contribuição das emissões elevadas de CO₂ para as mudanças climáticas é um consenso, existe uma preocupação justificada na busca por tecnologias que levem a uma redução nas emissões de CO₂. Algumas dessas ações são: i) o aumento da eficiência de conversão de energia, ii) a redução da demanda de energia e iii) o uso de fontes alternativas de energia livres de carbono (nuclear, solar, eólica, geotérmica, etc.).² No entanto, por maiores que sejam esses esforços, a nossa sociedade ainda vai depender por um tempo razoável de combustíveis fósseis como fonte de energia. Portanto, outras ações, paralelas àquelas que levam a uma redução nas emissões, envolvem a retenção e/ou sequestro de CO₂ atmosférico.

As florestas são os responsáveis naturais pelo sequestro de aproximadamente 33% do CO₂ proveniente de emissões antropogênicas de carbono.³ No entanto, as áreas de florestas vêm diminuindo ano após ano, e a preservação das áreas de florestas e sua expansão dependem de políticas públicas de governo, as quais caminham em passos lentos. Assim, se torna necessário o desenvolvimento de processos não-naturais para o sequestro de CO₂. Um desses processos envolve o sequestro de CO₂ e sua injeção como fluido supercrítico em reservatórios geológicos estáveis.^{4,5} Este processo é também conhecido como mineralização *in situ*.² Outro processo de sequestro de CO₂, inicialmente proposto por Seifritz,⁶ é o conhecido como mineralização *ex situ*, no qual silicatos de cálcio e/ou magnésio são convertidos em carbonatos.²

Uma das alternativas para a remoção controlada de CO₂ da atmosfera a ser considerada é a redução eletroquímica de CO₂.^{7,8,9} Neste contexto, trabalhos tem sido realizados com o objetivo de sintetizar substâncias químicas de interesse usando CO₂ como matéria-prima na eletrossíntese, em meio aquoso, de formiato,¹⁰ uréia¹¹ e etileno,¹² gás de síntese (CO e H₂),¹³ de uma

mistura de hidrocarbonetos combustíveis¹⁴ e em diferentes alcoóis, incluindo metanol.^{15,16} Vários desses processos, incluindo a redução catalítica de CO₂ foram revistos recentemente.¹⁷

Líquidos iônicos (LIs), por atuarem como eletrólito e solventes inertes em ampla faixa de potenciais,¹⁸ também têm sido usados em processos eletroquímicos de conversão de CO₂, como por exemplo, na eletrocarboxilação de olefinas,¹⁹ na síntese eletroquímica de carbamatos orgânicos a partir de aminas e CO₂,²⁰ na síntese de dimetil carbonato,²¹ na conversão de CO₂ e água em gás de síntese (CO e H₂),²² e na síntese eletrocatalítica de polietileno de baixa densidade a partir de CO₂ e água.²³

LIs apresentam diversos benefícios para a redução de CO₂ e sua conversão em produtos de interesse,²⁴ em especial a ampla janela eletroquímica característica dos mesmos. Diversos trabalhos da literatura se propõem a aproveitar essas vantagens potenciais dos LIs para estudar a eletroredução de CO₂ a metanol ou outros combustíveis, como gás de síntese, empregando LIs como eletrólitos e solventes,²⁵ usado eletrodos de cobre, cobre modificado por filmes de Cu₂O^{26,27,28,29,30} e outros materiais nanoestruturados com atividade catalítica.³¹ Outra grande vantagem do uso de LIs como solventes e eletrólitos é sua estabilidade química, que permite a reutilização do mesmo em diversos ciclos, contribuindo assim para a redução do impacto ambiental causado pelo uso de solventes orgânicos ou aquosos que precisam ser descartados.

Se considerarmos a possibilidade de transformação de CO₂ em combustíveis, o impacto na redução dos níveis de CO₂ atmosférico seria ainda maior. Por exemplo, energia hidroelétrica poderia ser utilizada em reator eletroquímico para a síntese de combustíveis a partir de CO₂, num ciclo curto, conforme ilustrado na Figura 1.1.

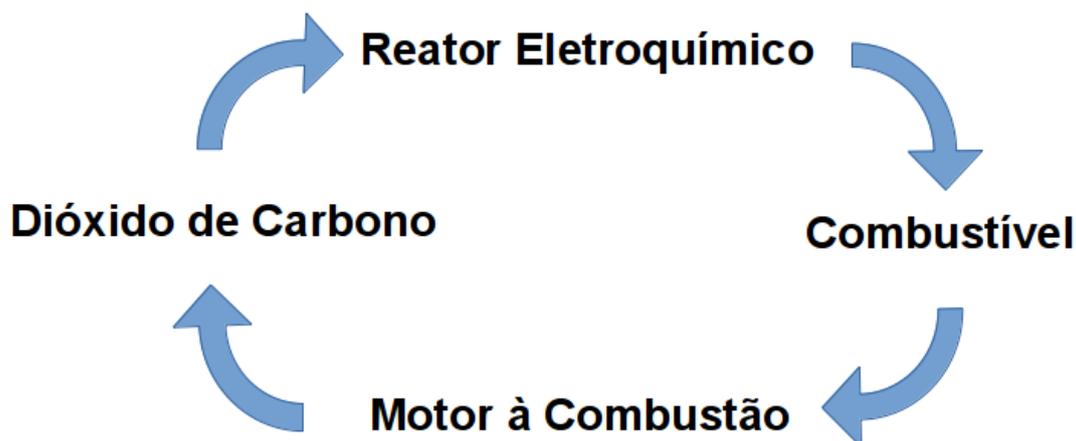


Figura 1.1: Representação esquemática do ciclo curto do carbono na produção de combustível a partir de CO₂ em reator eletroquímico.

Neste caso, estaríamos convertendo energia elétrica em energia química. O armazenamento de energia química na forma de combustíveis é mais simples do que o armazenamento de energia elétrica em baterias e, além disso, já existe toda uma infraestrutura bem desenvolvida de armazenamento de combustíveis, tornando fácil a sua distribuição para uso, em especial para aplicações que dependam do transporte do mesmo.

Já foi demonstrado que o uso da espectroscopia Raman, e em especial do efeito SERS, aliado com o uso de líquidos iônicos como solventes é uma poderosa ferramenta para o estudo *in situ* de processos eletroquímicos em superfícies metálicas.^{32,33} Contudo, até o presente momento não existem trabalhos na literatura que utilizam técnicas espectroscópicas *in situ* para investigar a redução eletroquímica de CO₂ em meio de líquidos iônicos.

1.1.1 Modos vibracionais do CO e CO₂ adsorvidos na superfície do cobre:

Uma vez que o monóxido e o dióxido de carbono são as principais espécies esperadas na superfície do cobre, a seguir é apresentada uma

discussão e revisão sobre a atribuição dos modos vibracionais de CO e CO₂ sobre superfícies de cobre.

O monóxido de carbono na fase gasosa apresenta uma absorção no infravermelho centrada em 2148 cm⁻¹ que é atribuído ao modo de estiramento da ligação C-O (ν_{CO}), Figura 1.2.

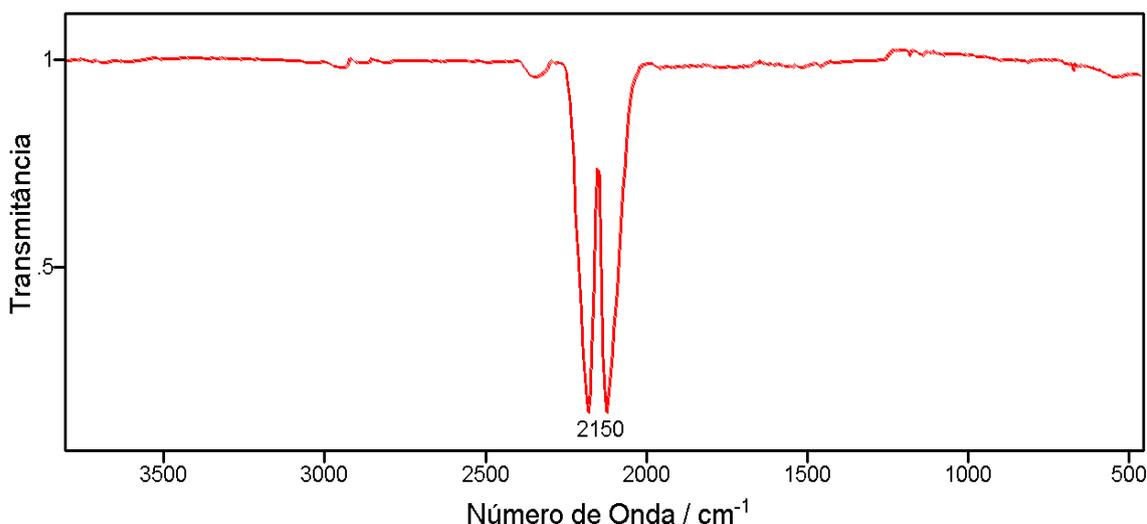


Figura 1.2: Espectros de absorção no infravermelho médio do Monóxido de Carbono em estado gasoso (obtido na base de dados do *National Institute of Standards and Technology*)³⁴.

Existem diversos trabalhos na literatura que relatam os modos vibracionais do CO adsorvido em diferentes tipos de superfícies de cobre, observados por meio de técnicas diversas, tais como Espectroscopia de Absorção/Reflexão no Infravermelho (IRRAS e RAIRS),³⁵ FT-RAIRS,^{36,37} Espectroscopia de perda de energia de elétrons (EELS),³⁶ SERS^{38,39,40,41,42,43} e Espectroscopia de absorção no infravermelho intensificada por superfície (SEIRA).⁴³ Os modos vibracionais mais comuns para o monóxido de carbono adsorvido sobre a superfície do cobre são mostrados na Figura 1.3, que representa também a rotação frustrada ou restringida de CO adsorvido.

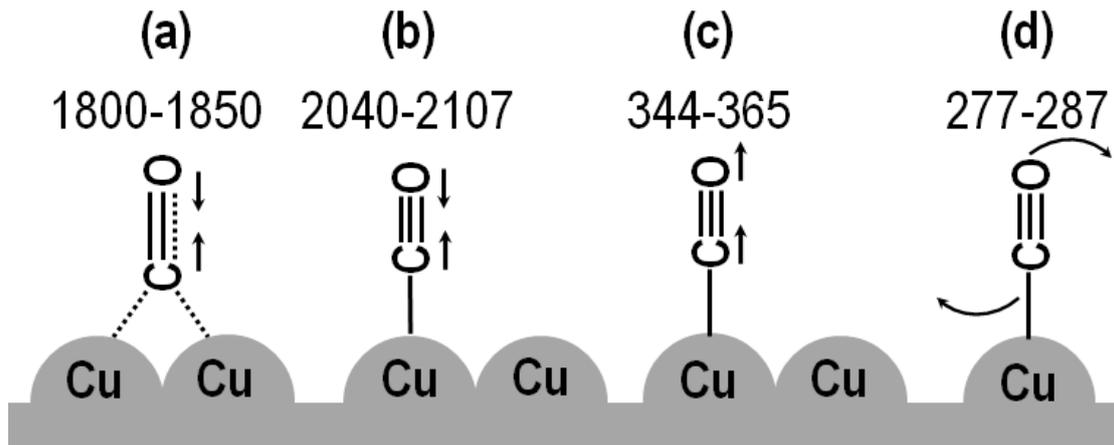


Figura 1.3: Representação esquemática de CO adsorvido na superfície do cobre. (a) CO adsorvido em configuração de ponte entre átomos (configuração "bridge"), mostrando o modo de estiramento da ligação C-O; (b) CO adsorvido diretamente sobre o átomo (configuração "on top"), mostrando novamente o estiramento C-O; (c) CO adsorvido "on top", mostrando o modo de estiramento da ligação Cu-CO; (d) CO adsorvido "on top", mostrando o modo de rotação frustrada. As setas indicam os movimentos relativos dos átomos. As faixas de valores correspondem às regiões em número de ondas onde estas vibrações são relatadas nas referências da literatura.³⁵⁻⁴³

O modo de estiramento Cu-CO para o CO adsorvido em Cobre(111) a 100 K e para baixos recobrimentos superficiais (até $\theta = 0,44$) aparece em $332-338 \text{ cm}^{-1}$, conforme observado por EELS.³⁶ Para $\theta > 0,44$, além do estiramento CO aparece um ombro em 293 cm^{-1} , que é atribuído a rotação frustrada da molécula de CO adsorvida em conformação inclinada. O modo de rotação frustrada do CO adsorvido em Cu(111) e Cu(100), assim como o modo de estiramento Cu-CO, foram também observados em cerca de 285 cm^{-1} e 345 cm^{-1} , respectivamente, por espectroscopia no infravermelho distante.⁴⁴

Ackemann e Otto,^{38,39} em seus estudos por SERS da adsorção de CO em filmes de cobre depositados à frio, observaram duas transições características na região de baixos números de onda, em 282 e 355 cm^{-1} , as quais foram atribuídas respectivamente à rotação frustrada do CO e ao estiramento Cu-CO. É interessante observar que a transição larga em 282 cm^{-1} é observada no espectro SERS à 350 K, enquanto que nenhum sinal é

observado na região do estiramento CO. No entanto, em um trabalho posterior, Pohl e Otto usaram SERS para investigar a adsorção e a reação química do CO₂ sobre superfície de cobre dopada com potássio. Eles observaram duas transições em números de onda baixos, em 280 cm⁻¹ e 368 cm⁻¹, as quais foram atribuídas ao modo de libração e translação frustrada na direção normal à superfície, respectivamente.⁴⁰

Em um estudo por espectroscopia SERS da redução eletroquímica de CO₂ com eletrodo de cobre policristalino em solução aquosa, Oda *et al.* observaram uma transição larga em 283 cm⁻¹ para -0,6 V vs. ECS de potencial aplicado.⁴⁵ Neste mesmo potencial nenhum sinal é observado na região de estiramento C-O (1950 - 2100 cm⁻¹). À medida que o potencial se torna mais negativo, duas transições aparecem na região de estiramento do CO, e um novo sinal aparece em aproximadamente 360 cm⁻¹. Os autores atribuíram a transição larga em 283 cm⁻¹ ao estiramento Cu-Cl do cloreto adsorvido no eletrodo, uma vez que o mesmo foi ativado em solução de KCl, e o sinal perto de 360 cm⁻¹ foi atribuído ao modo de estiramento Cu-CO.

Hein *et al.* utilizaram SERS e SEIRA para investigar a co-adsorção de CO e etileno em filmes de Cu depositados a frio. Eles observaram uma banda em 366-372 cm⁻¹, que foi atribuída ao modo de estiramento Cu-CO.⁴³ Os autores também observaram uma transição em aproximadamente 280 cm⁻¹, que foi atribuída ao modo de libração do CO. No entanto, este sinal ainda é observado com elevadas coberturas de etileno na presença de CO, quando não são observados sinais dos estiramentos C-O ou Cu-CO. Há uma diferença notável entre os estiramentos CO (para o CO ligado “*on top*”) observados em experimentos de reflectância e por espectroscopia no infravermelho e SERS do CO adsorvido sobre superfícies de cobre em baixas pressões. Além das diferenças na posição do pico, o formato da banda também é bastante diferente. Por exemplo, para o CO adsorvido em filmes de cobre depositado à frio (cerca de 40 K) com elevadas coberturas, a banda larga centrada em 2107 cm⁻¹ apresenta um perfil assimétrico com uma largura total de 100 cm⁻¹,³⁹⁻⁴² enquanto que para o CO adsorvido em filmes de cobre depositados sobre vidro ou óxido de magnésio, os valores de largura de meia

altura da banda estão entre 20 e 60 cm^{-1} , e as linhas observadas tem perfil simétrico.³⁵ De acordo com Brukbauer e Otto, o perfil assimétrico da banda do CO se deve ao fônon associado ao estiramento CO formado pela interação CO-CO.⁴²

Os espectros de reflectância do CO adsorvido sobre eletrodo de cobre em solução eletrolítica aquosa mostram duas absorções na região espectral de 2000 a 2100 cm^{-1} , uma centrada em 2085-2081 cm^{-1} e outra em aproximadamente 2040 cm^{-1} .⁴⁶ A intensidade relativa destas duas absorções se altera conforme o potencial aplicado. Por exemplo, em -0,7 V (vs ENH), apenas a transição em 2040 cm^{-1} é observada, com uma largura de meia altura de 30 cm^{-1} . Para potenciais mais negativos como -1,0 V, a transição em 2081 cm^{-1} (largura de meia altura = 8 cm^{-1}) é predominante, e o sinal perto de 2040 cm^{-1} aparece apenas como um ombro fraco.

Oda *et al.* também investigaram a adsorção de CO em filmes de cobre depositados sobre Pt(110) por IRRAS.⁴⁵ Eles observaram a absorção em 2040 cm^{-1} e outra absorção acima de 2100 cm^{-1} . Estes autores também estudaram os espectros SERS de CO adsorvido em eletrodo de cobre e observaram dois largos sinais SERS em 2084 e 1934 cm^{-1} , com -0,6 V (vs ENH) de potencial aplicado. Estas duas transições foram atribuídas ao CO adsorvido em diferentes sítios superficiais.

O CO_2 gasoso apresenta duas absorções no infravermelho em 667 cm^{-1} e 2349 cm^{-1} , que são atribuídos aos modos de deformação de ângulo (δ) e estiramento assimétrico (ν_{as}), respectivamente, e dois sinais Raman em 1286 cm^{-1} e 1388 cm^{-1} , os quais são atribuídos a ressonância de Fermi envolvendo os modos 2δ e estiramento simétrico (ν_{s}). Akemann e Otto investigaram a adsorção de CO_2 à 40 K em filmes de cobre depositados a frio por SERS. Eles observaram sinais SERS em 1359, 1175, 765 e 648 cm^{-1} .⁴⁷ Os sinais SERS em 1359 cm^{-1} e 648 cm^{-1} foram atribuídos respectivamente aos modos de estiramento simétrico e deformação de ângulo do CO_2 adsorvido nos sítios E_1 da superfície, enquanto os sinais em 1175 e 765 cm^{-1} foram atribuídos, respectivamente, aos modos de estiramento simétrico e deformação

angular do radical $\text{CO}_2^{\cdot-}$ adsorvido nos sítios superficiais E_2 . De acordo com estes autores, os sítios E_2 são sítios superficiais com defeitos em escala atômica, que desaparecem após o recozimento da película de cobre acima de 150 K, e são responsáveis pela ativação de CO_2 para gerar $\text{CO}_2^{\cdot-}$.³⁹ Cabe aqui citar que o modo de estiramento assimétrico do CO_2 adsorvido sobre os sítios E_1 é observado em 2292 cm^{-1} com intensidades razoáveis para exposições elevadas de CO_2 (5 a 20 L).⁴⁰

Oda *et al.* investigaram a redução eletroquímica do CO_2 sobre eletrodos de prata e cobre em soluções de 3,5 mol/L de KCl saturadas com CO_2 .⁴⁵ Nos experimentos com eletrodo de cobre, dependendo do potencial aplicado eles observaram dois diferentes sinais SERS de estiramento da ligação C-O, um sinal estreito em aprox. 2082 cm^{-1} e um sinal largo em $2037\text{-}1998\text{ cm}^{-1}$, os quais apresentaram deslocamento do número de onda conforme o potencial aplicado. Um sinal SERS observado em 1054 cm^{-1} foi atribuído ao estiramento totalmente simétrico do CO_3^{2-} produzido na superfície durante a redução eletroquímica. Eles também observaram o modo de estiramento Cu-CO em 360 cm^{-1} .

Smith *et al.*⁴⁸ e Batista e Temperini⁴⁹ investigaram a redução eletroquímica de CO_2 em solução aquosa eletrolítica utilizando SERS. Batista e Temperini usaram soluções de diferentes pH, e observaram sinais SERS de diferentes hidrocarbonetos como etileno e etilidino, bem como de outras espécies contendo grupos C=C e C=O. Eles também observaram a formação de CO como produto intermediário de redução eletroquímica do CO_2 , com sinais SERS em $274\text{ - }280\text{ cm}^{-1}$, $356\text{ - }360\text{ cm}^{-1}$ e $2060\text{ - }2080\text{ cm}^{-1}$, os quais foram atribuídos respectivamente a rotação frustrada da molécula de CO, ao estiramento da ligação Cu-CO e ao estiramento da ligação C-O. É importante ressaltar que nem todos os espectros SERS nos quais aparece o modo de estiramento C-O apresentaram também os modos de rotação frustrada do CO em aproximadamente 280 cm^{-1} , bem como o modo de estiramento Cu-CO. Por exemplo, para um pH de 6,7 e -0,5 V de potencial aplicado, o estiramento da ligação C-O e o estiramento Cu-CO foram observados, mas não o modo de rotação frustrada do CO. Já para o potencial de -1,0V no mesmo pH, apenas o

estiramento C-O é observado. Os espectros SERS em solução de bicarbonato também mostram resultados semelhantes. Em -1,0 V, o modo de estiramento C-O é claramente observado perto de 2080 cm^{-1} , mas nenhum sinal é observado abaixo de 400 cm^{-1} . Além disso, na solução de pH 9,5 com -0,5 V de potencial aplicado, uma banda muito intensa e larga é observada em aproximadamente de 2080 cm^{-1} , assim como um sinal próximo à 280 cm^{-1} , mas nenhum sinal correspondente ao modo de estiramento Cu-CO perto de 360 cm^{-1} .

Kudelski *et al.* investigaram a electroredução de CO_2 sobre uma liga amorfa de Cu-Zr em soluções aquosas de $0,1\text{ mol/L}$ de HCO_3^- e $0,02\text{ mol/L}$ de Na_2SO_4 saturadas com CO_2 gasoso.⁴¹ Eles observaram sinais SERS em 1030 , 1290 , 1322 e 1384 cm^{-1} , os quais foram atribuídos aos íons carbonato e formiato ligados à superfície em configuração bidentada. Eles também observaram dois sinais SERS não totalmente resolvidos em 2110 cm^{-1} e 2142 cm^{-1} , que foram atribuídos ao CO adsorvido em diferentes sítios superficiais.

1.2 Objetivos:

O Objetivo principal deste trabalho foi estudar a eletroredução da molécula do dióxido de carbono em eletrodo de cobre policristalino. Nesse sentido, procurou-se aliar as vantagens do uso de uma técnica de estudo *in situ*, que permita investigar e caracterizar nas condições experimentais e em tempo real os diversos processos eletroquímicos ocorridos sobre o eletrodo. Procurou-se também utilizar como solvente um líquido iônico à temperatura ambiente, que apresenta diversas vantagens e potencialidades como solvente eletroquímico, e especialmente importante nas aplicações que envolvem o sequestro de CO₂.

Como objetivos secundários deste trabalho, procurou-se também:

- Desenvolver uma abordagem experimentalmente viável para a realização dos experimentos de eletroredução do CO₂ no líquido iônico escolhido;
- Projetar e construir células eletroquímicas especialmente planajadas para as condições experimentais e equipamentos;
- Determinar as condições de preparação das superfícies ativas, bem como as condições experimentais adequadas para o acompanhamento e caracterização dos processos e substâncias formadas nos sistemas de estudo;
- Estudar o efeito da presença de água na eletroredução do CO₂ em cobre nas condições experimentais escolhidas.

1.3 Fundamentos Teóricos:

1.3.1 Espectroscopia Raman:

Os físicos Indianos C.V. Raman (1888-1970), e K. S. Krishnan descreveram em 1928 um novo fenômeno de espalhamento da radiação eletromagnética.⁵⁰ Pela descoberta do efeito (que se tornou conhecido como *Efeito Raman*) e por suas pesquisas posteriores sobre o mesmo, os dois foram laureados com o Prêmio Nobel em Física de 1930.

O Efeito Raman consiste no espalhamento inelástico da radiação eletromagnética pela sua interação com os átomos e moléculas. Ele ocorre paralelamente (e em grau muito menor) com o espalhamento Rayleigh, que é o espalhamento elástico da radiação que ocorre nas mesmas circunstâncias. Por ser um fenômeno de interação em escala atômica, a descrição física do Efeito Raman envolve considerações de domínio quântico. O espalhamento da radiação é a mudança da trajetória da mesma devido a sua interação com a matéria. Do ponto de vista corpuscular e da mecânica clássica, o espalhamento da radiação eletromagnética pode ser representado como uma colisão de partículas: os átomos que compõe a matéria e os fótons que compõe a radiação, modificando a direção destes. No caso do espalhamento Rayleigh, ocorre uma colisão elástica entre as partículas, e a radiação espalhada tem a mesma energia do fóton incidente. O Efeito Raman consiste então no espalhamento devido a colisões inelásticas, onde o fóton espalhado tem energia diferente da inicial.

A descrição quântica do mesmo fenômeno pode ser feita de forma simplificada por meio de um diagrama energético (Figura 1.4).

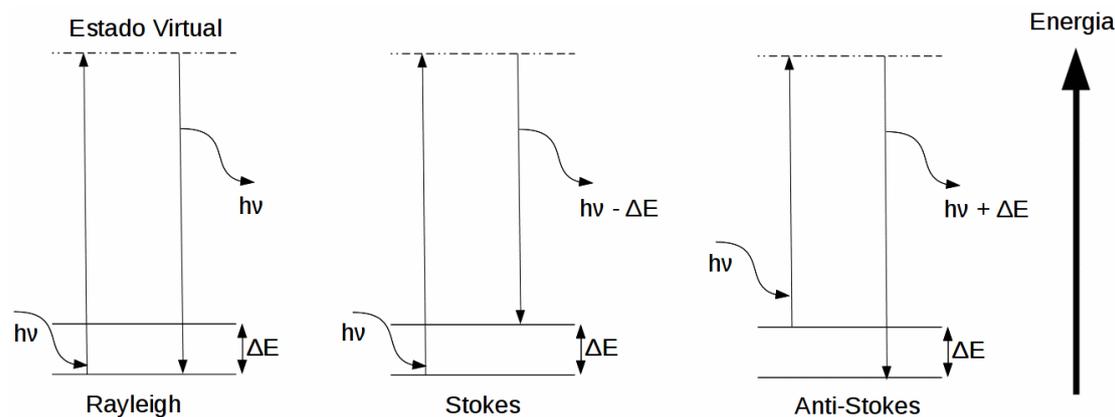


Figura 1.4: Diagrama de energia do espalhamento Raman. ΔE é a diferença de energia entre os estados vibracionais fundamental e excitado e $h\nu$ é a energia do fóton incidente.

A interação de um fóton com energia $h\nu$ com uma molécula é representado por um estado virtual de energia (isto é, um nível de energia que não é um auto-estado da molécula), com o retorno da molécula a um estado de energético da mesma e o espalhamento do fóton. A interação do fóton com a molécula perturba todos os níveis de energia da mesma, os quais interferem no fenômeno de espalhamento resultante.

Em um caso típico (diagrama à esquerda, Figura 1.4), a molécula está no mesmo estado de energia vibracional antes e depois da colisão, ou seja, não há modificação na energia do fóton espalhado (espalhamento Rayleigh). Os outros dois diagramas representam situações onde a molécula tem estados energéticos vibracionais diferentes antes e após a colisão, e o fóton espalhado também terá energia diferente do fóton incidente, que corresponde à energia recebida ou transferida para a molécula. No caso onde a interação promove a molécula a um estado excitado (e o fóton espalhado tem energia menor que o fóton incidente $h\nu - \Delta E$, diagrama do centro, Figura 1.4), o fenômeno é chamado de espalhamento Stokes, em analogia ao deslocamento semelhante observado no fenômeno de fluorescência molecular. No diagrama da direita se observa o fenômeno inverso (espalhamento anti-Stokes). A molécula inicialmente em um

estado excitado está em um estado de menor energia após o espalhamento, e o fóton espalhado tem energia $h\nu + \Delta E$ maior que o fóton incidente.

A população estatística dos níveis vibracionais de uma molécula segue a distribuição de Boltzmann. Nas temperaturas inferiores às de dissociação das ligações químicas nas moléculas, a população de moléculas no estado vibracional fundamental é preponderante, e somente uma fração reduzida das mesmas se encontra em estados excitados. Isso faz com que o espalhamento Stokes seja mais provável que o Anti-Stokes. Contudo, como já foi dito anteriormente a seção de choque para a ocorrência do Efeito Raman (Stokes e Anti-Stokes) é bastante reduzida, o que faz com que o mecanismo preponderante observado seja o espalhamento Rayleigh.

Portanto, do ponto de vista instrumental, a detecção e estudo do Efeito Raman necessita de fontes de radiação monocromática extremamente intensas (geralmente lasers), filtros ou monocromadores de grande poder de separação para supressão da linha Rayleigh e detectores de radiação bastante sensíveis, de forma a compensar a baixa intensidade inerente do fenômeno.

Uma vez que as diferenças de energia nos fótons espalhados no Efeito Raman correspondem a transições de níveis vibracionais, o Efeito Raman é um mecanismo importante para o estudo das ligações químicas em gases, líquidos e sólidos cristalinos e amorfos. Como será mostrado, o mecanismo do Efeito Raman é diferente do observado na absorção de radiação infravermelha. Assim, as informações obtidas pelas duas técnicas são fundamentalmente diferentes e complementares.

Modelos Teóricos

Um modelo teórico para o Efeito Raman foi desenvolvido por Placzek em 1934, usando a teoria da Polarizabilidade.⁵¹ Posteriormente, Heisenberg,

Kramers, Dirac e outros desenvolveram um modelo mecânico-quântico para o fenômeno.⁵²

Quando a radiação interage com uma molécula, o campo eletromagnético oscilante induz um momento de dipolo elétrico na mesma (equação 1.1):

$$P = \alpha E \quad (1.1)$$

E representa o vetor campo elétrico sobre a molécula, P corresponde ao vetor momento de dipolo induzido e α é o tensor de polarizabilidade molecular. A equação 1.1 desenvolvida para as três coordenadas cartesianas tem a forma:

$$P_x = \alpha_{xx}E_x + \alpha_{xy}E_y + \alpha_{xz}E_z \quad (1.2a)$$

$$P_y = \alpha_{yx}E_x + \alpha_{yy}E_y + \alpha_{yz}E_z \quad (1.2b)$$

$$P_z = \alpha_{zx}E_x + \alpha_{zy}E_y + \alpha_{zz}E_z \quad (1.2c)$$

Onde:

$$\mathbf{\alpha} = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \quad (1.3)$$

Para uma molécula sem atividade óptica, o tensor é simétrico. Logo:

$$\alpha_{ij} = \alpha_{ji} \quad (1.4)$$

Outra forma de visualizar o tensor de polarizabilidade é como um elipsóide descrito pela equação abaixo (Figura 1.5):

$$\alpha_{xx}x^2 + \alpha_{yy}y^2 + \alpha_{zz}z^2 + \alpha_{xy}xy + \alpha_{zx}zx + \alpha_{yz}yz = 1 \quad (1.5)$$

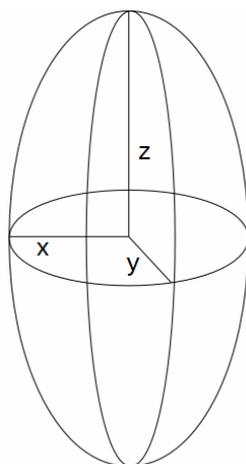


Figura 1.5: Elipsóide de polarizabilidade.

A polarizabilidade da molécula depende da distribuição espacial dos núcleos atômicos e da densidade eletrônica, fatores que variam durante a vibração de uma molécula. A regra de seleção para que uma transição vibracional seja ativa na espectroscopia Raman é que a polarizabilidade da molécula varie com coordenada normal Q da vibração, ou seja:

$$(\partial\alpha/\partial Q) \neq 0 \quad (1.6)$$

Por outro lado, do ponto de vista mecânico-quântico, a descrição física do espalhamento Raman parte da perturbação realizada pela radiação na

função de onda da molécula. A matriz do momento de dipolo induzido P_{nm} (onde n indica o estado inicial e m o estado final), pode ser calculada por:

$$P_{nm} = \int \psi_n \hat{P} \psi_m d\tau \quad (1.7)$$

Onde as funções dos estados m e n são independentes do tempo, P_{nm} correspondem aos elementos da matriz e o intervalo de integração é sobre todo o espaço das coordenadas espaciais.

A expressão mecânico-quântica para o espalhamento assume então a seguinte forma:

$$P_{nm} = \frac{1}{h} \sum_r \left(\frac{M_{nr} M_{rm}}{\nu_{rm} - \nu_0} + \frac{M_{nr} M_{rm}}{\nu_{rm} + \nu_0} \right) E \quad (1.8)$$

Em termos da polarizabilidade, temos:

$$(\alpha_{ij})_{mn} = \frac{1}{h} \sum_r \left(\frac{(M_j)_{nr} (M_i)_{rm}}{\nu_{rm} - \nu_0} + \frac{(M_i)_{nr} (M_j)_{rm}}{\nu_{rm} + \nu_0} \right) \quad (1.9)$$

Onde M_i e M_j correspondem ao momento de dipolo induzido nas direções correspondentes, ν_{rm} e ν_{rm} denotam a frequência da radiação incidente, e da radiação espalhada, respectivamente, e ν_0 é a frequência equivalente à energia da transição para o estado r .

A expressão completa para a polarizabilidade, obtida a partir da teoria de perturbação de segunda ordem, tem a forma:

$$(\alpha_{ij})_{nm} = \frac{1}{\hbar} \sum_{k=1}^{\infty} \left[\frac{\langle \psi_n | \mu_i | \psi_k \rangle \langle \psi_k | \mu_j | \psi_m \rangle}{\omega_0 + \omega_{km} + n\Gamma_k} - \frac{\langle \psi_n | \mu_j | \psi_k \rangle \langle \psi_k | \mu_i | \psi_m \rangle}{\omega_0 - \omega_{km} - n\Gamma_k} \right] \equiv \langle \psi_n | \hat{\alpha}_{ij} | \psi_m \rangle \quad (1.10)$$

Nessa equação, os subscritos representam as direções i e j do componente do tensor de polarizabilidade, n e m denotam os estados inicial e final, respectivamente, ψ_n , ψ_m e ψ_k correspondem as funções de onda vibracionais dos estados inicial, final, e virtual, respectivamente, k denota os k estados “perturbados”, e ω_0 e ω_{km} correspondem a energia do fóton incidente, isto é, a diferença de energia entre o estado virtual e o estado final k (que é o análogo da energia do fóton emitido para cada um dos estados k isoladamente).

Assim, a equação mostra que cada componente de polarizabilidade total depende do somatório das perturbações individuais para todos os estados possíveis da molécula. Em outras palavras, pela teoria de perturbação o fenômeno total corresponde ao somatório da contribuição de todos os estados envolvidos. Essa equação, conhecida como KHD em função da inicial do nome dos autores, corresponde a uma soma sobre todos os estados excitados. O primeiro termo refere-se ao efeito Raman não-ressonante, e o segundo ao efeito Raman ressonante.

Nas equações 1.8, 1.9 e 1.10, os denominadores do primeiro termo (e do segundo, na equação 1.10) tem o formato análogo $\nu_m - \nu_0$ (ω_0 e ω_{km} na nomenclatura utilizada na equação 1.10). Em todos os casos, quando se alcança a condição de ressonância no sistema (quando a energia do fóton incidente se aproxima de uma transição eletrônica, $\nu_m \rightarrow \nu_0$), o denominador do termo correspondente da equação tende a zero, e como consequência o primeiro termo tende a valores muito elevados. Essa é justamente a justificativa para a intensificação observada no Efeito Raman Ressonante, que chega a várias ordens de grandeza em relação ao espectro Raman convencional.^{53,54}

1.3.2 Espalhamento Raman Intensificado por Superfície:

O espalhamento Raman Intensificado por Superfície (SERS - *surface-Enhanced Raman Scattering*) foi observado pela primeira vez em 1978 por Fleischmann *et al.*, ao estudar o Efeito Raman de moléculas de piridina adsorvidas sobre superfície de prata, a qual foi submetido à ciclos de oxidação/redução em meio aquoso (Figura 1.6).⁵⁵

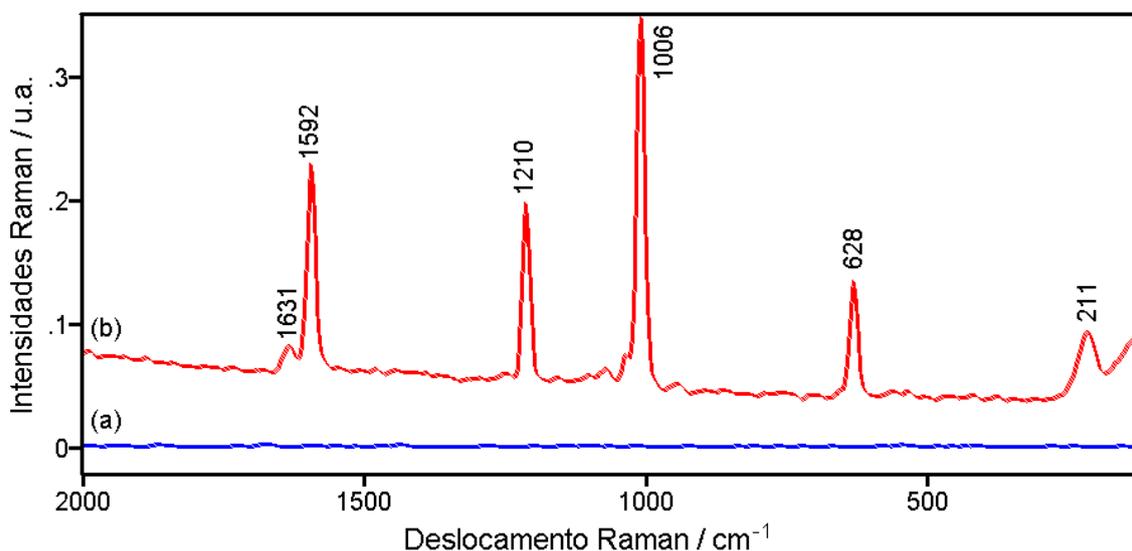


Figura 1.6: Espectro Raman da piridina adsorvida sobre eletrodo de prata policristalino. (a) corresponde ao eletrodo polido, e (b) com superfície modificada por ciclos de oxidação-redução. A concentração de piridina é 0,05 mol/L e a espessura de solução sobre o eletrodo é de 2 mm. As demais condições experimentais são idênticas para os dois espectros.

Como já foi citado, o espalhamento Raman convencional é um fenômeno de baixa intensidade inerente (seção de choque de aprox. $10^{-30} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{Sr}^{-1} \cdot \text{molécula}^{-1}$).⁵⁶ Se levarmos em conta ainda que em uma superfície a densidade das moléculas adsorvidas é da ordem de $10^{14} - 10^{15} \text{ moléculas} \cdot \text{cm}^{-2}$, o espalhamento Raman convencional não tem sensibilidade suficiente para a observação de monocamadas. De forma a tentar contornar

essa limitação, Fleischmann procurou aumentar a densidade superficial das moléculas pelo aumento da área superficial por métodos eletroquímicos. De fato, após a realização de ciclos sucessivos de oxidação/redução no eletrodo de prata, observou-se uma intensificação substancial no espectro da piridina adsorvida sobre o mesmo. Em experimentos análogos com outras substância e condições experimentais, observou-se tipicamente intensificações de 10^2 até 10^{14} em relação ao espectro Raman observado em condições iguais de concentração do adsorbato e de potência de radiação incidente.

Ainda em relação ao trabalho pioneiro de Fleischmann *et al*, a elevada intensificação observada foi atribuída então ao aumento da rugosidade superficial, e conseqüentemente da área, do eletrodo. Contudo, posteriormente os trabalhos independentes Jeanmaire e Van Duyne⁵⁷ e o de Albrecht e Creighton⁵⁸ mostraram que apenas o aumento da área superficial após os ciclos eletroquímicos (cerca de 10 vezes) não poderia justificar o intensificação de sinal observada, que foi da ordem de 10^6 em relação aos espectros antes da aplicação dos ciclos de oxidação/redução. Assim, ficou clara a existência de um mecanismo paralelo responsável pela intensificação adicional, o qual tinha relação direta com as modificações no eletrodo derivadas dos processos eletroquímicos.

Esses dois trabalhos apresentaram propostas diferentes para explicar esse mecanismo novo de intensificação: Jeanmaire e Van Duyne usaram um modelo baseado na intensificação do campo elétrico superficial; Albrecht e Creighton explicaram o mesmo fenômeno através de um modelo baseado na interação eletrônica ressonante do metal com os níveis eletrônicos do adsorbato. A discussão com relação a qual dos modelos era dominante e descrevia de forma mais correta o Efeito SERS foi objeto de disputas científicas acirradas por vários anos.⁵⁷

Ao longo de décadas de pesquisa sobre o Efeito SERS observou-se que o mesmo é tipicamente observado em moléculas adsorvidas sobre superfícies metálicas. Em termos gerais, Ag, Au e Cu são os metais mais característicos, mas o Efeito SERS já foi observado e caracterizado para diversos metais,

desde metais de transição até os alcalinos. A característica-chave para a obtenção do Efeito SERS em uma superfície metálica é que a mesma tenha sido preparada ou modificada de determinadas formas específicas, como deposição à vácuo, deposição química, ciclos sucessivos de oxidação/redução eletroquímica e formação de nanopartículas.⁵⁹

Do início década de 80 em diante, um elevado número de trabalhos sobre o efeito SERS utilizou com sucesso os já denominados “Mecanismo Físico” (baseado na intensificação do plasma de superfície) e “Mecanismo Químico” (transições de transferência de carga metal-adsorbato) para a explicação dos fenômenos observados, legitimando os dois modelos como mecanismos principais do Efeito SERS. De fato, atualmente é consenso que os dois mecanismos constituem-se fenômenos independentes e de efeito multiplicativo sobre a intensificação total característica do Efeito SERS, ou seja:

$$I_T = I_{EM} \cdot I_{TC} \quad (1.11)$$

Onde I_T é a intensificação total observada, que corresponde ao efeito multiplicativo da intensificação devido ao Mecanismo Eletromagnético (I_{EM}) e da intensificação devido ao mecanismo de transferência de carga (I_{TC}).

Mecanismos de intensificação do Efeito SERS

O mecanismo historicamente denominado como Mecanismo Eletromagnético ou Físico do Efeito SERS recebeu esse nome por não depender da natureza química da espécie adsorvida, mas sim das propriedades físicas da interação da radiação eletromagnética com a superfície metálica condutora. Basicamente, a explicação para a intensificação do espalhamento Raman convencional é a intensificação do campo elétrico local

na interface metal-adsorbato, devido à ressonância da radiação incidente com o plasma de superfície.

Como citado anteriormente (Equação 1.1), a intensidade do espalhamento Raman é proporcional ao momento de dipolo induzido na molécula, o que é função direta do campo elétrico incidente.⁶⁰ No caso de uma molécula adsorvida sobre uma superfície metálica, o campo elétrico efetivo sobre a mesma é função tanto da radiação incidente quanto do plasma superficial. A frequência de oscilação desse plasma (*surface-plasmon polariton*) depende de várias características, como a natureza química do metal e a geometria da superfície (rugosidades a nível atômico, formação de cavidades, superfícies restritas, etc.). Caso a frequência de oscilação do plasma se aproxime da frequência da radiação incidente ocorre ressonância, e o campo elétrico local que interage com as moléculas adsorvidas é fortemente intensificado, o que leva a intensificação do espalhamento Raman.

No caso de superfícies metálicas extensas, a frequência natural do plasma superficial é baixa, e não há interação desta com a radiação visível do espectro eletromagnético. Modelos teóricos desses sistemas mostram que a intensificação devido a uma superfície completamente lisa seria de cerca de 16 vezes.⁶¹ Assim, no caso de superfícies metálicas como de um eletrodo ou filme, é fundamental que hajam rugosidades de nível atômico capazes de confinar e criar cavidades de ressonância do plasma superficial, sintonizadas com a frequência da radiação incidente. Essas imperfeições podem ser criadas por ciclos de oxidação redução sucessivos, no caso de eletrodos, ou pelo próprio processo de formação da superfície, no caso de filmes depositados à frio. Outro caso particular é a formação de colóides metálicos, onde a própria superfície das partículas cria o confinamento necessário do plasma de superfície (as cores intensas características dos colóides metálicos são consequência desse fenômeno).⁶²

Assim, a Efeito SERS é um fenômeno superficial bastante heterogêneo, que ocorre à nível microscópico de forma bastante desigual ao longo da superfície metal-adsorbato. Evidências experimentais (micro-espectroscopia

com soluções muito diluídas; supressão da intensificação por substâncias em concentrações ínfimas, etc) apontam que a intensificação total observada é devida majoritariamente as moléculas adsorvidas nos denominados sítios SERS-ativos. Assim, a intensidade real do fenômeno (considerando apenas a área dos sítios SERS-ativos) é muitas vezes maior que a intensificação média considerando todas as moléculas adsorvidas na superfície.

Se considerarmos apenas o mecanismo eletromagnético, obtém-se valores de intensificação da ordem de 10^4 em comparação com o espalhamento Raman convencional. Além disso, caso ocorresse apenas esse mecanismo de intensificação em uma situação específica, não ocorreria intensificação seletiva de transições, e os espectros SERS observados seriam muito semelhantes aos espectros Raman correspondentes (o que não corresponde aos resultados observados em diversos experimentos SERS).

O mecanismo paralelo de intensificação, responsável por essas discrepâncias dos resultados experimentais do modelo eletromagnético recebeu historicamente o nome de Mecanismo Químico de intensificação. Diferente do mecanismo eletromagnético, cujo efeito se estende por vários Angströms da superfície, e portanto não é específico com relação ao mecanismo de adsorção, o mecanismo químico de intensificação é seletivo para as moléculas diretamente adsorvidas na superfície. Assim, no caso do mecanismo químico, as características eletrônicas da molécula, bem como a geometria de absorção (interação dos orbitais moleculares com a superfície) interferem no mecanismo de intensificação, e os modos vibracionais sofrem intensificações diferenciais entre si. Outra característica que diferencia os mecanismos Físico e Químico de intensificação é que, enquanto o mecanismo físico age diretamente no campo elétrico efetivo na interface metal-adsorbato, a intensificação do mecanismo químico se deve ao aumento da polarizabilidade molecular (olhar novamente a equação 1.1), como consequência da interação eletrônica de transferência de carga metal-adsorbato, se aproximando do mecanismo de intensificação do Raman Ressonante (olhar também a discussão da equação 1.10).

A Figura 1.7 é a representação do diagrama de energia típico de uma molécula adsorvida sobre uma superfície metálica.

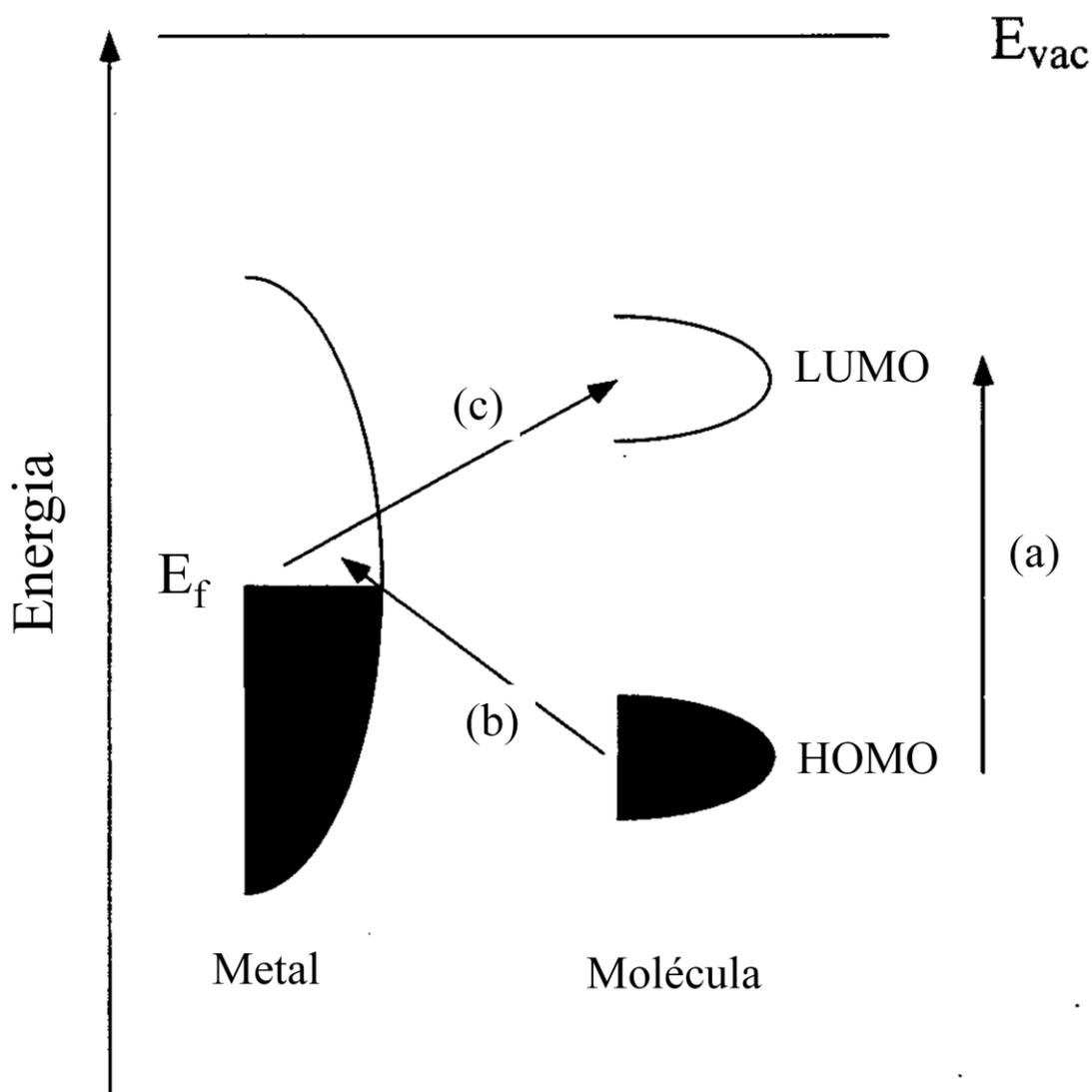


Figura 1.7: Diagrama de energia de uma molécula adsorvida em uma superfície metálica. As setas (b) e (c) representam as transições de transferência de carga possíveis. (adaptado da referência 63).

Estão representados à direita os orbitais HOMO e LUMO da molécula, e à esquerda a banda de condução do metal, bem como o nível de Fermi (E_f) do mesmo. Os níveis de energia estão alargados pelas as interações energéticas com o metal e com o meio. As setas (b) e (c) representam transições de

transferência de carga metal-adsorbato, da molécula para o metal e desde para a molécula, respectivamente. A proximidade energética relativa dos orbitais de um determinado adsorbato com o nível de Fermi do metal específico define a energia correspondente das transições de transferência de carga possíveis. Caso a radiação incidente tenha uma frequência próxima dessa diferença de energia e a probabilidade de ocorrência da transição seja alta, ocorre uma condição de ressonância, em um mecanismo análogo ao do efeito Raman Ressonante (RR).⁶⁴ Logo, o mecanismo químico do Efeito SERS pode ser visto como um caso especial do Efeito Raman Ressonante, onde a transição eletrônica intensa tipicamente da própria molécula é substituída por uma transição eletrônica envolvendo a molécula e a superfície metálica.

Uma consequência direta desse mecanismo de intensificação é que os modos vibracionais são intensificados de forma diferenciada, conforme sua interação e relação espacial com os orbitais eletrônicos envolvidos na transição. Assim, observa-se que a frequência das transições SERS contém informações vibracionais da molécula, mas as intensidades das mesmas carregam também informações dos estados eletrônicos (acoplamento vibrônico) da mesma.

Como consequência desse mecanismo, uma característica interessante do efeito SERS é a possibilidade de sintonizar seletivamente a energia da transição de transferência de carga do sistema metal-adsorbato, por meio de aplicação de potencial elétrico. A Figura 1.8 representa um diagrama de energia do sistema metal-adsorbato durante um experimento espectroeletróquímico típico.

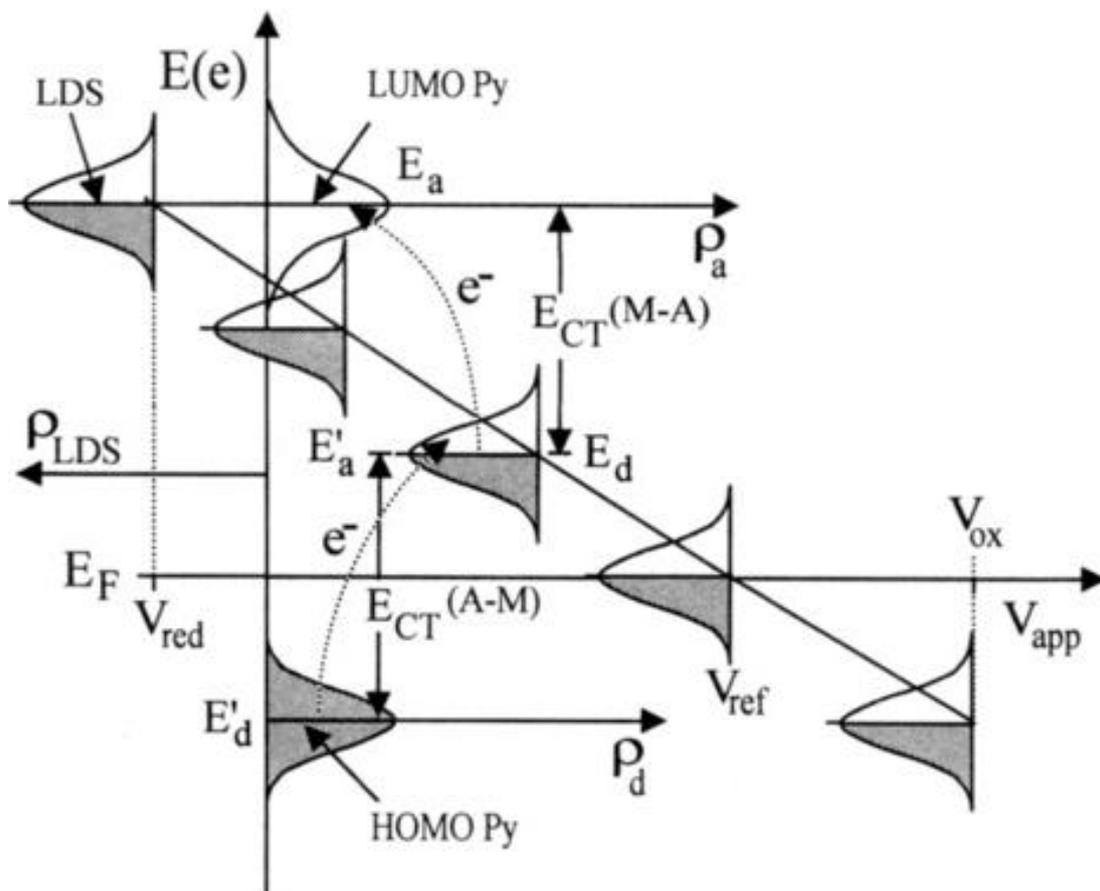


Figura 1.8: Diagrama de energia do sistema metal-adsorbato durante um experimento com aplicação de potencial elétrico na superfície metálica. O nível de Fermi (LDS) do metal se desloca conforme o potencial aplicado. (gaussianas representadas ao longo da reta diagonal), se aproximando ou afastando energeticamente dos orbitais de fronteira da piridina (Py). E_{ct} é a energia da transição de transferência de carga metal-adsorbato. (extraído da referência 65).

Conforme se aplica um potencial elétrico entre a solução e o eletrodo metálico, ocorre um deslocamento do nível de Fermi deste último, se aproximando e se afastando seletivamente dos orbitais de fronteira do adsorbato. Assim, em um único experimento é possível sintonizar diferentes transições com uma frequência fixa de radiação incidente (em um estudo típico de Raman ressonante são necessários vários comprimentos de onda de radiação incidente), mudando a energia das várias transições de transferência de carga possíveis no sistema estudado. Os espectros SERS de cada potencial apresentam consequentemente intensificações diferenciais de transições vibracionais, bem como diferenças espectrais devido a outros

fenômenos eletroquímicos (mudança de geometria de adsorção, na dupla camada elétrica, no potencial de carga zero da interface, etc.).

A contribuição do Mecanismo Químico na intensificação observada no efeito SERS é da ordem de 10^2 , enquanto que o Mecanismo Físico corresponde tipicamente a uma parcela maior ($\sim 10^4$) da intensificação total. Como o mecanismo químico depende fortemente da natureza química da molécula adsorvida e de sua geometria de absorção, ele potencialmente fornece informações importantes sobre os fenômenos de interface dos sistemas estudados.

1.3.3 Líquidos Iônicos à Temperatura Ambiente.

Líquidos Iônicos a Temperatura Ambiente (LITA ou LI) são substâncias iônicas com ponto de fusão tipicamente baixos ($\leq 100^\circ \text{C}$), normalmente formados a partir de íons relativamente grandes e polarizáveis, o que lhes conferem propriedades e aplicações diferenciais comparados à grande maioria dos compostos iônicos típicos.^{66,67,68}

Compostos iônicos com pontos de fusão relativamente mais baixos não são uma descoberta recente. Contudo, as temperaturas ainda elevadas eram uma restrição para a maioria das aplicações de interesse. Por outro lado, compostos iônicos desenvolvidos nas últimas décadas, baseados em íons grandes como Al_2Cl_7^- , PF_6^- , BF_4^- e $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{-CH}_2\text{CH}_3^+$ (que como já citado, confere baixas energias de formação de retículo cristalino) apresentam materiais pontos de fusão muito mais baixos.^{66,69}

Os líquidos iônicos baseados na mistura de AlCl_3 e cloreto de alquilpiridínio foram descobertos na década de 40, revolucionando a pesquisa dessa classe de compostos, bem como de suas aplicações. Essa nova classe compostos (Figura 1.9) apresentava pontos de fusão bem mais baixos que os obtidos até então (até mesmo valores abaixo de 0°C),⁷⁰ abrindo um novo caminho na pesquisa de novos LI e de suas aplicações potenciais.⁷¹

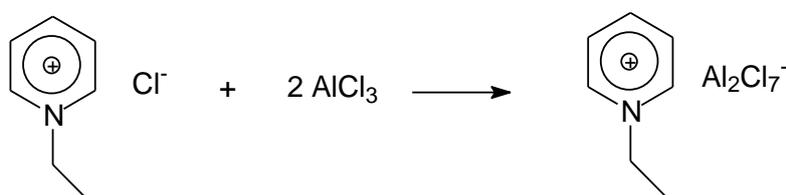


Figura 1.9: Reação do cloreto de etilpiridínio e tricloreto de alumínio para a formação de LI. (Adaptado da referência 71).

Na década de 70, os LI derivados de sais de amônio quaternário permitiram pesquisas inovadoras em diversas aplicações de catálise bifásica e eletroquímica, apesar das limitações ainda existentes devido ao elevado ponto de fusão para determinadas aplicações.^{72,73} Finalmente, a descoberta revolucionária dos líquidos iônicos derivados do cátion 1,3-dialquilimidazólio (conhecido como DAI, Figura 1.10) permitiram uma gama muito maior de aplicações do mesmo, principalmente em eletroquímica⁷⁴, como solventes, e também catalisadores em reações orgânicas.^{75,76,77} Uma propriedade de destaque observada nos LI derivados do DAI (e também presente em outros LITA) é a estabilização de espécies naturalmente instáveis em outros solventes, o que o torna um solvente potencial para catálise bifásica utilizando compostos de metais de transição. Essa capacidade se deve naturalmente a constituição iônica do solvente, que permite a estabilização eletrostática dos intermediários iônicos típicos desses processos.⁷⁸



Figura 1.10: Cátion 1,3-dialquilimidazólio (DAI). R₁ e R₂ representam grupos alquila diversos. (Adaptado da referência 33)

As propriedades dos LI derivados do DAI variam fortemente em função das cadeias R₁ e R₂ do mesmo. Um ramo especial de LI DAI-derivados são os LI baseados no cátion 1-*n*-butil-3-metil-imidazólio (BMI ou BMIM, Figura 1.11), os quais constituem uma família de compostos altamente estudados dadas suas excelentes propriedades físico-químicas para várias aplicações de interesse.^{68,79}

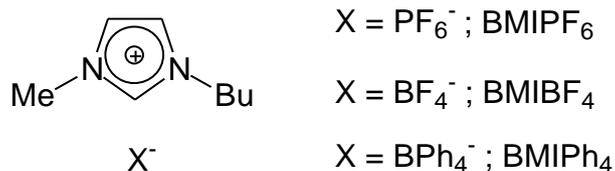


Figura 1.11: Exemplos de líquidos iônicos derivados do cátion 1-*n*-butil-3-metil-imidazólio (BMI). (adaptado da referência 79).

O grande interesse da aplicação dos LI em eletroquímica é naturalmente sua elevada condutividade, também devido a sua natureza iônica, o que é um diferencial extremamente importante com relação aos outros solventes não-aquosos utilizados nessa aplicação. Além disso, os LI atuais apresentam boa estabilidade térmica a largas janelas de trabalho (isto é, intervalos de potencial nos quais o solvente não sofre processos eletroquímicos que interfiram no sistema em estudo), tão elevados quanto 7 Volts contínuos, o que os qualificam como solventes únicos para eletroquímica.^{80,81,82}

Além das propriedades dielétricas diferenciais, devido às ligações iônicas em estado líquido, os LI apresentam também uma estrutura microscópica muito peculiar. A Figura 1.12 apresenta a estrutura supramolecular observadas em um LI do tipo $\{[(\text{DAI})_x(\text{X})_{x-n}]^{n+}[(\text{DAI})_{x-n}(\text{X})_x]^{n-}\}$, onde DAI corresponde ao cátion 1,3-dialquilimidazólio. Como confirmado por Espectroscopia no infravermelho médio, Espectroscopia Raman e por difração de nêutrons, Esse nível de organização estrutural de longa distância é igualmente observada tanto no estado líquido quanto no estado sólido.^{78,68}

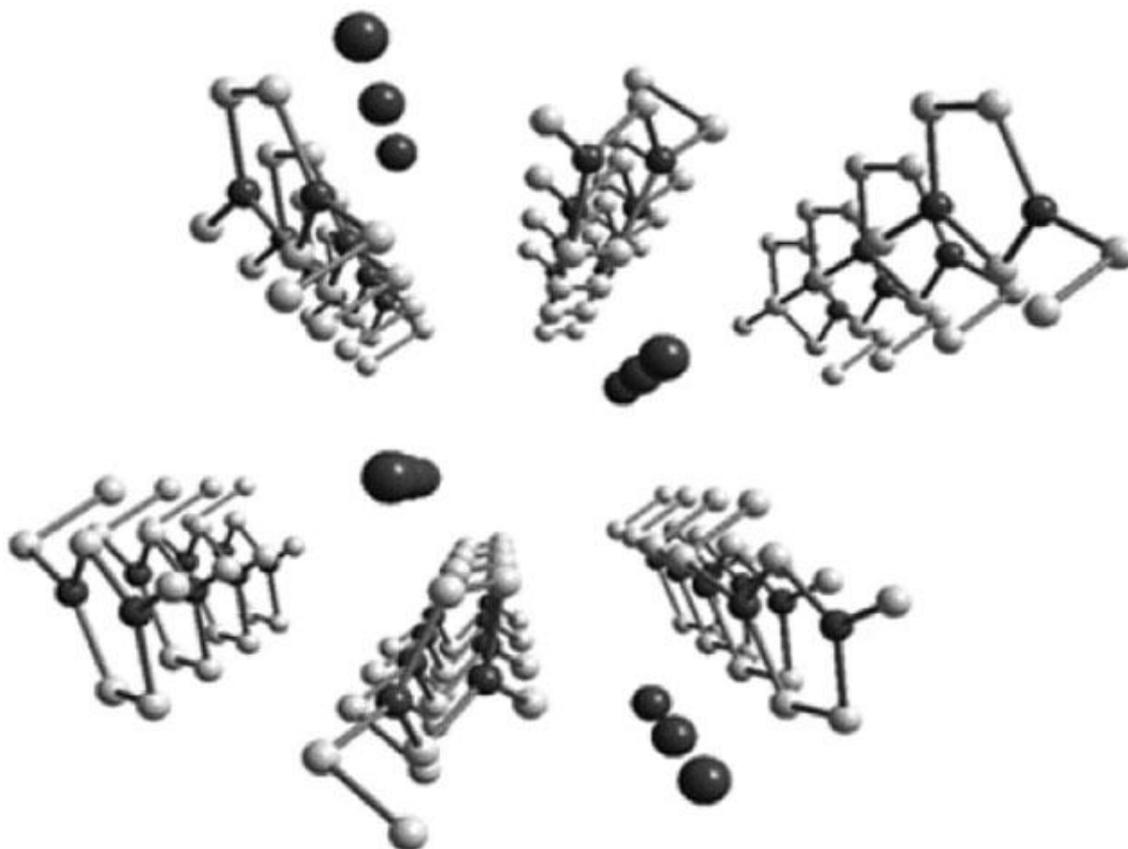


Figura 1.12: Estrutura supramolecular de um LI do tipo $[(DAI)_x(X)_{x-n}]^{n+}[(DAI)_{x-n}(X)_x]^{n-}$. (Extraído de referência 78).

Uma consequência dessa elevada e incomum semelhança estrutural entre estados de agregação é a reduzida variação de volume na transição entre os estados líquido e sólido (aproximadamente 10 a 15%). Assim, apesar das diferenças com relação ao ordenamento de longa distância entre os diferentes estados, a elevada coordenação molecular no líquido iônico faz com que o mesmo tenha nesse estado propriedades semelhantes ao estado sólido. Outra propriedade importante dos LIs devido a natureza de longa distância de suas ligações (forças eletrostáticas) é a reduzidíssima pressão de vapor dos mesmos, a qual é virtualmente nula para a quase totalidade das aplicações práticas do mesmo. Isso permite a realização de uma série de técnicas instrumentais *in situ* e aplicações extremas do mesmo (ex. espaço sideral), que não seriam possíveis para a grande maioria dos solventes convencionais.⁷¹

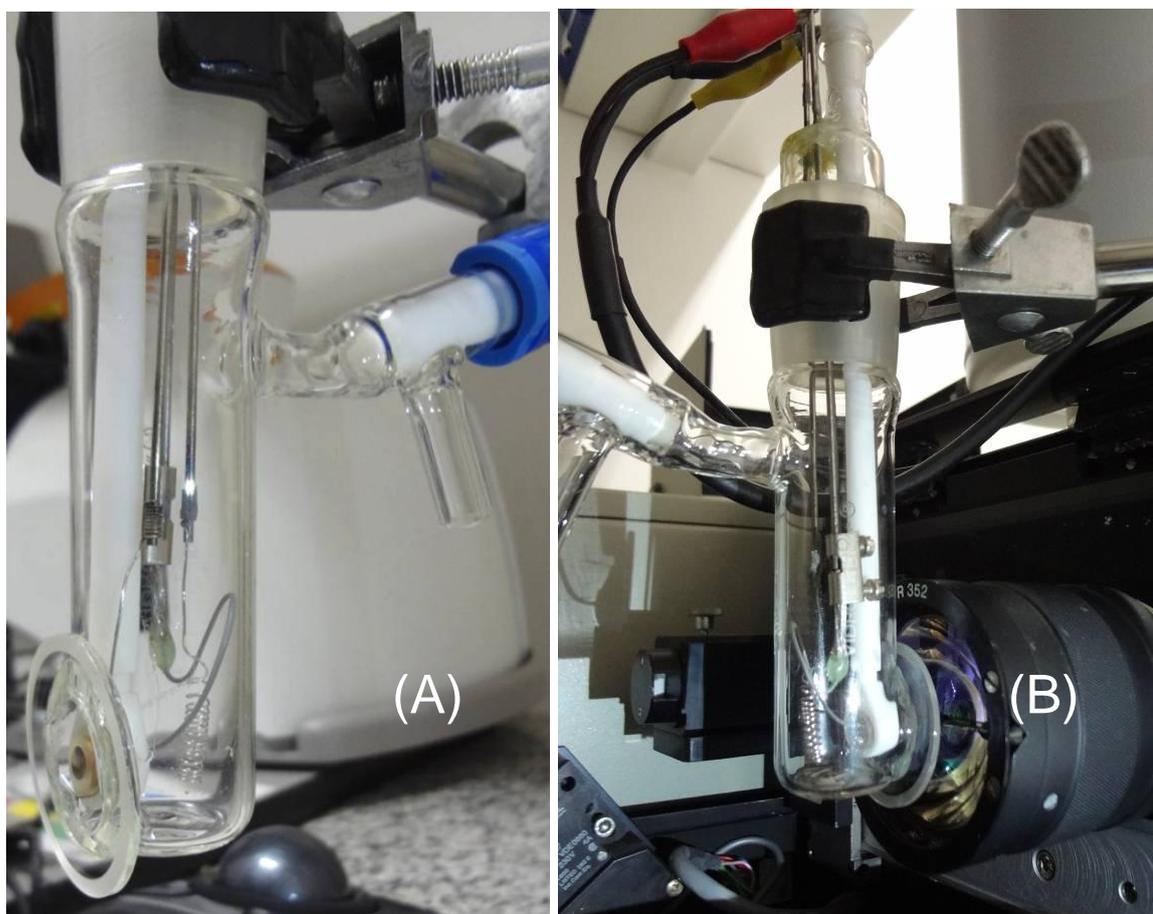
2 MATERIAIS E MÉTODOS:

2.1 Desenvolvimentos dos Objetivos Propostos e Abordagem Experimental Adotada:

De forma a alcançar o objetivo principal proposto, realizou-se o estudo extensivo do sistema eletroquímico $\text{CO}_2/\text{BMI.BF}_4$ com e sem a presença de H_2O , utilizando como técnicas principais a espectroscopia SERS *in situ* e a Voltametria Cíclica. Foram também utilizadas as técnicas de espectroscopia Raman convencional, acoplada com microscopia confocal (excitação em 632,8 nm e 785 nm), e com transformada de Fourier (excitação em 1064 nm), e Espectroscopia de absorção no infravermelho próximo.

Para a obtenção de espectros SERS *in situ* e em tempo real durante a realização dos estudos eletroquímicos, utilizou-se dois tipos de montagens experimentais, para as quais foi necessário o projeto e construção de células espectroeletroquímicas artesanais específicas para os equipamentos e condições experimentais. Os projetos conceituais e detalhados, bem como as etapas de compra de materiais, contratação de serviços (tornearia, etc), supervisão da construção, montagem final e testes foram todos realizados ao longo deste trabalho, resultando em equipamentos eficientes e perfeitamente adaptados para a realização dos experimentos (os quais poderão posteriormente ser reutilizados em outros trabalhos), assim como uma grande experiência prática na elaboração de instrumentação para estudos espectroscópicos e espectroeletroquímicos em condições especiais (vácuo, isolamento atmosférico, resistência química e mecânica, limitação de espaço).

Nos experimentos realizados com excitação em 1064 nm, utilizou-se um frasco de Schlenk modificado, dotado de janela de quartzo, suporte para o eletrodo de trabalho na posição adequada e adaptações para a conexão dos eletrodos, construído de forma tanto a permitir a manipulação em atmosfera inerte quanto à aplicação de vácuo com o sistema inteiramente montado (Figuras 2.1 (A) e (B) e Figura 2.2, para o esquema detalhado).



Figuras 2.1(A) e (B): Célula espectroeletroquímica construída a partir de um frasco de Schlenk. A figura da esquerda (A) mostra a posição dos eletrodos internos e a janela de quartzo em frente ao eletrodo de trabalho. A figura da direita (B) mostra a célula montada no interferômetro Equinox 55 para aquisição de espectros.

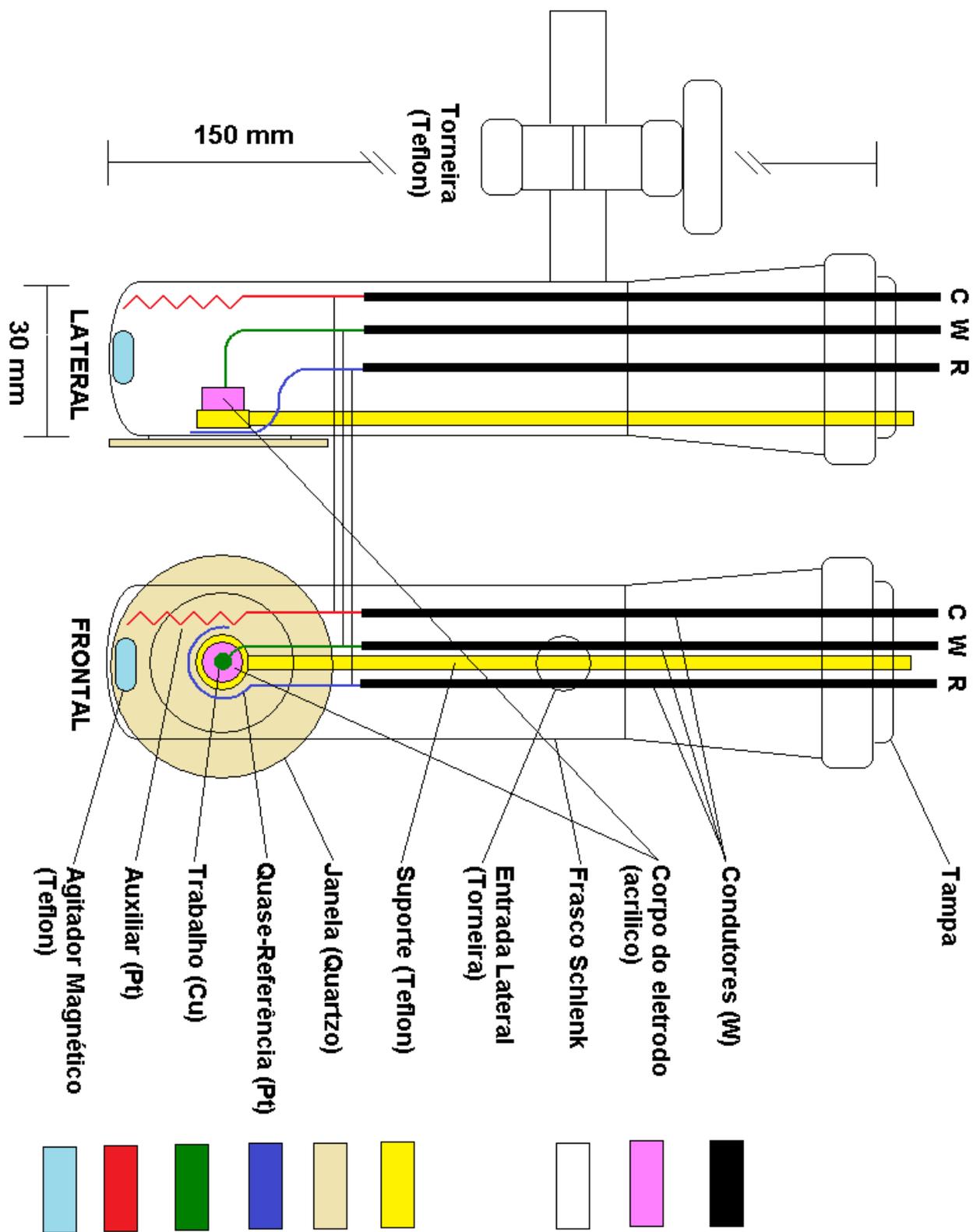
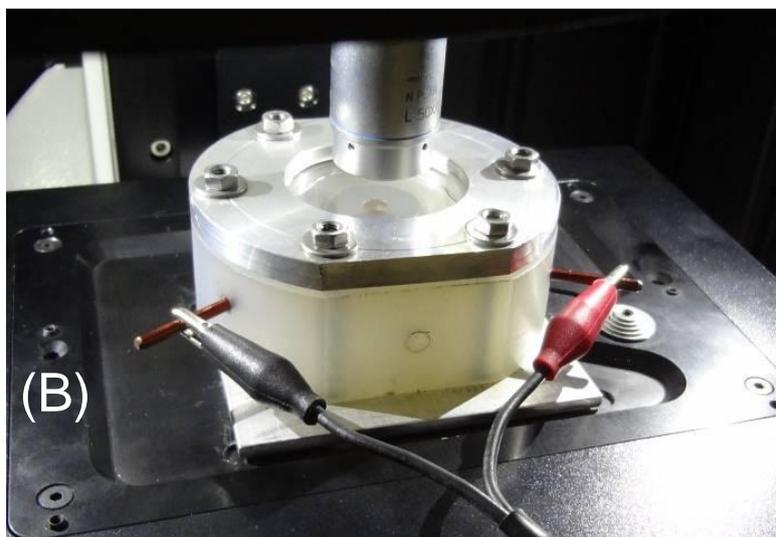
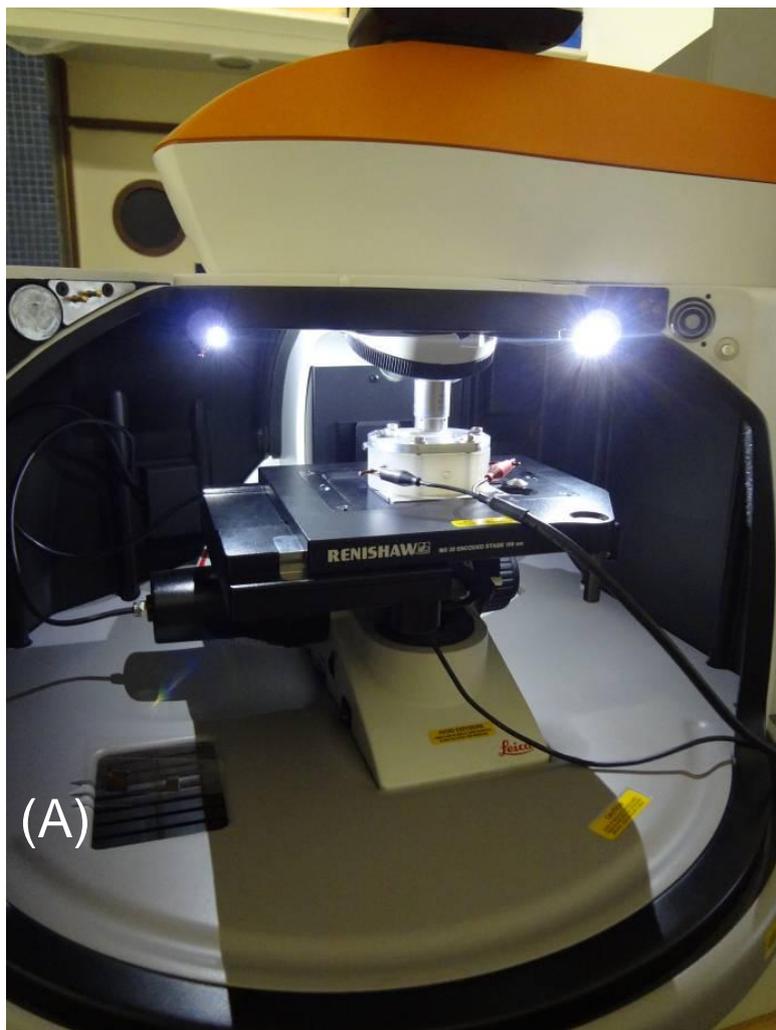


Figura 2.2: Esquema detalhado da célula espectroeletroquímica construída a partir de um frasco de Shlenk, projetada sob medida para a realização dos experimentos com obtenção simultânea de espectros no interferômetro Equinox 55.

Nos experimentos utilizando o sistema Raman InVia da Renishaw (excitação e coleta da radiação espalhada por meio de microscópio, com excitação em 632,8 nm e 785 nm) tentou-se inicialmente utilizar uma célula construída para experimentos de espectroscopia de absorção-reflexão no infravermelho modulada por polarização. No entanto, esta célula não se mostrou adequada para uso no sistema Raman InVia, motivo pelo qual optou-se pela construção de uma célula nova baseada no mesmo projeto, com modificações. Foram feitas diversas adaptações necessárias às especificidades do equipamento, incluindo a mudança do material do corpo da mesma por Kel-F®, mais adequado aos solventes e substâncias utilizadas (Figuras 2.3 (A) e (B) e Figura 2.4, que mostra o esquema detalhado da versão final da célula).



Figuras 2.3(A) e (B): Célula espectroeletróquímica com corpo em Kel-F especialmente construída para uso no microscópio Raman InVia do Renishaw. A figura superior (A) mostra a montagem da célula no microscópio e a figura inferior (B) mostra os detalhes da posição dos eletrodos e da objetiva.

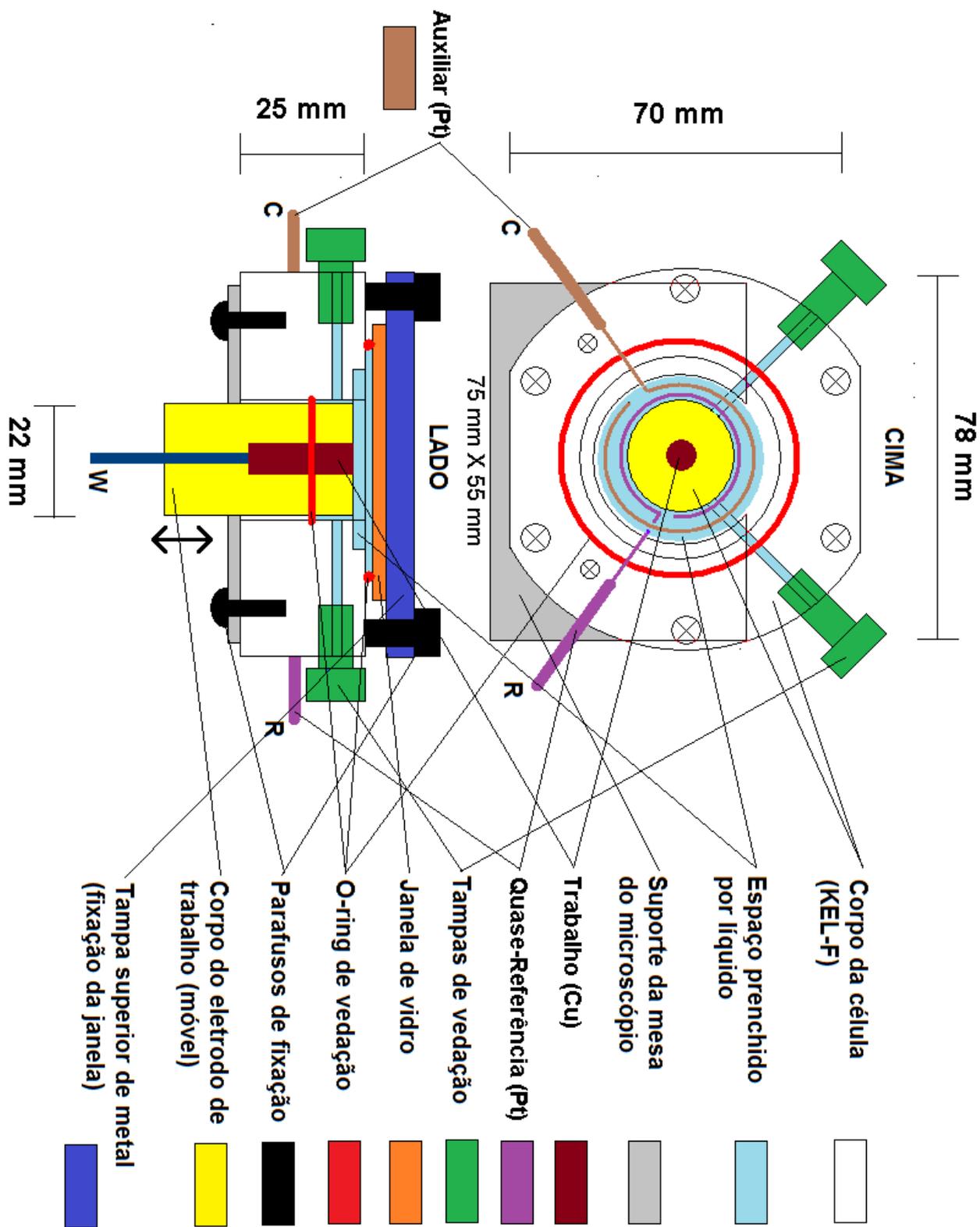


Figura 2.4: Esquema detalhado da célula espectroeletróquímica horizontal construída em Kel-F e projetada sob medida para a realização dos experimentos com obtenção simultânea de espectros no microscópio Raman Invia do Renishaw.

No sentido de buscar abordagens adequadas ao estudo eletroquímico, testaram-se diferentes métodos de incorporação dos gases, bem como diferentes gases de interesse. As curvas de solubilidade do CO₂ em BMI.BF₄ e outros LI em função da pressão e temperatura é bastante estudada e bem conhecida.^{83,84} Seria desejável poder determinar diretamente a concentração de CO₂ no LI, uma vez que esta pode ser potencialmente afetada pela presença de outras substâncias adicionadas, bem como por espécies formadas eletroquimicamente. Em face da indisponibilidade de uma célula adequada para a determinação da concentração de CO₂ por espectroscopia ATR-FTIR nas condições experimentais de pressão e temperatura, optou-se por realizar os experimentos utilizando o LI saturado com os gases nas condições de realização dos experimentos (23° C e ~3 atmosferas, em função do sistema de incorporação de gases). Essa abordagem foi adotada visando obter condições reproduzíveis e padronizadas, dentro das capacidades e limitações dos equipamentos disponíveis.

Analisando as diferenças esperadas entre experimentos eletroquímicos realizados em meio aquoso e em LI, observa-se que no primeiro caso que o próprio solvente é também uma fonte de hidrogênio e oxigênio para as transformações eletroquímicas do CO₂ dissolvido, o que não seria conveniente em meio de LI, devido à diferença de custo e disponibilidade dos solventes utilizados. Os processos eletroquímicos envolvendo a água presente no LI foram evitados através do controle da faixa de potencial utilizada nos estudos. A solução experimental inicialmente testada para compensar essas diferenças composicionais foi realizar a adição de pequena quantidade de água ao meio junto ao CO₂ dissolvido, o que levou à escolha de um LI que tenha propriedades hidrofílicas (BMI.BF₄).

Outra proposta testada foi no sentido de estudar sistemas diferentes, mas que tivessem relação direta com os processos e mecanismos químicos esperados, ou que pudessem apresentar resultados correlatos, de forma a contribuir no entendimento dos resultados do sistema originalmente em estudo. Assim, foram realizados também diversos experimentos preliminares com CO e H₂ dissolvidos conjuntamente, buscando resultados interessantes e possíveis

similaridades com processos bem conhecidos, como o Fischer-Tropsch. Contudo, as tentativas nessa linha não apresentaram resultados que justificassem a continuação dos estudos nessa linha. Assim, o foco dos estudos posteriores foi nos sistemas LI/CO₂/H₂O, os quais apresentaram resultados interessantes e expressivos dentro dos objetivos almejados, como será apresentado posteriormente.

3.1 Escolha e Síntese dos Líquidos Iônicos:

Entre os LI propostos para a realização deste trabalho, foi escolhido o tetrafluorborato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (BMI.BF₄) para testar a viabilidade da abordagem experimental proposta. Tal escolha foi direcionada pela grande capacidade de absorção de gases deste LI, bem como suas propriedades hidrofílicas, essenciais para a abordagem escolhida. O BMI.BF₄ utilizado nos experimentos foi sintetizado por nós conforme a rota desenvolvida por Cassol *et al.*⁸⁵, através da reação do metanosulfonato de butila com metilimidazol para produção do metanosulfonato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio, seguida de purificação e troca do ânion por BF₄⁻. Essa rota de síntese foi especialmente desenvolvida para evitar a contaminação do produto final com ions cloreto. A fim de remover a maior quantidade possível de água e outros gases dissolvidos do meio, o LI foi submetido a uma temperatura de 50 °C por 18 horas em condições de alto vácuo, pelo uso de uma bomba de vácuo turbomolecular (~10⁻⁶ mbar). O teor de água remanescente após esse procedimento é de 175 ppm, determinado por titulação coulométrica (Karl-Fisher).

3.2 Preparação das Amostras:

Conforme discutido anteriormente, as amostras utilizadas nos experimentos de absorção no infravermelho próximo, Raman convencional e FT-SERS (1064 nm) foram preparadas a partir do BMI.BF₄ previamente purificado tanto quanto possível de traços de H₂O e outras substâncias, conforme descrito anteriormente (em todas as figuras e nas discussões que se seguem, os resultados para a amostra nessas condições de pureza será rotulado como LI “puro” ou “seco”, para diferencia-lo das outras amostras), ou contendo as substâncias de interesse (CO₂, H₂O) dissolvidas até a saturação nas condições de estudo (23° C, ~3 atm.). Para garantir a completa saturação do LI, as amostras foram expostas a atmosfera de CO₂ gasoso, e/ou vapor de água por mais de 48 horas, em excesso, sob agitação constante. De acordo com os dados de solubilidade do CO₂ em BMI.BF₄ obtidos por Shiflett e

Yokozeaki, estima-se que a fração molar de CO₂ no LI nessas condições é de aproximadamente 0,05.⁸³

Dessa forma, além da amostra do LI seco (nas condições já descritas), mais três tipos de amostras distintas foram preparadas: i) saturada com CO₂, ii) saturada com H₂O e iii) saturada com CO₂ e H₂O. No caso das amostras de LI saturadas apenas com H₂O, o procedimento foi ligeiramente modificado, com o uso de atmosfera inerte (N₂) saturada continuamente com vapor de água. Em função da disponibilidade do LI, nos resultados SERS com excitação em 632,8 nm foi utilizado o BMI.BF₄ previamente adquirido da Solvionic (TOULOUSE/FRANCE), com 99,9% de pureza, previamente purificado conforme descrito anteriormente. Em todos os outros experimentos foi utilizado o BMI.BF₄ sintetizado conforme descrito acima.

3.3 Espectros FT-Raman e de Absorção no Infravermelho Próximo:

Os espectros FT-Raman e de absorção no infravermelho próximo (NIR) foram obtidos com um interferômetro modelo EQUINOX 55 da Bruker, equipado com laser em 1064 nm (Nd:YAG) e detector de germânio resfriado (77 K). Os espectros foram obtidos em cubeta de quartzo hermeticamente fechada (caminho óptico de 1 mm). Cada espectro correspondeu à média de 128 varreduras, com resolução nominal de 4 cm⁻¹ e potência nominal do laser de 500 mW. Os espectros de absorção no infravermelho próximo foram obtidos pela média de 64 varreduras e resolução de 8 cm⁻¹, empregando um fibra óptica com acessório de transflectância.

3.4 Espectros Raman do LI em 632,8 nm e 785 nm:

Os espectros Raman com excitação em 632,8 nm (laser de He-Ne) e 785 nm (laser de diodo) foram obtidos com um sistema Raman InVia da Renishaw, equipado com um microscópio Leica. O feixe da radiação laser foi

focado na amostra com uma objetiva de 50x na configuração de retro-espalhamento, sendo a radiação espalhada e coletada pela mesma objetiva. O aparelho foi utilizado na configuração confocal, com o foco da radiação no seio da amostra acondicionada em uma cubeta selada de 1 mm de caminho óptico. Os espectros obtidos correspondem a média de 4 varreduras no modo estendido do aparelho, utilizando os lasers em sua potência nominal (50 mW para 632,8 nm e 500 mW para 785 nm) sem o uso de filtros de atenuação, e com tempo de exposição de 10 segundos para cada varredura.

3.5 Voltametria Cíclica:

Os dados eletroquímicos dos sistemas em estudo foram obtidos por meio de Voltametria Cíclica, utilizando um potenciostato/galvanostato PGSTAT302N da Metrohm. Foi utilizada uma célula eletroquímica de 3 eletrodos com atmosfera isolada, sendo o eletrodo de trabalho um disco de cobre (5 mm de diâmetro) e o eletrodo auxiliar um fio espiralado de platina com elevada área superficial. Como é usual em estudos de eletroquímica em líquido iônicos,³³ foi utilizado como referência de potencial um segundo fio de platina imerso no LI, o qual se comporta como um eletrodo de quase-referência (EQRP) nas condições dielétricas do meio (para efeito de comparação, -0,6 V vs EQRP equivalem a 0,0 V vs EPH). Os voltamogramas foram obtidos com varredura de potencial entre -1,5 V e 0,0 V (vs EQRP), e velocidades de varredura de 5, 10, 20, 50, 100, 200 e 400 mV/s.

3.6 Estudos Espectroeletróquímicos (FT-SERS e SERS):

A ativação da superfície do eletrodo para a obtenção do efeito SERS foi realizada no próprio meio de trabalho, pela aplicação de 20 ciclos de oxidação-redução com potenciais variando entre 1,0 V e 0,0 V vs. EQRP, e velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹. Os espectros FT-SERS foram adquiridos com o espectrofotômetro EQUINOX 55, mantendo-se o potencial aplicado fixo durante cada medida. Os espectros foram registrados em intervalos de 0,2 V

ou 0,4 V, a partir de 0,0 V até o potencial de -2,2 V. Os experimentos espectroeletróquímicos foram realizados utilizando a célula artesanal descrita anteriormente (Figuras 2.1 (A) e (B)). Cada espectro corresponde à média de 128 varreduras, com resolução nominal de 4 cm^{-1} para uma potência nominal do laser de 250 mW. Os espectros SERS com excitação em 632,8 nm (He-Ne) foram obtidos empregando procedimento de ativação semelhante, utilizando o micriscópio Raman InVia da Renishaw. O equipamento foi utilizado em configuração confocal, com o foco da radiação na superfície do eletrodo de cobre, usando a célula espectroeletróquímica horizontal já descrita (Figuras 2.3 (a) e (b)). Os espectros obtidos em uma ampla faixa de número de onda ($3000 - 100\text{ cm}^{-1}$) foram obtidos por varredura no modo estendido do aparelho, utilizando os lasers em sua potência nominal (50 mW para 632,8 nm) sem o uso de filtros de atenuação (tempo de exposição nominal de 1 segundo/varredura). Os espectros no modo fixo (rede de 1200 l/mm) foram obtidos numa faixa de números de onda definida pela largura do detector multicanal e pela rede utilizada (aprox. $2350 - 550\text{ cm}^{-1}$). Cada espectro corresponde à soma de 64 exposições de 1 segundo.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO:

4.1 Espectroscopias de Absorção no Infravermelho Próximo e Raman:

Com o objetivo de verificar a existência de interações intermoleculares observáveis por espectroscopia entre o CO₂ e o LI, foram registrados espectros de absorção no infravermelho próximo (NIR) e FT-Raman dos sistemas em estudo (BMI.BF₄ puro, BMI.BF₄/CO₂, BMI.BF₄/H₂O e BMI.BF₄/CO₂/H₂O). Os espectros NIR são apresentados na Figura 4.1. As absorções em 7050 cm⁻¹ e 5245 cm⁻¹, correspondentes aos harmônicos e combinações de modos vibracionais da água, aparecem de forma nítida nos espectros das amostras saturadas com H₂O, e H₂O e CO₂. A amostra saturada com CO₂ apresenta também um sinal em 5253 cm⁻¹, porém com intensidade muito menor, mostrando que durante o processo de saturação do LI com CO₂ uma pequena quantidade de água foi também absorvida pelo LI. Observa-se no também que mesmo o LI seco (ver inserção da Figura 4.1) mostra sinais dessas absorções, indicando a presença de uma pequena quantidade de água residual, como citado anteriormente. Sabe-se que mesmo após o bombeamento do LI em alto vácuo não é possível eliminar totalmente a água presente no LI, pois esta faz parte de sua estrutura supramolecular.⁸⁶ Rubim *et al.*⁸⁷ num estudo do BMI.BF₄ adsorvido em filme de prata nanoestruturado e empregando a técnica de espectroscopia de absorção no infravermelho intensificada por superfície (SEIRA), observaram absorções em 3565 e 3640 cm⁻¹, que foram atribuídas a dímeros de água presentes na estrutura do LI. Como o modo de deformação da ligação HOH é observado em 1628 cm⁻¹, as bandas de combinação para esses modos seriam esperadas em 5193 e 5268 cm⁻¹. Considerando a anamonicidade, pode-se então atribuir as bandas observadas em 5253 e 5171 cm⁻¹ às bandas de combinação de estiramento OH e deformação HOH para os dímeros de água presentes na estrutura supramolecular do LI.

Os resultados da Figura 4.1 mostram que a amostra de LI exposta apenas ao vapor de água apresentou um teor de H₂O bem mais elevado que a amostra saturada com CO₂ e vapor de água, o que pode ser explicado pela

competição entre as moléculas de H₂O e CO₂ pela ocupação de sítios na estrutura supramolecular do LI.

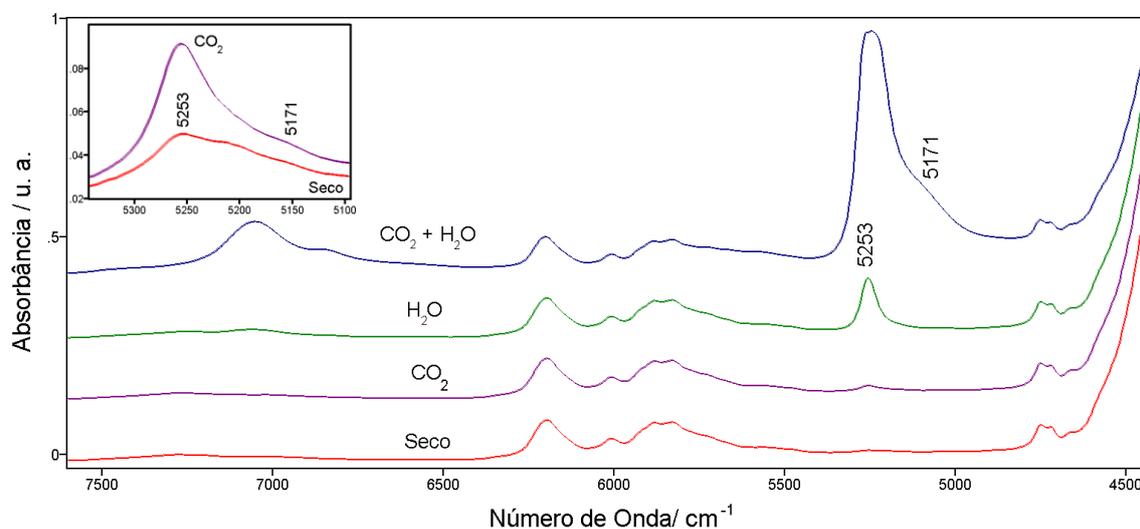


Figura 4.1: Espectros de absorção no infravermelho próximo das várias amostras. A Inserção corresponde a uma visão ampliada dos espectros dos sistemas BMI.BF₄ (seco) e BMI.BF₄/CO₂ na região 5000 – 5400 cm⁻¹.

Como citado, foram obtidos também os espectros Raman (convencional) com excitação em 1064 nm, 632,8 nm e 785 nm, para os diferentes sistemas em estudo. Os espectros Raman para o LI seco, para a três excitações, são apresentados na Figura 4.2. Nota-se nos espectros comparativamente uma diferença nas intensidades relativas entre as transições de número de onda elevados (estiramentos da ligação C-H) e a região de baixos números de onda (deformações de ângulo e estiramentos das ligações C-C, C-N, C-O, etc.), sendo as transições entre 3300-2600 cm⁻¹ preponderantes nos espectros em 632,8 nm e 1064 nm.

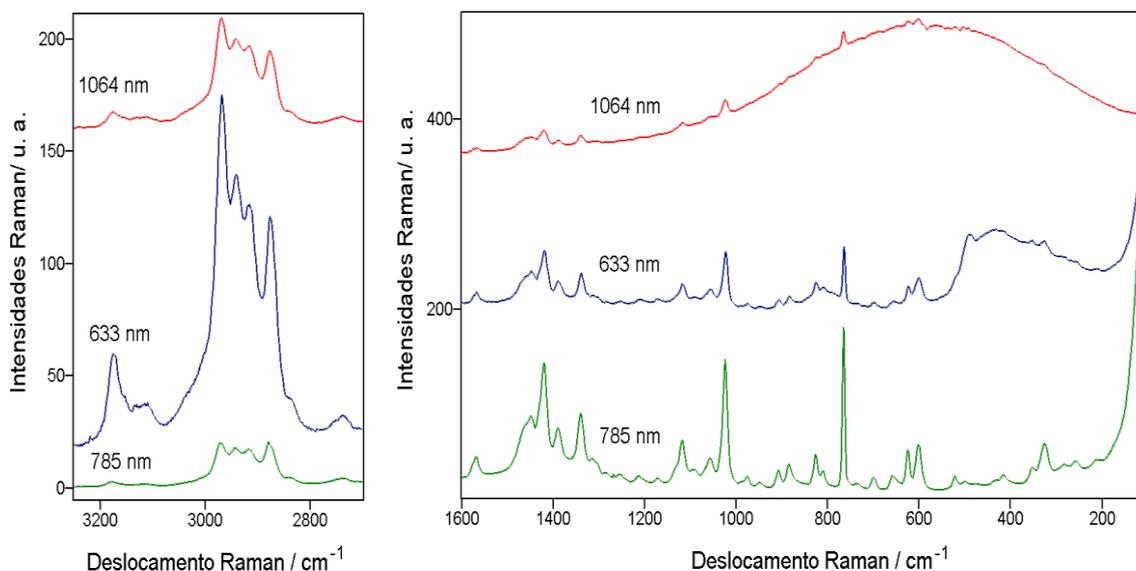


Figura 4.2: Espectros Raman nos comprimentos de onda de excitações indicados, das amostras de BMI.BF₄ Puro.

Essa diferença nas intensidades relativas se deve, principalmente, a diferentes respostas dos detectores em função do comprimento de onda da radiação espalhada. Dado que as intensidades dos modos de estiramento C-H com excitação em 785 nm são muito baixas, devido à baixa resposta do detector CCD nessa região, e os espectros com excitação em 632,8 nm apresentam uma banda larga próximo a 500 cm⁻¹ devido ao vidro da cubeta, escolheu-se os espectros com excitação em 1064 nm para permitir a comparação dos espectros Raman dos diferentes sistemas, como mostrado na Figura 4.3. Com exceção do transição larga entre 2600 - 3400 cm⁻¹ observada na amostra saturada com água, nenhum deslocamento de pico ou variação de intensidade relativa foi observado em qualquer dos espectros. Esta observação é interessante, uma vez que a literatura reporta alterações nos espectros Raman de LIs contendo CO₂ dissolvido.^{88,89} Conforme foi discutido previamente na seção 1.1.1, a concentração de CO₂ nos sistemas aqui investigados é bem menor do que empregada nos trabalhos citados, não sendo possível nas condições deste caso utilizar a espectroscopia Raman convencional para identificar qualquer tipo de interação entre o LI e o CO₂ ou água.

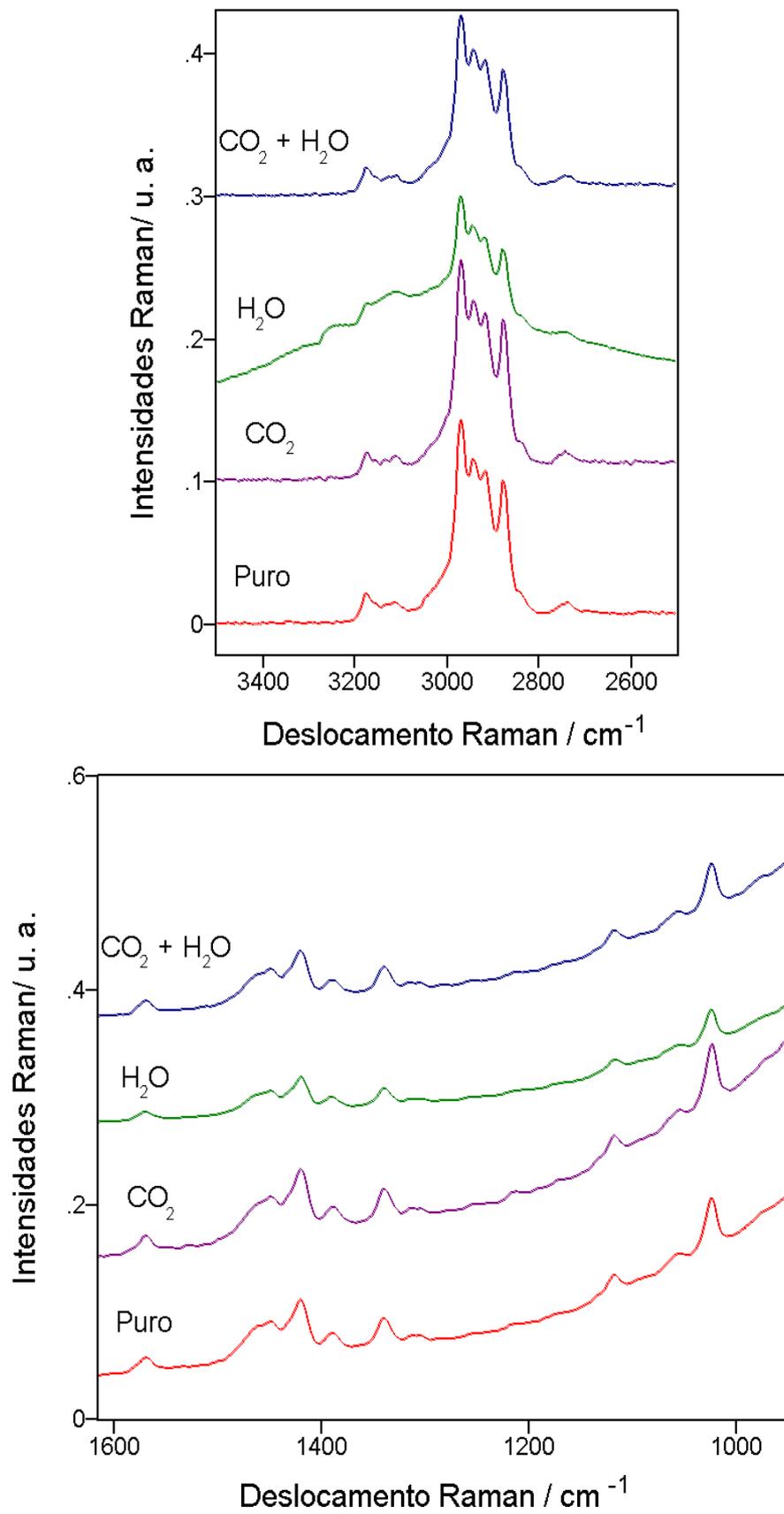


Figura 4.3: Espectros de FT-Raman (1064 nm) das amostras indicadas.

4.2 Voltametria Cíclica:

Os voltamogramas cíclicos (VC) das amostras de BMI.BF₄ seco e saturadas foram obtidos como descrito anteriormente neste trabalho. O VC para a amostra de LI seco, para a velocidade de varredura de 200 mV/s é apresentado na Figura 4.4, junto com o VC da amostra de LI saturada com água, na mesma velocidade. Nota-se claramente que nenhuma onda anódica ou catódica é observada na faixa de potenciais investigada para a amostra de LI purificado. Por outro lado, na amostra saturada com água observa-se uma redução da janela eletroquímica, com o surgimento de uma rampa de oxidação a partir de -0,3 V, acompanhada de processos redutivos próximos a -0,4 V e -0,6 V, referentes aos produtos formados. Cabe destacar que o mesmo padrão foi observado para outras velocidades de varredura.

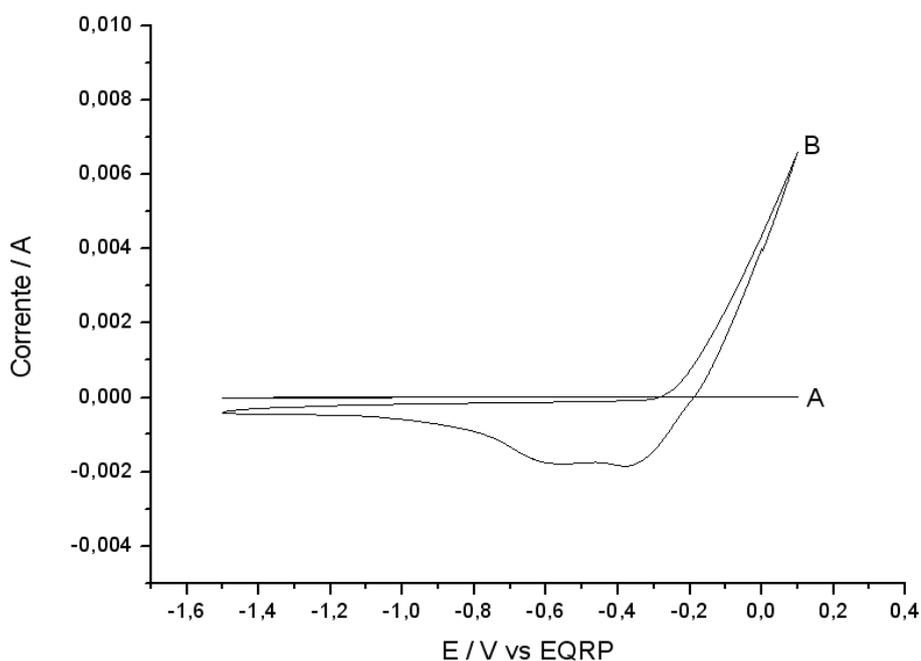


Figura 4.4: VC do eletrodo de cobre em BMI.BF₄ seco (A) e com água (B), ambos na velocidade de varredura de 200 mV/s.

Os VCs do eletrodo de cobre em BMI.BF₄ com CO₂, obtidos com diferentes velocidades de varredura, são apresentados na Figura 4.5.

Observa-se nos VCs para as menores velocidades de varredura (5, 10 e 20 mV/s) uma onda de oxidação nítida em -0,27 V, acompanhada de uma onda de redução em -1,37 V. Para as velocidades maiores, observa-se uma deformação da curva voltamétrica nesse potenciais, mas sem a formação de ondas bem definidas, não permitindo a construção de uma curva de intensidade da onda vs. velocidade de varredura para essa amostra.

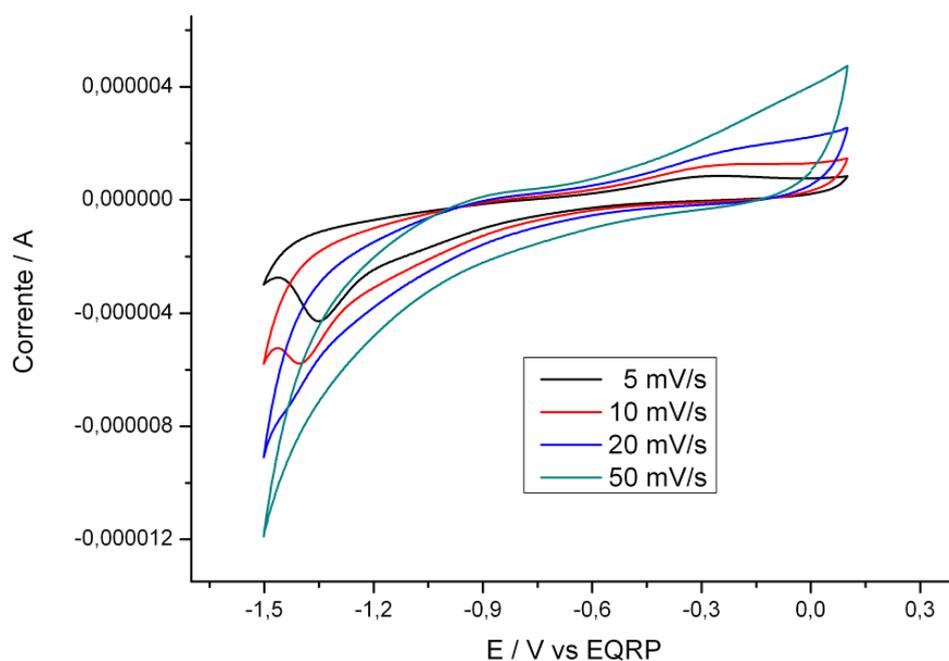


Figura 4.5: VCs do eletrodo de cobre no sistema BMI.BF₄/CO₂, nas velocidades de varredura indicadas.

Os VCs do eletrodo de cobre em meio de BMI.BF₄ com adição de água e CO₂ (ver Figura 4.6(A) e (B)), obtidos para diferentes velocidades de varredura, apresentam duas ondas, uma catódica em aproximadamente -1,0 V, e outra anódica, em aproximadamente -0,42 V. Como a diferença de potencial entre as ondas de redução e oxidação é significativa, a processo de redução do CO₂ sobre eletrodo de cobre deve ser irreversível. Esta irreversibilidade é igualmente confirmada pelos experimentos com variação da velocidade de varredura, pois também se observam deslocamentos dos potenciais citados com a variação da mesma.

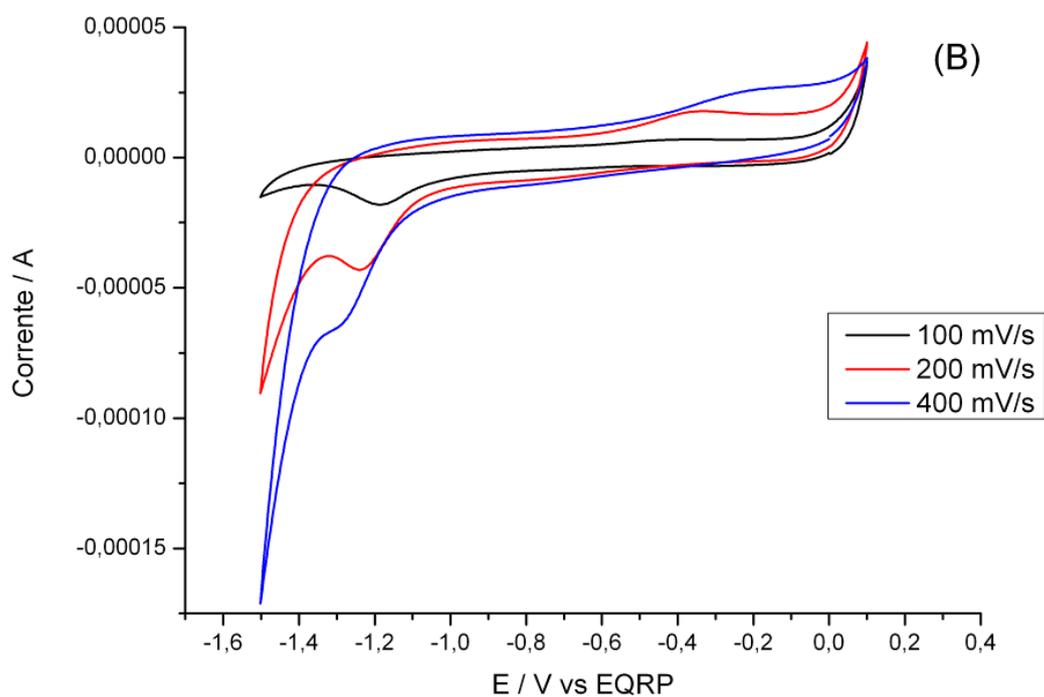
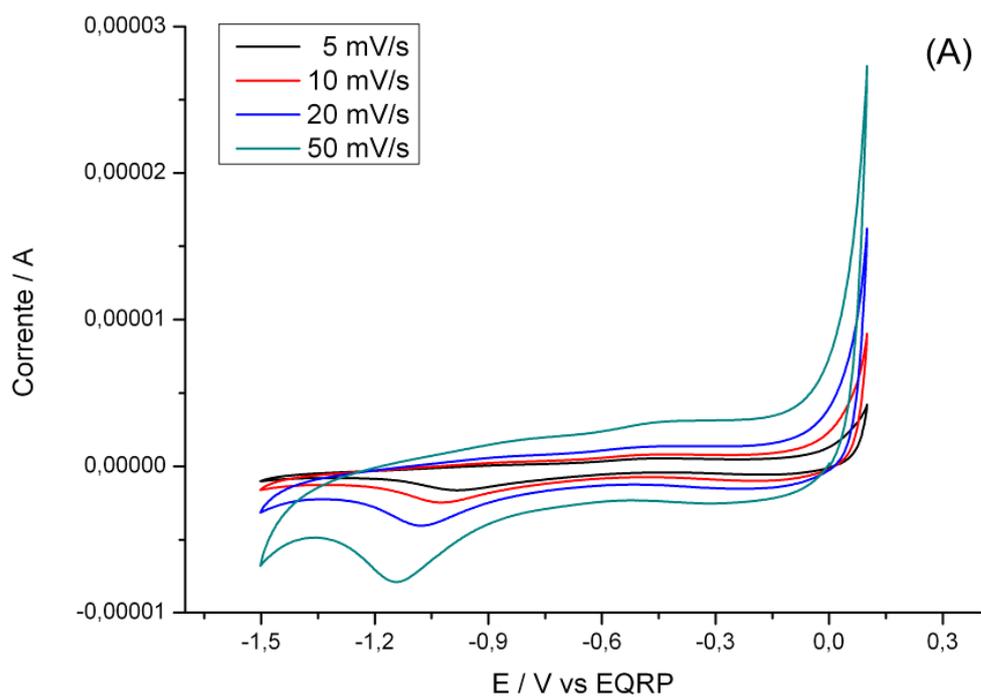


Figura 4.6 (A) e (B): VCs do eletrodo de cobre no sistema BMI.BF₄/CO₂/H₂O, nas velocidades de varreduras indicadas.

Por exemplo, o VC do eletrodo de cobre no sistema BMI.BF₄/H₂O/CO₂ na velocidade de 200 mV/s mostra claramente duas ondas, uma de redução e outra de oxidação (Figura 4.6(A)). Por outro lado, o VC na velocidade de 20 mV/s mostra apenas a onda de redução (Figura 4.6(B)), com um perfil praticamente indefinido da onda de oxidação. Provavelmente, os produtos de reação formados em -1,2 V devem sofrer alguma reação química. Assim, os produtos de redução, que geram a onda de oxidação em 0,3 V ainda se apresentam em concentrações suficientes em velocidades de varredura alta. Para velocidades de varredura baixas, parte dos produtos formados em -1,2 V sofre reações químicas paralelas, e os produtos de redução não podem mais ser oxidados em - 0,3 V.

Observou-se também com base nos voltamogramas em diferentes velocidades de varredura um comportamento característico das ondas em aprox. -1,0 V e -0,46 V. Os resultados obtidos apresentam em várias velocidades apresentam uma dependência linear entre a intensidade de corrente e o quadrado da velocidade tanto para o processo redutivo quanto o oxidativo, que é um comportamento característico de processos irreversíveis.

Para efeito de comparação, são exibidos na Figura 4.7 os voltamogramas cíclicos do eletrodo de cobre em BMI.BF₄ na ausência (a) e na presença de CO₂ (c,d,e).

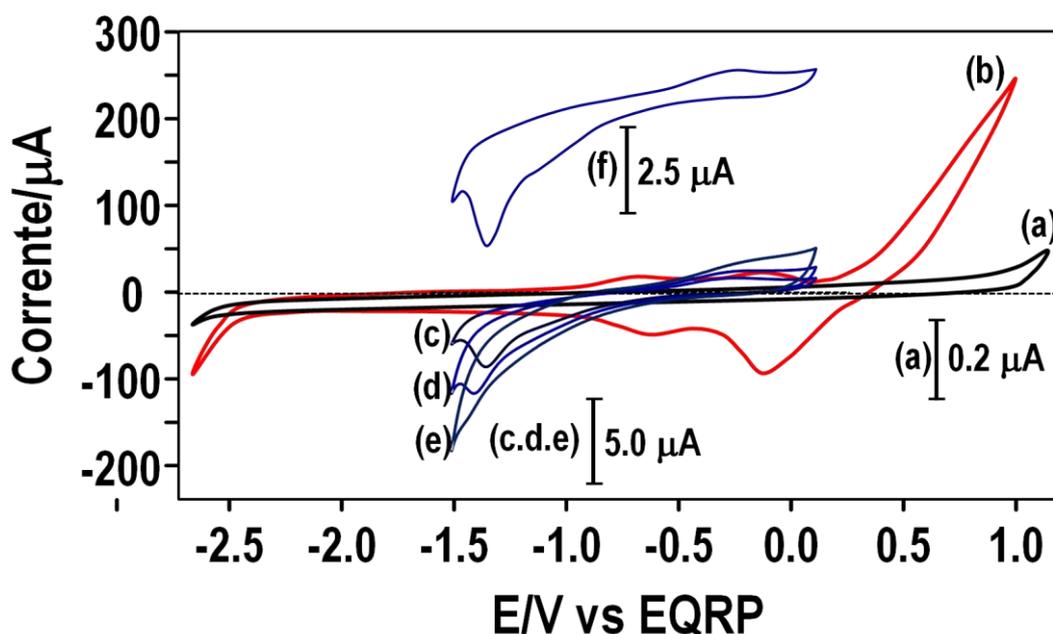
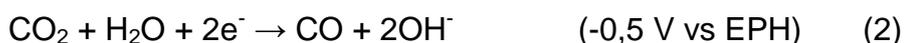


Figura 4.7: Voltamogramas cíclicos em BMI.BF₄; (a) Eletrodo de ouro, na ausência de CO₂, $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$; (b) Eletrodo de cobre, na ausência de CO₂; $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$; (c), (d) e (e) Eletrodo de cobre na presença de CO₂ nas velocidades de varredura de 5, 10 e 20 mV.s^{-1} , respectivamente. (f) É uma visão ampliada de (c).

Em todos os VCs, a varredura de potencial foi iniciada em -0,5 V vs EQRP. Para comparação, também é apresentado o VC do BMI.BF₄ com eletrodo de ouro (Figura 4.7(a)). O voltamograma cíclico com eletrodo de ouro mostra claramente que não ocorrem processos de oxidação ou redução no intervalo de potencial entre -2,6 e 1,2 V vs EQRP. Os processos de transferência de carga eletrônica que originam as ondas de corrente positiva e negativa observados na Figura 4.7 (b) em eletrodo de cobre já foram estudados em um trabalho anterior,⁹⁰ sendo que a onda catódica em aprox. -0,67 V vs EQRP corresponde a oxidação de uma fina camada de Cu₂O sobre o eletrodo (que já estaria presente desde antes dos ciclos redox), e a onda catódica em cerca de -0,15 V corresponde a redução do Cu(II) formado à Cu(I). O aumento nas correntes catódicas para potenciais mais negativos do que -2,5 V foi atribuído à redução eletroquímica do BMI⁺, levando à formação de um carbeno N-heterocíclico (CNH), tal como proposto por Xiao e Johnson⁹¹ e identificado

por SERS em BMI.PF₆ com eletrodo de prata⁹² e em BMI.BF₄ com eletrodo de cobre.⁹⁰

Observa-se no VC do eletrodo de cobre na presença de CO₂ e com velocidade de varredura de 5 mV.s⁻¹ (Figura 4.7(c)) uma onda de redução bem definida com um pico de corrente em -1,35 V, e uma onda de redução pouco definida em aproximadamente -1,0 V. Uma onda anódica é também observada em cerca de -0,3 V. Essas ondas podem ser melhor visualizados na Figura 4.7(f). Para as velocidades de varredura mais elevadas, a onda de redução em aproximadamente -1,35 V desloca-se para valores mais negativos, enquanto a onda em aproximadamente -1,0 V não é mais observada. De acordo com Lim *et al.*⁹³ existem vários caminhos para a redução de CO₂, levando a formação de diferentes produtos. Aqui chamamos a atenção para as reações (1) e (2) abaixo:



A reação (1), levando à formação do carbeno (como parte do mecanismo de formação do aduto BMI-CO₂), e a reação (2), levando à formação de monóxido de carbono.

Zhao *et al.* investigaram a redução eletroquímica do CO₂ sobre eletrodo de cobre em BMI.PF₆ contendo água, e os voltamogramas correspondentes mostraram um aumento nas correntes negativas para potenciais mais negativos do que -1,5 V (vs EQR), em pressões de CO₂ de 8,5 MPa.⁹⁴ Os principais produtos formados, detectados por cromatografia gasosa, foram CO, H₂ e vestígios de ácido fórmico.

A Figura 4.8 apresenta os voltamogramas cíclicos do eletrodo de cobre nos sistemas BMI.BF₄ e BMI.BF₄/CO₂ obtidos entre 0.0 V to -1.5 V, evitando contudo a oxidação inicial do eletrodo no início da varredura, de forma a preservar o filme de Cu₂O presente no eletrodo.

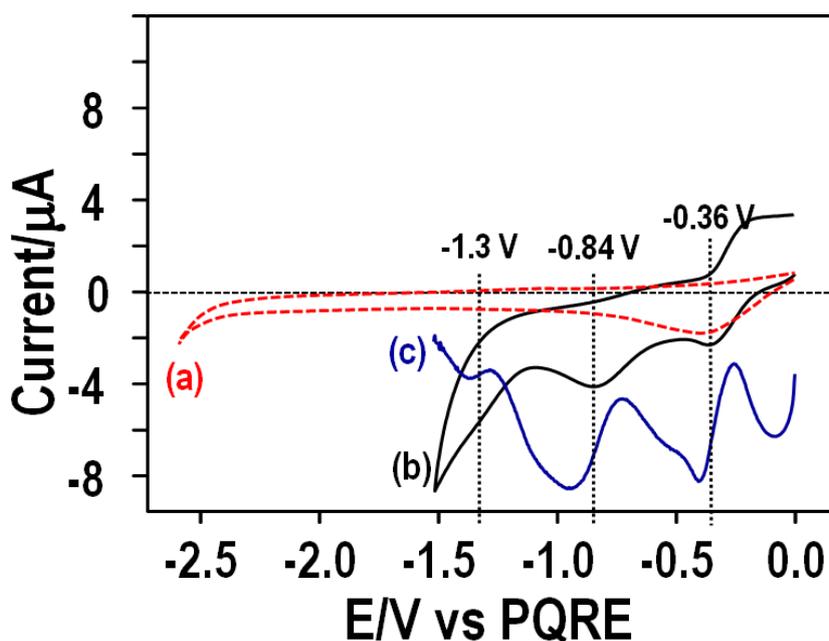


Figura 4.8: Voltamogramas Cíclicos dos sistemas BMI.BF₄/CO₂: (b) e BMI.BF₄ puro. (c) corresponde a derivada ($\partial i/\partial E$) da varredura catódica de (a). Ambos os VCs foram obtidos com 20 mVs⁻¹ de varredura.

O voltamograma na presença de CO₂ apresenta ondas catódicas em -0.36 V, -0.84 V e -1.3 V vs EQRP. Provavelmente, a primeira onda catódica corresponde a redução do filme de Cu₂O à Cu⁰,⁹⁰ uma vez que o voltamograma do BMI.BF₄ puro também apresentam uma onda catódica nessa região. Já o processo catódico em -0,84 envolve a redução do CO sobre o eletrodo de cobre (como será mostrado posteriormente, os resultados espectroscópicos corroboram essa atribuição, uma vez que os sinais SERS do CO adsorvido diminuem consideravelmente para potenciais mais negativos que -0,6 V). Esses resultados estão em conformidade com os estudos recentes de Li *et al.*, indicando que nanocristais de cobre obtidos a partir da redução de Cu₂O promovem a redução do CO em combustíveis líquidos contendo exigeados em potenciais mais negativos.⁹⁵

Os resultados anteriores de VC sugerem que a presença de água no sistema antecipa a redução do BMI⁺ ao carbeno correspondente, com a consequente formação do aduto BMI-CO₂, e a onda catódica observada em -0,84 V vs EQRP corresponde à redução do CO. Observe também que essa onda, que aparece pouco definida em aproximadamente -1,0 V no sistema BMI.BF₄/CO₂ (Figura 4.5) não é mais observada na presença de água (Figura 4.6), podendo haver competição entre as duas reações na superfície do cobre.

Para potenciais mais negativos do que -1,4 V, o aumento da corrente é devido à redução do BMI⁺ e/ou outros compostos formados durante a redução do CO₂. Observa-se que a presença de CO₂ provoca uma diminuição substancial no potencial de redução do BMI⁺. Provavelmente, um dos produtos de redução é o carbeno derivado do BMI⁺, uma vez que a onda anódica observada em cerca de -0,3 V está associada com a oxidação de produtos secundários formados durante a redução BMI⁺.⁹⁶ De acordo com Wu *et al.*⁹⁷ e Feroci *et al.*,^{96,98} o BMI na forma carbeno reage com o CO₂ para formar um aduto carboxilato BMI-CO₂ (Figura 4.9). Portanto, baseado na discussão acima, espera-se que este tipo de aduto seja formado durante a redução do CO₂ em BMI.BF₄.

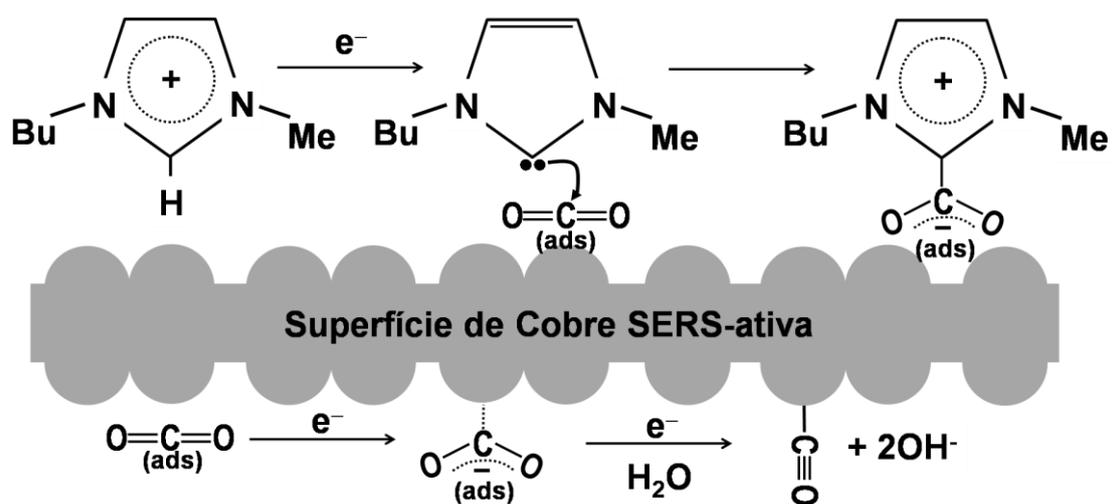


Figura 4.9: Esquema dos mecanismos de formação do aduto BMI-CO₂ (Superior) e do Monóxido de Carbono (Inferior) sobre o eletrodo de cobre no sistema BMI.BF₄/CO₂.

4.3 Estudos SERS dos sistemas BMIBF₄/CO₂/H₂O:

Antes de entrar nos resultados de SERS, é importante mencionar que os espectros Raman de BMI.BF₄ na ausência e presença de CO₂ são idênticos, conforme se procurou evidenciar de forma detalhada na Figura 4.10.

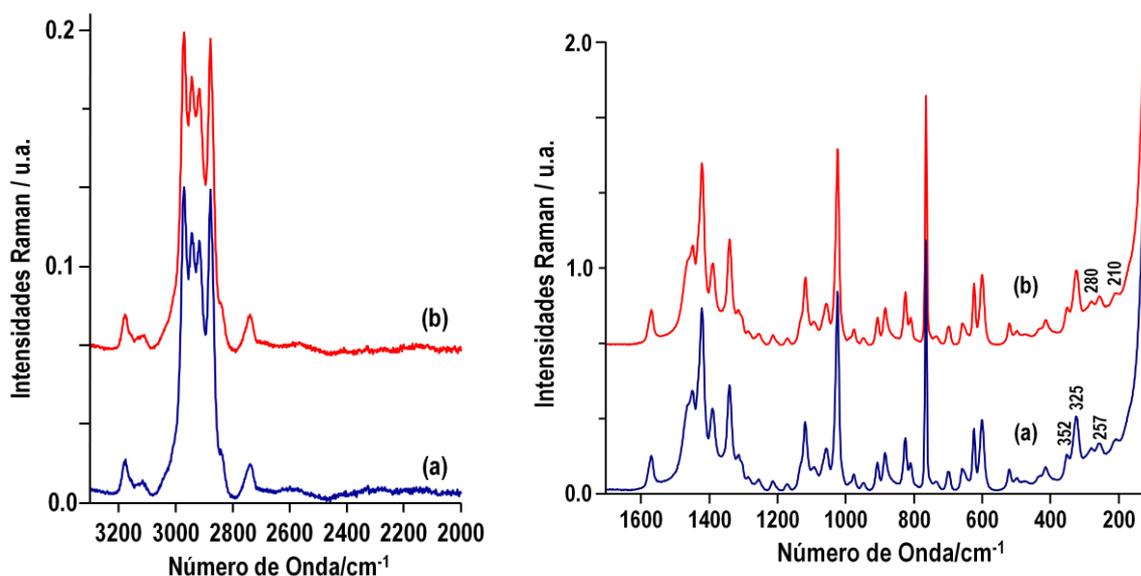


Figura 4.10: Comparação dos espectros Raman do BMI.BF₄ excitado em 1064 nm na ausência (a) e presença (b) de CO₂. A fração molar de CO₂ estimada no LI é de aprox. 0,05.

O espectro Raman da mistura BMI.BF₄/CO₂ não mostram qualquer sinal característico da presença de CO₂.⁹⁹ Sinais Raman do CO₂ dissolvido em BMI.PF₆ foram observados apenas com CO₂ supercrítico.⁹⁹ Com relação aos experimentos com CO₂ supercrítico em BMI.BF₄, Seki *et al.* observaram deslocamentos nas absorções no infravermelho do CO₂, as quais foram atribuídas às interações entre o CO₂ dissolvido com o ânion BF₄⁻.¹⁰⁰ No entanto, para o teor de CO₂ utilizado nos experimentos deste trabalho, não foram observadas quaisquer mudanças nos modos vibracionais Raman do BMI.BF₄ devido à presença de CO₂.

4.3.1 Estudos Espectroeletróquímicos (FT-SERS) com excitação em 1064 nm:

Foram realizados experimentos preliminares no sentido de determinar as condições ideais para a obtenção do efeito SERS sobre o eletrodo de cobre dos sistemas BMI.BF₄/CO₂/H₂O, separados e em mistura. Determinou-se para cada sistema estudado as condições experimentais, os limites das janelas eletroquímicas e os potenciais adequados de ativação. Posteriormente, foram realizados os estudos SERS em cada meio com a variação do potencial aplicado.

Verificou-se para todos os experimentos que, até o potencial mínimo aplicado, não são observados nos voltamogramas cíclicos ou nos espectros sinais de redução do líquido iônico ou modificações irreversíveis no eletrodo. Isto tornou possível repetir os experimentos diversas vezes, com a obtenção dos mesmos resultados pela repetição do processo de ativação do eletrodo e novas varreduras dos potenciais. Observou-se também em todos os experimentos uma tendência de aumento no sinal de fundo dos espectros durante a ativação em potenciais muito positivos. Esse comportamento teve efeito moderado no BMI.BF₄ puro, sendo muito mais intenso quando na presença de H₂O ou CO₂. Nesses casos, observou-se nos ciclos de oxidação uma elevação acelerada e virtualmente contínua do sinal espectral com relação ao eletrodo não ativado. O sinal de fundo dos espectros cresce continuamente ao se estacionar em potenciais positivos, elevando muito a intensidade total. Contudo, esse efeito não gerou modificações nas intensidades relativas das transições Raman do BMI.BF₄ ou nos resultados observados (ver Figura 4.11), motivo pelo qual se procurou mitigar a ocorrência desse fenômeno nos experimentos.

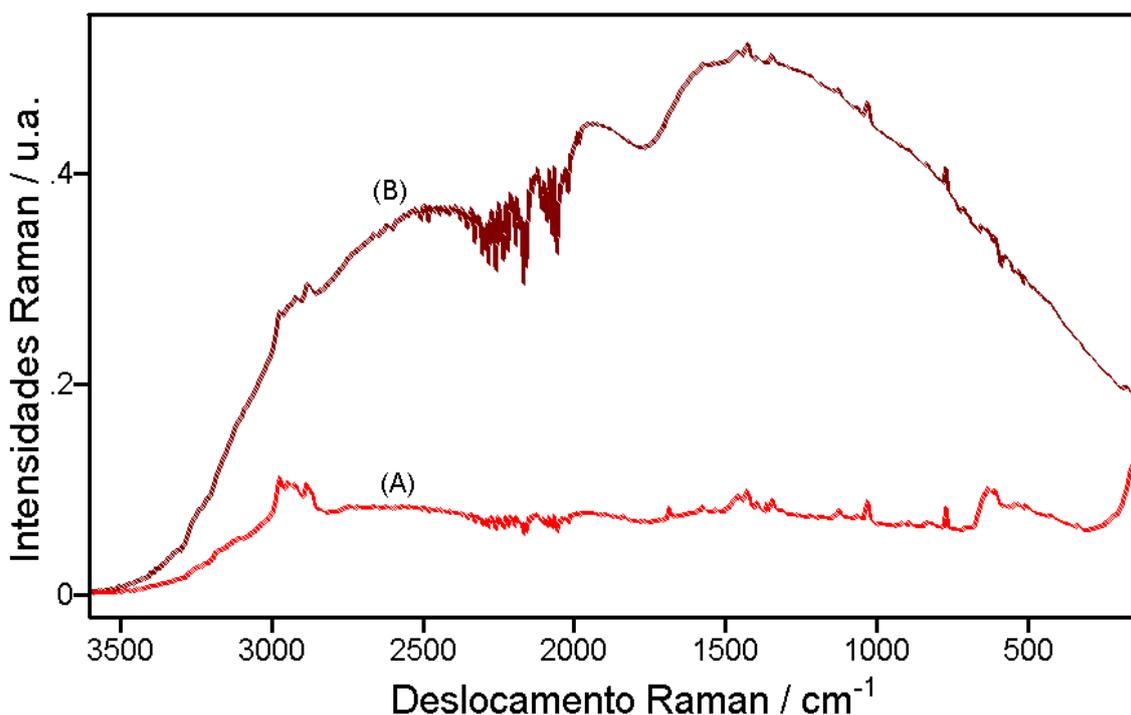


Figura 4.11: Espectros Raman do eletrodo de Cu em BMI.BF₄ com H₂O (circuito aberto): (A) Espectro do eletrodo não ativado e (B) espectro do eletrodo após ativação, apresentando um elevado sinal de fundo. O fundo foi intensificado propositalmente, estacionando o potencial durante alguns segundos no pico de oxidação, durante o ciclo de ativação.

Observou-se também em todos os experimentos uma tendência à redução do sinal de fundo durante a aplicação de potenciais mais negativos, com a presença de correntes catódicas associadas à redução de espécies formadas durante o processo de oxidação em potenciais positivos.

A Figura 4.12 mostra os espectros FT-SERS obtidos para a amostra de BMI.BF₄ puro com a variação do potencial aplicado. Os espectros foram normalizados em relação à intensidade do sinal Raman em 765 cm⁻¹, característica do ânion BF₄⁻, para destacar a variação das intensidades relativas do LI, conforme procedimento desenvolvido por Brandão *et al.*⁹⁰

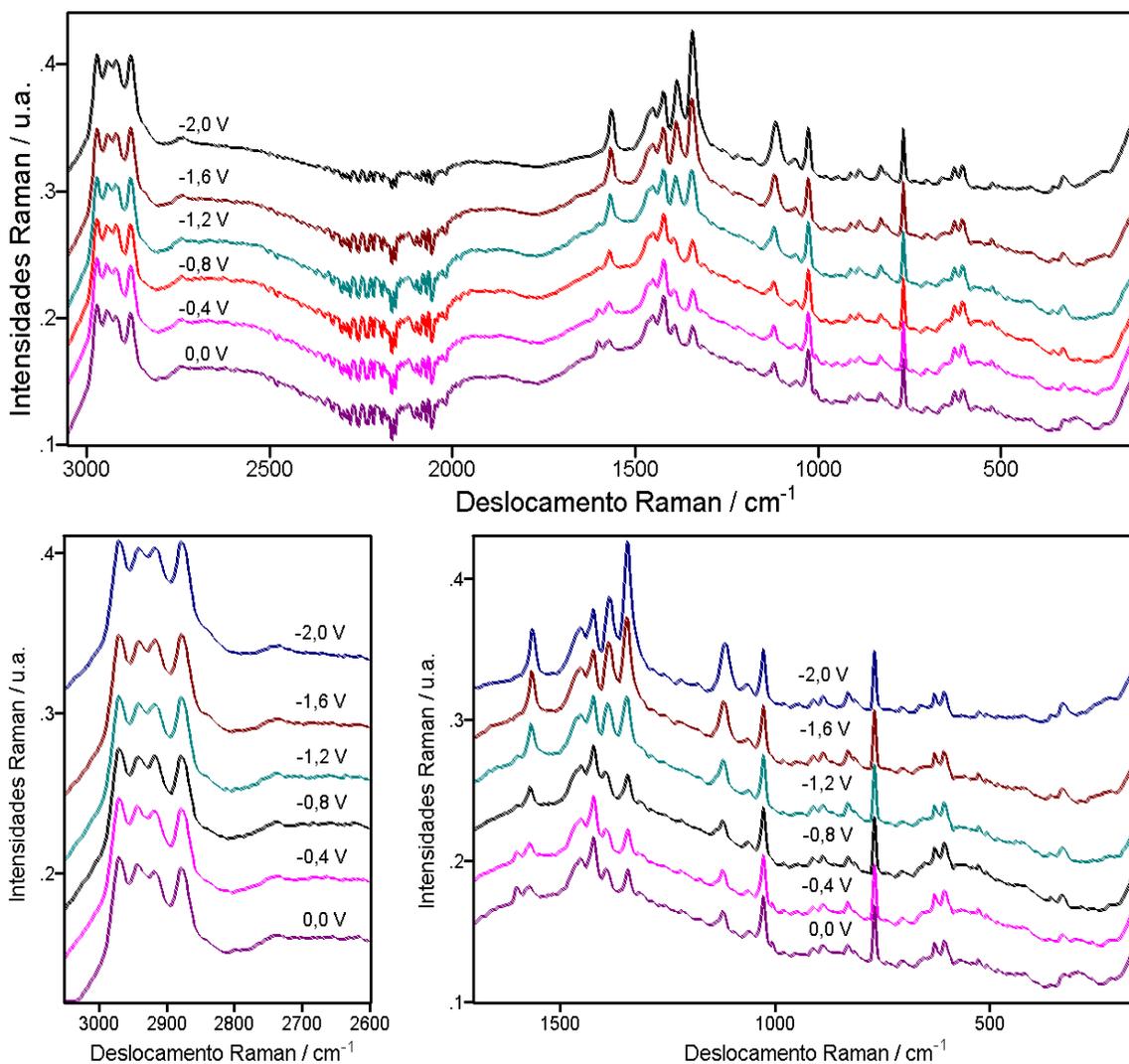


Figura 4.12: Espectros FT-SERS do eletrodo de Cu em BMI.BF₄ puro nos potenciais indicados (vs. EQRP): Vista geral (Superior) e detalhada (Inferior - regiões de alto e baixo números de onda). Os espectros foram mantidos sem correção de linha-base para evidenciar as variações do fundo espectral com o potencial. A vista geral mostra a interferência na região 2000 - 2500 cm⁻¹ devido a absorção do vapor de água da atmosfera.

Conforme o potencial do eletrodo é deslocado para valores mais negativos, observa-se uma série de modificações nas transições observadas. No espectro de 0,0 V, há uma transição larga centrada em 288 cm⁻¹, a qual decresce rapidamente até desaparecer a partir de -0,8 V. A partir de -1,2 V, ocorre uma intensificação relativa das transições em 1338 cm⁻¹ e 1389 cm⁻¹, ultrapassando a transição em 1419 cm⁻¹ a partir de -1,6 V, e intensificando continuamente para potenciais mais negativos. Observa-se também um

deslocamento das duas transições com a diminuição do potencial, sendo que em 0,0 V o sinal SERS em 1389 cm^{-1} desloca-se para menores números de onda, e seu máximo é deslocado para 1384 cm^{-1} em -1,6 V e 1379 cm^{-1} em -2,0 V. A transição em 1338 cm^{-1} segue tendência contrária, e se desloca levemente para números de onda maiores, estando centrada em 1342 cm^{-1} em -1,6 V. A partir do espectro em -0,8 V, observa-se o surgimento de um sinal em 1569 cm^{-1} que aumenta de intensidade continuamente para potenciais mais negativos, assim como o desaparecimento da transição em 1598 cm^{-1} . Na região de estiramentos C-H, observa-se uma intensificação da transição em 2916 cm^{-1} em relação à de 2939 cm^{-1} para potenciais mais negativos, chegando a ultrapassar a mesma em intensidade a partir de -0,8 V.

Observou-se também uma redução substancial e abrupta do sinal de fundo nos espectros como um todo em -2,0 V, evidenciando uma modificação nas estruturas criadas na superfície do eletrodo durante o processo de ativação em potenciais positivos.

Os espectros FT-SERS obtidos para as amostras com CO_2 diferem radicalmente dos obtidos em todas as outras condições experimentais (Figura 4.13).

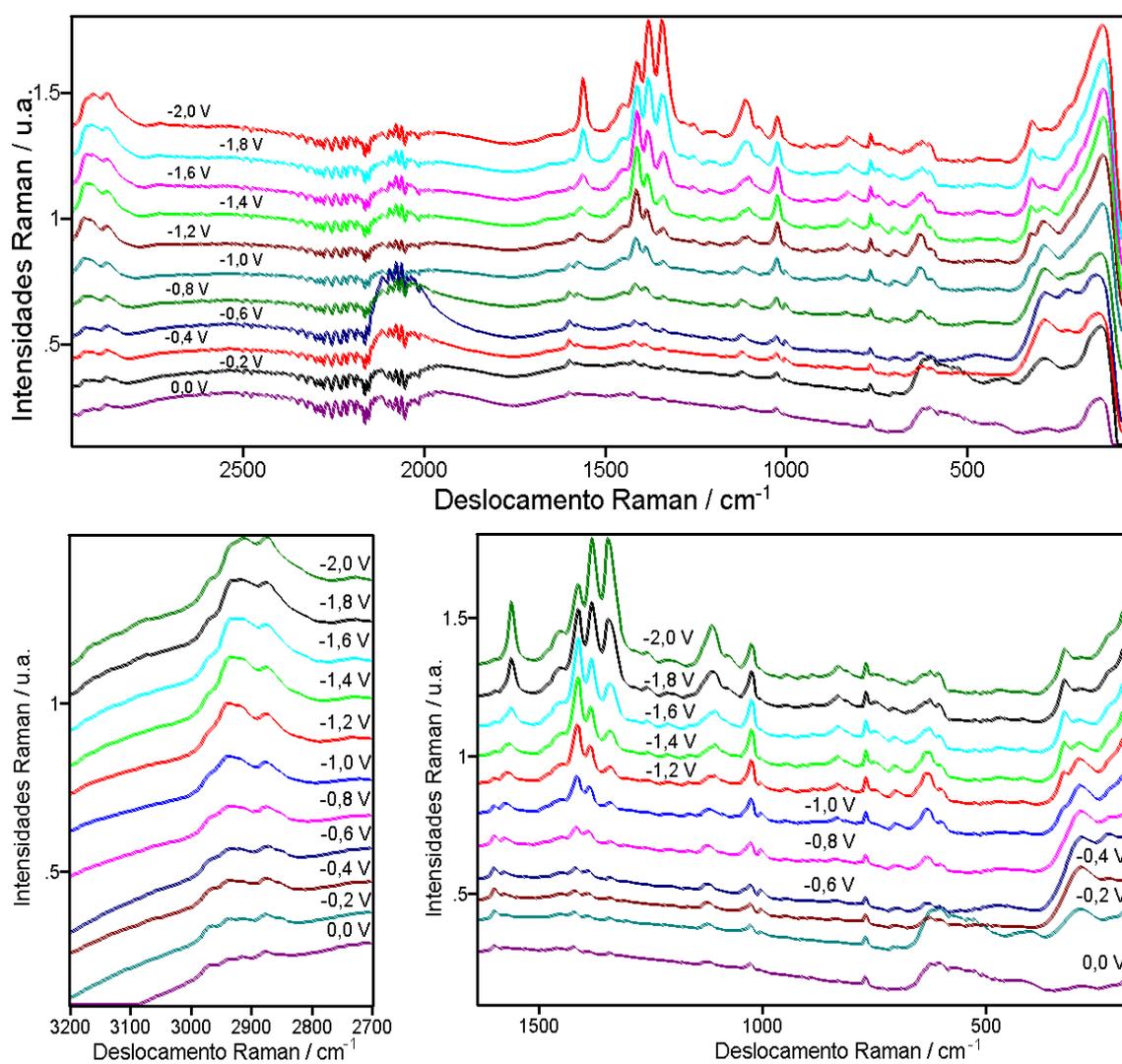


Figura 4.13: Espectros FT-SERS do eletrodo de cobre no sistema BMI.BF₄/CO₂ nos potenciais indicados: Vista geral (Superior) e detalhada (Inferior - regiões de alto e baixo números de onda). Os espectros foram mantidos sem correção de linha-base para evidenciar as variações do fundo espectral com o potencial. A vista geral mostra a interferência na região 2000 - 2500 cm⁻¹ devido a absorção do vapor de água da atmosfera, e a transição característica do CO formado eletroquimicamente.

A diferença mais acentuada com relação aos resultados nos outros experimentos é o surgimento de uma transição larga e muito intensa centrada em 2064 cm^{-1} devido à formação de CO adsorvido, como será discutido à frente. A estrutura citada pode ser melhor visualizada nos espectros FT-SERS da Figura 4.14 (Olhar novamente a Figura 1.2 para comparação com o espectro do CO gasoso).

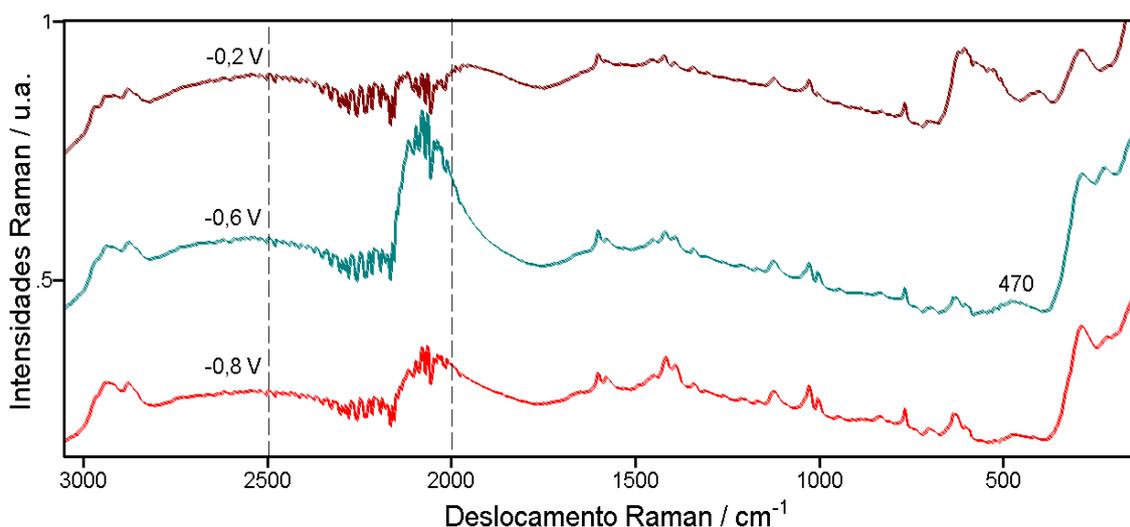


Figura 4.14: Detalhe dos espectros FT-SERS em -0,2 V, -0,6 V e -0,8V vs. EQRP. A área delimitada pelas linhas tracejadas corresponde a região com interferência devido a absorção de radiação espalhada pelas moléculas de água da atmosfera (excitação em 1064 nm).

A região onde essa transição ocorre coincide com uma região de interferência característica dos espectros FT-Raman com excitação em 1064 nm, uma vez que nessas condições experimentais as moléculas de água da atmosfera absorvem fortemente a radiação espalhada no seu caminho até o detector, na região espectral entre 2000 e 2500 cm^{-1} . Esse fenômeno dificulta a visualização dessa transição, bem como sua caracterização detalhada.

No entanto, é possível diminuir essa interferência através do artifício da subtração dos espectros. A Figura 4.15 mostra os espectros obtidos subtraindo-se o espectros FT-SERS do eletrodo de cobre do sistema BMI.BF₄/H₂O dos espectro FT-SERS do eletrodo de cobre em BMI.BF₄/CO₂. Nesses espectros observa-se claramente a transição centrada em 2069 cm^{-1} a

partir de -0,6 V, que não está presente nos espectros SERS do BMI.BF₄/H₂O nos mesmos potenciais.

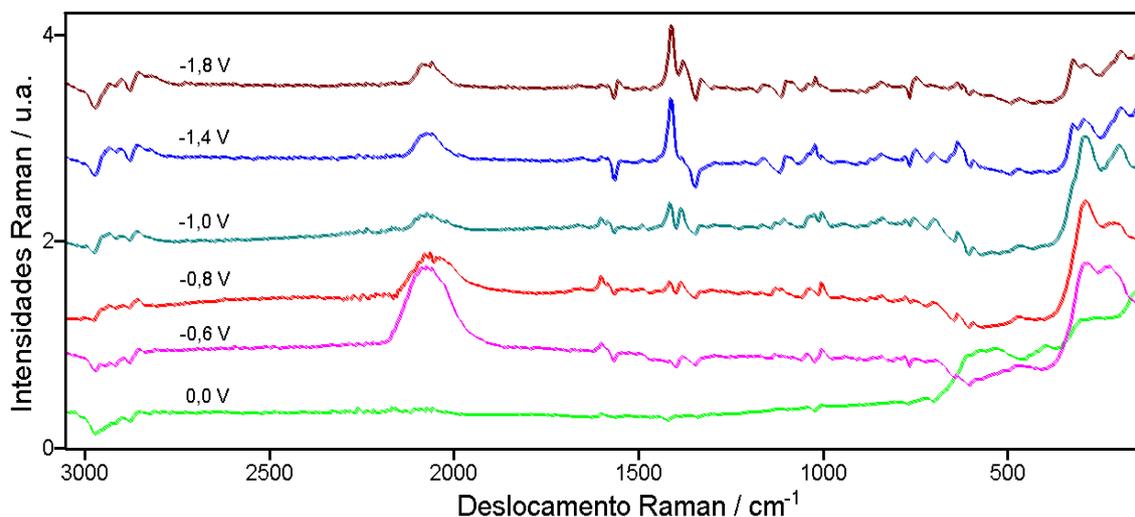


Figura 4.15: Espectros correspondentes à diferença entre o espectro FT-SERS obtido em BMI.BF₄ na presença de CO₂ e na presença de água (sem CO₂), nos potenciais indicados.

Poder-se-ia argumentar que o sinal SERS no espectro manipulado seria um artefato resultante do processo de subtração. Para descartar este risco, a Figura 4.16 mostra o espectro resultante da subtração do espectro SERS do eletrodo de cobre na mistura BMI.BF₄/CO₂ do espectro FT-SERS do eletrodo de cobre em BMI.BF₄ puro, ambos no potencial de -0.6V.

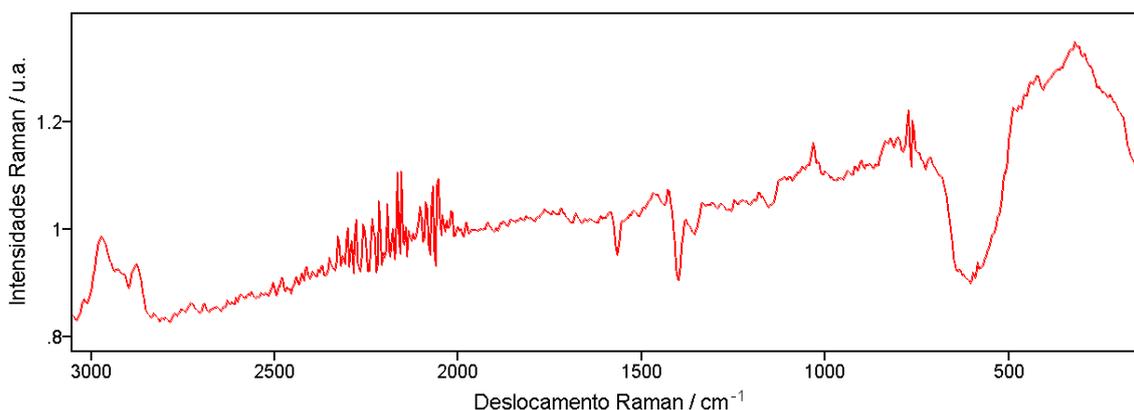


Figura 4.16: Espectro correspondente à diferença entre o espectro FT-SERS obtido no potencial de -0,6 V para eletrodo de cobre em BMI.BF₄ puro e o espectro FT-SERS do eletrodo de cobre, no mesmo potencial, em BMI.BF₄ com água (sem CO₂).

Nota-se que o sinal observado em *ca.* 2069 cm⁻¹ na Figura 4.15 não é observado na Figura 4.16. Portanto, pode-se concluir que esse sinal SERS não é um artefato resultante do processo de subtração de espectros, mas trata-se do sinal SERS do CO adsorvido, sugerindo também a repetição desse experimento com fontes de excitação de menores comprimentos de onda, para melhor compreensão do fenômeno observado. É interessante notar que esse resultado está associado diretamente à presença de CO₂ no meio, mas o mesmo não ocorreu quando, além da adição de CO₂, foi também adicionada água no LI estudado (Figura 4.17). Esses resultados sugerem uma supressão do fenômeno devido à presença de água. Considerando a estrutura característica dos LI, estes resultados são uma forte evidência da competição dessas moléculas por sítios específicos na estrutura do LI ou na superfície do eletrodo.

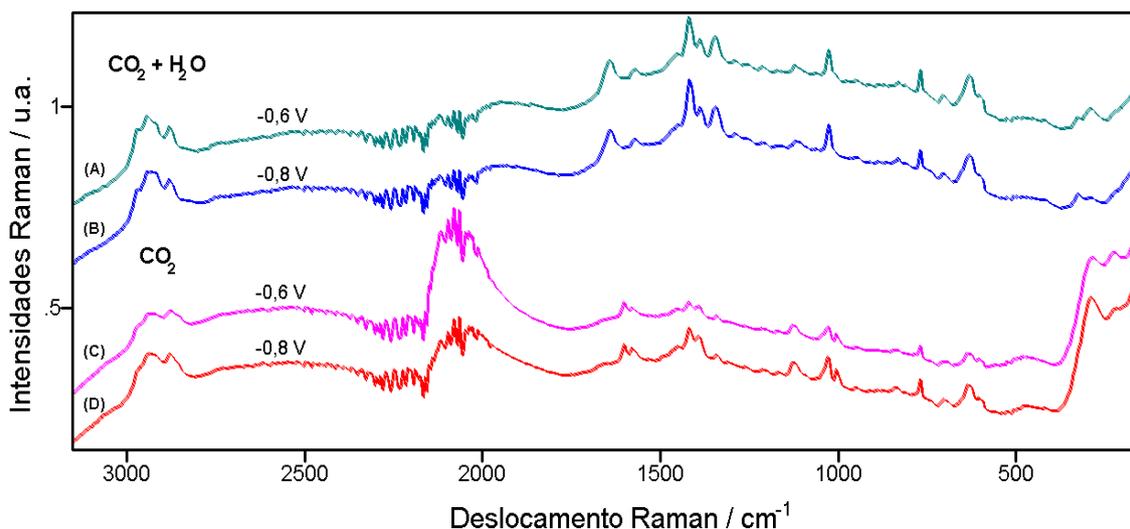


Figura 4.17: Espectros FT-SERS do eletrodo de cobre em BMI.BF₄ com CO₂ e H₂O (espectros A e B) e com CO₂ (espectros C e D) nos mesmos potenciais, mostrando a supressão da transição centrada em 2069 cm⁻¹ na presença de água no meio.

Com relação às outras modificações observadas nos espectros FT-SERS, nota-se inicialmente no experimento a presença de uma banda larga e intensa com máximo em 563 cm⁻¹, que decresce para potenciais mais negativos, desaparecendo em -0,4 V. Essa banda é normalmente associada à presença de óxido cuproso na superfície do cobre,⁹⁰ formado durante o processo de ativação. Ainda na região de menores números de onda, observa-se a intensificação de uma transição em 288 cm⁻¹, a qual é quase inexistente em 0,0 V e se distingue claramente em -0,2 V, atingindo seu máximo em -0,6 V e decrescendo continuamente de intensidade para potenciais mais negativos. Próximo a esse sinal, observa-se também outra transição com comportamento semelhante em 221 cm⁻¹, que se intensifica até ultrapassar em intensidade o modo em 288 cm⁻¹ por volta de -0,6 V, e praticamente desaparece em -0,8 V. Outra modificação interessante nessa região é o surgimento da transição em 321 cm⁻¹ a partir de -1,0 V, intensificando continuamente para potenciais mais negativos. A atribuição-tentativa dos sinais SERS em 288 cm⁻¹ e 221 cm⁻¹ será discutida mais a frente.

Observa-se também para as transições em 1388, 1410 e 1450 cm⁻¹ a partir de -0,4V um comportamento similar ao obtido nas outras amostras, ou seja, uma intensificação relativa ao restante do espectro, chegando a uma

inversão de intensidades entre as mesmas para potenciais mais negativos. Esse fenômeno se intensifica continuamente com o deslocamento para potenciais mais negativos. As transições observadas em 1111 e 1559 cm^{-1} seguem a mesma tendência destas, aumentando continuamente de intensidade para potenciais mais negativos até o menor potencial alcançado.

Na região de estiramentos C-H, observaram-se pequenas modificações com a variação do potencial aplicado, com a intensificação relativa da transição em 2915 cm^{-1} para potenciais mais negativos até ultrapassar a de 2939 cm^{-1} a partir de -1,6V, e também a transição em 2973 cm^{-1} , aumentando continuamente de intensidade até que as duas se igualem próximo ao potencial de -2,0V.

Conforme reportado por Lust et al.,¹⁰¹ o CO_2 adsorvido em filmes de cobre depositados à frio (que também são SERS-ativos) apresenta sinais SERS em 650, 768, 1182, 1368 e 2323 cm^{-1} . Nenhum destes sinais foi observado nos espectros da Figura 4.13.

Os espectro FT-SERS do BMI.BF₄ com água (Figura 4.18) são bastante semelhantes, tanto em comportamento como nos resultados, aos obtidos para o BMI.BF₄ puro.

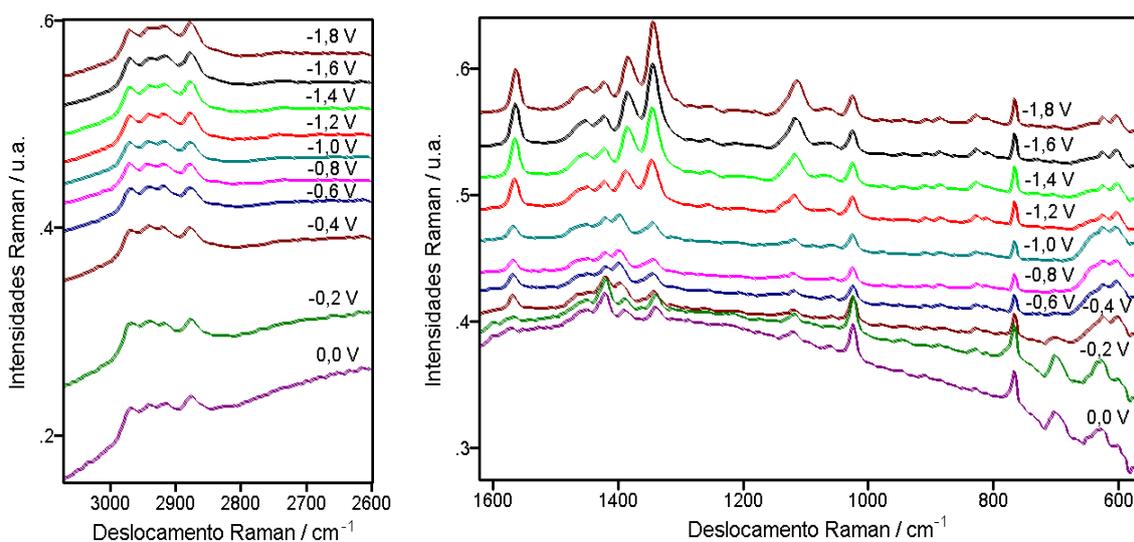


Figura 4.18: Espectros SERS do eletrodo de cobre em BMI.BF₄ com H₂O nos potenciais indicados.

Em comparação aos resultados obtidos na presença de CO₂, a única semelhança é a tendência ao aumento da intensidade de fundo durante o processo de ativação, que ocorre com intensidade muito maior que no BMI.BF₄ puro e está diretamente associado à presença de CO₂ e/ou H₂O no meio. Observa-se o surgimento de uma transição em 288 cm⁻¹ a partir de 0,2V, a qual atinge seu máximo de intensidade em -0,4 V e desaparece completamente já em -0,6 V. Observa-se também o surgimento das bandas em 1343, 1383 e 1563 cm⁻¹ a partir de -1,2V, intensificando continuamente para potenciais mais negativos. Também não se observam grandes modificações na região de estiramentos C-H, havendo uma leve inversão de intensidades dos modos em 2939 e 2915 cm⁻¹ para potencias mais negativos que -1,0V.

A característica mais marcante nos espectros SERS das amostras contendo CO₂ e H₂O (Figura 4.19) é a grande diferença de comportamento com relação à amostra contendo apenas CO₂.

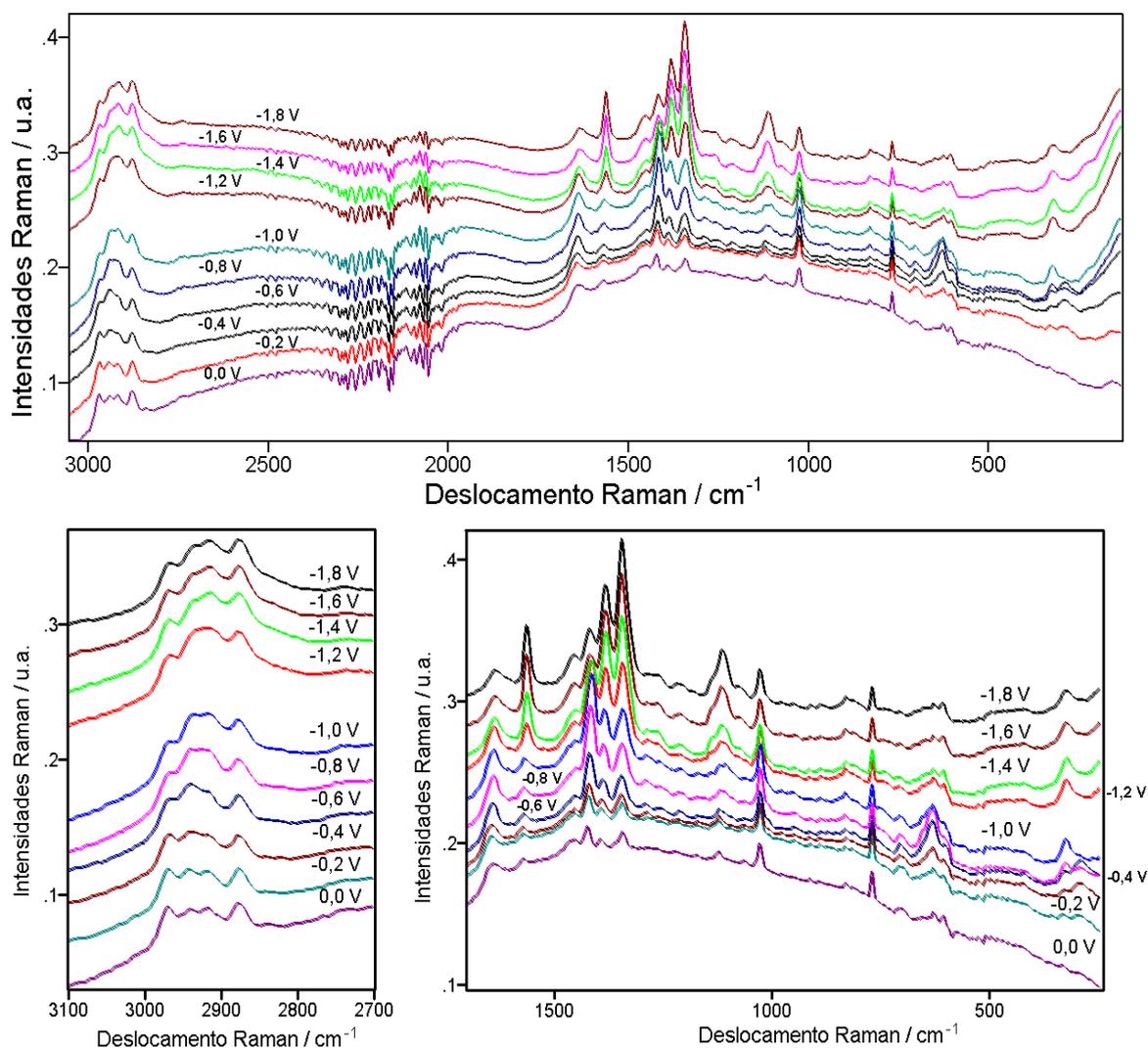


Figura 4.19: Espectros FT-SERS do eletrodo de cobre em BMI.BF₄ com H₂O e CO₂ nos potenciais indicados: Vista geral (Superior) e detalhada (Inferior - regiões de alto e baixo números de onda). Os espectros foram mantidos sem correção de linha-base para evidenciar as variações do fundo espectral com o potencial. A vista geral mostra a interferência na região 2000 - 2500 cm⁻¹ devido a absorção do vapor de água da atmosfera.

Observa-se que a presença de água no meio inibe os fenômenos observados, conforme foi discutido anteriormente. Assim, observa-se com a presença simultânea de H₂O e CO₂ comportamentos semelhantes aos dos experimentos com H₂O e com BMI.BF₄ puro. Diferentemente dos experimentos onde havia somente a presença de CO₂, não foi observado nos experimentos a transição larga normalmente associada ao óxido cuproso. Por outro lado, observou-se à semelhança dos experimentos com presença de H₂O uma transição fraca em 288 cm⁻¹ a partir de -0,2 V, atingindo seu máximo em -0,6 V e desaparecendo em -1,0 V. A partir de -0,4 V, observa-se nos espectros uma transição em 628 cm⁻¹ que se sobrepõem à estrutura existente na região, atingindo intensidade máxima em -0,8V, potencial a partir do qual a intensidade decresce até seu desaparecimento total em -1,6 V. A partir de -1,0 V observa-se também o surgimento de uma transição em 1111 cm⁻¹, a qual cresce continuamente para potenciais mais negativos. O modo em 1415 cm⁻¹ intensifica relativamente a partir de -0,4V, com máximo em -0,8 V e decaindo de intensidade progressivamente para potenciais mais negativos. Já o modo em 1342 cm⁻¹ se intensifica continuamente a partir de -0,8 V, ultrapassando o modo em 1415 cm⁻¹ em -1,2 V e crescendo continuamente para potenciais mais negativos. O modo observado em 1560 cm⁻¹ também se intensifica a partir de -0,8V e apresenta comportamento análogo.

Na região de estiramentos C-H, o sinal em 2938 cm⁻¹ intensifica relativamente ao sinal em 2915 cm⁻¹ para potenciais mais negativos, atingindo seu máximo em -0,6 V. A partir desse potencial a tendência se inverte, com o sinal em 2915 cm⁻¹ ultrapassando novamente o sinal em 2938 cm⁻¹ em -0,8V, e intensificando continuamente conforme o potencial é deslocado para valores mais negativos.

4.3.2 Estudos Espectroeletróquímicos (SERS) com excitação em 623,8 nm:

As figuras abaixo apresentam uma visão geral dos espectros SERS obtidos com excitação em 632,8 nm (He-Ne) do eletrodo de cobre nos sistemas BMI.BF₄ (Figura 4.20), BMI.BF₄/ H₂O (Figura 4.21) e BMI.BF₄/CO₂ (Figura 4.22), com a variação do potencial aplicado no eletrodo.

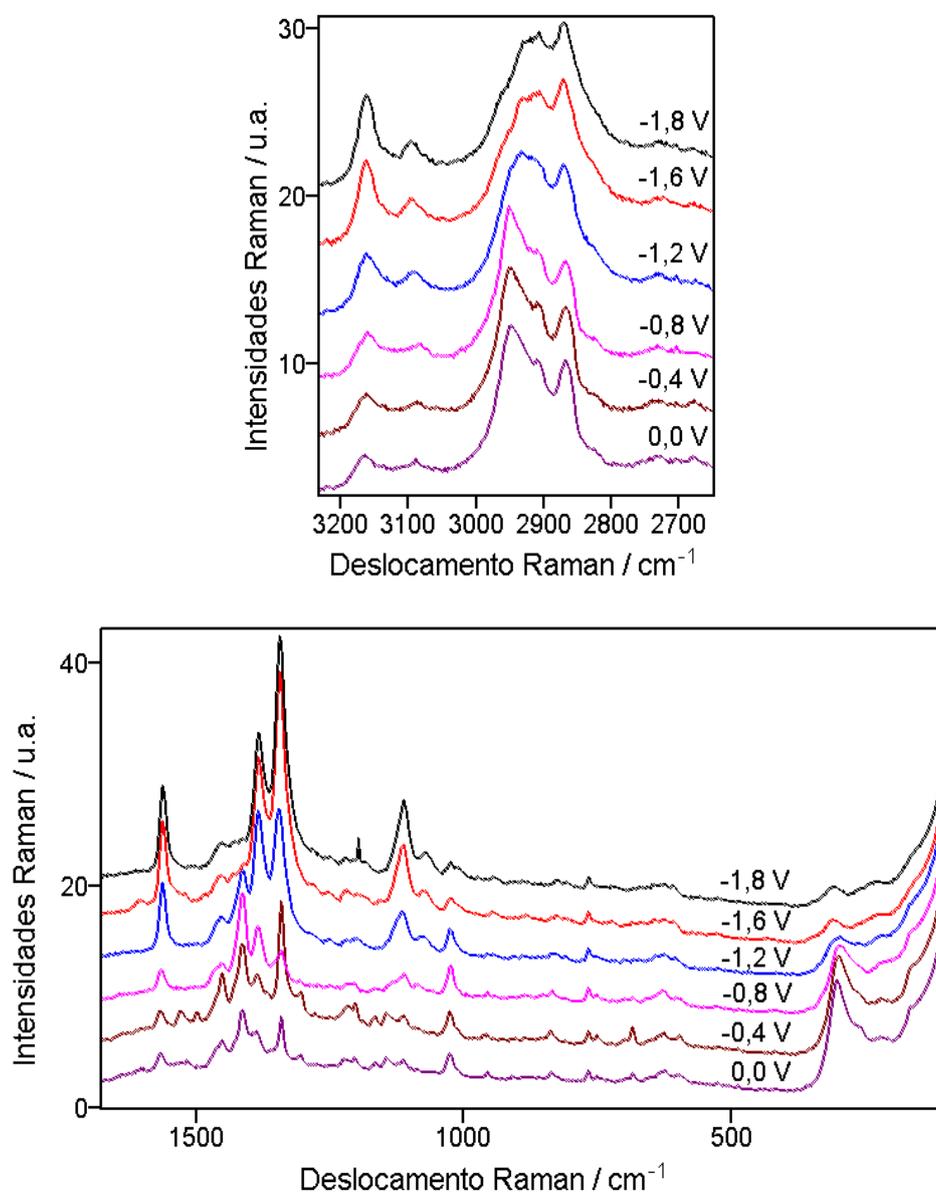


Figura 4.20: Espectros SERS (632,8 nm) do eletrodo de cobre em BMI.BF₄ puro nos potenciais indicados.

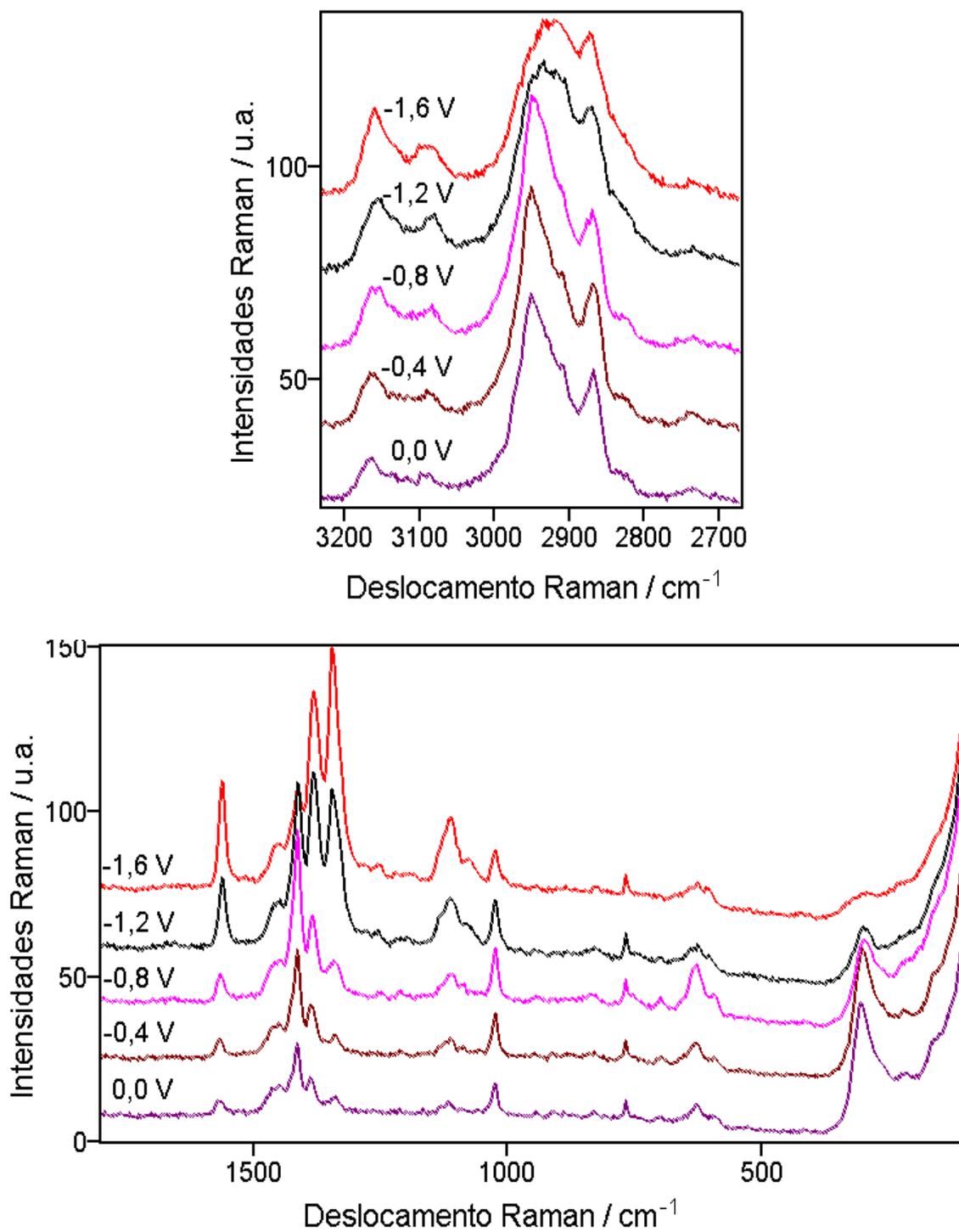


Figura 4.21: Espectros SERS (632,8 nm) do eletrodo de cobre no sistema BMI.BF₄/H₂O nos potenciais indicados.

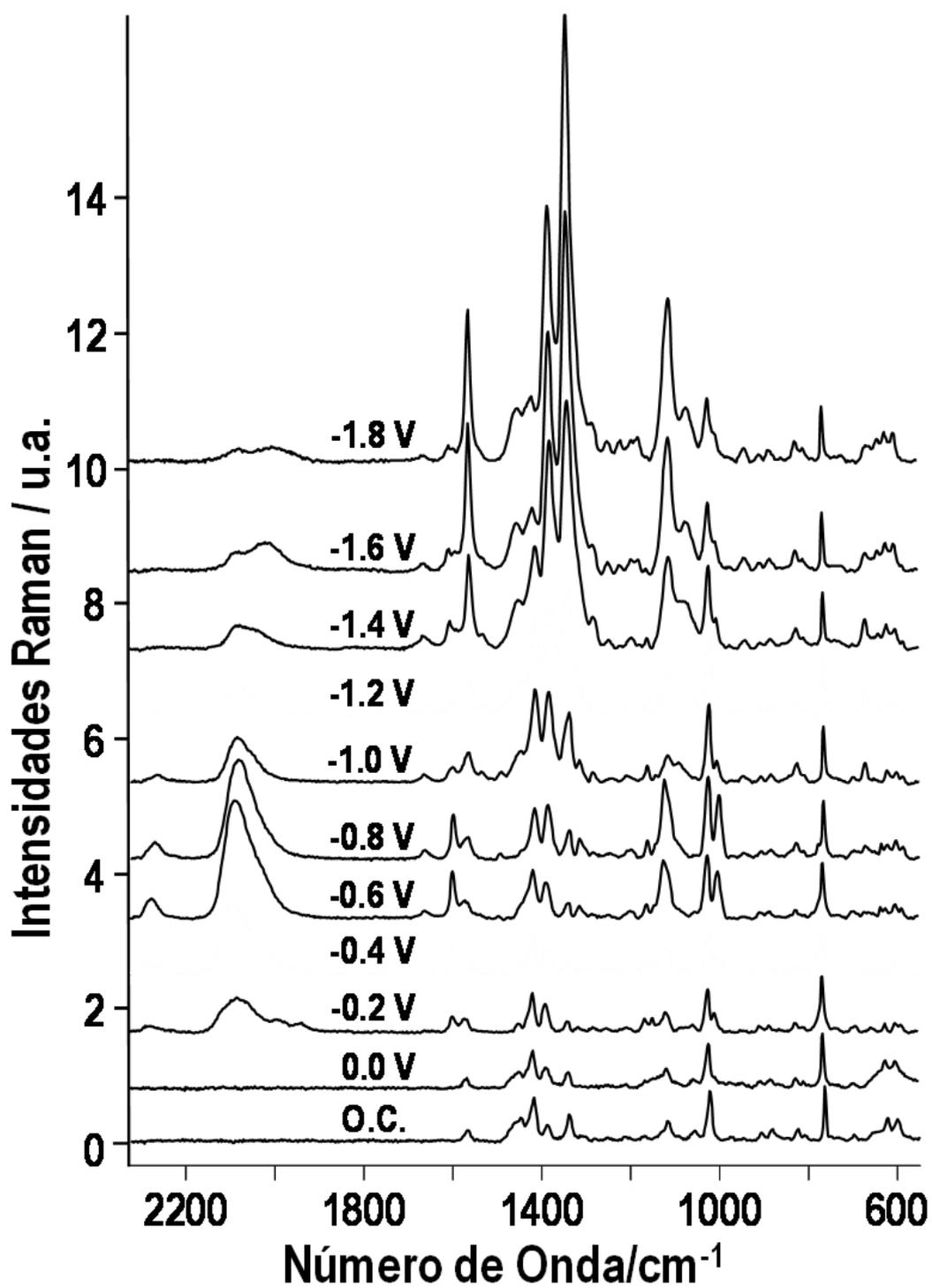


Figura 4.22: Espectros SERS (632,8 nm) do eletrodo de cobre no sistema BMI.BF₄/CO₂ nos potenciais indicados. Observe que foi inserido na parte inferior o espectro de circuito aberto (O.C.) do eletrodo ativado *in situ*.

Os espectros SERS obtidos com excitação em 632,8 nm são semelhantes aos obtidos com excitação 1064 nm. A diferença mais notável observada é a desobstrução da região entre 1800 cm^{-1} - 2200 cm^{-1} nos espectros SERS excitados em 632,8 nm com relação aos excitados no infravermelho próximo, como será discutido logo à frente. (Observar a Figura 4.17 e a Figura 4.22, correspondentes aos espectros SERS do sistema BMI.BF₄/CO₂ com diferentes excitações).

4.3.3 Discussão e comparação dos resultados FT-SERS e SERS obtidos em 1064 nm e 632,8 nm.

Os espectros SERS da mistura BMI.BF₄/CO₂ com excitação em 1064 nm (Figura 4.13) são apresentados de forma mais detalhada na Figura 4.23. Antes da ativação do eletrodo por ciclos de oxidação/redução, um espectro foi obtido na condição de circuito aberto (também apresentado na figura). Note que o sinal de fundo dos espectros também é intensificado após os ciclos de oxidação/redução, mas diminui para potenciais mais negativos que -0,6 V. Como já foi discutido, a região espectral entre 1700 e 2500 cm^{-1} é geralmente ruidosa devido às absorções de vapor de água presentes no caminho ótico entre a célula eletroquímica e o detector, devido a estrutura roto-vibracional da primeira harmônica do modo de estiramento O-H da molécula de água em estado gasoso.

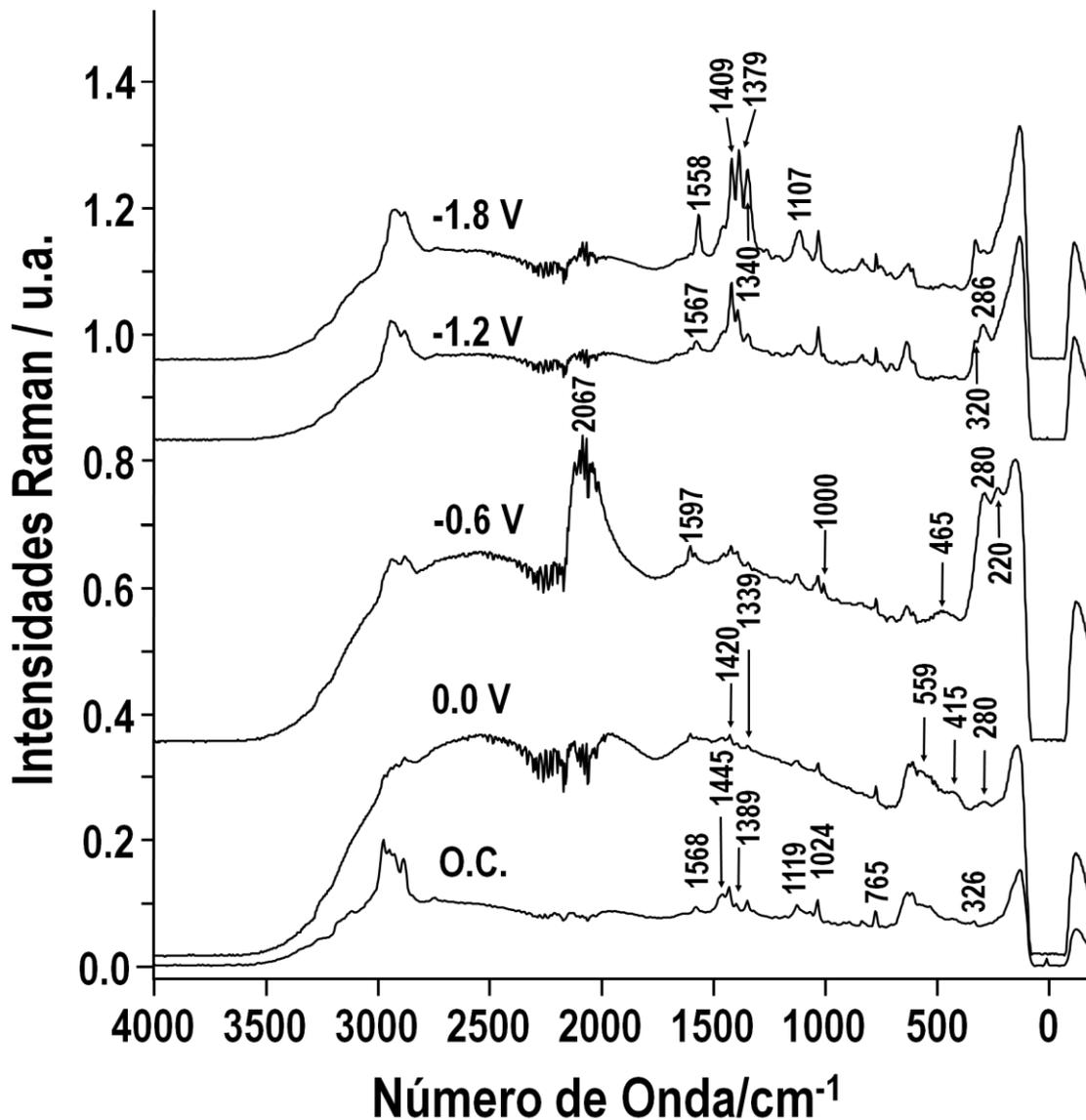


Figura 4.23: Espectros FT-SERS de eletrodo de cobre no sistema BMI.BF₄/CO₂ nos potenciais indicados, com indicação das transições de interesse. É apresentado também o espectro de circuito aberto (O.C.) do eletrodo ativado *in situ*, para comparação.

Os espectros da Figura 4.23 mostram transições características em 415 cm⁻¹ e 559 cm⁻¹, que ocorrem devido à presença de óxido cuproso sobre a superfície do eletrodo.⁹⁰ Conforme citado anteriormente, o sinal SERS observado em 765 cm⁻¹ corresponde ao modo de respiração do BF₄⁻, e os sinais em 1024, 1119, 1339, 1389, 1420 e 1571 cm⁻¹ são modos vibracionais

Raman-ativos característicos do cátion BMI⁺.^{90,92} Os sinais de óxidos de cobre não são observados para potenciais mais negativos do que -0,2 V.

Como foi destacado anteriormente, a mudança mais notável nos espectros FT-SERS da Figura 4.23 é o aparecimento de uma banda muito larga centrada em aproximadamente 2064 cm⁻¹, com uma largura de meia altura de 134 cm⁻¹, que é atribuída ao modo de estiramento da ligação C-O do monóxido de carbono adsorvido sobre o eletrodo de cobre. Uma melhor visualização da região do estiramento do CO é apresentada na Figura 4.24.

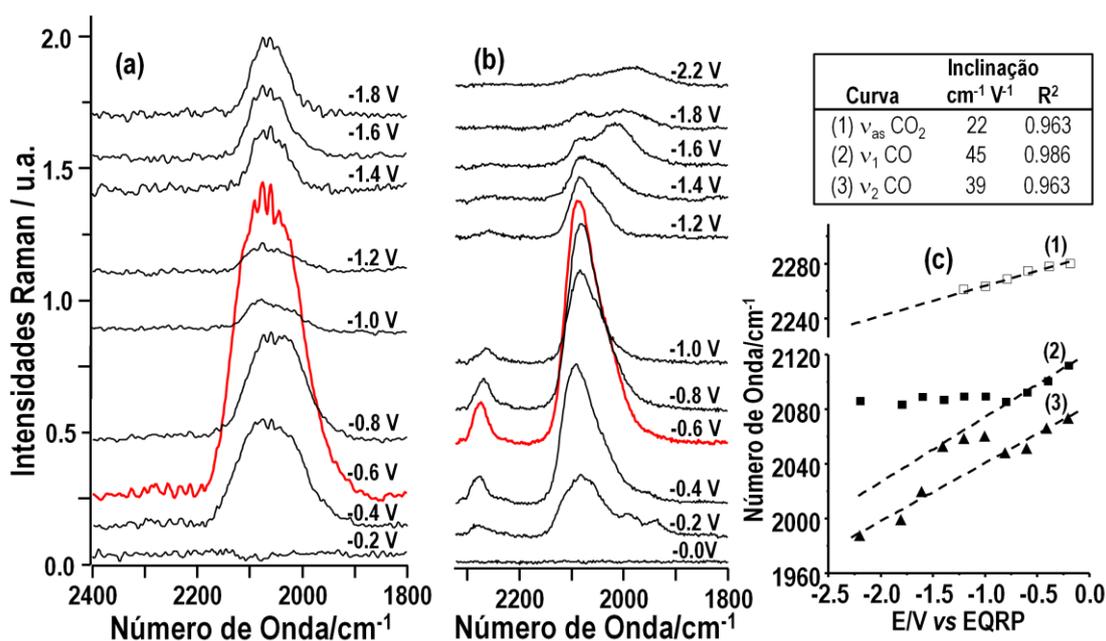


Figura 4.24: Visão comparativa dos espectros (a) FT-SERS (1064 nm) e (b) SERS (632,8 nm) do eletrodo de cobre na mistura BMI.BF₄/CO₂ nos potenciais indicados, na região de estiramento CO. Os espectros em (a) foram obtidos através da subtração dos espectros do BMI.BF₄ dos espectros de BMI.BF₄/CO₂ nos mesmos potenciais. (c) - A dependência dos sinais de SERS sobre o potencial aplicado: (□) ν_{as} CO₂; (■) ν₁CO; (▲) ν₂CO e (1), (2) e (3) são os resultados de regressão linear para os dados selecionados. As inclinações correspondentes e os coeficientes de correlação são indicados na parte superior.

Cada espectro corresponde à diferença entre o espectro de FT-SERS do sistema BMI.BF₄/CO₂ e o espectro de FT-SERS correspondente (no mesmo

potencial) do BMI.BF₄ puro. Por uma questão de clareza, os espectros foram compensados e corrigidos pela linha-base. Nos potenciais de -0,4 e -0,6 V, a largura de meia altura desta linha é de 134 cm⁻¹. À medida que o potencial se torna mais negativo, a largura da banda diminui, e em -1,8 V é de 77 cm⁻¹, metade do valor obtido em -0,6 V. Para todos os potenciais investigados a banda centrada em aprox. 2064 cm⁻¹ pode ser decomposta em dois picos distintos, claramente visíveis nos espectros da Figura 4.24(b). Como veremos mais adiante, essa variação na largura de banda não foi observada para excitação em 632,8 nm. Provavelmente, essa variação se deve a um artefato do processo de subtração de espectros.

Os sinais SERS observados nesta região com a atribuição correspondente são apresentados na Tabela 1. A Tabela também mostra os sinais SERS observados na adsorção do CO₂ em superfícies de cobre, bem como na redução eletroquímica de CO₂ em solução aquosa.

Tabela 1: Modos vibracionais observados nos espectros de SERS durante a adsorção de CO₂ ou sua redução eletroquímica em superfícies de cobre, com a atribuição-tentativa correspondente.

Observadas	SERS do CO ₂ adsorvido em filmes de Cu ^{39,47} e Cu dopado com K. ⁴⁰	SERS do CO ₂ adsorvido em eletrodo de Cu. ^{45,49}	Atribuição-tentativa
	2292 (filme)		v _{as} (CO ₂) (condensado)
2275-2245			v _{as} (CO ₂) (adsorvido)
2112-2083		2082-2060	v ₁ (CO)
2072-1986	2055	2046	v ₂ (CO)
1989			v(CO) adsorvido em Cu ₂ O
1935			v(CO) adsorvido em Cu ₂ O
1661			v _{as} (CO ₂ ⁻) aduto BMI-CO ₂
		1643-1640 ^a	
1610			v(C=C) do carbeno adsorvido
1598			a
1532			v(anel) aduto BMI-CO ₂
1492		1495-1485 ^a	v(anel) aduto BMI-CO ₂
	1382/1275		FR (v _s (CO ₂) + δ(CO ₂))
1281		1292-1288 ^a	v(anel) aduto BMI-CO ₂
1165	1182-1175		v _s (CO ₂ ⁻)
1091		1073-1072 ^a	v(anel) aduto BMI-CO ₂
1001		1004-1001 ^a	
778			
672	767-765		δ(CO ₂ ⁻)
	648		δ(CO ₂) aduto BMI-CO ₂

^a Batista e Temperini atribuíram estes sinais SERS à presença de hidrocarbonetos insaturados e contendo o grupo C=O sobre a superfície do Cu.⁴⁹

Os resultados da Figura 4.24(b) mostram claramente que em -0.2 V são observados quatro sinais SERS distintos, em 2280, 2086, 1989 e 1936 cm^{-1} . Para potenciais mais negativos que -0,4 V, as últimas duas transições não são mais observadas. O sinal SERS centrado em 2086 cm^{-1} tem dois componentes (observe o ombro em -1,2 V vs EQRP na Figura 4.24). Após o uso de desconvolução espectral, o sinal largo centrado em 2086 cm^{-1} observado em -0,2 V de potencial aplicado demonstrou ser composto por duas transições, em 2112 cm^{-1} e 2072 cm^{-1} . (Figura 4.25) O modo em 2280 cm^{-1} é atribuído ao estiramento antissimétrico do CO_2 adsorvido. Note que o pico está deslocado 69 cm^{-1} para números de onda mais baixos em comparação com o valor observado para a fase gasosa, e 12 cm^{-1} em relação ao valor observado para o CO_2 adsorvido filme de cobre depositado a frio (Figura 1.2 e referências 40 e 47). Os picos em 2112 e 2072 cm^{-1} são atribuídos, respectivamente, aos modos vibracionais ν_1 e ν_2 do CO, onde 1 e 2 correspondem à molécula de CO adsorvida em diferentes sítios superficiais.

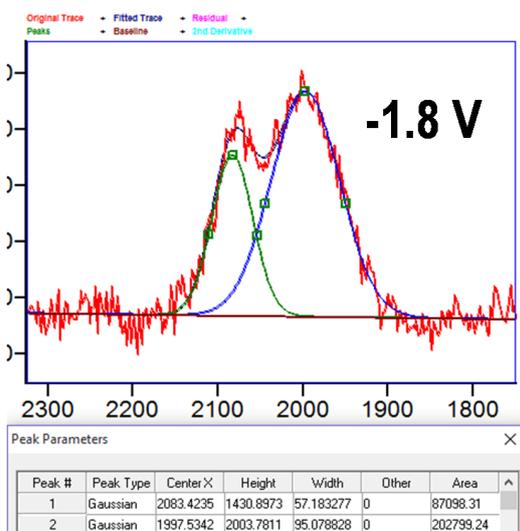
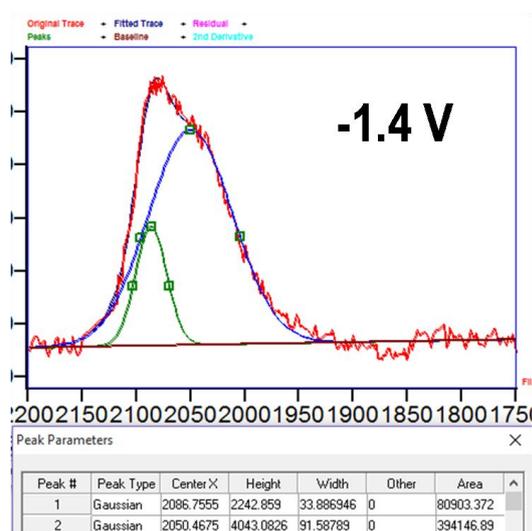
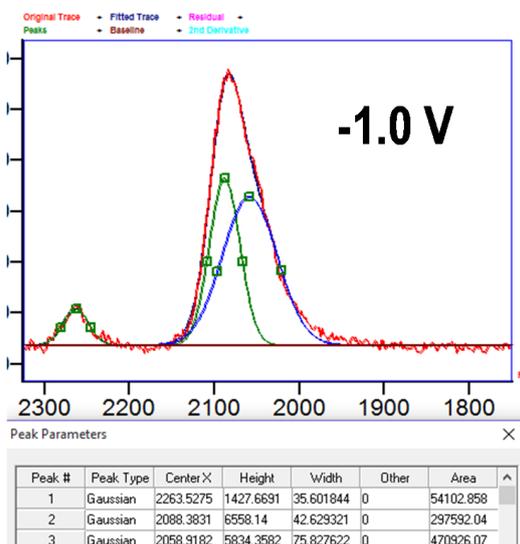
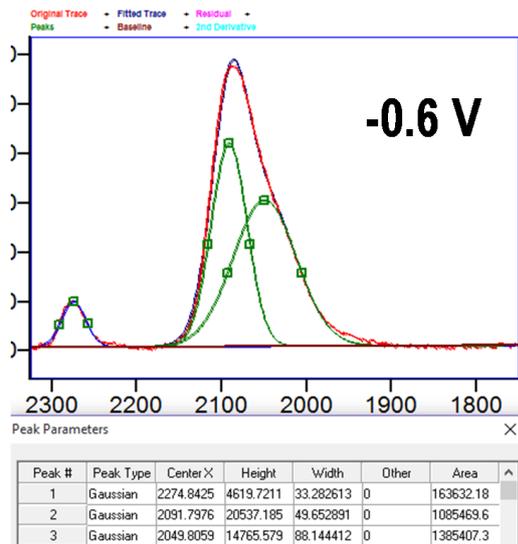
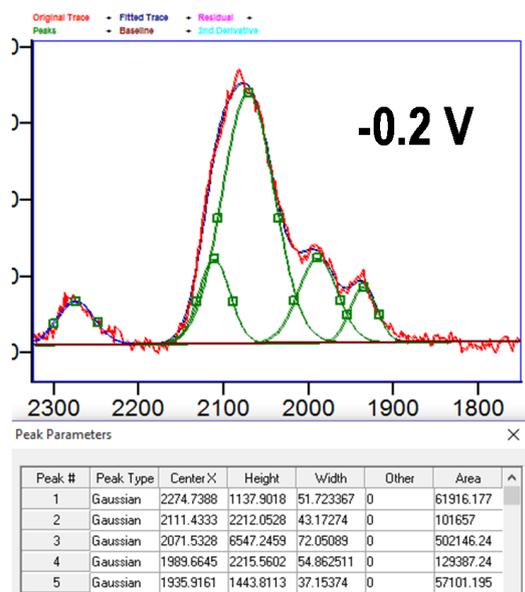


Figura 4.25: Estrato de saída da desconvolução espectral por gaussianas do espectros SERS do sistema BMI.BF₄/CO₂ (excitação em 632 nm) na região de 1750 cm⁻¹ – 2350 cm⁻¹ nos potenciais indicados. A análise dos dados foi realizada com o software GRAMS AI®(THERMO).

De acordo com os dados espectroscópicos do CO adsorvido em Cu citados anteriormente, a observação de duas transições na região de estiramento CO é consistente com os resultados de FTIR e SERS *in situ* da redução eletroquímica de CO₂ sobre cobre em soluções aquosas.^{41,45,46,49} Ambas as transições observadas são atribuídas ao CO adsorvido “*on top*” (Figura 1.3 (b)). O modo vibracional correspondente ao CO adsorvido em Cu na configuração da ponte (Figura 1.3 (a)) é esperado perto de 1830 cm⁻¹ para maiores recobrimentos superficiais.^{36,43} Os espectros SERS obtidos não mostraram qualquer sinal nesta região. Não foi possível avaliar aqui o grau de recobrimento superficial do CO no cobre, mas os resultados mostram claramente que o CO é um dos produtos de redução de CO₂ em BMI.BF₄, e sua redução inicia em potenciais inferiores às ondas de redução observadas no VC da Figura 4.7, como evidenciado pelos sinais SERS observados em -0.2 V.

Sabe-se que o Cu₂O promove a redução do CO₂ a CO e metanol para baixos valores de sobrepotencial.^{102,103} Como mostraram os resultados de SERS obtidos aqui, o filme Cu₂O não é removido da superfície durante os ciclos de oxidação/redução, o que explica o fato de mesmo em -0,2 V já se detectar a presença do CO na superfície do cobre. Provavelmente, o recobrimento superficial de CO é alto em -0,2 V, uma vez que o CO₂ está sendo reduzido a CO neste potencial. Esta elevada cobertura superficial de CO poderia indicar que as duas transições observadas em 1989 cm⁻¹ e 1935 cm⁻¹ se devem ao CO adsorvido em configuração de ponte. No entanto, estas bandas desaparecem em potenciais mais negativos que -0,2 V, e estão deslocadas cerca de 100 cm⁻¹ para números de onda mais altos em comparação com os valores relatados na literatura para o CO em cobre na mesma configuração. Portanto, atribuímos, tentativamente, esses sinais SERS ao CO adsorvido sobre o filme de óxido cuproso. Após a redução do filme de Cu₂O estas transições desaparecem. Observa-se que em -0,4 V (Figura 4.23) os sinais característicos do óxido de cobre já não estão mais presentes.

Observou-se que as transições em 2280, 2112 e 2072 cm⁻¹ se deslocam para números de onda mais baixos conforme o potencial aplicado se torna mais negativo. Após o ajuste das curvas, as mudanças na posição dos

picos com o potencial aplicado são apresentadas na Figura 4.24(c). Observa-se que o modo vibracional $\nu_{as}(\text{CO}_2)$ apresenta uma dependência linear com o potencial aplicado, com uma inclinação de $22 \text{ cm}^{-1} \text{ V}^{-1}$ de -0,2 até -1,2 V (ver a curva (1) na Figura 4.24(c)). Essa transição não é mais observada para potenciais mais negativos. Os modos de estiramento $\nu_1(\text{CO})$ e $\nu_2(\text{CO})$ tem um comportamento diferente. O modo $\nu_1(\text{CO})$ apresenta um comportamento linear de -0,2 até -0,8 V, e em seguida permanece quase constante até o potencial de -2,2 V. O modo $\nu_2(\text{CO})$ tem um comportamento semelhante. O número de onda do pico diminui linearmente de -0,2 a -0,8 V, permanece quase constante de -0,8 até -1,4 V, e em seguida diminui linearmente de -1,4 até -2,2 V. O ajuste dos dados, excluindo os valores nos potenciais em que os sinais permanecem quase constantes, apresenta comportamento retilíneo (curvas (2) e (3) na Figura 4.24(c)), com inclinações de 45 e $39 \text{ cm}^{-1} \text{ V}^{-1}$, respectivamente, para os modos ν_1 e ν_2 do CO. Estes coeficientes angulares são muito próximos dos observados no estudo SERS de CO adsorvido sobre filmes de Pd e Pt depositados sobre substratos de ouro SERS-ativos.¹⁰⁴ Uma explicação possível para os resultados da Figura 4.24(c) seria o Efeito Stark, ou seja, a separação e deslocamento de transições devido ao campo elétrico. No entanto, o efeito Stark não é a única explicação para os resultados, uma vez que para a transição em 2086 cm^{-1} a posição do pico permanece quase constante para potenciais mais negativos do que -0,8 V.

Durante a discussão dos resultados de VC da Figura 4.7 propusemos que uma das ondas de redução observadas corresponde à redução do CO_2 a CO. Portanto, existem duas reações paralelas que conduzem à formação de CO. Uma delas ocorre em -0,2 V (não observada no VC da Figura 4.7) e corresponde à redução do CO_2 em CO sobre o filme de Cu_2O . Não se observa na Figura 4.7(c-f) um pico catódico nesses potenciais uma vez que a película de óxido cuproso foi previamente reduzida em -0,5 V. Mesmo que a película estivesse presente, sua redução ocorreria concomitantemente à redução do CO_2 a CO.

O outro processo envolve a redução do CO sobre o eletrodo de cobre, que ocorre em -0,86 V, conforme discutido na Figura 4.7 e na Figura 4.8. Além dos resultados dos experimentos eletroquímicos, observou-se nos espectros SERS que para potenciais mais negativos que -0,6 V os sinais do estiramento CO diminuem consideravelmente. Com base nos resultados de eletroquímica e espectroscopia e na informação da literatura, atribuímos tentativamente a onda de redução próxima a -0,9 V vs EQRP à redução do CO.

A seguir, será apresentada a discussão dos resultados SERS para números de onda abaixo de 1800 cm^{-1} . Para auxiliar nesta discussão, a Figura 4.26 apresenta os espectros SERS de um eletrodo de cobre em BMI.BF₄/CO₂ com excitação em 632,8 nm, os quais não apresentam a forte interferência de fundo observada nos espectros SERS em 1064 nm.

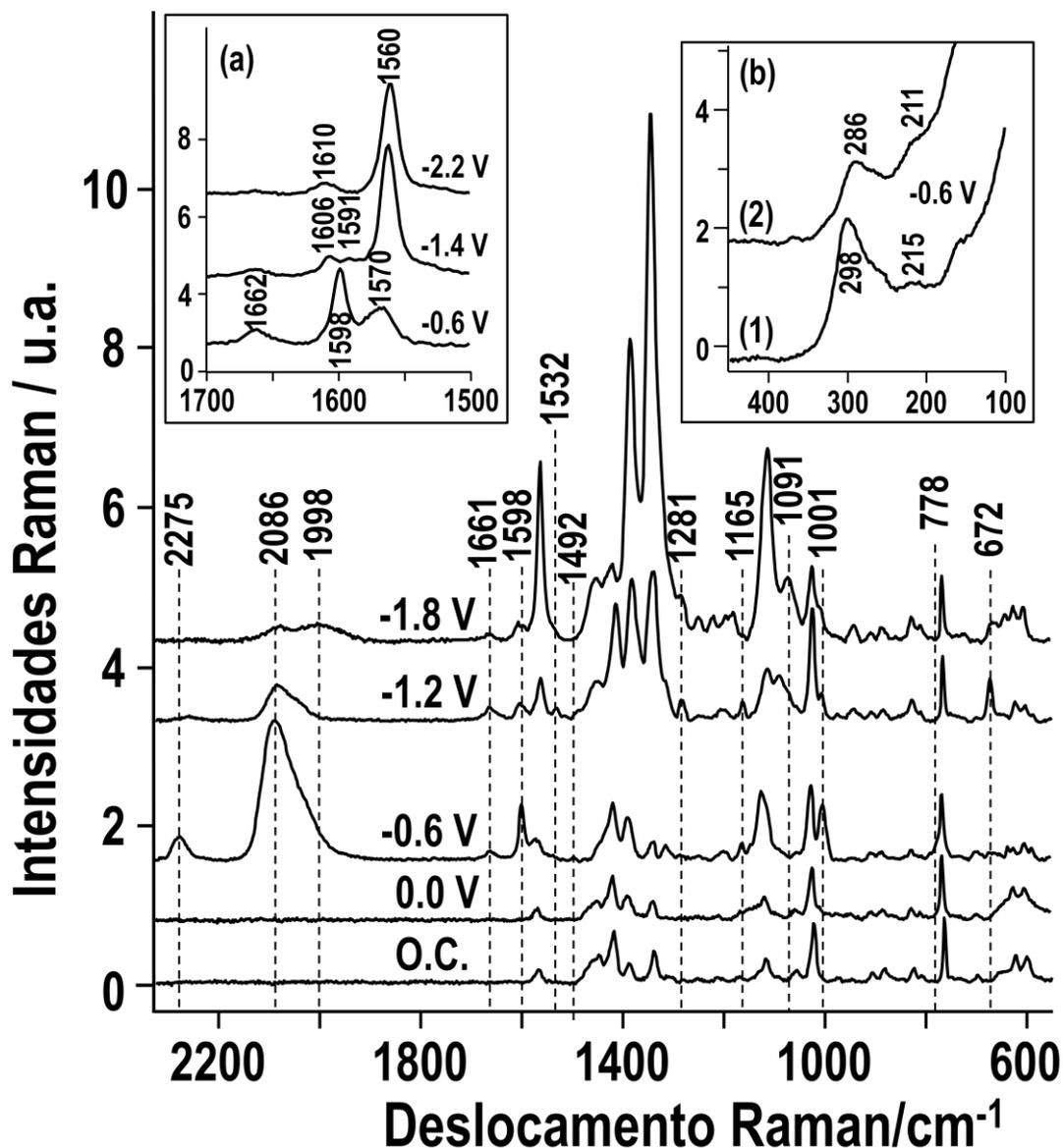


Figura 4.26: Espectros SERS (excitação em 632,8 nm) do eletrodo de cobre no sistema BMI.BF₄/CO₂ nos potenciais indicados. A inserção (a) mostra uma vista ampliada da região de 1500 a 1700 cm⁻¹ e (b) mostra a região de 100 a 450 cm⁻¹ dos espectros SERS em -0.6 V para: (1) o eletrodo de cobre em BMI.BF₄ puro e (2), para o eletrodo de cobre na mistura BMI.BF₄/CO₂.

O conjunto completo dos espectros SERS foi apresentado na Figura 4.22. Estes espectros foram adquiridos utilizando o modo estático de exposição do detector multicanal do Renishaw. Os números acima de alguns sinais SERS na Figura 4.26 indicam os picos que não são observados no

espectro SERS do eletrodo de cobre BMI.BF₄ puro.⁹⁰ A atribuição tentativa para os sinais observados é apresentada na Tabela 1. Nos espectros de SERS em -0,6 V (Figuras SERS e FT-SERS do sistema BMI.BF₄/CO₂) existem duas transições em 1598 e 1001 cm⁻¹ que têm um comportamento semelhante com o potencial aplicado. Estas transições aparecem a partir de -0,2 V e aumentam em intensidade até -0,6 V de potencial aplicado, e logo em seguida diminuem de intensidade conforme se vai para potenciais mais negativos. Em -1,4 V estas transições são observadas em 1591 e 1005 cm⁻¹. Ainda em -1,4 V, um novo pico surge em 1610 cm⁻¹ (veja a inserção (a) da Figura 4.26). Estas transições não podem ser atribuídas ao etileno adsorvido,¹⁰⁵ uma vez que conforme relatado por Hein *et al.*, o etileno adsorvido sobre a superfície do cobre apresenta sinais SERS intensos em 1542 e 1279 cm⁻¹.⁴³ O metanol também seria um possível produto de redução de CO₂ sobre Cu, se o óxido cuproso estiver presente na superfície.¹⁰³ No entanto, não se observou qualquer sinal nos espectros SERS que poderia ser atribuído à presença de metanol sobre o cobre.¹⁰⁶ Ácido fórmico ou formiato também têm sido observados como produtos de redução do CO₂ em cobre.¹⁰² No entanto, não foram encontrados quaisquer sinais característicos da presença dessas espécies nos espectros SERS obtidos.¹⁰⁷

O modo em 1610 cm⁻¹ também é observado nos potenciais onde o BMI⁺ é reduzido no eletrodo de cobre, e é atribuído ao BMI na forma carbeno. Em -0,6 V de potencial aplicado observa-se um sinal em 1662 cm⁻¹ (Figura 4.22). Como discutido anteriormente, sabe-se que o BMI⁺ pode ser reduzido no eletrodo para formar um carbeno, e este carbeno forma um aduto com o CO₂ presente no meio (referências 96-98, 108, 109 e referências nelas citadas).

Feruci *et al.* observaram uma absorção em 1669 cm⁻¹ no espectro de absorção no infravermelho da eletrólise de uma solução com BMI.BF₄ na presença de CO₂. Esses autores atribuíram a absorção em 1669 cm⁻¹ ao modo de estiramento antissimétrico do carboxilato ligado ao carbeno no aduto BMI-CO₂ (Figura 4.9).^{98,109} Assim, atribuímos o sinal SERS em 1662 cm⁻¹ ao modo $\nu_{as}(\text{CO}_2^-)$ do aduto BMI-CO₂. Neste sentido, os outros sinais SERS

observados em 1598, 1532, 1492, 1281, 1091, 1008 e 778 cm^{-1} também devem ter relação com os modos vibracionais do aduto BMI-CO₂.

Quando o CO está adsorvido em superfícies de cobre, outras transições também são geralmente observadas, conforme discutido anteriormente. Por exemplo, observam-se os modos de estiramento $\nu(\text{Cu-CO})$ e a rotação frustrada, que são esperados em aproximadamente 360 e 280 cm^{-1} , respectivamente (Figura 1.3). No entanto, como mostra a inserção (b) da Figura 4.26, um sinal SERS largo é observado em 298 cm^{-1} (em -0.6 V de potencial aplicado, espectro (1)), mesmo na ausência de CO₂. Este sinal está próximo da banda SERS ampla em 286 cm^{-1} , observada na presença de CO₂ para o mesmo potencial (espectro (2) da mesma figura). Nos espectros FT-SERS com excitação em 1064 nm (Figura 4.23), são observadas transições em 220, 280 e 318 cm^{-1} . Nota-se que o sinal em 280 cm^{-1} se desloca para 286 cm^{-1} conforme o potencial se torna mais negativo, comportamento esperado para o modo de estiramento Metal-CO.¹⁰⁴ Observa-se também que a intensidade do sinal SERS em 220 cm^{-1} segue o mesmo comportamento de intensidade do sinal em 280 cm^{-1} . Portanto, os sinais de SERS em 280 e 220 cm^{-1} são atribuídos respectivamente aos modos de estiramento Cu-CO e de rotação frustrada do CO adsorvido sobre cobre. A transição em 318 cm^{-1} não pode ser atribuída ao CO, uma vez que também aparece muito bem definida no espectro de SERS de BMI.BF₄ puro⁹⁰ e nos espectros de SERS de BMI.PF₆.⁹²

5 CONCLUSÕES:

Os dados de espectroscopia NIR sugerem que a água e o CO₂ competem pelos mesmos sítios na estrutura supramolecular do BMI.BF₄. Já os dados de espectroscopia Raman em qualquer uma das excitações (1064, 785 e 632,8 nm), não apresentam deslocamento de pico ou variação de intensidade para qualquer das amostras investigadas, não permitindo inferir sobre o tipo de interação da água, ou do CO₂, com o LI. As medidas de voltametria cíclica mostram que o LI com água e CO₂ apresentam ondas de redução e oxidação em potenciais onde o eletrodo de cobre em LI seco, com água ou com CO₂, não apresenta atividade. Os resultados de VC com o LI com água e CO₂ mostram que o processo de redução do CO₂ é irreversível.

Observou-se um comportamento semelhante entre o BMI.BF₄ puro e com H₂O e com H₂O e CO₂ juntos dissolvidos. Por outro lado, os experimentos contendo apenas CO₂ apresentaram resultados bem diferentes destes. Interpretaram-se as diferenças observadas pela adsorção de CO gerado pela redução eletroquímica de CO₂. O comportamento espectral observado foi explicado tanto pela intensificação dos modos vibracionais do CO em potenciais específicos, devido a sua interação com a superfície do eletrodo, quanto pela estrutura molecular do meio e uma provável competição entre as moléculas de CO e H₂O por sítios específicos na superfície do eletrodo.

Conforme foi discutido nos resultados dos experimentos espectroeletróquímicos usando SERS e FT SERS e voltametria cíclica, os VCs obtidos demonstram que a presença de CO₂ no BMI.BF₄ antecipa a redução do BMI⁺ no carbeno correspondente.

Os resultados mostraram que o CO₂ é adsorvido sobre a superfície de cobre tem seu modo de estiramento deslocado 69 cm⁻¹ para números de onda mais baixos em relação ao valor observado na fase gasosa, o que sugere que o CO₂ é quimicamente adsorvido na superfície cobre como etapa da redução de CO₂. Foram detectados diferentes configurações do CO adsorvido no eletrodo. Quando o Cu₂O está presente na superfície (para E = -0,2 V), o modo

de estiramento CO aparece em números de onda mais baixos que 2000 cm^{-1} , e em potenciais mais negativos do que $-0,2\text{ V}$ duas transições do CO são observadas acima de 2000 cm^{-1} , que são atribuídos ao CO adsorvido em diferentes sítios superficiais.

Além do monóxido de carbono, outras espécies foram detectadas por meio de SERS, como o aduto BMI-CO₂. Apesar de não terem sido encontrados sinais SERS que pudessem caracterizar a formação de hidrocarbonetos como produtos de redução de CO₂, esse fato não descarta que eles tenham sido formados. Os sinais SERS destes produtos provavelmente teriam números de onda coincidentes com os sinais de SERS, tanto do líquido iônico (que os encobririam totalmente para as frações molares relativas deste e dos prováveis subprodutos) como das outras espécies observadas nos experimentos, como BMI⁺, o BMI carbeno e o aduto BMI-CO₂.

A antecipação da redução do CO₂ em CO na presença de filmes de Cu₂O e a redução do mesmo em potenciais negativos sugerem que eletrodos de Cu/Cu₂O em líquidos iônicos podem ter aplicação tecnológica potencial na geração de metanol, bem como de CO, com baixos sobrepotenciais.

Como perspectiva de exploração desse tema, um experimento fundamental a ser realizado seria o estudo extensivo da redução do CO sobre cobre em meio de LI. Nesse experimento poderíamos revisitar a atribuição das ondas de redução do CO₂ observadas na Figura 4.7. Além disso, seria fundamental realizar uma análise cromatográfica da solução obtida após experimentos de eletrólise a potencial e/ou corrente controlados, de forma a verificar a formação de outros produtos de redução possivelmente formados, mas que não puderam ser observados espectroscopicamente.

6 BIBLIOGRAFIA

1. Hoegh-Guldberg, O.; Mumby, P. J.; Hooten, A. J.; Steneck, R. S.; Greenfield, P.; Gomez, E.; Harvell, C. D.; Sale, P. F.; Edwards, A. J.; Caldeira, K.; Knowlton, N.; Eakin, C. M.; Iglesias-Prieto, R.; Muthiga, N.; Bradbury, R. H.; Dubi, A.; Hatziolos, M. E., *Science* **2007**, *318*, 1737.
2. Montes-Hernandez, G.; Perez-Lopez, R.; Renard, F.; Nieto, J. M.; Charlet, L., *J. Hazard. Mater.* **2009**, *161*, 1347.
3. Bonan, G. B., *Science*. **2008**, *320*.
4. Bachu, S.; Adams, J. J., *Energy Convers. Manage.* **2003**, *44*, 3151.
5. Friedmann, S. J., *Elements*. **2007**, *3*, 179.
6. Seifritz, W., *Nature*. **1990**, *345*, 486.
7. Gattrell, M.; Gupta, N.; Co, A., *J. Electroanal. Chem.* **2006**, *594*, 1.
8. Maginn, E. J., *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 3478.
9. Whipple, D. T.; Kenis, P. J. A., *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 3451.
10. Chaplin, R. P. S.; Wragg, A. A., *J. Appl. Electrochem.* **2003**, *33*, 1107.
11. Shibata, M.; Yoshida, K.; Furuya, N., *J. Electroanal. Chem.* **1998**, *442*, 67.
12. Yano, J.; Yamasaki, S., *J. Appl. Electrochem.* **2008**, *38*, 1721.
13. Delacourt, C.; Ridgway, P. L.; Kerr, J. B.; Newman, J., *J. Electrochem. Soc.* **2008**, *155*, B42.
14. Gattrell, M.; Gupta, N.; Co, A., *Energy Convers. Manage.* **2007**, *48*, 1255.
15. Schwartz, M.; Cook, R. L.; Kehoe, V. M.; Macduff, R. C.; Patel, J.; Sammells, A. F., *J. Electrochem. Soc.* **1993**, *140*, 614.

-
- 16 . Chang, T. Y.; Liang, R. M.; Wu, P. W.; Chen, J. Y.; Hsieh, Y. C., *Mater. Lett.* **2009**, *63*, 1001.
- 17 . Saveant, J. M., *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 2348.
- 18 . Dupont, J.; de Souza, R. F.; Suarez, P. A. Z., *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3667.
- 19 . Wang, H.; Zhang, G. R.; Liu, Y. Z.; Luo, Y. W.; Lu, H. X., *Electrochem. Commun.* **2007**, *9*, 2235.
- 20 . Feroci, M.; Orsini, M.; Rossi, L.; Sotgiu, G.; Inesi, A., *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 200.
- 21 . Yuan, D. D.; Yan, C. H.; Lu, B.; Wang, H. X.; Zhong, C. M.; Cai, Q. H., *Electrochim. Acta.* **2009**, *54*, 2912.
- 22 . Zhao, G. Y.; Jiang, T.; Han, B. X.; Li, Z. H.; Zhang, J. M.; Liu, Z. M.; He, J.; Wu, W. Z., *J. Supercritical Fluids.* **2004**, *32*, 287.
- 23 . Chu, D.; Qin, G. X.; Yuan, X. M.; Xu, M.; Zheng, P.; Lu, J., *Chemosuschem.* **2008**, *1*, 205.
- 24 . Rees, N. V.; Compton, R. G., *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 403.
- 25 . Chu, D. B.; Zhou, Y.; Zhang, X. J.; Li, Y.; Song, Q., *Prog. Chem.* **2010**, *22*, 2316.
- 26- Ogura, K.; Ferrell Iii, J. R.; Cugini, A. V.; Smotkin, E. S.; Salazar-Villalpando, M. D., *Electrochimica Acta.* **2010**, *56*, 381.
- 27 . Ohya, S.; Kaneco, S.; Katsumata, H.; Suzuki, T.; Ohta, K., *Catalysis Today.* **2009**, *148*, 329.
- 28 . Peterson, A. A.; Abild-Pedersen, F.; Studt, F.; Rossmeisl, J.; Norskov, J. K., *Energy Environ. Sci.* **2010**, *3*, 1311.
- 29 . Wang, X. Y.; Liu, S. Q.; Huang, K. L.; Feng, Q. J.; Liu, B.; Liu, J. L.; Jin, G. H., *Funct. Mater. Lett.* **2010**, *3*, 181.

-
- 30 . Ogura, K.; Salazar-Villalpando, M. D., *Jom.* **2011**, 63, 35.
- 31 . Oliveira, F. C. C.; Rossi, L. M.; Rubim, J. C. Processo de Obtenção de Nanopartículas Magnéticas Utilizando Líquidos Iônicos Como Solventes e Sua Aplicação na Preparação de Dispersões Estáveis em Solventes Não Polares. *BR Pat*, Prot. INPI: 012100000066, **2010**.
- 32 . Santos, V. O.; Alves, M. B.; Carvalho, M. S.; Suarez, P. A. Z.; Rubim, J. C., *J. Phys. Chem. B*, **2006**, 110, 20379.
- 33 . Santos, V. O. Estudos SERS (*Surface-Enhanced Raman Scattering*) em meio de Líquido Iônico BMIPF₆ usando eletrodo de prata, **2007**, *Dissertação de Mestrado*, Universidade de Brasília.
- 34 . Espectro obtido em formato JCAMP-DX, no endereço eletrônico: "<http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C630080&Units=SI&Mask=80#IR-Spec>", acessado em **15/08/2013**.
- 35 . Pritchard, J.; Catterick, T.; Gupta, R. K. *Surf. Sci.* **1975**, 53, 1.
- 36 . Raval, R.; Parker, S. F.; Pemble, M. E.; Hollins, P.; Pritchard, J.; Chesters, M. A. *Surf. Sci.* **1988**, 203, 353.
- 37 . Hein, M.; Dumas, P.; Otto, A.; Williams, G. P. *Surf. Sci.* **1999**, 419, 308.
- 38 . Akemann, W.; Otto, A. *J. Raman Spectrosc.* **1991**, 22, 797.
- 39 . Akemann, W.; Otto, A. *Surf. Sci.* **1993**, 287, 104.
- 40 . Pohl, M.; Otto, A. *Surface Science.* **1998**, 406, 125.
- 41 . Kudelski, A.; Kedzierzawski, P.; Bukowska, J.; Janik-Czachor, M. *Rus. J. Electrochem.* **2000**, 36, 1186.
- 42 . Bruckbauer, A.; Otto, A. *Surf. Sci.* **2002**, 502, 394.
- 43 . Hein, M.; Dumas, P.; Sinther, M.; Priebe, A.; Lilie, P.; Bruckbauer, A.; Pucci, A.; Otto, A.; *Surf. Sci.* **2006**, 600, 1017.

-
- 44 . Hirschmugl, C.J.; Williams, G.P.; Hoffmann, F.M.; Chabal, Y.J. *J. Elec. Spec. Rel. Phen.* **1990**, *54*, 109.
- 45 . Oda, I.; Ogasawara, H.; Ito, M. *Langmuir*, **1996**, *12*, 1094.
- 46 . Hori, Y.; Koga, O.; Yamazaki, H.; Matsuo, T. *Electrochim. Acta*, **1995**, *40*, 2617.
- 47 . Akemann, W.; Otto, A.; *Surf. Sci.***1992**, *272*, 211.
- 48 . Smith, B.D.; Irish, D.E.; Kedzierzawski, P.; Augustynski, J. *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144*, 4288.
- 49 . Batista, E.A.; Temperini, M.L.A. *J. Electroanal. Chem.* **2009**, *629*, 158.
- 50 . C.V. Raman, K.S. Krishnan. *Nature*. **1928**, *121*, 501.
- 51 . G. Placzek. *Handbuch der Radiologie*,**1934**, *16*, 2.
- 52 . Szymanski, H.A.; *Raman Spectroscopy, Theory and Practice*, H.A., Plenum Press, New York, **1987**.
- 53 . Ribeiro, M. C. C.; Santos, P. S. *Quím. Nova* **1992**, *15*, 4.
- 54 . Ribeiro, M. C. C.; Santos, P. S. *Quím. Nova* **1993**, *16*, 2.
- 55 Fleischmann, M.; Hendra, P. J.; McQuillan, A.; *J. Chem. Phys. Lett.* **1974**, *26*, 163.
- 56 Nestor, J. R.; Lippincott, E. R.; *J. Raman Spectrosc.* **1973**, *1*, 305.
- 57 Jeanmaire, D. L.; Van Duyne, R. P.; *J. Electroanal. Chem.* **1977**, *84*, 1.
- 58 Albrecht, M. G.; Creighton, J. A.; *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 5215.
- 59 de Faria, D. L. A.; Temperini, M. L. A.; Sala, O.; *Quím. Nova* **1999**, *22*, 4.
- 60 Rubim, J. C.; Dsc thesis, Universidade de São Paulo, Brazil, **1985**.
- 61 Efrima, S.; Metiu, H.; *J. Chem. Phys.* **1979**, *70*, 2279.
- 62 Zhang, J.; Li, X.; Sun, X.; Li, Y.; *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 12544.

-
- 63 Campion, A.; Kambhampati, P. *Chem. Soc. Rev.* **1998**, 27, 241.
- 64 Szymanski, H.A.; In *Raman Spectroscopy, Theory and Practice*, Plenum Press, New York, **1987**.
- 65 Rubim, J. C.; Corio, P.; Ribeiro, M. C. C.; Matz M.; *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 15765.
- 66 Dupont, J.; de Souza, R. F. ; Suarez, P. A. Z. *Chem. Rev.* **2002**, 102, 3667.
- 67 Sheldon, R.; *Chem. Commun.* **2001**, 2399.
- 68 Dupont, J.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2004**, 15, 341.
- 69 Welton, T.; *Chem. Rev.* **1999**, 99, 2071.
- 70 Hurley, F. H.; Wier, T. P.; *J. Electrochem. Soc.* **1951**, 98, 203.
- 71 Consorti, C. S.; de Souza R. F.; Dupont, J.; Suarez, P. A. Z.; *Quím. Nova* **2001**, 24, 830.
- 72 Ford, W. T.; Hauri, R. J.; Hart, D. J.; *J. Org. Chem.* **1973**, 38, 3916.
- 73 Parshall, G. W.; *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 8716.
- 74 Lipsztajn, M.; Osteryoung, R. A.; *J. Electrochem. Soc.* **1983**, 130, 1968.
- 75 Earle, M. J.; McCormac, P. B.; Seddon, K. R.; *Chem. Commun.* **1998**, 2245.
- 76 Chauvin, Y.; Hirschauer, A.; Olivier, H.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1994**, 92, 155.
- 77 Howarth, J.; Hanlon, K.; Fayne, D.; McCormas, P.; *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 3097.
- 78 Dupont, J.; Suarez, P. A. Z.; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, 8, 2441.

-
- 79 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.; *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 4341.
- 80 Suarez, P. A. Z.; Selbach, V. M.; J Dullius, . E. L.; Einloft, S.; Piatnicki, C. M. S.; Azambuja, D. S.; de Souza, R. F.; Dupont, J.; *Electrochim. Acta.* **1997**, 42, 2533.
- 81 Ngo H. L.; LeCompte, K.; Hargens, L.; McEwen, A. B. ; *Thermochim. Acta.* **2000**, 357, 97.
- 82 Suarez, P.A.Z.; Consorti, C. S.; de Souza R. F.; Dupont, J.; Gonçalves, R. S.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2002**, 13, 106.
- 83 . Shiflett, M.B.; Yokozeki, A.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, 44, 4453.
- 84 . Jacquemin, J.; Gomes, M. F. C.; Husson, P.; Majer, V.; *J. Chem. Therm.* **2006**, 4, 490.
- 85 . Cassol, C.C.; Ebeling, G.; Ferrera, B.; Dupont, J., *Adv. Synth. Catal.* **2006**, 348, 243.
- 86 . O'Mahony, A.M.; Silvester, D.D.; Aldous, L.; Hardacre, C.; Compton, R.G. *J. Chem. Eng. Data*, **2008**, 53, 2884.
- 87 . Rubim, J.C.; Trindade, F.A.; Gelesky, M.A.; Aroca, R.F.; Dupont, J. *J. Phys. Chem. C*, **2008**, 112, 19670.
- 88 . Cabaço, M. I.; Besnard, M.; Danten Y.; Coutinho, J. A. P. *J. Phys. Chem. A*, **2012**, 116, 1605.
- 89 . Makino, T.; *J. Phys. Conf. Ser.*, **2010**, 215, 12068.
- 90 . Brandao, C.R.R.; Costa, L.A.F.; Breyer, H.S.; Rubim, J.C. *Electrochem. Commun.* **2009**, 11, 1846.
- 91 . Xiao, L.; Johnson, K.E. *J. Electrochem. Soc.* **2003**, 150, E307.

-
- 92 . Santos Jr., V.O.; Alves, M.B.; Carvalho, M.S.; Suarez, P.A.Z.; Rubim, J.C. *J. Phys. Chem. B.* **2006**, *110*, 20379.
- 93 . Lin, L.G.; Wang, Y.; Yan, J.W.; Yuan, Y.Z.; Xiang, J.; Mao, B.W. *Electrochem. Commun.* **2003**, *5*, 995.
- 94 . Zhao, G.Y.; Jiang, T.; Han, B.X.; Li, Z.H.; Zhang, J.M.; Liu, Z.M.; He, J.; Wu, W.Z. *J. Supercrit. Fluids* **2004**, *32*, 287.
- 95 . Kanan, M. W.; Ciston, J.; Li, C. W. *Nature* **2014**; *508*, 504
- 96 . Feroci, M.; Chiarotto, I.; Forte, G.; Inesi, A. *J. CO₂ Utiliz*, **2013**, *2*, 29.
- 97 . Wu L.X.; Wang, H.; Xiao, Y.; Tu Z.Y.; BB Ding.B.; Lu, J.X. *Electrochem. Commun*, **2012**, *25*, 116.
- 98 . Feroci, M.; Chiarotto, I.; Cipriotti, S.V.; Inesi, A. *Electrochim. Acta*, **2013**, *109*, 95.
- 99 . Andanson, J.M.; Jutz, F.; A Baiker, A. *J. Phys. Chem. B.* **2009**, *113*, 10249.
- 100 . Seki, T.; Grunwaldt, J.D.; Baiker, A. *J. Phys. Chem. B*, **2009**, *113*, 114.
- 101 . Lust, M.; Pucci, A.; Akemann, W.; Otto, A. *J. Phys. Chem. C*, **2008**, *112*, 11075.
- 102 . Li, C.W.; Kanan, M.W. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 7231.
- 103 . Le, M.; Ren, M.; Zhang, Z.; Sprunger, P.T.; Kurtz, R.L.; Flake, J.C. *J. Electrochem. Soc.* **2011**, *158*, E45.
- 104 Zou, S.Z.; Weaver, M.J. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 4237.
- 105 Tang, W.; Peterson, A.A.; Varela, A.S.; Jovanov, Z.P.; Bech, L.; Durand, W.J.; Dahl, S.; Norskov, J.K.; Chorkendorff, I. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 76.
- 106 Sobocinski, R.L.; Pemberton, J.E. *Langmuir*, **1990**, *6*, 43.

-
- 107 Castro, J.L.; Otero, J.C.; Marcos, J.I. *J. Raman Spectrosc.* **1997**, *28*, 765.
- 108 Sun, L.Y.; Ramesha, G.K.; Kamat, P.V.; Brennecke, J.F. *Langmuir.* **2014**, *30*, 6302.
- 109 Van Ausdall, B.R.; Glass, J.L.; Wiggins, K.M.; Aarif, A.M.; Louie, J. *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 7935.