

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

JULIO DA SILVA WYSARD

**ESTUDOS SERS E DFT SOBRE A INTERAÇÃO DE 4-METILIMIDAZOL COM
UMA SUPERFÍCIE DE COBRE ATIVADA**

RIO DE JANEIRO

2017

JULIO DA SILVA WYSARD

**ESTUDOS SERS E DFT SOBRE A INTERAÇÃO DE 4-METILIMIDAZOL COM
UMA SUPERFÍCIE DE COBRE ATIVADA**

Trabalho de conclusão de curso apresentado a
Universidade Federal do Rio de Janeiro, como
exigência para a obtenção do título de Bacharel em
Química.

Orientador: Prof. Dr. Wagner de Assis Alves

RIO DE JANEIRO

2017

JULIO DA SILVA WYSARD

**ESTUDOS SERS E DFT SOBRE A INTERAÇÃO DE 4-METILIMIDAZOL COM
UMA SUPERFÍCIE DE COBRE ATIVADA**

Trabalho de conclusão de curso apresentado a
Universidade Federal do Rio de Janeiro, como
exigência para a obtenção do título de Bacharel em
Química.

Orientador: Prof. Dr. Wagner de Assis Alves

Aprovado em /03/2017

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Wagner de Assis Alves

Prof.^a Dr.^a Lucidalva dos Santos Pinheiro

Prof. Dr. Rafael Alves Allão Cassaro

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais pelo apoio ao longo do curso e de toda minha vida.

Agradeço a minha namorada, Andressa Lamarca, por todo apoio, pelas diversas revisões realizadas e pelo tratamento de imagens. E por existir.

Agradeço ao meu amigo Vinícius Goes pelas revisões deste trabalho.

Agradeço meu orientador Prof. Dr. Wagner de Assis Alves e a doutoranda Elaine Félix da Silva pela ajuda na realização de toda parte experimental e na escrita deste trabalho.

Agradeço ao Prof. Dr. Sérgio de Paula Machado por ser meu pai acadêmico.

Agradeço ao Prof. Dr. Rômulo Augusto Ando/IQ-USP por disponibilizar sua estrutura computacional e apresentar os primeiros passos para a construção do cluster de cobre.

Agradeço ao LNDC, Laboratório de Ensaios Não-Destrutivos e Corrosão, e a todos os seus funcionários pelo fornecimento do equipamento necessário para a realização do trabalho experimental.

RESUMO

Investigou-se pela primeira vez a ação do 4-metilimidazol, como inibidor de corrosão de cobre, utilizando o espalhamento Raman intensificado por superfície (SERS) e a Teoria do Funcional de Densidade (DFT), com o funcional B3LYP/6-31G++(d,p) e LANL2DZ com ECP, com intuito de compará-lo com a ação do imidazol.

A razão para essa investigação se deve à ausência de um estudo espectroscópico sobre o modo de inibição de 4-metilimidazol, que é considerado um composto ecológico quando comparado a outros utilizados pelas indústrias.

Os espectros Raman normal do 4-metilimidazol no estado sólido e solução foram adquiridos inicialmente e, em seguida, dados SERS foram obtidos em potenciais variando de -0,3 a -1,5 V. O inibidor está orientado quase paralelo à superfície do cobre, em E menos catódicos, seguido por uma inclinação acentuada e, posteriormente, um arranjo perpendicular é estabelecido em E mais catódicos. Em $\text{pH} = 2,0$, os espectros SERS sugerem a adsorção preferencial da espécie neutra, ao invés de sua forma catiônica. A ausência de 4-metilimidazólio na superfície de cobre poderia ser uma explicação para a maior Eficiência Inibitória deste derivado, quando comparado àquela determinada para o imidazol.

A adsorção preferencial de $\text{N}_1\text{H}, 4\text{-MeIm}$ tem sido considerada com base na literatura e os cálculos computacionais para este tautômero mostraram boa relação com os números de onda experimentais.

Palavras-Chave: SERS, Raman, espectroscopia, inibidor, corrosão, cobre, 4-metilimidazol

ABSTRACT

For the first time in the literature, the role of 4-methylimidazole as a copper corrosion inhibitor was investigated, utilizing surface enhanced Raman spectroscopy (SERS) technique and the Density Functional Theory (DFT), using the functional B3LYP/6-31G++(d,p) and LANL2DZ with ECP, with the intention to compare it to imidazole's performance.

The reason behind this investigation is the absence of a spectroscopy study about 4-methylimidazole's mode of inhibition, which is considered an environmentally friendly compound when compared to others used in the industry.

The normal Raman spectra of 4-methylimidazole in solid state and in solution were acquired initially and, in sequence, SERS data was obtained applying potentials varying from -0,3V to -1,5V. The inhibitor is oriented almost parallel to the copper surface in less cathodic *E* values and, afterwards, a perpendicular orientation is established in more cathodic *E* values. For pH = 2,0, the SERS spectra suggest the preferential adsorption of the neutral species, instead of its cationic form. The absence of 4-methylimidazolium on the copper surface could be a reason for the higher inhibitory efficiency of this imidazole derivate, when compared to imidazole itself.

The preferential adsorption of the N₁H,4-MeIm tautomer has been considered based on results previously reported in the literature and the calculated scatterings have shown good relationship with the obtained experimental data.

Keywords: SERS, Raman, spectroscopy, inhibitor, corrosion, copper, 4-methylimidazole

SUMÁRIO

1. Introdução	8
1.1 Fundamentos:	9
1.1.1 Efeito Raman normal:	10
1.1.2 Efeito SERS:	12
1.1.3 Teoria do Funcional de Densidade (DFT):	14
2. Objetivos:	17
3. Metodologia	17
3.1 Procedimento experimental	17
3.1.1 Reagentes e Soluções:	17
3.1.2 Preparo e ativação do eletrodo:	17
3.1.3 Aquisição dos espectros Raman normal e na superfície do eletrodo de Cu:	20
3.1.4 Tratamento de dados:	21
3.2 Detalhes computacionais:	21
4. Resultados e Discussão	22
4.1 Espectros Raman do 4-MeIm em diferentes ambientes locais	22
4.2 Dependência do potencial aplicado sobre os espectros SERS do 4-MeIm	25
4.3 Cálculos computacionais	31
5. Conclusões	35
6. Referências	36

1. Introdução

O uso de inibidores é uma das alternativas de prevenir a corrosão, principalmente devido à alta eficiência alcançada em baixas concentrações. Para a corrosão de metais, inibidores eficientes geralmente são aqueles com pares eletrônicos livres, que possam ser empregados na interação com o metal, ou seja, que ajam como bases de Lewis. Assim, a Eficiência Inibitória (EI) está intimamente ligada à força desta interação, que é muitas vezes influenciada por fatores como o meio e estrutura do próprio inibidor.¹ Substâncias orgânicas com heteroátomos como oxigênio, nitrogênio, entre outros, possuem pares eletrônicos livres e agem como inibidores mistos, ou seja, se ligam tanto a partes catódicas quanto anódicas do metal.¹⁻⁴ O fenômeno da adsorção pode acontecer de três maneiras distintas, sendo elas a fisissorção, a quimissorção e a formação de filme passivo.¹⁻⁴

A fisissorção é aquela onde há interação física entre adsorvente e adsorvato, por meio de interações eletrostáticas que podem ser revertidas pelo efeito da temperatura. Na quimissorção ocorre majoritariamente uma contribuição covalente (transferência de carga) na ligação entre adsorvato e adsorvente, sendo então não totalmente reversível. A formação de filme passivo se dá quando ocorre reação entre o inibidor e a superfície metálica formando um filme que, se de boa aderência e uniformidade, pode fornecer a maior EI entre os três tipos.¹⁻⁴

Azóis são inibidores de corrosão específicos para a superfície de Cu e dentre eles destacam-se 1,2,3-benzotriazol (BTA) e seus derivados devido as suas altas EI, que estão associadas à formação de filme passivo.^{5,6} Contudo, um dos principais problemas na aplicação dos triazóis é seu impacto ambiental. Por exemplo, embora BTA apresente baixa toxicidade a seres humanos, seu risco para seres aquáticos e plantas é elevado.⁷⁻⁹ Além disso, há pouca informação sobre sua biodegradabilidade e destino, após descarte na natureza, já que concentrações de até 126 mg/L tem sido determinadas em água de superfície, mas sabe-se que a tolerância de alguns animais é cerca de 20 mg/L.⁷

Recentemente, a busca por inibidores de corrosão de Cu ecológicos e, ao mesmo tempo, economicamente viáveis, tem sido constante. Imidazol (Im) e seus derivados são bons candidatos, como pode ser atestado pelo número crescente de investigações eletroquímicas, gravimétricas e espectroscópicas sobre suas eficiências.^{6,10-13} Dentre aquelas, a revisão de Antonijevic *et al.*¹³ informa valores de 49,79 e 63,31 % (na presença de KCl) para a EI de Im e 4-metilimidazol (4-MeIm), respectivamente. Tais resultados nos levaram a estudar

microscopicamente o mecanismo de ação deste último inibidor e assim comparar com um recente trabalho espectroscópico sobre Im, onde um equilíbrio com sua forma protonada (ImH^+) tem sido observado na superfície de Cu.¹⁴

Baseado na literatura é possível observar que a maioria das investigações microscópicas, sobre a interação adsorvente-adsorvato, emprega o efeito SERS (*Surface Enhanced Raman Scattering*).^{11,14,15} Contudo, durante o curso de nossa pesquisa bibliográfica, encontramos apenas uma investigação SERS sobre 4-MeIm, recentemente publicada numa revista Chinesa e em nanopartícula de Au. Além disso, o foco daquele trabalho é puramente analítico, ou seja, objetiva-se apenas a detectar traços deste composto em bebidas.¹⁶

Do ponto de vista computacional, a Teoria do Funcional de Densidade (DFT) fornece dados muito úteis sobre a interação molécula-metal, além de suportar informações obtidas a partir de investigações SERS acerca da orientação molecular. Neste contexto, a adsorção de 4-metanolimidazol (4-MeOHIm) sobre eletrodos de ^{63}Cu e ^{65}Cu foi estudada e revelou interação do átomo de nitrogênio piridínico com a superfície do metal.¹⁷ A dependência do potencial aplicado sobre os espectros SERS sugeriu que a molécula está perpendicular em potenciais menos negativos, mas assume uma orientação inclinada em potenciais mais catódicos. Com base na modelagem, os números de onda obtidos para o complexo, orientado perpendicularmente à superfície, auxiliaram na atribuição das bandas.

O trabalho realizado por Kovacevic e Kokalj é também outro bom exemplo do uso de cálculos DFT em estudos sobre a interação metal-inibidor.¹⁸ Seus resultados demonstraram que Im emprega o seu nitrogênio piridínico para interagir com um átomo de Cu do retículo cristalino. A partir do modelo na fase sólida, uma cobertura superficial foi então calculada e seu aumento produziu fortes interações laterais repulsivas das moléculas de Im, que foram abrandadas pela orientação perpendicular à superfície testada.

Curiosamente, cálculos DFT sobre a adsorção de 4-MeIm na superfície de Cu não foram ainda publicados. Grande parte dos trabalhos teóricos e espectroscópicos emprega este composto como modelo para estudos sobre a cadeia lateral de histidina, cujo foco é a caracterização de suas formas coordenada, protonada e desprotonada, bem como seu equilíbrio tautomérico observado principalmente em água.^{19,20}

1.1 Fundamentos:

Os princípios básicos da espectroscopia vibracional, em particular da técnica Raman, e da abordagem DFT serão apresentados a seguir:

1.1.1 Efeito Raman normal:

A descoberta experimental do efeito Raman foi feita por C. V. Raman e K. S. Krishnan em 1928 para líquidos e, independentemente, por G. S. Landsberg e L. I. Mandelstam em cristais. O reconhecimento foi dado ao primeiro cientista, que recebeu o Prêmio Nobel de Física em 1930. Tal fenômeno espectroscópico vibracional, que é complementar à técnica de absorção do infravermelho (IV), consiste no espalhamento da radiação pela matéria. Classicamente, para que uma vibração seja ativa no espectro Raman, é necessário que uma variação na polarizabilidade molecular (α) ocorra, sendo esta uma constante de proporcionalidade que estabelece uma relação linear entre o campo elétrico da luz (E) e o dipolo induzido na molécula por tal radiação (P), como demonstrado na equação (1):

$$P = \alpha E \quad (1)$$

O campo elétrico da radiação evolui com o tempo (t) e é definido como:

$$E = E_0 \cos 2\pi\nu_0 t \quad (2)$$

Onde E_0 e ν_0 correspondem à amplitude e frequência do campo elétrico incidente. A polarizabilidade, para pequenos deslocamentos, pode ser então descrita:

$$\alpha = \alpha_0 + \frac{d\alpha}{dq} q \quad (3)$$

A equação (3) claramente mostra a importância do segundo termo, para que uma banda esteja presente no espectro Raman. Do contrário, nenhuma mudança na nuvem eletrônica ocorrerá com o movimento vibracional (α_0). Se a molécula está em movimento vibracional de frequência ν_i , a variação da coordenada normal com o deslocamento nuclear (q), num dado instante, pode ser expressa por:

$$q = q_0 \cos 2\pi v_i t \quad (4)$$

Onde q_0 é a amplitude do deslocamento. Combinando então as equações (1)-(4), teremos:

$$P = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi v_0 t) + \frac{d\alpha}{dq} q_0 E_0^{1/2} \{ \cos[2\pi (v_0 + v_i)t] + \cos[2\pi (v_0 - v_i)t] \} \quad (5)$$

Como pode ser visto a luz espalhada se classifica em dois tipos, sendo eles o espalhamento Rayleigh (elástico), que possui a mesma frequência da luz incidente (v_0) e o espalhamento Raman (inelástico), de intensidade menor que o Rayleigh por um fator de 10^{-3} - 10^{-5} , de frequência $v_0 + v_i$ e $v_0 - v_i$. Esses últimos termos correspondem às respectivas linhas Anti-Stokes e Stokes, que surgem no segundo termo da equação (5). A Figura 1.1 apresenta então os três mecanismos envolvidos no espalhamento de luz.²¹

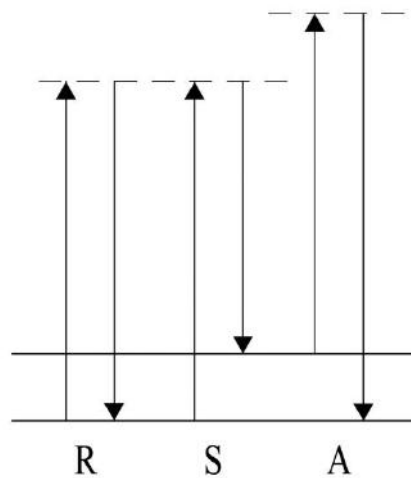


Figura 1.1: Três mecanismos do espalhamento de luz: “R” representa o espalhamento Rayleigh, S e A representam as linhas Stokes e Anti-Stokes, respectivamente.

No espalhamento Raman normal, a molécula é promovida de um nível vibracional para um estado virtual, que se encontra entre os estados eletrônicos fundamental e excitado, e em seguida emite um fóton, com frequência modificada, ao decair para um nível vibracional diferente do inicial. O espectro completo, portanto, apresenta a contribuição dos três mecanismos, muito embora apenas as linhas Stokes sejam comumente exibidas nos aparelhos

comerciais (sem qualquer perda de informação). Isso é devido a maior intensidade dessas linhas, quando comparadas às linhas Anti-Stokes, como muito bem explicado pela lei de distribuição de Maxwell-Boltzmann, que mostra uma maior população de moléculas no nível $v = 0$ em relação à $v = 1$.²¹

1.1.2 Efeito SERS:

Como já mencionado, o espalhamento Raman normal possui fraca intensidade e isso foi uma grande limitação para o seu emprego, por muitos anos, em diversas áreas, incluindo o estudo de adsorção de moléculas em superfícies metálicas, devido ao baixo número de moléculas presentes numa monocamada por cm^2 . Um dos grandes avanços foi feito por Fleischmann e colaboradores que, ao realizarem diversos ciclos de oxidação e redução na superfície de um eletrodo de prata, aumentaram a área de adsorção para moléculas de piridina, permitindo a obtenção de espectros Raman com intensidade maior do que aquele em solução (fator de 10^6).²² Esse efeito, conhecido como espalhamento Raman intensificado por superfície (*Surface Enhanced Raman Scattering* – SERS) se destaca também pela possibilidade de analisar bandas em baixas frequências, sem a necessidade de instrumentos adicionais.

Há consenso na literatura sobre a existência de dois mecanismos envolvidos na intensificação por superfície, um eletromagnético e outro químico. No primeiro, a intensificação é baseada na interação da radiação com o campo elétrico local, em superfícies metálicas com morfologia adequada. No segundo, ocorrem mudanças na estrutura eletrônica da molécula, agora adsorvida.²³ A Figura 1.2 ilustra esses dois mecanismos, onde é possível observar que a intensidade SERS é dependente dos campos elétricos incidente-local-espalhado, relacionados ao modelo eletromagnético, e do aumento da seção de choque Raman, ligado ao modelo químico.

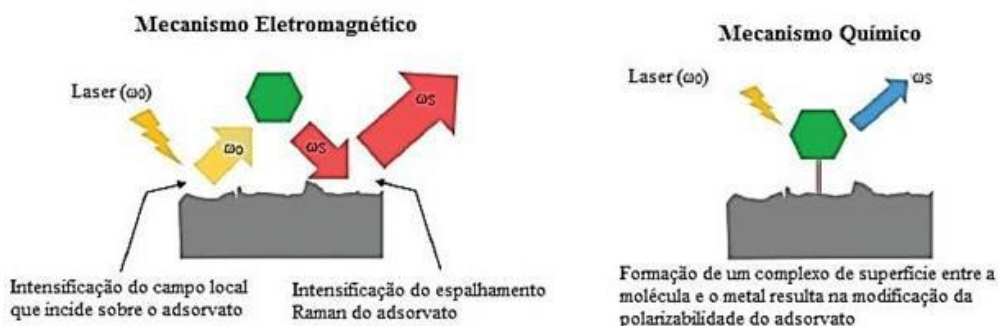


Figura 1.2: Mecanismos eletromagnético e químico envolvidos na intensificação SERS.²³

Muitos autores consideram a intensificação eletromagnética do sinal Raman, em superfícies ativadas de metais, como uma componente majoritária. Segundo eles, os elétrons da banda de condução são excitados coletivamente quando uma radiação eletromagnética, de λ adequado (condição de ressonância), incide sobre estes metais, originando um plasma de estado sólido, denominado plasma de superfície (ou simplesmente plasmon).²² A Figura 1.3 mostra a formação do plasmon em função do λ empregado, onde é claramente possível observar que a escolha correta da linha de excitação pode levar à obtenção de espectros com elevados fatores de qualidade.

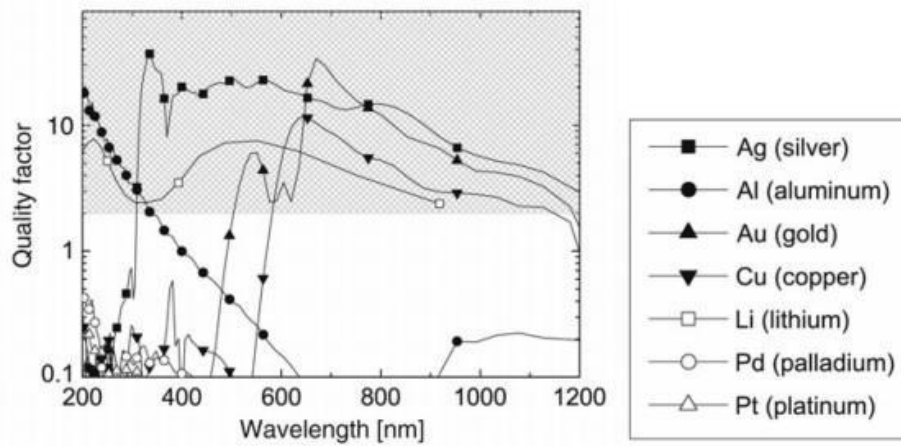


Figura 1.3: Fator de qualidade para diferentes substratos metálicos.²⁴

Embora o mecanismo eletromagnético contribua em maior proporção, a dependência da intensificação do sinal Raman sobre o modo vibracional pode somente ser explicada com base no mecanismo químico. A equação (6) mostra a participação do tensor de polarizabilidade efetiva (α_{eff}), produzido durante a adsorção:

$$\alpha_{eff} = \frac{(\chi+1)^2}{(\varepsilon_0+\chi)(\varepsilon_S+\chi)} \begin{bmatrix} \alpha_{XX} & \alpha_{XY} & \varepsilon_S \alpha_{XZ} \\ \alpha_{YX} & \alpha_{YY} & \varepsilon_S \alpha_{YZ} \\ \varepsilon_0 \alpha_{ZX} & \varepsilon_0 \alpha_{ZY} & \varepsilon_0 \varepsilon_S \alpha_{ZZ} \end{bmatrix} \quad (6)$$

Onde χ está relacionado com os agregados metálicos que formam a rugosidade superficial e Z representa o eixo perpendicular à superfície. Assumindo que os fótons incidente, (i) , e espalhado, (s) , se encontram aproximadamente em condição de ressonância, pode-se considerar que $\varepsilon_{(i)} \approx \varepsilon_{(s)}$. Como a direção do movimento vibracional determina a contribuição de α_{eff} , espera-se um fator de intensificação da ordem de 1 para os modos

atribuídos às componentes α_{XY} do tensor, da mesma forma que se espera uma intensificação de $|\varepsilon_{(S)}|^2$ para as componentes α_{XZ} e α_{YZ} , e de $|\varepsilon_{(S)}|^4$ para a componente α_{ZZ} . Portanto, os modos vibracionais cujas componentes são perpendiculares à superfície nanoestruturada sofrem uma intensificação seletiva e dominam o espectro SERS, permitindo assim a determinação da orientação de moléculas adsorvidas sobre superfícies metálicas.²⁵

1.1.3 Teoria do Funcional de Densidade (DFT):

Em 1926 Schroedinger propôs uma equação capaz de associar uma função de onda (Ψ) ao comportamento de um ou mais corpos:²⁶

$$H\Psi = E\Psi \quad (7)$$

Onde H e E correspondem ao operador Hamiltoniano e a energia do sistema, respectivamente. O primeiro pode ser descrito como:

$$H = T_e + T_n + V_{nn} + V_{ee} + V_{ne} \quad (8)$$

Onde T_e é o operador da energia cinética eletrônica e T_n é o operador da energia cinética nuclear. V_{nn} e V_{ee} são os operadores de potencial repulsivo, núcleo-núcleo e elétron-elétron, enquanto V_{ne} é o operador de potencial atrativo, núcleo-elétron. A equação (8) possui solução analítica para o caso de sistemas hidrogenóides. No caso de múltiplos elétrons, V_{ee} não pode ser exatamente resolvido, sendo necessário, então, o uso de aproximações.

A aproximação de Born-Oppenheimer é a mais divulgada no meio científico e é baseada na diferença de massa entre núcleos e elétrons. Considerando que ambos são expostos ao mesmo potencial, a capacidade dos elétrons se ajustarem é muito mais rápida que a dos núcleos, assumindo então que para cada nova posição do núcleo, os elétrons já estarão ajustados, permitindo desacoplar as coordenadas de um em relação ao outro.²⁷ Como pode ser visto, tal aproximação resolve problemas relacionados com a posição do núcleo, mas não dos elétrons.

O termo V_{ee} pode então ser solucionado com base no DFT, que foi inicialmente desenvolvido por Thomas-Fermi, mas ganhou status de modelo a partir dos teoremas de Hohenberg e Kohn.²⁸ A ideia é similar à do modelo Hartree-Fock, mas neste caso os elétrons

encontram-se num ambiente de potencial efetivo, sem interação uns com os outros. O primeiro teorema diz que o potencial externo, $v(\mathbf{r})$, é determinado num intervalo por uma constante aditiva trivial, a densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$.²⁹ $v(\mathbf{r})$ determina a estrutura nuclear que, junto com o número total de elétrons, determina todas as propriedades eletrônicas de uma molécula. Como $\rho(\mathbf{r})$ também informa o número de elétrons, ela sozinha, neste teorema, determina Ψ do estado fundamental. O segundo teorema informa que a energia do estado fundamental depende unicamente de $\rho(\mathbf{r})$ e atinge um valor mínimo quando $\rho(\mathbf{r})$ é a verdadeira densidade eletrônica do sistema, permitindo o uso do princípio variacional.³⁰

Ambos os teoremas permitem representar a energia como:

$$E(\rho(\mathbf{r})) = T_e(\rho(\mathbf{r})) + V_{ee}(\rho(\mathbf{r})) + \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})^3 d\mathbf{r} = T_e(\rho(\mathbf{r})) + V_{ee}(\rho(\mathbf{r})) + V_{\text{ext}}(\rho(\mathbf{r})) \quad (9)$$

Onde $V_{ee}(\rho(\mathbf{r}))$ é o funcional da energia de interação eletrônica, $T_e(\rho(\mathbf{r}))$ é o funcional da energia cinética e $V_{\text{ext}}(\rho(\mathbf{r}))$ é o funcional da energia devido ao potencial externo. A complexidade de um sistema de muitos elétrons ainda não permite a solução exata mesmo com essas aproximações.

Com o intuito de minimizar o funcional de energia, a equação (9) foi reescrita por Kohn e Sham, e assumiu a seguinte forma:³¹

$$E(\rho(\mathbf{r})) = T_s(\rho(\mathbf{r})) + T_c(\rho(\mathbf{r})) + V_H(\rho(\mathbf{r})) + V_x(\rho(\mathbf{r})) + V_c(\rho(\mathbf{r})) + V_{\text{ext}}(\rho(\mathbf{r})) \quad (10)$$

Onde $T_s(\rho(\mathbf{r}))$ e $T_c(\rho(\mathbf{r}))$ são os operadores de energia cinética representando a energia de um gás ideal e da parcela de correlação eletrônica, respectivamente. De modo similar, $V_{ee}(\rho(\mathbf{r}))$ foi dividido em $V_H(\rho(\mathbf{r}))$, contribuição coloumbiana, $V_x(\rho(\mathbf{r}))$, termo da interação de troca e $V_c(\rho(\mathbf{r}))$, da correlação de spin, correspondendo à aproximação de elétrons de spins opostos e afastamento de elétrons de mesmo spin. Os termos que envolvem mais de um corpo, $T_c(\rho(\mathbf{r}))$, $V_x(\rho(\mathbf{r}))$ e $V_c(\rho(\mathbf{r}))$, são agrupados em um único termo, $E_{xc}(\rho(\mathbf{r}))$, chamado de potencial de correlação e troca (*exchange-correlation energy*).²⁹ Embora $T_s(\rho(\mathbf{r}))$ não tenha fórmula explícita conhecida, este termo pode ser descrito pelos orbitais, $\phi_i(\mathbf{r})$, de um sistema ideal com densidade $\rho(\mathbf{r})$, permitindo reescrever (10) como (11):³²

$$E(\rho(\mathbf{r})) = T_s(\phi_i(\rho(\mathbf{r}))) + V_H(\rho(\mathbf{r})) + E_{xc}(\rho(\mathbf{r})) + V_{\text{ext}}(\rho(\mathbf{r})) \quad (11)$$

A condição para minimizar (11) pode ser vista na equação (12) a seguir:³⁰

$$0 = \frac{\partial E(\rho(\mathbf{r}))}{\partial \rho(\mathbf{r})} = \frac{\partial T_s(\rho(\mathbf{r}))}{\partial \rho(\mathbf{r})} + \frac{\partial V_H(\rho(\mathbf{r}))}{\partial \rho(\mathbf{r})} + \frac{\partial E_{xc}(\rho(\mathbf{r}))}{\partial \rho(\mathbf{r})} + \frac{\partial V_{ext}(\rho(\mathbf{r}))}{\partial \rho(\mathbf{r})} = \quad (12)$$

$$\frac{\partial T_s(\rho(\mathbf{r}))}{\partial \rho(\mathbf{r})} + V_H(\rho(\mathbf{r})) + V_{xc}(\rho(\mathbf{r})) + V_{ext}(\rho(\mathbf{r}))$$

O primeiro termo, $\frac{\partial T_s(\rho(\mathbf{r}))}{\partial \rho(\mathbf{r})}$, representa o potencial gerado pelos elétrons que não interagem entre si e $T_s(\rho(\mathbf{r}))$ não é minimizado diretamente pela densidade eletrônica, permitindo reescrever (12) como a equação (13):³⁰

$$0 = \frac{\partial T_s}{\partial \rho} + v_{ef}^{KS}(\mathbf{r}) \quad (13)$$

Onde v_{ef}^{KS} é o termo do somatório de $V_{ext}(\rho(\mathbf{r}))$, $V_H(\rho(\mathbf{r}))$ e $V_{xc}(\rho(\mathbf{r}))$, esse último sendo o potencial de troca e correlação.

O valor de energia pode então ser determinado pela equação (14), chamada de equação de Kohn-Sham:³¹

$$\left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + v_{ef}^{KS}(\mathbf{r}) \right] \varphi_i^{KS}(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i^{KS}(\mathbf{r}) \quad (14)$$

Esta equação, na verdade, substitui a resolução de N partículas que interagem por N equações de uma única partícula. Entretanto, assim como a minimização necessita do valor do potencial de troca e correlação, a energia total eletrônica necessita da resolução de $E_{xc}(\rho(\mathbf{r}))$ que é não trivial.

Uma possibilidade de contornar o problema é expressar a energia em função da densidade de partículas, assumindo que ela varia de maneira lenta nas proximidades de um ponto, podendo assumi-lo como homogêneo também em função do gradiente da função.³² Este método é chamado de aproximação do gradiente generalizado (GGA – *Generalized Gradient Approximation*), onde o funcional híbrido do tipo B3LYP (Becke, 3 parâmetros, Lee-Yang-Parr) é um dos mais usados.^{33,34} O termo híbrido se refere a mistura das Teorias do Funcional de Densidade com formulações exatas de *Exchange*, pela teoria de Hartree-Fock.³⁵

2. Objetivos:

Reportar pela primeira vez o espectro SERS do 4-MeIm e sua dependência com o potencial aplicado na superfície do eletrodo de Cu. Tal investigação será importante para uma melhor compreensão do mecanismo de ação deste inibidor. Uma comparação com estudos SERS, sobre Im, auxiliará também na interpretação dos resultados e permitirá a correlação com os valores de EI obtida a partir de estudos eletroquímicos. Cálculos DFT serão empregados para a otimização das geometrias e comparação da estabilidade de ambos, Im e 4-MeIm adsorvidos num *cluster* de Cu. Este trabalho também mostra pela primeira vez a interação 4-MeIm:Cu no nível desta teoria.

3. Metodologia

3.1 Procedimento experimental

3.1.1 Reagentes e Soluções:

Ácido nítrico (65%), cloreto de potássio (99%), etanol (95%), propanona (99%) e 4-metilimidazol (98%) foram adquiridos da Sigma-Aldrich e sem qualquer procedimento de purificação adicional.

3.1.2 Preparo e ativação do eletrodo:

O eletrodo de Cu foi construído a partir de um tarugo do metal policristalino (Alfa-Aesar, 99,9% de pureza), de 5 mm de diâmetro, embutido em teflon, produzindo assim uma área circular de 19,6 mm². Inicialmente, o metal foi imerso numa solução 50% (v/v) de HNO₃ com o intuito de remover óxidos de sua superfície (decapagem ácida), seguido por lavagem com água deionizada. O eletrodo foi então lixado, por meio de uma politriz, utilizando lixas de 400, 600, 1200 e 1500 mesh, sucessivamente. Após isto o metal foi novamente lavado com água deionizada e desengraxado em propanona, num banho de ultrassom por 3 minutos, finalizando com um fluxo de ar comprimido. O aspecto da superfície de cobre, após o tratamento descrito, é mostrado na Figura 3.1.

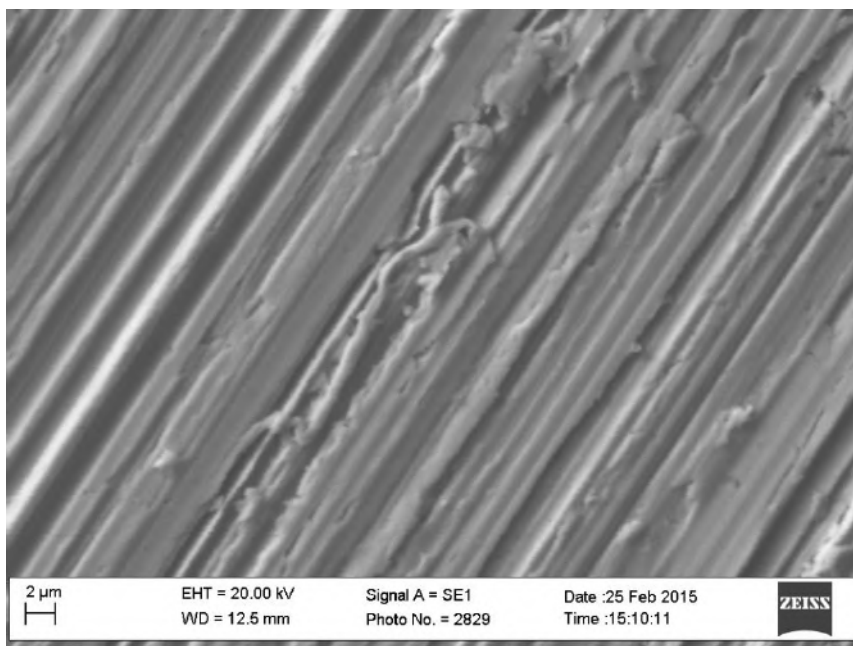


Figura 3.1 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do eletrodo de Cu tratado, obtida a partir do modelo EVO MA25, marca Zeiss, equipado com um filamento de tungstênio, e operando numa tensão de 20 kV (aumento de 5000 x).

A célula eletroquímica consiste do eletrodo de Cu (eletrodo de trabalho), descrito acima, e uma tela circular de platina como contra eletrodo (Figura 3.2). O eletrodo de referência, que consiste num de calomelano saturado (ECS), é apresentado na Figura 3.3 juntamente com o arranjo experimental utilizado.

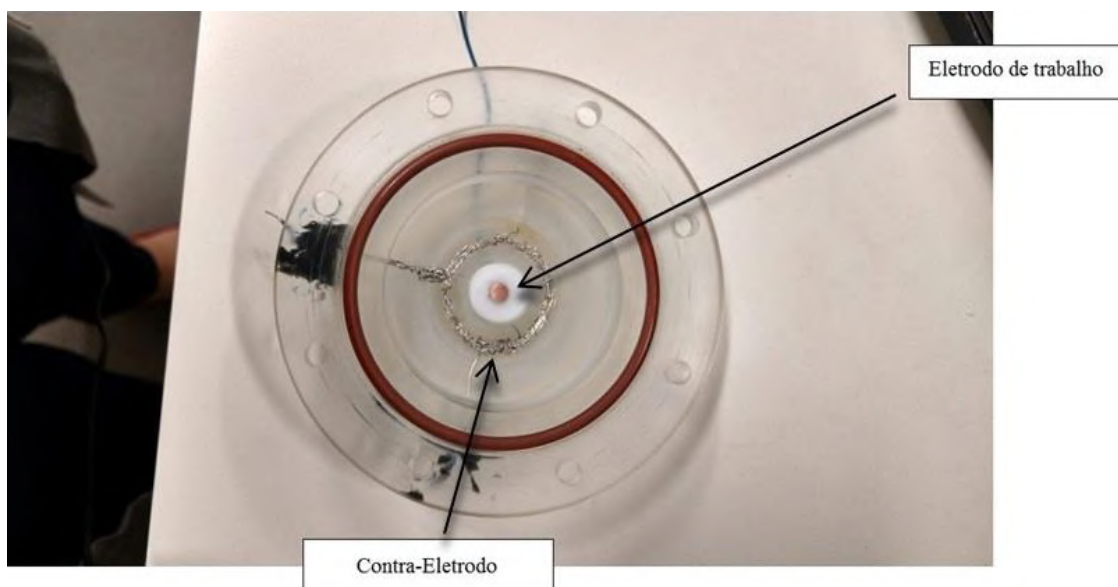


Figura 3.2 – Célula eletroquímica usada nos experimentos SERS.

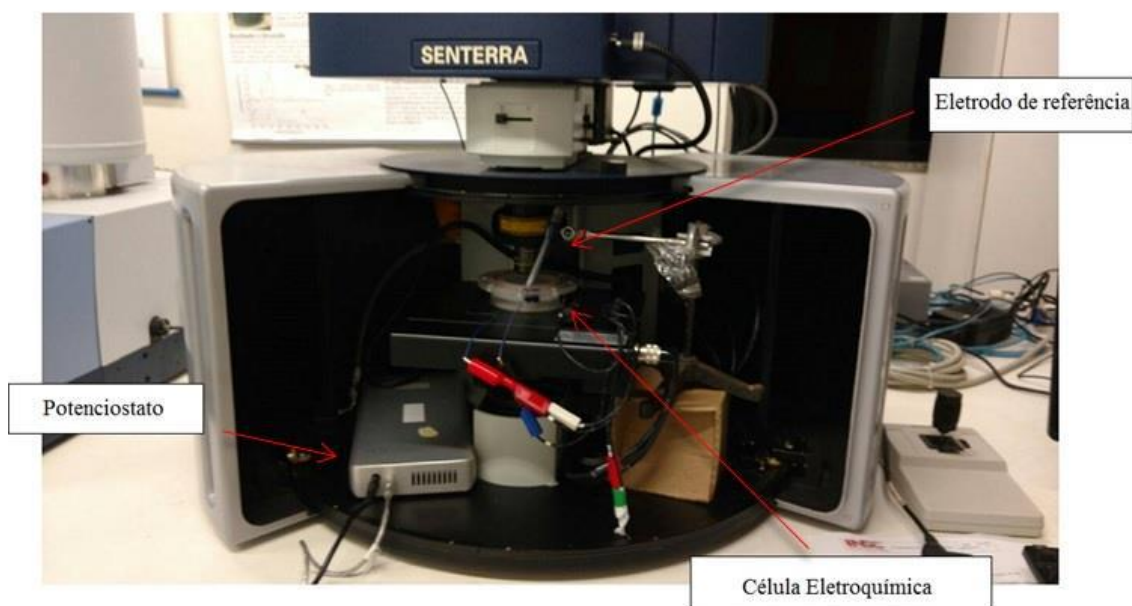


Figura 3.3 – Aparelhagem para a obtenção dos espectros SERS.

A ativação do eletrodo foi feita com base no método descrito por Temperini *et al.*,³⁶ que consiste na aplicação de Ciclos de Oxidação-Redução (ORC) ao eletrodo de trabalho, em contato com uma solução de KCl $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$. A voltametria cíclica é então iniciada com potencial de $-0,70 \text{ V}_{\text{ECS}}$, variando o potencial até $+0,15 \text{ V}_{\text{ECS}}$ e retornando para $-0,70 \text{ V}_{\text{ECS}}$, a uma velocidade de varredura constante (20 mV.s^{-1}). Foram realizados três ciclos para garantir uma boa relação sinal-ruído nos espectros SERS, em toda a janela de potenciais utilizada, e um potenciostato da marca IVIUM, modelo VERTEX, foi empregado. A ativação foi realizada na ausência do inibidor e de iluminação do laser, a fim de evitar o aprisionamento do 4-MeIm nas nanoestruturas formadas durante o ORC, bem como algum dano provocado por aquecimento induzido pelo laser. O eletrodo ativado, segundo tal procedimento, é mostrado na Figura 3.4.

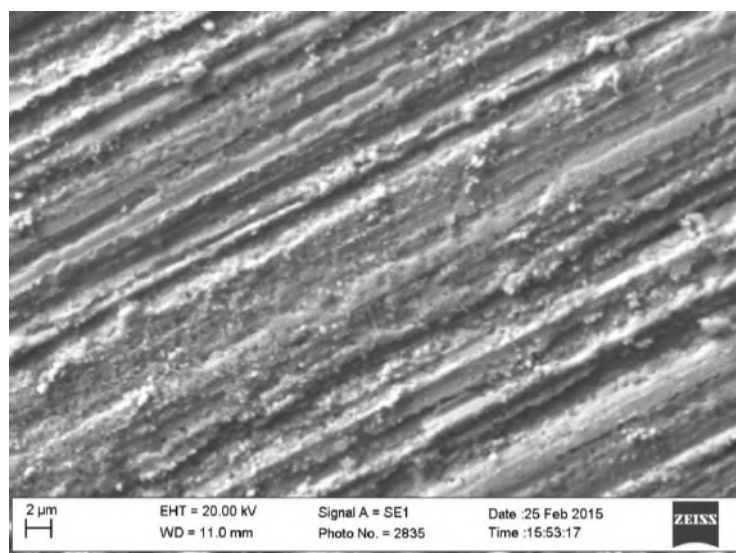


Figura 3.4 – MEV do eletrodo de Cu ativado (5000x)

3.1.3 Aquisição dos espectros Raman normal e na superfície do eletrodo de Cu:

Utilizou-se um microscópio Raman confocal, da marca Bruker, modelo SENTERRA, equipado com duas grades de difração e detector CCD, resfriado termoeletricamente até a temperatura de trabalho (-63°C), dispendo de duas linhas de excitação, em 532 nm e 785 nm, e quatro objetivas da marca Olympus, de 20, 40, 50 e 100x de aumento.

Para a aquisição dos espectros Raman normal do 4-MeIm cristalino e em solução aquosa, a linha de excitação em 532 nm foi empregada com potência de 20 mW e por meio de uma objetiva de 20x (*long-working distance*). Realizaram-se 3 co-adições com tempo de integração de 30 s cada, no intervalo entre 70 e 3710 cm^{-1} , e resolução espectral entre $3\text{--}5\text{ cm}^{-1}$. A mudança da linha de excitação para 785 nm não produziu variações significativas nas intensidades das bandas principais do composto. As amostras foram acondicionadas em tubos de quartzo para a aquisição dos espectros.

Os espectros SERS do 4-MeIm foram adquiridos utilizando a linha em 785 nm, com potência de 25 mW, e a mesma objetiva empregada para os espectros Raman normal. 6 co-adições com um tempo de integração de 10 s cada, no intervalo entre $80\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ e resolução de $3\text{--}5\text{ cm}^{-1}$, foram realizadas. A faixa de potencial empregado foi de $-1,5$ à $-0,2\text{ V}_{\text{ECS}}$, com os espectros sendo adquiridos em intervalos de 100 mV, iniciando-se a aquisição no potencial mais catódico, a fim de garantir uma superfície livre de óxidos, e modificando-se o potencial em sentido anódico. A aquisição dos espectros SERS teve início somente após a

estabilização do potencial de circuito aberto ($E_{OCP} = -0,18 V_{ECS}$), que leva cerca de 5 minutos.

Um potencial de $-1,2 V_{ECS}$ foi aplicado durante 180 s, antes da aquisição dos espectros SERS, para potenciais mais anódicos do que $-0,9 V_{ECS}$, com o propósito de reduzir o óxido que se forma a partir deste potencial, como reportado por Tromans e Sun.³⁷

3.1.4 Tratamento de dados:

Correção da linha base foi realizada para eliminar o “*background*” inerente ao efeito e assim permitir uma comparação segura entre os espectros adquiridos nos diferentes potenciais. As intensidades das bandas foram normalizadas pelo valor da intensidade da linha Rayleigh ($\sim 90 \text{ cm}^{-1}$), uma vez que este sinal é insensível aos efeitos de intensificação provocados pelos potenciais aplicados. Os softwares OMNIC, versão 7.3, fornecido pela *Thermo Electron Corporation* e OPUS, versão 6.0, fornecido pela *Bruker Corporation*, foram empregados para o tratamento dos espectros.

3.2 Detalhes computacionais:

Otimização das geometrias e determinação das energias de interação Im:Cu e 4-MeIm:Cu foram realizadas a partir de cálculos DFT. Funcionais híbridos do tipo B3LYP, com bases LanL2DZ, para os átomos de cobre, e 6-31G++(d,p), para os átomos de C, H e N, foram empregados.

Para simulação de superfície de Cu, foi montado um cluster de 6 átomos que foi otimizado a parte antes da otimização de geometria dos sistemas adsorvidos. A escolha deste cluster Cu_6 se deu pelo pouco número de átomos presentes, não fazendo com que o tempo de cálculo fosse inviável e também por ser uma geometria já conhecida como otimizada pelo DFT,^{38,39} sendo já utilizada para estudos de adsorção para derivados de imidazol.¹⁷

Todos os cálculos foram desenvolvidos usando o programa GaussView 09, nos computadores do Laboratório de Química Computacional do Departamento de Química Inorgânica do Instituto de Química da UFRJ. Os computadores utilizados apresentam processador Intel® Core™2 Quad 2.83GHz, 4096MB RAM.

4. Resultados e Discussão

4.1 Espectros Raman do 4-MeIm em diferentes ambientes locais

Os espectros Raman normal do 4-MeIm, no estado sólido e em solução aquosa, e o espectro SERS obtido a partir de uma solução $5 \times 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$ (em KCl $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$) são mostrados na Figura 4.1, e os valores em número de onda, bem como as intensidades relativas das bandas encontram-se reunidos na Tabela 4.1.

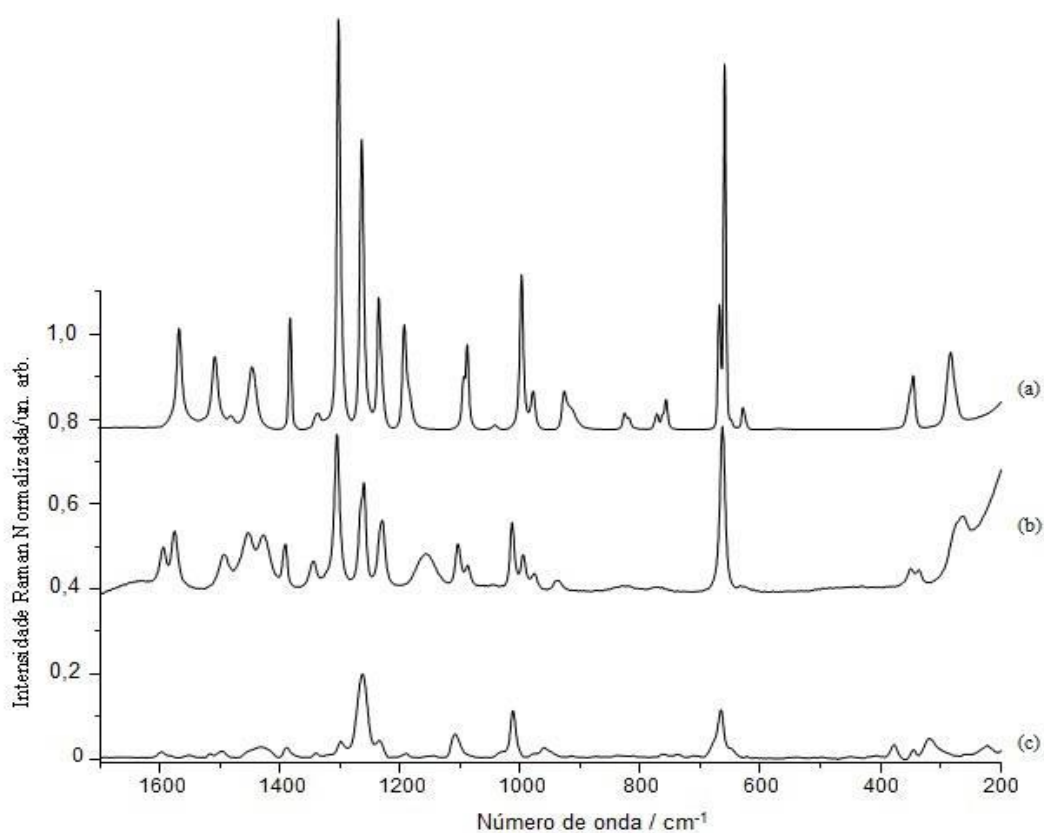


Figura 4.1 – Espectros Raman normal e SERS do 4-MeIm: (a) estado sólido; (b) solução aquosa $1,0 \text{ mol.dm}^{-3}$; (c) a partir de uma solução aquosa $5 \times 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$ sobre um eletrodo de cobre ($E = -1,0 \text{ V}$).

Tabela 4.1 – Números de onda e atribuição para as bandas do 4-MeIm sólido, em solução aquosa e adsorvido num eletrodo de cobre.

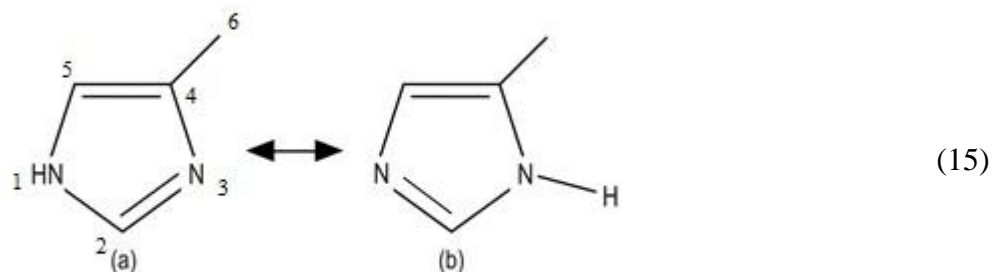
Sólido	Solução	SERS	
		5,0 x 10 ⁻⁴ mol.dm ⁻³ (E = -1,0 V)	Atribuição ^{19,20,40,41}
-	-	222 (3)	$\delta_{\text{Cu-N}}$
284	271	-	$\omega_{\text{C4C6}} + \tau_{\text{anel/A}}''$
-	-	317 (3)	$\nu_{\text{Cu-N}}$
345	337/350	346 (2)/378 (4)	$\delta_{\text{C4C6}} + \rho_{\text{CH3/A}}'$
629	630	649	$\tau_{\text{anel/A}}''$
660	663	666 (13)	$\nu_{\text{C4C6}} + \delta_{\text{anel/A}}'$
668	-	-	$\tau_{\text{anel}} + \omega_{\text{C4C6/A}}''$
756/772	-	750 (2)	$\omega_{\text{C5H}} + \tau_{\text{anel}} + \omega_{\text{C2H/A}}''$
819/825	-	-	$\omega_{\text{C2H}} + \tau_{\text{anel/A}}''$
927	935	959 (2)	$\delta_{\text{anel/A}}'$
978	977	976 (2)	$\rho_{\text{CH3}} + \delta_{\text{anel}} + \nu_{\text{N3C4/A}}'$
998	996/1011	1011 (10)	$\rho_{\text{CH3}} + \nu_{\text{C4C5}} + \delta_{\text{anel/A}}'$
1043	1030	1032 (2)	$\delta_{\text{CH3}} + \nu_{\text{anel/A}}'$
1088	1088	-	$\nu_{\text{N1C5}} + \delta_{\text{C5H}} + \delta_{\text{N1H/A}}'$
1094	1105	1108 (5)	$\nu_{\text{N1C5}} + \delta_{\text{C5H}} + \delta_{\text{C2H/A}}'$
1193	1158	1147 (1)	$\delta_{\text{NH/A}}'$
1236	1230	1235 (6)	$\delta_{\text{C5H}} + \delta_{\text{C2H}} + \nu_{\text{C5N1/A}}'$
1263	1259	1263 (23)	$\delta_{\text{C5H}} + \delta_{\text{C2H}} + \nu_{\text{C2N3/A}}'$
1303	1304	1299 (7)	$\nu_{\text{N3C2}} + \nu_{\text{N3C4}} + \nu_{\text{C5N1/A}}'$
1338	1343	1341 (2)	$\nu_{\text{N1C2}} + \nu_{\text{N3C4}} + \nu_{\text{C5N1/A}}'$
1384	1390	1389 (2)	$\delta_{\text{CH3/A}}'$
-	1426	1430 (3)	$\delta_{\text{NH}} + \nu_{\text{N1C2}} + \nu_{\text{C5N1/A}}'$
1447	1453	1452 (2)	$\delta_{\text{CH3/A}}'$
1508	1493	1496 (2)	$\nu_{\text{C2N3}} + \delta_{\text{C2H/A}}'$
1568	1575/1594	1552/1598 (2)	$\nu_{\text{C4C5}} + \nu_{\text{C4C6/A}}'$

Intensidades relativas entre parênteses.

τ e ω correspondem aos respectivos modos fora do plano “*twisting*” e “*wagging*”, enquanto ρ , δ e ν representam as vibrações “*rocking*”, e de deformação angular e axial no-plano do anel imidazólico, respectivamente.

A' e A'' representam as espécies de simetria do grupo de pontos C_s da molécula de 4-MeIm.

Como esperado, a dissolução do cristal em água causa mudanças no espectro Raman do 4-MeIm, em virtude dos efeitos de solvatação. Por exemplo, o modo em 1193 cm^{-1} , atribuído à vibração δ_{NH} , desloca para 1158 cm^{-1} , no espectro da solução, como resultado da ruptura das ligações hidrogênio entre as moléculas de 4-MeIm e o estabelecimento de novas interações deste tipo, mas agora com o solvente. Além disto, a banda em 1568 cm^{-1} (ν_{C4C5} , essencialmente), no espectro do cristal, é desdobrada em solução e novos componentes em 1575 e 1594 cm^{-1} podem ser vistos. Tal desdobramento tem sido comumente interpretado em termos da existência das duas formas tautoméricas do 4-MeIm, como mostrado no equilíbrio (15):



O tautômero N_1H ,4-MeIm é majoritário na fase sólida. Em solução esta espécie é caracterizada pela banda em menor número de onda, enquanto o tautômero N_3H ,4-MeIm está associado ao maior valor.^{19,20,40,42} Uma proporção de aproximadamente 60:40 $\text{N}_1\text{H}/\text{N}_3\text{H}$, à temperatura ambiente, foi determinada por Ashikawa e Itoh,⁴³ através da diferença de entalpia obtida a partir dos espectros Raman. Tal proporção é corroborada neste trabalho com base na razão das intensidades integradas das bandas, I_{1575}/I_{1594} , que é igual a 1,63 e equivale a 62 partes de N_1H para 38 partes de N_3H . Embora outras regiões espectrais tenham sido também investigadas na literatura, o modo ν_{C4C5} é considerado o melhor “marcador” para distinguir tautômeros, espécies protonadas e coordenadas a metais.¹⁹

A intensificação produzida pela adsorção do 4-MeIm, na superfície metálica nanoestruturada, permite obter um espectro de boa qualidade mesmo quando a concentração do analito é 2000 vezes menor do que aquela empregada na Fig. 4.1 (b). A mudança significativa na estrutura eletrônica deste composto é claramente observada pela inversão nas intensidades das bandas em 1299 e 1263 cm^{-1} (Fig. 4.1 (c)), quando comparadas com os espectros do sólido e em água. Este resultado é também corroborado pela razão I_{1263}/I_{660} , que

muda drasticamente quando o inibidor adsorve na superfície do cobre. Na região ν_{C4C5} , a única banda em 1598 cm^{-1} sugere que apenas um tautômero é favorecido no eletrodo de cobre. Resultado similar tem sido reportado por Matulaitiené *et al.*¹⁷, que observaram a presença de uma fraca banda, deslocada para maior número de onda, durante a interação do 4-Metanolimidazol com a superfície do cobre. Cálculos DFT confirmaram que o tautômero N₁H é a espécie majoritária e o *upshift* do modo ν_{C4C5} , observado experimentalmente, é característico de sua interação com o metal, mas através de N₃ (piridínico).

A região caracterizada pelas vibrações metal-ligante mostra dois novos componentes em 222 e 317 cm^{-1} , que estão acompanhados pelas bandas originais do 4-MeIm sólido e em solução (vide Tabela 4.1). Esses novos sinais foram também observados recentemente por Silva *et al.*,¹⁴ quando Im adsorveu à superfície do cobre, com orientação variando de inclinada à perpendicular. Em ambos os arranjos, o inibidor também usa o átomo de N piridínico e, portanto, acreditamos que as bandas acima mencionadas podem ser atribuídas aos modos δ_{Cu-N-C} e ν_{Cu-N} , respectivamente. Novamente, Matulaitiené *et al.*¹⁷ observaram essas duas bandas durante a interação do 4-Metanolimidazol com a superfície do cobre, mas a primeira foi atribuída à deformação axial, enquanto a segunda à angular, com base em cálculos DFT.

4.2 Dependência do potencial aplicado sobre os espectros SERS do 4-MeIm

Considerando que as intensidades dos sinais SERS mostram forte dependência do potencial aplicado, os espectros da solução $5 \times 10^{-4}\text{ mol.dm}^{-3}$ de 4-MeIm (KCl $0,1\text{ mol.dm}^{-3}$) foram adquiridos em diferentes potenciais (Fig. 4.2). Os valores em número de onda e intensidades relativas das bandas, para três espectros selecionados, são exibidos na Tabela 4.2.

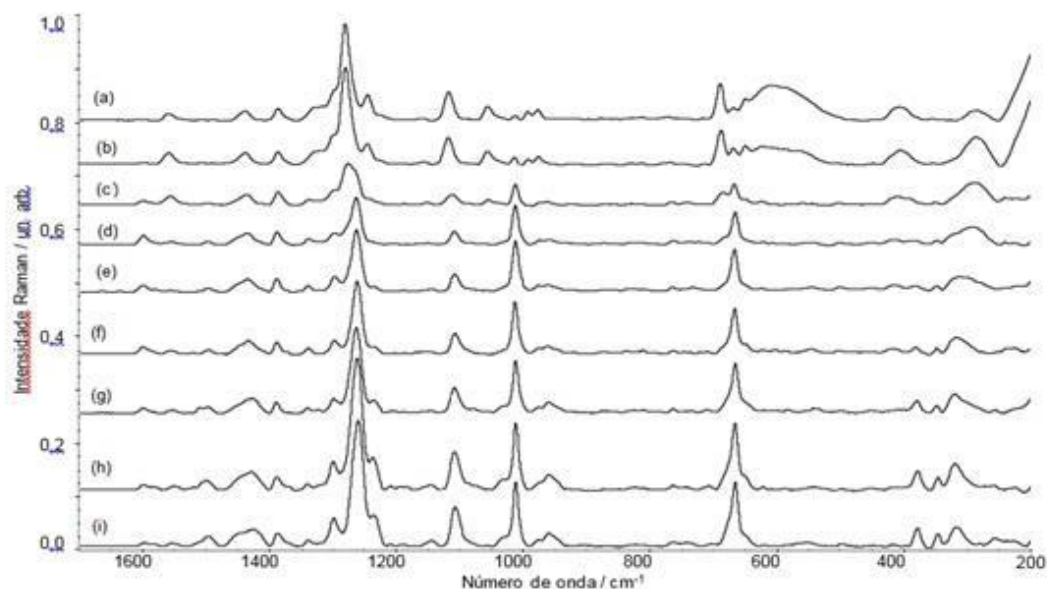


Figura 4.2 – Espectros SERS adquiridos a partir de uma solução aquosa 5×10^{-4} M de 4-MeIm em diferentes potenciais (V): (a) - 0,3; (b) - 0,4; (c) - 0,5; (d) - 0,6; (e) - 0,7; (f) - 0,8; (g) - 0,9; (h) - 1,1; (i) - 1,2.

Tabela 4.2 – Números de onda e atribuição para as bandas do 4-MeIm adsorvido num eletrodo de cobre e submetido a três potenciais distintos.

E = -1,2 V	E = -0,7 V	E = -0,3 V	Atribuição ^{19,20,40,41}
225 (1)	223 (1)	-	$\delta_{\text{Cu-N-C}}$
-	277 (2)	283 (3)	$\nu_{\text{Cu-Cl}}$
318 (3)	311 (3)	-	$\nu_{\text{Cu-N}}$
346 (3)/377 (4)	348 (1)/380 (1)	-	$\omega_{\text{C}_4\text{C}_6} + \rho_{\text{CH}_3/\text{A}'}$
649 (3)	648 (1)	648 ^a	$\tau_{\text{anel}/\text{A}''}$
666 (12)	666 (7)	668 ^a	$\nu_{\text{C}_4\text{C}_6} + \delta_{\text{anel}/\text{A}'}$
-	-	688 (7)	$\tau_{\text{anel}} + \omega_{\text{C}_4\text{C}_6/\text{A}''}$
959 (3)	960 (1)	-	$\delta_{\text{anel}/\text{A}'}$

974 (2)	976 (1)	977 (3)	$\rho_{\text{CH}_3} + \delta_{\text{anel}} + \nu_{\text{N}_3\text{C}_4}/\text{A}'$
1011 (12)	1013 (9)	1013 (2)	$\rho_{\text{CH}_3} + \nu_{\text{C}_4\text{C}_5} + \delta_{\text{anel}}/\text{A}'$
1033 (3)	1029 (2)	1040 (2)	$\delta_{\text{CH}_3} + \nu_{\text{anel}}/\text{A}'$
-	-	1056 (3)	N.A.
1108 (7)	1109 (3)	1118 (6)	$\nu_{\text{N}_1\text{C}_5} + \delta_{\text{C}_5\text{H}} + \delta_{\text{C}_2\text{H}}/\text{A}'$
1146 (1)	1145 (1)	1158 (1)	$\delta_{\text{NH}}/\text{A}'$
1236 (6)	1236 (1)	1244 (5)	$\delta_{\text{C}_5\text{H}} + \delta_{\text{C}_2\text{H}} + \nu_{\text{C}_5\text{N}_1}/\text{A}'$
1260 (24)	1263 (11)	1281 (18)	$\delta_{\text{C}_5\text{H}} + \delta_{\text{C}_2\text{H}} + \nu_{\text{C}_2\text{N}_3}/\text{A}'$
1299 (5)	1297 (3)	1298 (6)	$\nu_{\text{N}_3\text{C}_2} + \nu_{\text{N}_3\text{C}_4} + \nu_{\text{C}_5\text{N}_1}/\text{A}'$
1339 (1)	1339 (1)	1331 (3)	$\nu_{\text{N}_1\text{C}_2} + \nu_{\text{N}_3\text{C}_4} + \nu_{\text{C}_5\text{N}_1}/\text{A}'$
1388 (2)	1388 (2)	1387 (3)	$\delta_{\text{CH}_3}/\text{A}'$
1426 (3)	1434 (2)	1437 (3)	$\delta_{\text{NH}} + \nu_{\text{N}_1\text{C}_2} + \nu_{\text{C}_5\text{N}_1}/\text{A}'$
1446 (3)	1445 (2)	1445 (1)	$\delta_{\text{CH}_3}/\text{A}'$
1496 (2)	1497 (1)	-	$\nu_{\text{C}_2\text{N}_3} + \delta_{\text{C}_2\text{H}}/\text{A}'$
1553 (1)	-	1559 (2)	$\nu_{\text{C}_4\text{C}_5} + \nu_{\text{C}_4\text{C}_6}/\text{A}'$
1580/1598 (1)	1581/1599 (2)	-	$\nu_{\text{C}_4\text{C}_5} + \nu_{\text{C}_4\text{C}_6}/\text{A}'$

Intensidades relativas entre parênteses.

τ e ω correspondem aos respectivos modos fora do plano “*twisting*” e “*wagging*”, enquanto ρ , δ e ν representam as vibrações “*rocking*”, e de deformação angular e axial no-plano do anel imidazólico, respectivamente.

A' e A'' representam as espécies de simetria do grupo de pontos C_s da molécula de 4-MeIm.

N.A. = Não Atribuída

^a Difícil determinar a intensidade devido à sobreposição com as bandas de Cu_2O .

Para o intervalo entre - 0,3 e - 0,5 V, os espectros SERS claramente mostram bandas em 410, 530 e 598 cm^{-1} , onde a proximidade das duas últimas produz um sinal muito largo. Essas bandas são características das vibrações de Cu_2O ,⁴⁴⁻⁴⁶ que é formado na superfície do eletrodo em função da presença de ar atmosférico e potenciais menos catódicos. Embora a camada de óxido esteja presente, é possível observar a adsorção do inibidor. A banda mais intensa do 4-MeIm está inicialmente posicionada em 1281 cm^{-1} , mas o aparecimento de um

ombro em 1263 cm^{-1} é observado quando E muda para $-0,5\text{ V}$. Uma banda em 1056 cm^{-1} , que não é observada no espectro do sólido, da solução e em E mais catódicos, pode ser visualizada apenas quando o filme de óxido está presente. Próximo a 600 cm^{-1} , as bandas mais intensas do inibidor são vistas em 688 e 648 cm^{-1} . Deve-se destacar que essas bandas correspondem aos modos fora do plano do anel imidazólico (Tabela 4.2). Como pode ser visto suas intensidades decrescem gradualmente, neste intervalo, e a banda em 668 cm^{-1} , que é atribuída à vibração no plano, tem então sua intensidade aumentada. A camada porosa de Cu_2O parece ser a causa principal para as variações espectrais observadas. Em outras palavras, a molécula do inibidor deve assumir uma orientação inicial quase paralela à superfície e, posteriormente, inclinar-se. Tal interpretação é baseada nas informações mencionadas nos Fundamentos do efeito SERS, bem como nas regras de seleção na superfície,⁴⁷⁻⁵⁰ que mostram a intensificação preferencial de um modo perpendicular/normal ao sistema, quando comparado a uma vibração paralela. Portanto, a redução nas intensidades das bandas em 688 e 648 cm^{-1} e, concomitantemente, o aumento na intensidade daquela em 668 cm^{-1} suportam a presente interpretação.

Na região contendo essencialmente o modo $\nu_{\text{C}_4\text{C}_5}$, uma única banda centrada em 1559 cm^{-1} é vista em potenciais menos catódicos, sugerindo que apenas um tautômero adsorve na superfície contendo óxido. Quando E é ajustado para $-0,5\text{ V}$, uma nova banda em 1599 cm^{-1} pode também ser observada. As intensidades relativas dessas bandas mudam significativamente quando E é agora ajustado para $-0,6\text{ V}$ e, concomitantemente, uma assimetria na banda próxima a 280 cm^{-1} , atribuída à vibração $\nu_{\text{Cu-Cl}}$,^{51,52} pode ser vista. Tal assimetria torna-se uma banda bem definida, em E mais catódicos, posicionada em torno de 318 cm^{-1} ($\nu_{\text{Cu-N}}$, já mencionado). Esta observação confirma que a banda em 1599 cm^{-1} está associada à adsorção do tautômero na superfície, mas agora do metal reduzido. A interação através do átomo de N deve causar uma orientação quase perpendicular do adsorvato. De fato, muitas bandas atribuídas às vibrações no plano do anel imidazólico são agora preferencialmente intensificadas.

Há um consenso na literatura que Im e seus derivados adsorvem na superfície metálica por meio de um processo de quimissorção.⁵³ Seria então prudente investigar a dessorção do 4-MeIm em E mais negativos. Além disto, o aparecimento de fracas bandas em 1553 e 1580 cm^{-1} ($\nu_{\text{C}_4\text{C}_5}$), em potenciais mais catódicos (Fig. 4.2), sugere a pequena participação de ambos tautômeros, N_1H e N_3H , que poderiam ser formados durante a dessorção do inibidor. Como ilustrado na Fig. 4.3, 4-MeIm começa a dessorver da superfície de cobre em $E = -1,4\text{ V}$, confirmando o fenômeno de quimissorção e descartando a possibilidade da formação de filme

passivo, como reportado para BTA e seus derivados. A presença das bandas na região ν_{C4C5} permite-nos supor que, de fato, algumas moléculas do 4-MeIm começam a migrar para o *bulk* e o equilíbrio tautomérico (15) é estabelecido.

Adicionalmente, os espectros SERS apresentados nas Figs. 4.2 e 4.3 são consideravelmente diferentes daquele reportado para o 4-MeIm em nanopartículas de ouro.¹⁶ Naquele caso, a presença de outros componentes da mistura poderia influenciar a orientação desta molécula e provocar a intensificação de outras bandas, como observado para o modo $\nu_{N3C2} + \nu_{N3C4} + \nu_{C5N1}$, em 1300 cm^{-1} . Contudo, o background próximo de 1600 cm^{-1} sugere alguma fotólise do adsorvato, devido ao tempo de exposição ao laser.

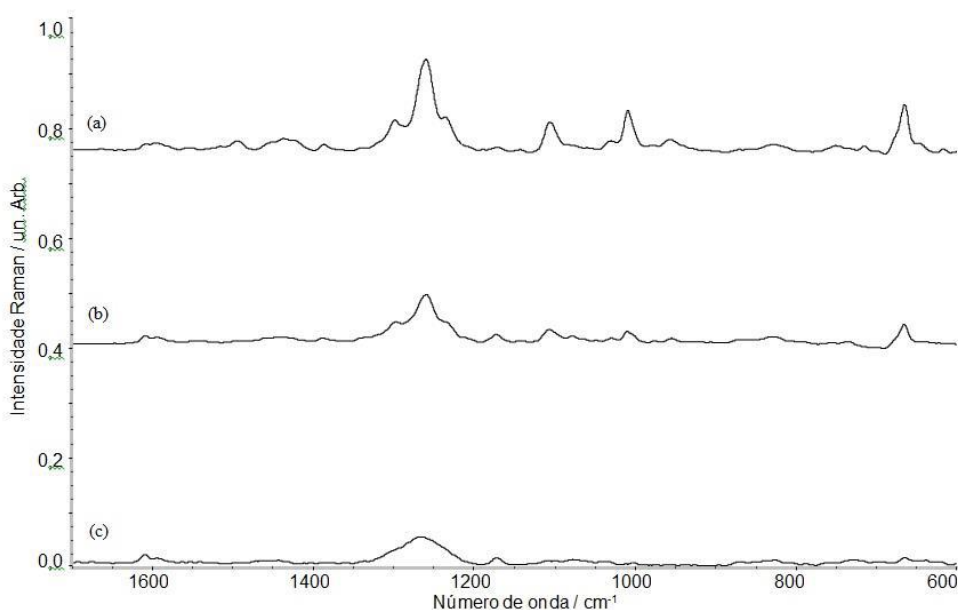


Figura 4.3 – Espectros SERS adquiridos a partir de uma solução aquosa $5 \times 10^{-4}\text{ M}$ de 4-MeIm em potenciais mais negativos (V): (a) - 1,3; (b) - 1,4; (c) - 1,5.

Sabe-se que 4-MeIm atua como uma base orgânica fraca em solução aquosa, com um valor de $\text{p}K_a = 7,5$ ($T = 298\text{ K}$).^{54,55} A reação com a água origina o cátion 4-metilimidazólio (4-MeImH⁺), através da protonação do átomo de N piridínico. De fato, a solução de 4-MeIm empregada nos experimentos SERS apresenta $\text{pH} = 8,8$, confirmando assim a reação de hidrólise abaixo:



Utilizando então seu valor de $\text{p}K_{\text{a}}$ no equilíbrio 16, é possível reportar uma proporção $[\text{4-MeIm}]:[\text{4-MeImH}^+]$ de 20:1, se a equação 17 for empregada:

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{a}} - \log\left(\frac{[\text{4-MeImH}^+]}{[\text{4-MeIm}]}\right) \quad (17)$$

Embora a proporção da espécie protonada seja baixa, sua presença na superfície de cobre não deveria ser descartada, por duas razões: (a) como já mencionado, a intensificação SERS permite detectar traços de compostos adsorvidos; (b) a coexistência do par $\text{Im}:\text{ImH}^+$ tem sido determinada num eletrodo de cobre, mesmo em pH alcalino.¹⁴ Assim, com o propósito de aumentar a concentração da espécie protonada e assegurar a atribuição das bandas, uma solução de 4-MeIm em $\text{pH} = 2$ foi preparada. Vale destacar que, neste caso, a proporção $[\text{4-MeIm}]:[\text{4-MeImH}^+]$ equivale agora a $1:3,16 \times 10^5$. Os espectros Raman normal e SERS são então ilustrados na Fig. 4.4 e, como pode ser observado em (a), a única banda em 1634 cm^{-1} , que é atribuída ao modo ν_{C4C5} , comprova que ambos os átomos de N_1 e N_3 estão, de fato, protonados neste pH. Outras bandas associadas à espécie catiônica compõem o espectro em solução, mas não permitem uma distinção segura da forma neutra.^{19,40} O espectro adquirido em E mais catódico (b) é muito similar aquele reportado na Fig. 4.2 (g). Portanto, 4-MeIm é a única espécie presente na superfície do cobre reduzido, independente do pH do meio. Este resultado é muito bem suportado pela investigação de Martusevicius *et al.*,⁵⁶ que identificaram as bandas do anel imidazólico neutro de L-histidina, num eletrodo de cobre, mesmo em $\text{pH} = 3,1$. Por outro lado, a presença de ImH^+ , numa orientação paralela à superfície, juntamente com Im orientado perpendicularmente, tem sido caracterizada recentemente para todos os E estudados.¹⁴ Como a espécie catiônica emprega a nuvem π , ao contrário da forma neutra, sua interação mais fraca com o metal deve produzir uma cobertura superficial menos eficiente. O espectro obtido em E menos catódico (c) claramente mostra a ausência das bandas de Cu_2O , em virtude da acidez do meio, e uma intensa banda posicionada em 297 cm^{-1} , que confirma a presença do íon cloreto na superfície (já atribuída). As bandas do inibidor são realmente muito fracas, mas um olhar cuidadoso aponta para uma banda em 1679 cm^{-1} , que poderia ser inicialmente atribuída à vibração ν_{C4C5} de 4-MeImH^+ adsorvido no eletrodo de cobre. Contudo, deve-se enfatizar que a proporção desta espécie é mais alta do que aquela da forma neutra e, portanto, um aumento na intensidade da banda seria esperado. Recentemente, as bandas características de ImH^+ , em aproximadamente 1200 e 1440 cm^{-1} ,

tiveram suas intensidades aumentadas em função da acidez do meio.¹⁴ Todavia, a intensificação SERS dessas bandas não foi observada por se tratar de vibrações no plano do anel imidazólico, que encontrava-se orientado paralelamente à superfície do metal. No presente trabalho, a baixa intensidade da banda do 4-MeImH⁺ sugere que esta espécie encontra-se adsorvida na camada de Cl⁻, com formação de um par iônico.⁵³ De fato, quando *E* torna-se mais catódico a banda em 297 cm⁻¹ tem sua intensidade significativamente reduzida (dessorção do haleto), enquanto a banda em 1679 cm⁻¹ desaparece do espectro.

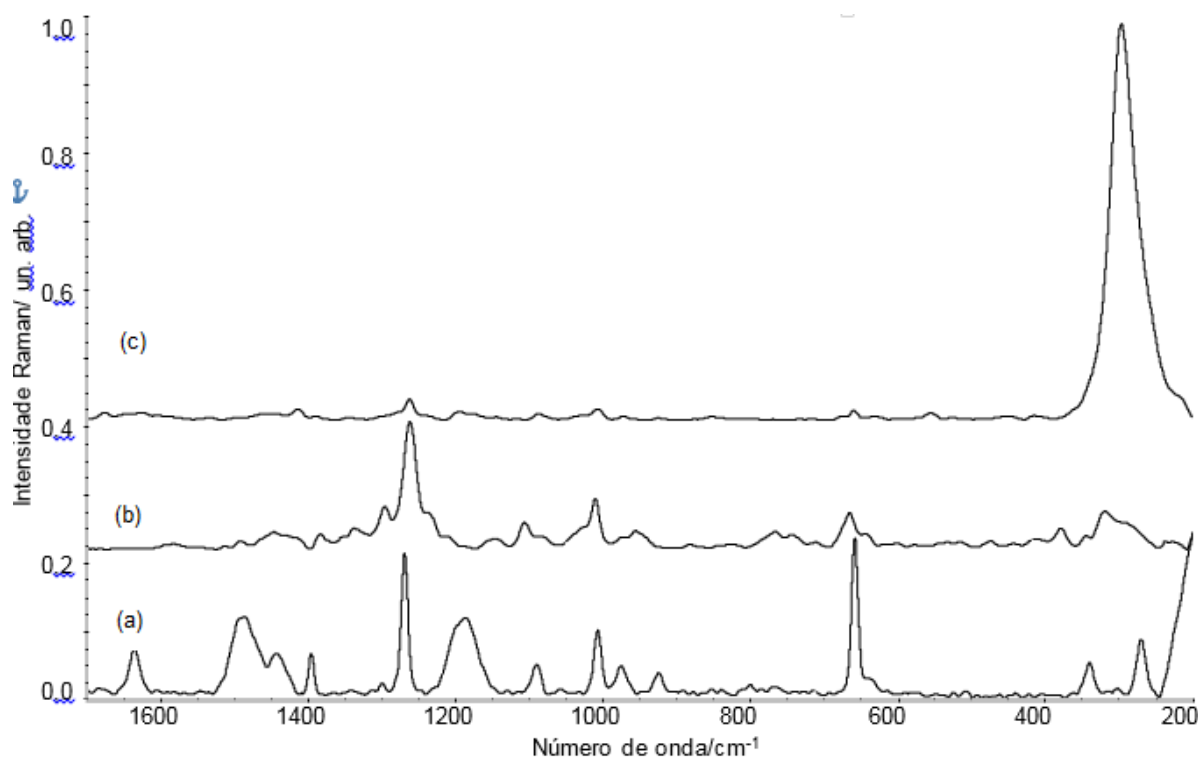


Figura 4.4 – Espectros Raman normal (a) e SERS de uma solução 0,05 mol.dm⁻³ de 4-MeIm em pH = 2: (b) *E* = - 0,9 V; (c) *E* = - 0,3 V

4.3 Cálculos computacionais

As estruturas otimizadas de Im e 4-MeIm ligados ao cluster Cu₆ são mostradas na Figura 4.5 e suas energias na Tabela 4.3:

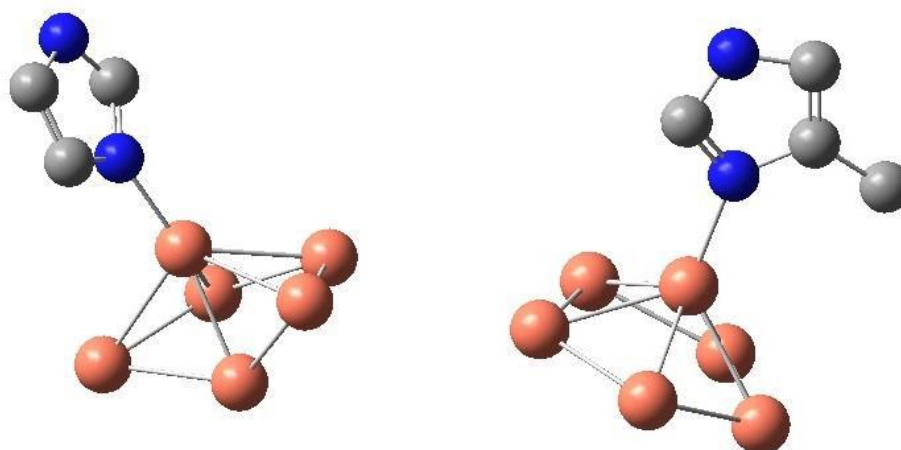


Fig. 4.5 Estruturas de Im-Cu₆ e N₁H,4-MeIm-Cu₆. Cinza – Carbono, Azul – Nitrogênio, Rosa - Cu. Átomos de H foram ocultados para melhor visualização.

Pode-se observar que a geometria otimizada apresenta a molécula de 4-MeIm adsorvida perpendicularmente à superfície de Cu₆. Os cálculos foram realizados diversas vezes, em diferentes ângulos, incluindo a orientação paralela ao cluster Cu₆, mas todos convergiram para a geometria representada acima. O número de átomos do cluster pode também influenciar a orientação molecular, mas como uma primeira etapa do trabalho e considerando o tempo de ocupação de máquina, decidimos empregar o cluster Cu₆ em conformidade com um importante trabalho realizado para um derivado de Im similar, 4-MeOHIm, adsorvido na superfície de Cu.¹⁷

N₁H,4-MeIm foi o único tautômero considerado no cálculo em virtude de muitos resultados experimentais, que apontam para a sua maior abundância em relação ao N₃H.^{17,19,20,40} O valor de energia para 4-MeIm-Cu₆ é, de fato, menor que Im-Cu₆, porém a diferença de energia entre suas formas livres e adsorvidas é a mesma (-32,1), não sendo possível explicar, com base na diferença energética, a interação preferencial com a superfície do cobre.

Tabela 4.3 – Valores de energia para N₁H,4-MeIm e Im, livres e ligados a Cu₆.

E (4-MeIm) / keV	E (4-MeIm-Cu ₆) / keV	E (Im) / keV	E (Im-Cu ₆) / keV
-7,23	-39,3	-6,15	-38,2

Os cálculos de frequências vibracionais não apresentaram valores negativos, indicando que as estruturas são valores mínimos de energia global. Porém, é necessário corrigir os

números de onda devido a erros sistemáticos, que superestimam ou subestimam os valores numéricos, devido ao tratamento incompleto da correlação eletrônica (vide seção 1.1.3), bem como a efeitos negligenciados da anarmonicidade.⁵⁷ A alternativa mais simples é multiplicar os resultados calculados por um fator, $\alpha(v)$, como mostrado na equação (18):

$$v' = \alpha(v)v \quad (18)$$

Onde v é o pico calculado e v' o valor corrigido. O fator $\alpha(v)$ depende do método utilizado e, neste estudo, a equação (19) será empregada:⁵⁷

$$\alpha(v) = 1 - (1 - \alpha^F) \frac{v - v^0}{v^F - v^0} \quad (19)$$

Onde v^0 é a frequência cujos valores teóricos e experimentais são muito próximos, e v^F pode ser escolhido como o limite superior, onde o termo α^F é empregado para corrigi-lo e assume valores entre 0,9 e 1,0. Os valores usados neste estudo foram $v^0 = 600$, $v^F = 3000$ e $\alpha^F = 0,97$, similarmente aqueles utilizados para 4-MeOHIm.¹⁷

Os valores de v , $\alpha(v)$ e v' , para os picos Raman entre 200 e 1600 cm^{-1} de 4-MeIm-Cu₆, podem ser vistos na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 – Números de onda calculados para 4-MeIm adsorvido no cluster Cu₆.

v (cm^{-1})	$\alpha(v)$	v' (cm^{-1})	Atribuição
240	1,00	240	$\delta_{\text{Cu-N-C}}$
365	1,00	365	$\nu_{\text{Cu-N}} + \tau_{\text{anel}}$
646	0,999	645	τ_{anel}/A''
668	0,999	667	$\nu_{\text{C4C6}} + \delta_{\text{anel}}/A'$
678	0,999	677	$\tau_{\text{anel}} + \omega_{\text{C4C6}}/A''$
742	0,998	740	$\omega_{\text{C5H}} + \tau_{\text{anel}} + \omega_{\text{C2H}}/A''$
820	0,997	818	$\omega_{\text{C2H}} + \tau_{\text{anel}}/A''$
946	0,996	942	δ_{anel}/A'
1007	0,995	1002	$\rho_{\text{CH3}} + \nu_{\text{N3C4}} + \delta_{\text{anel}}/A'$
1015	0,995	1010	$\nu_{\text{C4C5}} + \delta_{\text{anel}} + \rho_{\text{CH3}}/A'$
1072	0,994	1066	$\delta_{\text{CH3}} + \nu_{\text{anel}}/A'$
1097	0,994	1090	$\nu_{\text{N1C5}} + \delta_{\text{C5H}} + \delta_{\text{C2H}}/A'$
1162	0,993	1154	δ_{NH}/A'
1250	0,992	1240	$\delta_{\text{C5H}} + \delta_{\text{C2H}} + \nu_{\text{N1C5}}/A'$
1294	0,991	1282	$\delta_{\text{C5H}} + \delta_{\text{C2H}} + \nu_{\text{N3C2}}/A'$
1349	0,991	1337	$\nu_{\text{N1C2}} + \nu_{\text{N3C4}} + \nu_{\text{N1C5}}/A'$
1428	0,990	1414	δ_{CH3}/A'

1479	0,989	1463	$\delta_{\text{NH}} + \nu_{\text{N1C2}} + \nu_{\text{C5N1}}/A'$
1482	0,989	1466	$\nu_{\text{C2N3}} + \delta_{\text{C2H}}/A'$
1532	0,988	1514	$\nu_{\text{C4C5}} + \nu_{\text{C4C6}}/A'$
1621	0,987	1600	$\nu_{\text{C4C5}} + \nu_{\text{C4C6}}/A'$

Os números de onda corrigidos mostram uma relação razoável com aqueles determinados a partir dos espectros SERS. Os modos $\delta_{\text{Cu-N-C}}$ e $\nu_{\text{Cu-N}}$ são observados no cálculo em 240 e 365 cm^{-1} , respectivamente. As bandas SERS, mais intensas, em 666, 1011 e 1260-1281 cm^{-1} são simuladas em 668, 1010 e 1282 cm^{-1} , e como pode ser notado o erro relativo é extremamente baixo. Na região $\nu_{\text{C4C5}} + \nu_{\text{C4C6}}$, a banda em 1600 cm^{-1} mostra excelente acordo com aquela observada experimentalmente em 1599 cm^{-1} , que é atribuída à interação direta do $\text{N}_1\text{H}_4\text{-MeIm}$ com a superfície do cobre reduzido.

A transferência de carga metal-ligante, ocorrida durante a quimissorção em E mais negativos, parece ser a causa principal para o *upshift* de ν_{C4C5} e, concomitantemente, o *downshift* das vibrações contendo essencialmente o oscilador CN (Tabela 4.2). Esses deslocamentos estão em total acordo com os dados da Tabela 4.5, onde a interação do $\text{N}_1\text{H}_4\text{-MeIm}$ com o metal produz uma diminuição da distância de ligação C_4C_5 e um aumento no comprimento da ligação CN. A distância da ligação Cu-N_3 apresenta um valor de 203,3 pm, que é maior do que aquele experimentalmente determinado para complexos metálicos de histidina (196.2-201.9 pm).⁵⁸ Por outro lado, nosso resultado é idêntico ao encontrado para 4-MeOHIm,¹⁷ indicando que a presença de metanol ou metil, ligado ao carbono 4, não afeta a distância de ligação Cu-N_3 .

Tabela 4.5 – Diferença dos valores de ligação entre os átomos do anel imidazólico de 4-metilimidazol livre e adsorvido.

Ligação	Comprimento de ligação no 4-MeIm livre (pm)	Comprimento de ligação no 4-MeIm-Cu (pm)	Δ Ligação (pm)
$\text{N}_1\text{-C}_2$	136,50	135,56	-0,94
$\text{C}_2\text{-N}_3$	131,74	132,37	0,63
$\text{N}_3\text{-C}_4$	138,26	138,83	0,57
$\text{C}_4\text{=C}_5$	137,83	137,37	-0,46
$\text{C}_5\text{-N}_1$	138,29	138,39	0,10
Cu-N_3	-	203,3	-

5. Conclusões

A primeira investigação SERS de 4-MeIm revela uma mudança significativa em sua estrutura eletrônica durante adsorção num eletrodo de cobre ativado. A inversão das intensidades relativas das bandas em 1300, 1263 e 666 cm^{-1} (vibrações do anel imidazólico), quando comparada àquelas nos espectros Raman do sólido e solução, confirma tal fato. A interação deve orientar o anel imidazólico quase paralelamente à superfície do metal, em E menos catódicos, seguida de uma inclinação mais acentuada e, finalmente, uma configuração perpendicular em E mais catódicos. Tal comportamento é suportado pelo aparecimento das bandas em torno de 320 e 225 cm^{-1} (modos $\nu_{\text{Cu-N}}$ e $\delta_{\text{Cu-N-C}}$, respectivamente), que estão presentes em E mais negativos.

N_1H ,4-MeIm tem sido considerado o tautômero mais abundante na superfície metálica, baseado na presença de uma única banda na região ν_{C4C5} . Outros sinais menos intensos podem ser vistos nesta região, em E mais negativos, e sugerem a formação do equilíbrio tautomérico envolvendo também N_3H ,4-MeIm, durante a dessorção do inibidor.

Os espectros SERS de 4-MeIm, em $\text{pH} = 2$, sugerem que sua espécie protonada interage com Cl^- , que está inicialmente adsorvido à superfície do cobre, em E menos catódicos. A dessorção do haleto é observada em E mais negativos, juntamente com a espécie protonada, e, como resultado, 4-MeIm torna-se a única forma adsorvida. Talvez, a presença de moléculas do mesmo tipo, interagindo com o metal da mesma forma, produza uma cobertura superficial mais eficiente do que aquela reportada recentemente para Im,¹⁴ que está em equilíbrio com sua forma protonada na superfície do eletrodo de cobre. Esses resultados mostram boa relação com dados eletroquímicos sobre a EI desses compostos.¹³

Embora os cálculos DFT não tenham elucidado a maior EI de 4-MeIm, quando comparada ao Im, os espectros SERS calculados mostram uma razoável relação com aqueles obtidos experimentalmente. Considerando que a presente metodologia tem sido aplicada pela primeira vez a este sistema, um refinamento dos parâmetros empregados na construção dos espectros calculados merece atenção futura. A participação de 4-MeImH^+ no processo de adsorção está também em nossos planos.

6. Referências

- [1] PAPA VINASAM, S. “Corrosion Inhibitors”. In: REVIE, R. W. (Ed.). **Uhlig’s Corrosion Handbook**. 3ª ed. Nova Jersey: John Wiley and Sons, 2011.
- [2] REVIE, R. W., UHLIG, H. H. **Corrosion and Corrosion Control – An Introduction to Corrosion Science and Engineering**. 4ª ed. Nova Jersey: John Wiley and Sons, 2008.
- [3] JONES, D. A., **Principles and Prevention of Corrosion**. 1ª ed. Nova York: Macmillan Publishing Company, 1992.
- [4] GENTIL, V. **Corrosão**. 3ª ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1996.
- [5] FINSGAR, M., MILOSEV, I. Inhibition of copper corrosion by 1,2,3-benzotriazole: A review. **Corrosion Science**. v. 52, p. 2737-2749, 2010.
- [6] ANTONIJEVIC, M. M., PETROVIC, M. B. Copper Corrosion Inhibitors. A Review. Period 2008-2014. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 10, p. 1027-1053, 2015.
- [7] BANCZEK, E. P., ROGERO, S. O., COELHO, J. M. S., BOHRER-MOREL, M. B., COSTA, I., ROGERO, J. R., PIRES, M. A. F. Avaliação da Toxicidade do benzotriazol como inibidor de corrosão. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DE MATERIAIS, 19, 2010. Campos do Jordão, São Paulo, Brasil. *Anais..* p. 4641-4649
- [8] WU, X., CHOU, N., LUPHER, D., DAVIS, L.C. Benzotriazoles: Toxicity and Degradation. In: CONFERENCE ON HAZARDOUS WASTE RESEARCH, 1998, Utah, United States of America. *Anais...* p.374-382.
- [9] LIU, Y., YING, G. G., SHAREEF, A., KOOKANA, R. S. Biodegradation of three selected benzotriazoles under aerobic and anaerobic conditions. **Water Research**, v. 45, p.5005-5014, 2011.
- [10] BEREKET, G., PAKDIL, S. A., OGRETIR, C. Determination of Inhibition Effects of Various Imidazole Derivatives on Copper Corrosion in 0,1 M HCl Media. **Corrosion Engineering, Science and Technology**, v. 42, p. 253-259, 2007.
- [11] THIERRY, D., LEYGRAF, C. Enhanced Raman Scattering of 1,2,4-Triazole and Imidazole Adsorbed on Microlithographically Prepared Copper Surfaces. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 133, p. 2236–2239, 1986.
- [12] MACEDO, M. C. S. S., BARCIA, O. E., DA SILVA, E. C., MENDES, J. DE O., MATTOS, O. R. Iron Corrosion Inhibition by Imidazoles in 3,5% NaCl Medium: Experimental and Theoretical Results, **Journal of the Electrochemical Society**, v. 159, p. C160 – C169, 2012.
- [13] ANTONIJEVIC, M. M., MILIC, S. M., PETROVIC, M. B. Films formed on copper surface in chloride media in the presence of azoles. **Corrosion Science**, v. 51, p. 1228-1237, 2009.

- [14] SILVA, E. F., BANDEIRA, M. C. E., ALVES, W. A., MATTOS, O. R. Adsorption of the Imidazole:Imidazolium couple on a copper electrode: SERS and electrochemical investigations. **Journal of the Electrochemical Society**, 2017 (submitted).
- [15] MUNIZ-MIRANDA, M., MUNIZ-MIRANDA, F., CAPORALI, S. SERS and DFT study of copper surfaces coated with corrosion inhibitor. **Beilstein Journal of Nanotechnology**, v. 5, p. 2489-2497, 2014.
- [16] XIAO-MAN, C., YANG, C., GONG-KE, L., YU-LING, H., XIAO-HUA, X. Determination of 4-methylimidazole and 2-methylimidazole in Drinks by Surface-enhanced Raman Spectroscopy. **Chinese Journal of Analytical Chemistry**, v. 44, p. 816-821, 2016.
- [17] MATULAITIENĖ, I., POCIUTE, E., KUODIS, Z., EICHER-LORKA, O., NIAURA, G. Interaction of 4-imidazolemethanol with a copper electrode revealed by isotope-edited SERS and theoretical modeling. **Physical Chemistry Chemical Physics**, vol. 17, p. 16483-16493, 2015.
- [18] KOVACEVIC, N., KOKALJ, A. DFT study of interaction of azoles with Cu(111) and Al(111) surfaces: Role of Azole Nitrogen Atoms and Dipole-Dipole Interactions. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, p. 24189-24197, 2011.
- [19] HASEGAWA, K., ONO, T., NOGUCHI, T. Vibrational Spectra and Ab Initio DFT Calculations of 4-methylimidazole and Its Different Protonation Forms: Infrared and Raman Markers of the Protonation State of a Histidine Side Chain. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, p. 4253-4265, 2000.
- [20] MAJOUBE, M., MILLIÉ, P., VERGOTEN, G. Vibrational spectra of 4-methylimidazole: assignment of modes and calculation of Raman and resonance Raman intensities at the ab initio 6-31G level. **Journal of Molecular Structure**, v. 344, p. 21-36, 1995.
- [21] FERRARO, J. R., NAKAMOTO, K., BROWN, C. W. **Introductory Raman Spectroscopy**. 2^a ed. Califórnia: Elsevier, 2003.
- [22] FLEISCHMANN, M., HENDRA, P. J., MCQUILLIAN, A. J. Raman Spectra of Pyridine Adsorbed at a Silver Electrode. **Chemical Physics Letters**, v. 26, p. 163 – 166, 1974.
- [23] GUERINI, L., GRAHAM, D. Molecularly-mediated Assemblies of Plasmonic Nanoparticles for Surface-Enhanced Raman Spectroscopy Applications. **Chemical Society Reviews**, v. 41, p. 7085 – 7107, 2012.
- [24] LE RU, E.; ETCHEGOIN, P. **Principles of Surface Enhanced Raman Spectroscopy**. 1^a ed. Great Britain: Elsevier, 2009.
- [25] BROLO, A. G., IRISH, D. E., SMITH, B. D. Applications of Surface Enhanced Raman Scattering to the Study of Metal-Adsorbate Interactions. **Journal of Molecular Structure**, v. 405, p. 29 – 44, 1997.

- [26] KOHN, W. Nobel Lecture: Electronic structure of matter-wave functions and density functionals. **Reviews of Modern Physics**, vol. 71, n. 5, p. 1253-1266, 1999.
- [27] BORN, M.; OPPENHEIMER, J. R. Zur Quantentheorie der Molekeln. **Annalen der Physik**, vol. 84, p. 457-484, 1927.
- [28] HOHENBERG, P., KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas. **Physical Review**, v. 136, p. B865-B871, 1965.
- [29] PARR, R. G., YANG, W. **Density-Functional Theory of Atoms and Molecules**. New York: Clarendon Press, 1989
- [30] DA FONSECA, B. G. *Estudo da Interação entre Peptídeos Derivados de Triptofano e Nanopartículas Metálicas*. 2016. 117. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Juiz de Fora.
- [31] KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Physical Review**, vol. 140, n. 4A, p. 1133-1138, 1965.
- [32] CAPELLE, K. A bird's-eye view of density-functional theory. **Brazilian Journal of Physics**, vol. 36, n. 4A, p. 1318-1343, 2006.
- [33] BECKE, A. D., Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. **Physical Reviews A**, v. 38, p.3098-3100, 1988.
- [34] LEE, C., YANG, W., PARR, R. G., Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. **Physical Reviews B**, v. 37, p. 785-789, 1988.
- [35] PERDEW, J. P., ERNZERHOF, M., BURKE, K. Rationale for mixing exact exchange with density functional approximates. **Journal of Chemical Physics**, v. 105, p. 9982-9985, 1996.
- [36] TEMPERINI, M. L. A., CHAGAS, H. C., SALA, O. Raman Spectra of Pyridine Adsorbed on a Copper Electrode. **Chemical Physics Letters**, vol. 79, p. 75 – 78, 1981.
- [37] TROMANS, D., SUN, R., Anodic Behavior of Copper in Weakly Alkaline Solutions. **Journal of the Electrochemical Society**, vol. 139, p. 1945-1951, 1992.
- [38] MASSOBRIO, C., PASQUARELLO, A., CAR, R. Structural and electronic properties of small copper clusters: a first principles study. **Chemical Physics Letter**, vol. 238, p. 215-221, 1995.
- [39] COGOLLO-OLIVO, B. H., SERIANI, N., MONTOYA, J. A. Unbiased structural search of small copper clusters within DFT. **Chemical Physics**, vol. 461, p. 20-24, 2015.
- [40] TOYAMA, A., ONO, K., HASHIMOTO, S., TAKEUCHI, H. Raman Spectra and Normal Coordinate Analysis of the N1-H and N3-H Tautomers of 4-Methylimidazole: Vibrational Modes of Histidine Markers. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 106, p. 3403 – 3412, 2002.

- [41] CARTER, D. A., PEMBERTON, J. E. Raman Spectroscopy and Vibrational Assignments of 1- and 2-Methylimidazole. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 28, p. 939 – 946, 1997.
- [42] BALAKRISHNAN, G., JARZECKY, A. A., WU, Q., KOZLOWSKI, P. M., WANG, D., SPIRO, T. G. Mode Recognition in UV Resonance Raman Spectra of Imidazole: Histidine Monitoring in Proteins. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 116, p. 9387 – 9395, 2012.
- [43] ASHIKAWA, I., ITOH, K. Raman Spectra of Polypeptides Containing L-Histidine Residues and Tautomerism of Imidazole Side Chain. **Biopolymers**, v. 18, p. 1859 – 1876, 1979.
- [44] CHAN, H. Y. H., TAKOUDIS, C. G., WEAVER, M. J. Oxide Film Formation and Oxygen Adsorption on Copper in Aqueous Media as Probed by Surface-Enhanced Raman Spectroscopy. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 103, p. 357 – 365, 1999.
- [45] NIAURA, G. Surface-Enhanced Raman Spectroscopic Observation of Two Kinds of Adsorbed OH⁻ Ions at Copper Electrode. **Electrochimica Acta**, v. 45, p. 3507 – 3519, 2000.
- [46] HAMILTON, J. C., FARMER, J. C., ANDERSON, R. J. *In Situ* Raman Spectroscopy of Anodic Films Formed on Copper and Silver in Sodium Hydroxide Solution. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 133, p. 739 – 745.
- [47] MOSKOVITS, M. Surface Selection Rules. **Journal of Chemical Physics**, v. 77, p. 4408 – 4416, 1982.
- [48] MOSKOVITS, M., SUH, J. S. Surface Selection Rules for Surface-Enhanced Raman Spectroscopy: Calculations and Application to the Surface-Enhanced Raman Spectrum of Phthalazine on Silver. **Journal of Physical Chemistry**, v. 88, p. 5526 – 5530, 1984.
- [49] MOSKOVITS, M. Surface-Enhanced Spectroscopy. **Reviews of Modern Physics**, v. 57, p. 783 – 828, 1985.
- [50] CREIGHTON, J. A. The Effective Raman Tensor for SERS Scattering by Molecules Adsorbed at the Surface of a Spherical Particle. **Surface Science**, v. 158, p. 211 – 221, 1985.
- [51] NIAURA, G., MALINAUSKAS, A. Surface-Enhanced Raman Scattering from Chloride on Copper Electrodes. **Chemical Physics Letters**, v. 207, p. 455 – 460, 1993.
- [52] EL'TSOV, K. N., ZUEVA, G. YA., KLIMOV, A. N., MARTYNOV, V. V., PROKHOROV, A. M. Surface-enhanced Raman scattering observed on chlorinated Cu(111). **Chemical Physics Letters**, v. 158, p. 271 – 273, 1989.
- [53] CARTER, D. A., PEMBERTON, J. E. Surface-Enhanced Raman Scattering of the Acid-Base Forms of Imidazole on Ag. **Langmuir**, v. 8, p. 1218 – 1225, 1992.
- [54] NOSZAL, B., RABENSTEIN, D. L. Nitrogen-Protonation Microequilibria and C(2)-Deprotonation Microkinetics of Histidine, Histamine, and Related Compounds. **Journal of Physical Chemistry**, v. 95, p. 4761-4765, 1991.

[55] TOMIZAKI, K-YA, SHIMIZU, S., ONODA, M., FUJIOKA, Y. An Acid Dissociation Constant (pKa)-based Screening of Chemical Absorbents that Preferably Capture and Release Pressurized Carbon Dioxide for Greenhouse Gas Control. **Chemistry Letters**, v. 37, p. 516 – 517, 2008.

[56] MARTUSEVICIUS, S., NIAURA, G., TALAIKYTE, Z., RAZUMAS, V. Adsorption of L-Histidine on Copper Surface as Evidenced by Surface-Enhanced Raman Scattering Spectroscopy. **Vibrational Spectroscopy**, v. 10, p. 271 – 280, 1996.

[57] RIAUBA, L., NIAURA, G., EICHER-LORKA, O., BUTKUS, E. A study of custeamine ionization in solution by raman spectroscopy and theoretical modeling. **Journal of Physical Chemistry A**, 110, p. 13394-13404, 2006.

[58] MIURA, T., SATOH, T., HORI-I, A., TAKEUCHI, H. Raman Marker Bands of Metal Coordination Sites of Histidine Side Chains in Peptides and Proteins. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 29, p. 41 – 47, 1998.