



ESTUDO E CARACTERIZAÇÃO DO EFEITO DE ALGUNS INIBIDORES DE
CORROSÃO PARA O COBRE ATRAVÉS DA ESPECTROSCOPIA RAMAN
INTENSIFICADA POR SUPERFÍCIE (SERS) E ENSAIOS ELETROQUÍMICOS

Elaine Felix da Silva

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientadores: Oscar Rosa Mattos

Wagner de Assis Alves

Rio de Janeiro
Setembro de 2018

ESTUDO E CARACTERIZAÇÃO DO EFEITO DE ALGUNS INIBIDORES DE
CORROSÃO PARA O COBRE ATRAVÉS DA ESPECTROSCOPIA RAMAN
INTENSIFICADA POR SUPERFÍCIE (SERS) E ENSAIOS ELETROQUÍMICOS

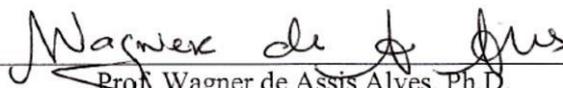
Elaine Felix da Silva

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ
COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM
CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

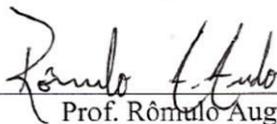
Examinada por:



Prof. Oscar Rosa Mattos, Ph.D.



Prof. Wagner de Assis Alves, Ph.D.



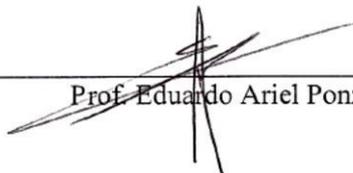
Prof. Rômulo Augusto Ando, Ph.D.



Prof. Elizabete Fernandes Lucas, Ph.D.



Dra. Merlin Cristina Elaine Bandeira, Ph.D.



Prof. Eduardo Ariel Ponzio, Ph.D.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

SETEMBRO DE 2018

Silva, Elaine Felix da

Estudo e Caracterização do Efeito de Alguns Inibidores de Corrosão para o Cobre através da Espectroscopia Raman Intensificada por Superfície (SERS) e Ensaio Eletroquímico./Elaine Felix da Silva – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2018.

XVI, 134 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Oscar Rosa Mattos

Wagner de Assis Alves

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2018.

Referências Bibliográficas: p. 116-129.

1. Inibidores de Corrosão. 2. Imidazol e 4-metilimidazol. 3. Espectroscopia SERS. 4. Ensaio Eletroquímico. I. Mattos, Oscar Rosa *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

DEDICATÓRIA

*Ao meu Deus e Senhor e a Nossa
Senhora, por serem meu sustento.*

*Aos meus pais, pelo apoio
incondicional.*

*Ao meu noivo, Diego, por todo o seu
amor.*

A todos os meus amigos.

*A todas as pessoas que desejam o meu
sucesso.*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus e a Nossa Senhora pela conclusão de mais uma etapa da minha formação acadêmica.

Agradeço aos meus pais, por serem a minha força e meu suporte durante esta longa e árdua caminhada e, principalmente, a minha mãe, Eliane, pelas muitas vezes em que não me permitiu desistir, pelos momentos em que chorou e sorriu junto comigo em sua incomensurável compreensão. Não poderia deixar de agradecer ao meu noivo, Diego Figueiredo, por seu amor, carinho, apoio, compreensão e altruísmo.

Agradeço aos meus orientadores, por tudo o que me ensinaram durante estes anos de convívio, e a Merlin Bandeira, cuja ajuda foi muito importante, nos mais variados aspectos. Neste momento, devo também agradecer aos professores Gustavo F. S. Andrade e Antônio Carlos Sant'Anna, da UFJF, por terem me acolhido, me ensinado toda a base teórica e me iniciado nos procedimentos experimentais da espectroscopia SERS e, é claro, por todas as vezes em que foram solícitos em tirar minhas dúvidas.

Agradeço aos amigos de longa data e aqueles que fiz durante estes anos de doutorado, pela ajuda, suporte, pelos momentos de diversão. Em especial, agradeço ao mestrando Julio Wysard, pela ajuda nos experimentos, pela amizade e companheirismo, e ao Raphael Araújo, que chegou como orientado e se transformou em amigo.

Reconheço a importância de toda a equipe do LNDC na realização do presente trabalho. Sem a ajuda dos mais diversos setores deste laboratório, não seria possível fazer metade do que foi feito.

Agradeço aos membros da banca, por terem, gentilmente, aceitado o convite para avaliar este trabalho, e à CAPES, pela concessão da minha bolsa de doutorado.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

ESTUDO E CARACTERIZAÇÃO DO EFEITO DE ALGUNS INIBIDORES DE
CORROSÃO PARA O COBRE ATRAVÉS DA ESPECTROSCOPIA RAMAN
INTENSIFICADA POR SUPERFÍCIE (SERS) E ENSAIOS ELETROQUÍMICOS

Elaine Felix da Silva

Setembro/2018

Orientadores: Oscar Rosa Mattos

Wagner de Assis Alves

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

A interação entre imidazol (Imid) e 4-metilimidazol (4-MeImid) e a superfície de cobre foi caracterizada através da técnica SERS, de ensaios eletroquímicos e gravimétricos, em função do potencial (E) e da composição do meio corrosivo. Os espectros SERS demonstram, pela primeira vez, a co-adsorção de Imid e ImidH^+ (imidazólio) em uma ampla faixa de E e pH. No que concerne ao 4-MeImid, os espectros de superfície mostram que apenas a molécula neutra adsorve no eletrodo, enquanto 4-MeImidH^+ forma um par iônico com Cl^- . Os resultados dos experimentos de voltametria cíclica, cronoamperometria e perda de massa estão em excelente acordo com os dados espectroscópicos. A combinação de técnicas microscópicas e macroscópicas permitiu determinar que o mecanismo de interação de ambos inibidores muda de quimissorção, em polarização catódica, para fisissorção, nas vizinhanças do E_{OC} , para formação de um complexo solúvel, em polarização anódica. Desta forma, foi possível concluir que Imid e 4-MeImid atuam como inibidores catódicos, porém possuem baixa eficiência em $E \geq E_{\text{OC}}$. Nossos dados apontam, ainda, para uma melhor performance do 4-MeImid na proteção do cobre em meio ácido. Por fim, nossos resultados foram capazes de esclarecer desacordos da literatura, ao explicar o mecanismo pelo qual os azóis atuam na superfície metálica de forma consistente, o que permitiu interpretar a baixa EI destes inibidores nos meios testados.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

STUDY AND CHARACTERIZATION OF THE EFFECT OF SOME CORROSION
INHIBITORS FOR COPPER USING SURFACE ENHANCED RAMAN
SCATTERING (SERS) AND ELECTROCHEMICAL EXPERIMENTS

Elaine Felix da Silva

September/2018

Advisors: Oscar Rosa Mattos

Wagner de Assis Alves

Department: Metallurgical and Materials Engineering

The interaction between imidazole (Imid) or 4-methylimidazole (4-MeImid) with a copper surface has been characterized by means of SERS, weight loss and electrochemical experiments as a function of applied potential (E) and corrosive medium composition. Co-adsorption of Imid and ImidH^+ (imidazolium) has been demonstrated for the first time by SERS spectra acquired in a wide E and pH window. Surface spectra have also shown that only the neutral 4-MeImid adsorbs on the electrode while 4-MeImidH^+ adsorbs as an ionic pair with Cl^- . Cyclic voltammetry, chronoamperometry and weight loss measurements are in excellent agreement with spectroscopic data. The combination of both micro and macroscopic techniques has allowed us to determine that the inhibitor's mechanism of interaction changes from chemisorption in cathodic polarization to physisorption near the E_{OC} to soluble complex formation in anodic polarization. These results allowed us to determine that both Imid and 4-MeImid are cathodic inhibitors but their protection efficiency is quite poor when $E \geq E_{\text{OC}}$. Our data indicate that 4-MeImid is a better inhibitor for copper than Imid, in acidic media. Finally, our results have allowed to clarify literature disagreements and the low inhibition performance of these azoles through a coherent explanation of the mechanism of azole/Cu interaction.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO DA LITERATURA	5
2.1 Imidazol e 4-metilimidazol como inibidores de corrosão para o cobre	5
2.1.1 <i>Investigações eletroquímicas, por espectroscopia fotoeletrônica, espectrometria de massas e suporte teórico (química quântica)</i>	5
2.1.2 <i>Investigações por espectroscopias vibracional e eletrônica, e cálculos de química quântica</i>	9
3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS	16
3.1 Espectroscopia Raman	16
3.1.1 <i>Efeito Raman convencional</i>	16
3.1.2 <i>Efeito Raman Intensificado por Superfície (SERS)</i>	23
4. OBJETIVOS	33
4.1 Objetivo Geral	33
4.2 Objetivos Específicos	33
5. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	34
5.1 Reagentes e Soluções	34
5.2 Tratamento do Eletrodo de Trabalho	35
5.3 Condições de Aquisição dos Espectros Raman Normal e SERS	38
5.4 Condições de Aquisição dos Dados Eletroquímicos	40
5.5 Condições de Realização dos Ensaios de Perda de Massa	41
5.6 Tratamento de Dados	43
5.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e de Força Atômica (AFM)	43
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
6.1 Adsorção de Imid em uma superfície de Cu	44
6.1.1 <i>Espectros Raman de Imid em diferentes ambientes locais</i>	44

6.1.2 Interação das espécies de Imid com o eletrodo de cobre	47
6.1.3 Dependência do pH e do potencial sobre os espectros SERS.....	50
6.1.4 Ensaios eletroquímicos, gravimétricos e espectros Raman de superfície em $E \geq E_{oc}$	60
6.2 Adsorção de 4-MeImid em uma superfície de Cu.....	80
6.2.1 Espectros Raman de 4-MeImid em diferentes ambientes locais	80
6.2.2 Dependência do potencial e do pH sobre os espectros SERS.....	83
6.2.3 Ensaios eletroquímicos, gravimétricos e espectros Raman de superfície em $E \geq E_{oc}$	90
7. CONCLUSÃO.....	111
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	116
9. ANEXOS	130

LISTA DE TABELAS

Tabela 5.1 – Reagentes de grau analítico.	p. 34
Tabela 6.1 – Números de onda e intensidades relativas das bandas de Imid nos diferentes ambientes locais.	p. 45
Tabela 6.2 – Números de onda, intensidades relativas e atribuições das bandas de Imid em diferentes valores de pH e potencial aplicado.	p. 54
Tabela 6.3 – Taxas de corrosão médias calculadas para corpos de prova de cobre imersos em soluções de KCl 0,1 mol.dm ⁻³ (pH = 6,0 ou 8,3) ou Imid 0,001 mol.dm ⁻³ (pH = 8,3), em diferentes tempos de ensaio.	p. 74
Tabela 6.4 – Quantidade estimada de produtos de corrosão formados em cada potencial aplicado, nas soluções de KCl e de Imid (ML = monocamadas).	p. 78
Tabela 6.5 – Números de onda, intensidades relativas e atribuição das bandas de 4-MeImid sólido, em solução aquosa e adsorvido em um eletrodo de cobre.	p. 81
Tabela 6.6 – Números de onda, intensidades relativas e atribuição das bandas de 4-MeImid adsorvido sobre um eletrodo de cobre e para três potenciais selecionados.	p. 85
Tabela 6.7 – Taxas de corrosão médias calculadas para corpos de prova de cobre imersos em soluções de KCl 0,1 mol.dm ⁻³ (pH = 6,0), Imid 0,001 mol.dm ⁻³ (pH = 8,3) e 4-MeImid 0,001 mol.dm ⁻³ (pH = 8,8) em diferentes tempos de ensaio.	p. 99
Tabela 6.8 - Quantidade estimada de produtos de corrosão formados em cada potencial aplicado, nas soluções de KCl e de 4-MeImid (ML = monocamadas).	p. 102
Tabela 9.1 – Condições de Aquisição dos espectros Raman Normal de Imid e 4-MeImid sólidos e em solução aquosa ($c = 1,0 \text{ mol.dm}^{-3}$).	p. 130
Tabela 9.2 – Condições de aquisição dos espectros SERS das soluções de Imid, em diferentes condições de concentração, pH e potencial aplicado.	p. 130
Tabela 9.3 – Condições de Aquisição dos espectros SERS das soluções de 4-MeImid, em diferentes condições de pH e potencial aplicado.	p. 131

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.1 – Possíveis formas do imidazol em solução, em função do pH. (a) Imid neutro; (b) ImidH⁺; (c) Imid⁻; (d) ílideo. (Adaptado da Ref. [35]). p. 3
- Figura 1.2 – Possíveis formas do 4-metilimidazol em solução, em função do pH. (a) N₁H,4-MeImid; (b) N₃H,4-MeImid; (c) 4-MeImidH⁺; (d) 4-MeImid⁻. p. 4
- Figura 3.1 – Esquema do espalhamento Raman normal. ($|g\rangle$ e $|e\rangle$ representam os estados eletrônicos fundamental e excitado, respectivamente). p. 18
- Figura 3.2 – Esquema dos espalhamentos Rayleigh e Raman, nas regiões Stokes e anti-Stokes. p. 20
- Figura 3.3 – Esquema comparativo entre os espalhamentos Raman convencional e intensificado por superfície, e representação dos mecanismos de intensificação. Adaptado da ref. [84]. p. 25
- Figura 3.4 – Representação da oscilação do plasma de superfície em ressonância com a radiação incidente. Adaptado da ref. [85]. p. 27
- Figura 3.5 – Fator de qualidade da ressonância com o plasmon calculado para vários metais, no intervalo entre 200 e 1200 nm. A região destacada indica $FQ \geq 2$. Adaptado da ref. [61]. p. 30
- Figura 5.1 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV) do eletrodo de Cu, obtida com aumento de 5000 x. p. 36
- Figura 5.2 – Célula eletroquímica construída para os experimentos SERS, a partir do projeto inicial de Mattos *et al.* [93]. p. 36
- Figura 5.3 – Voltamograma representativo da ativação de um eletrodo de cobre pelo procedimento de Temperini *et al.* [101]. p. 37
- Figura 5.4 – MEV do eletrodo de Cu ativado (5000 x). p. 38
- Figura 5.5 – Microscopia de Força Atômica (AFM) do eletrodo de trabalho ativado. p. 38

- Figura 5.6 – Configuração experimental utilizada nos experimentos SERS. p. 40
- Figura 6.1 – Espectros Raman normal do Imid (a) sólido cristalino; (b) solução aquosa $1,0 \text{ mol.dm}^{-3}$ e (c) SERS da solução $0,001 \text{ mol.dm}^{-3}$ ($E = -0,7 \text{ V}$), obtido em eletrodo de cobre. Bandas características de ImidH^+ são identificadas por setas. p. 44
- Figura 6.2 – Espectros SERS em diferentes valores de pH e $E = -0,7 \text{ V}$: (a) pH = 7,0; (b) pH = 5,7. Bandas características de ImidH^+ são identificadas por setas. p. 49
- Figura 6.3 – Espectros SERS da solução $0,001 \text{ mol.dm}^{-3}$ em Imid, pH = 8,3, em vários potenciais (V): (a) -0,3; (b) -0,4; (c) -0,6; (d) -0,8; (e) -1,0; (f) -1,2. Bandas características de ImidH^+ são identificadas por setas. p. 51
- Figura 6.4 – Espectros SERS da solução $0,001 \text{ mol.dm}^{-3}$ em Imid, pH = 7,0, em vários potenciais (V): (a) -0,3; (b) -0,4; (c) -0,6; (d) -0,8; (e) -1,0; (f) -1,2. Bandas características de ImidH^+ são identificadas por setas. p. 52
- Figura 6.5 – Espectros SERS da solução $0,001 \text{ mol.dm}^{-3}$ em Imid, pH = 5,7, em vários potenciais (V): (a) -0,3; (b) -0,4; (c) -0,6; (d) -0,8; (e) -1,0; (f) -1,2. Bandas características de ImidH^+ são identificadas por setas. p. 53
- Figura 6.6 – Representação esquemática da adsorção de Imid sobre um *cluster* de seis átomos de cobre. Cores: vermelho = cobre; azul = nitrogênio; cinza = carbono (os átomos de hidrogênio foram omitidos na visualização). Adaptado da ref. [80]. p. 56
- Figura 6.7 – Espectros SERS de uma solução de Imid $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ (pH = 2,0) em função do potencial aplicado. (a) $E = -0,3 \text{ V}$; (b) $E = -0,6 \text{ V}$; (c) $E = -1,0 \text{ V}$ p. 58
- Figura 6.8 – Voltamogramas cíclicos obtidos para um eletrodo de cobre imerso em: (a) KCl $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ (pH = 8,3); (b) Imid $0,001 \text{ mol.dm}^{-3}$ (pH = 8,3); (c) Imid $0,001 \text{ mol.dm}^{-3}$ (pH = 7,0). (E_i = potencial inicial). p. 61
- Figura 6.9 - Voltamogramas cíclicos obtidos para um eletrodo de cobre imerso em: (a) KCl $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ (pH = 6,0); (b) Imid $0,001 \text{ mol.dm}^{-3}$ (pH = 5,7); (c) Imid $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ (pH = 2,0). (E_i = potencial inicial). p. 67

- Figura 6.10 – Espectros SERS de uma solução de Imid $0,001 \text{ mol.dm}^{-3}$ (pH = 8,3) em diferentes valores de potencial aplicado (V). (a) $E = -0,07 (E_{OC})$; (b) $E = 0,0$; (c) $E = 0,2$; (d) $E = 0,4$ p. 68
- Figura 6.11 – Voltamogramas cíclicos obtidos para um eletrodo de cobre imerso em: (a) KCl $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ em pH = 6,0; (b) KCl $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ em pH = 8,3; (c) Imid $0,001 \text{ mol.dm}^{-3}$ em pH = 8,3 (E_i = potencial inicial). p. 71
- Figura 6.12 – Correlação entre a taxa de corrosão calculada e os diferentes tempos de imersão (2, 4 e 6 h) dos CPs de cobre em soluções de KCl $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ (pH = 6,0) e Imid $0,001 \text{ mol.dm}^{-3}$ (pH = 8,3). p. 73
- Figura 6.13 – Correlação entre a taxa de corrosão calculada e os diferentes tempos de imersão (24, 72 e 168 h) dos CPs de cobre em soluções de KCl $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ (pH = 6,0 e 8,3) e Imid $0,001 \text{ mol.dm}^{-3}$ (pH = 8,3). p. 74
- Figura 6.14 – Fotografias dos corpos de prova de cobre. (a) antes da imersão; (b) após 72 h de imersão em solução de KCl $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$, pH = 6,0; (c) após 72 h de imersão em Imid $0,001 \text{ mol.dm}^{-3}$, pH = 8,3. p. 76
- Figura 6.15 – Aspecto das soluções de (a) KCl $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$, pH = 6,0 e (b) Imid $0,001 \text{ mol.dm}^{-3}$, pH = 8,3, após 72 h de imersão dos corpos de prova. p. 76
- Figura 6.16 – Cronoamperogramas obtidos durante a redução ($E = -1,2 \text{ V}$) das camadas de produtos de corrosão formados nas soluções de: (i) KCl $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ em pH = 6,0; (ii) KCl $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ em pH = 8,3; (iii) Imid $0,001 \text{ mol.dm}^{-3}$ em pH = 8,3. p. 78
- Figura 6.17 – Espectros Raman normal do 4-MeImid: (a) sólido; (b) solução $1,0 \text{ mol.dm}^{-3}$; (c) SERS da solução $0,001 \text{ mol.dm}^{-3}$ ($E = -1,0 \text{ V}$), adquirido em eletrodo de cobre. p. 80
- Figura 6.18 – Espectros SERS de uma solução $0,001 \text{ mol.dm}^{-3}$ de 4-MeImid (pH = 8,8) em diferentes potenciais (V): (a) -1,2; (b) -0,9; (c) -0,7; (d) -0,5; (e) -0,3. p. 84
- Figura 6.19 - Representação esquemática da adsorção de 4-MeImid sobre um *cluster* de seis átomos de cobre. Cores: vermelho = cobre; azul = nitrogênio; cinza = carbono (os átomos de hidrogênio foram omitidos na visualização). Adaptado da ref. [80]. ---- p. 87

Figura 6.20 - Espectros SERS de uma solução de 4-MeImid $0,01 \text{ mol.dm}^{-3}$ (pH = 2,0) em função do potencial aplicado. (a) $E = -0,3 \text{ V}$; (b) $E = -0,6 \text{ V}$; (c) $E = -1,0 \text{ V}$. ---- p. 88

Figura 6.21 - Espectros SERS de uma solução de 4-MeImid $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ (pH = 2,0) em função do potencial aplicado. (a) $E = -0,3 \text{ V}$; (b) $E = -0,6 \text{ V}$; (c) $E = -1,0 \text{ V}$. -----p. 88

Figura 6.22 – Voltamogramas cíclicos obtidos para um eletrodo de cobre imerso em: (a) KCl $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ em pH = 6,0; (b) KCl $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ em pH = 8,8; (c) 4-MeImid $0,001 \text{ mol.dm}^{-3}$ em pH = 8,8. p. 91

Figura 6.23 – Espectros SERS de uma solução de 4-MeImid $0,001 \text{ mol.dm}^{-3}$ (pH = 8,8) em diferentes valores de potencial aplicado (V). (a) $E = -0,12$; (b) $E = 0,0$; (c) $E = 0,2$; (d) $E = 0,4$ p. 93

Figura 6.24 - Voltamogramas cíclicos obtidos para um eletrodo de cobre imerso em: (a) KCl $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ em pH = 6,0; (b) KCl $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ em pH = 8,8; (c) 4-MeImid $0,001 \text{ mol.dm}^{-3}$ em pH = 8,8 (E_i = potencial inicial). p. 96

Figura 6.25 - Correlação entre a taxa de corrosão calculada e os diferentes tempos de imersão (2, 4 e 6 h) dos CP de cobre em soluções de KCl $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ (pH = 6,0), Imid $0,001 \text{ mol.dm}^{-3}$ (pH = 8,3) e 4-MeImid $0,001 \text{ mol.dm}^{-3}$ (pH = 8,8). p. 98

Figura 6.26 - Correlação entre a taxa de corrosão calculada e os diferentes tempos de imersão (24 e 72 h) dos CP de cobre em soluções de KCl $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ (pH = 6,0), Imid $0,001 \text{ mol.dm}^{-3}$ (pH = 8,3) e 4-MeImid $0,001 \text{ mol.dm}^{-3}$ (pH = 8,8). p. 98

Figura 6.27 – Fotografias dos corpos de prova de cobre submetidos a diferentes tempos de imersão em solução de 4-MeImid $0,001 \text{ mol.dm}^{-3}$, pH = 8,8. (a) antes da imersão; (b) 24 h; (c) 72 h. p. 100

Figura 6.28 – Cronoamperogramas obtidos durante a etapa de redução ($E = -1,2 \text{ V}$) das camadas de produtos de corrosão formados nas soluções de: (i) KCl $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ em pH = 6,0; (ii) KCl $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ em pH = 8,8; (iii) 4-MeImid $0,001 \text{ mol.dm}^{-3}$ em pH = 8,8. p. 102

Figura 6.29 – Voltamogramas cíclicos obtidos para um eletrodo de cobre imerso em: (a) HCl $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ em pH = 2,0; (b) 4-MeImid $0,01 \text{ mol.dm}^{-3}$ em pH = 2,0; (c) 4-MeImid $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ em pH = 2,0. p. 104

- Figura 6.30 – Espectros SERS de 4-MeImid $0,01 \text{ mol.dm}^{-3}$, pH = 2,0, em diferentes potenciais (V). (a) -0,13; (b) 0,2; (c) 0,4. p. 106
- Figura 6.31 – Espectros SERS de 4-MeImid $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$, pH = 2,0, em diferentes potenciais (V). (a) -0,10; (b) 0,2; (c) 0,4. p. 106
- Figura 6.32 – Espectros SERS de Imid $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$, pH = 2,0, em diferentes potenciais (V). (a) -0,18; (b) 0,2; (c) 0,4. p. 107
- Figura 6.33 – Voltamogramas obtidos para as seguintes soluções (pH = 2): (i) HCl $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$; (ii) Imid $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$; (iii) 4-MeImid $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$; (iv) 4-MeImid $0,01 \text{ mol.dm}^{-3}$ p. 110
- Figura 9.1 – Espectros SERS de uma solução $0,001 \text{ mol.dm}^{-3}$ em Imid, pH = 8,3, em $E \leq E_{\text{máx}}$. (a) -1,2 V; (b) -1,3 V; (c) -1,4 V; (d) -1,5 V; (e) -1,6 V. p. 132
- Figura 9.2 - Espectros SERS de uma solução $0,001 \text{ mol.dm}^{-3}$ em 4-MeImid, pH = 8,8, em $E \leq E_{\text{máx}}$ (V). (a) -1,2; (b) -1,3; (c) -1,4; (d) -1,5; (e) -1,6. p. 133
- Figura 9.3 – Espectro Raman normal do produto de corrosão formado sobre o cobre após 72 h de imersão em 4-MeImid $0,001 \text{ mol.dm}^{-3}$ (pH = 8,8). p. 134

LISTA DE ABREVIATURAS

1-MeImid	1-metilimidazol
4-MeImid	4-metilimidazol
4-MeImid ⁻	4-metilimidazolato
4-MeImidH ⁺	4-metilimidazólio
BTA ⁻	1,2,3-benzotriazolato
BTAH	1,2,3-benzotriazol
Cu(I)BTA	Benzotriazolato cuproso
Cu ₂ O	Óxido cuproso
CuCl	Cloreto cuproso
CuCl ₂ ⁻	Diclorocuprato
[Cu(Imid)] _n	Imidazolato cuproso
CP	Corpos de prova
<i>E</i>	Potencial aplicado
<i>E_{oc}</i>	Potencial de circuito aberto
ECS	Eletrodo de Calomelano Saturado
EI	Eficiência Inibitória
Imid	Imidazol
Imid ⁻	Imidazolato
ImidH ⁺	Imidazólio
IV	Infravermelho
ORC	Ciclo de oxidação-redução
SERS	Espectroscopia Raman Intensificada por Superfície
Un. Arb.	Unidade arbitrária (Intensidade Raman Normalizada)

1. INTRODUÇÃO

A corrosão de materiais metálicos é um problema recorrente nos mais diversos segmentos da indústria. Existem várias formas de combater a degradação destes materiais, dentre elas destaca-se o emprego de inibidores de corrosão devido à facilidade e baixo custo de aplicação, além de manutenção da proteção e eficiência na diminuição das taxas de corrosão alcançada em baixas concentrações. Podem ser considerados como inibidores os compostos ou formulações que, quando adicionados ao meio corrosivo em concentração adequada, minimizam ou previnem a corrosão [1-4].

Substâncias orgânicas contendo ao menos um átomo de oxigênio, nitrogênio, fósforo ou enxofre podem atuar como inibidores de corrosão, uma vez que estes heteroátomos possuem pares eletrônicos isolados que constituem sítios de ligação com o metal [1-4]. Estes inibidores (bases de Lewis) interagem então com o metal (ácido de Lewis) de modo a protegê-lo dos agentes agressivos do meio. Assim, a eficiência inibitória (EI) está relacionada com a força da interação entre o inibidor e o metal e com a cobertura superficial (θ). Estes fatores são diretamente influenciados pela estrutura do inibidor, pela carga superficial do metal e pela composição do meio [1].

De um modo geral, os inibidores orgânicos são classificados como inibidores mistos porque tendem a se ligar tanto nas áreas anódicas quanto catódicas do metal. Desta forma, existem três mecanismos de atuação destes inibidores, a fisissorção, a quimissorção e a formação de filme passivante. A fisissorção ocorre rapidamente através da atração eletrostática entre o inibidor e a superfície metálica e, pode ser considerada como primeiro passo para o estabelecimento de uma interação mais forte. Geralmente, inibidores fisissorvidos são facilmente removidos da superfície por efeito da temperatura, o que contribui para a dessorção e conseqüente diminuição da EI. A quimissorção ocorre mais lentamente e envolve a transferência de carga entre o inibidor e a superfície ou o estabelecimento de uma ligação covalente. Este tipo de adsorção costuma ser específica e não é totalmente reversível. Já a formação do filme passivante pode ocorrer em casos onde há reação química entre o inibidor quimissorvido e a superfície metálica ou produtos de corrosão, e costuma ser um processo ainda mais lento, uma vez que a proteção aumenta com o espessamento do filme. Quando o filme

formado é aderente, contínuo, insolúvel e uniforme, a EI torna-se então a maior dentre os três tipos [1-4].

O cobre é o metal não ferroso de maior importância em aplicações tecnológicas e industriais. O metal e suas ligas são amplamente utilizados na fabricação de componentes eletrônicos, conectores, fios, canos, tubos, trocadores de calor, catalisadores, repositórios de rejeitos nucleares, dentre outros. A ampla gama de aplicações se deve, principalmente, a combinação de propriedades como resistência à corrosão, elevada condutividade elétrica e térmica, maleabilidade, ductilidade e força, quando sob a forma de ligas metálicas [2,5-7]. Apesar de ser o único metal de engenharia considerado nobre, o cobre pode sofrer ataque corrosivo em meio de ácidos oxidantes, soluções neutras e alcalinas aeradas, em presença de íons cloreto e íons oxidantes, como sulfato ou nitrato. Como tal, o uso de inibidores de corrosão para este metal constitui uma estratégia comum para a sua proteção em meios agressivos [5,6].

Os azóis, compostos aromáticos heterocíclicos que contém pelo menos um átomo de nitrogênio, constituem uma classe comum de inibidores de corrosão para a superfície de cobre. Em especial, o 1,2,3-benzotriazol (BTAH) e seus derivados se destacam pela alta EI alcançada em meios corrosivos de diferentes composições, onde a proteção do metal está associada à formação de um filme polimérico de $[\text{Cu}(\text{I})\text{BTA}]$ (BTA^- = benzotriazolato). Valores de EI entre 85 - 95% e 60 - 90% têm sido reportados em meio de NaCl e HCl, respectivamente [7-11]. A maior desvantagem desta classe de inibidores é, no entanto, a sua toxicidade. Estudos têm demonstrado que, embora estes inibidores não afetem os seres humanos e mamíferos em geral, sua toxicidade para plantas e a microbiota aquática e do solo não podem ser ignoradas. A principal fonte de contaminação destes organismos constitui os efluentes industriais despejados na natureza, uma vez que o tratamento destes rejeitos é geralmente realizado por diluição, o que não impede o acesso do agente tóxico ao meio ambiente. Consequentemente, o apelo para a substituição de BTAH e derivados por outros inibidores de alta eficiência, mas que sejam também ecológicos e economicamente viáveis tem crescido significativamente nos últimos anos [12-16].

A recente demanda por inibidores ecológicos é sem dúvida a razão pela qual imidazol (Imid) e seus derivados vêm atraindo a atenção dos pesquisadores, como atesta

o crescente número de publicações [9-11, 17-31]. Apesar disto, essa classe de inibidores apresenta, de modo geral, valores de EI inferiores ao BTAH, tanto em pH neutro quanto ácido [9-11], devido ao mecanismo de ação, que pode ocorrer físico, quimicamente ou até mesmo uma combinação de ambos. A interação molécula/superfície é também fortemente dependente do pH da solução [9-11,32]. Por exemplo, Imid se comporta como uma base orgânica fraca, com $pK_a = 6,99$ à $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ [33], produzindo o cátion imidazólio (ImidH^+) devido à protonação do átomo de nitrogênio piridínico (N_3). Em soluções fortemente alcalinas, Imid pode se comportar como um ácido fraco ($pK_a = 14,4$ [33]), dando origem ao ânion imidazolato (Imid^-), via perda do próton do átomo de nitrogênio pirrólico (N_1). Há ainda uma quarta espécie de Imid a ser considerada, que é a forma ilídeo, uma forma dipolar neutra do Imid, formada através da migração intramolecular (tautomerização) do hidrogênio situado no C_2 para o N_3 , deixando assim um par eletrônico sobre o átomo de carbono, que é então compensado pela carga positiva deslocalizada no anel. Esta forma é considerada como um componente minoritário em solução aquosa e tem sua formação facilitada em meio ácido [33-35]. As formas da molécula de Imid se encontram esquematizadas na Figura 1.1, abaixo.

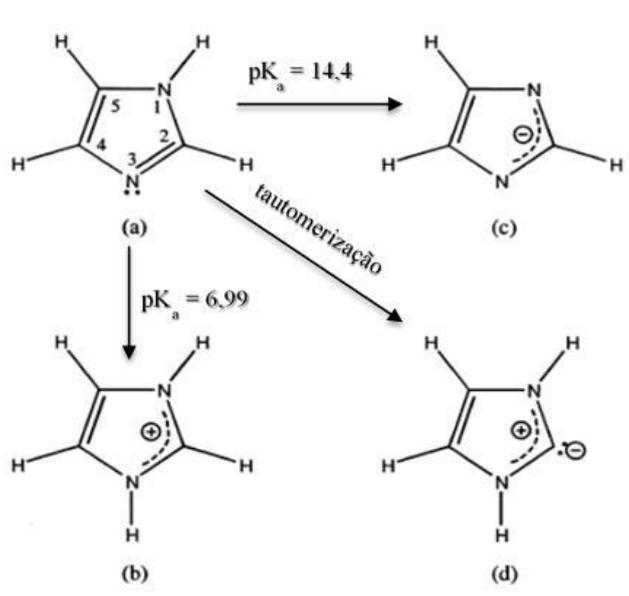


Figura 1.1 – Possíveis formas do imidazol em solução, em função do pH. (a) Imid neutro; (b) ImidH^+ ; (c) Imid^- ; (d) ilídeo. (Adaptado da Ref. [35]).

4-metilimidazol (4-MeImid) é um dos derivados mais simples do imidazol, sendo recomendado a atuar especialmente em meio ácido [26-30]. De maneira

semelhante ao Imid, esta molécula também reage com a água ($pK_a = 7,54$ à $T = 25$ °C [36,37]), formando o cátion 4-metilimidazólio (4-MeImidH⁺) através da protonação do átomo de nitrogênio insaturado. Além do equilíbrio com a forma catiônica, 4-MeImid neutro existe em solução aquosa sob a forma de dois tautômeros (N₁H e N₃H), que diferem entre si pelo átomo de nitrogênio protonado. O tautomerismo do 4-MeImid decorre da introdução do substituinte metila (-CH₃) no C₄ do anel aromático, o que torna esses tautômeros não-equivalentes [38,39]. 4-MeImid pode ainda comportar-se como um ácido fraco, produzindo o ânion 4-metilimidazolato (4-MeImid⁻), pela perda do próton ligado ao nitrogênio pirrólico. Embora o pK_a para esta reação não tenha ainda sido determinado experimentalmente, um valor de aproximadamente 14 é reportado para a cadeia lateral do aminoácido histidina, do qual 4-MeImid é comumente utilizado como modelo [40]. As possíveis formas do 4-MeImid encontradas em solução aquosa são representadas na Figura 1.2, abaixo.

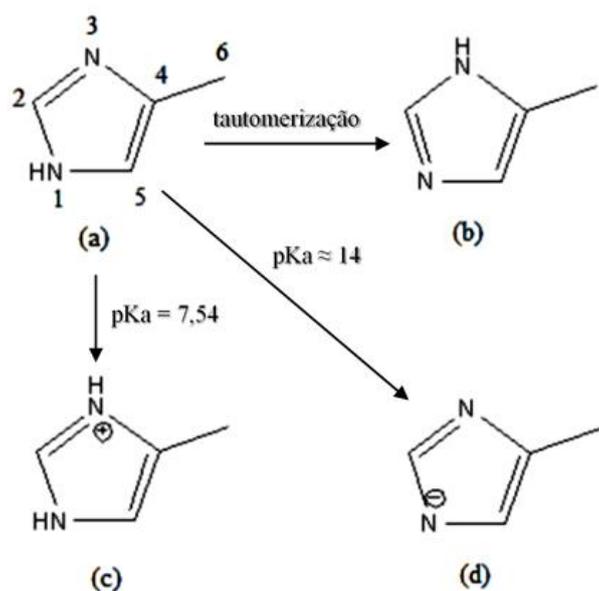


Figura 1.2 – Possíveis formas do 4-metilimidazol em solução, em função do pH. (a) N₁H,4-MeImid; (b) N₃H,4-MeImid; (c) 4-MeImidH⁺; (d) 4-MeImid⁻.

É possível observar a complexidade na interpretação da adsorção molécula/metal nesses sistemas, uma vez que as quatro formas de Imid e 4-MeImid podem interagir com a superfície metálica, seja através do par eletrônico isolado ou pelos elétrons da nuvem π . Diante disto, várias técnicas eletroquímicas e espectroscópicas têm sido empregadas no estudo da interface azol/cobre, como uma forma de compreender a

interação entre essas espécies [17-31, 41-48]. No entanto, os dados disponíveis mostram grande desacordo, o que dificulta a correlação entre a estrutura do inibidor e seu mecanismo de atuação, e, portanto, a interpretação para os diferentes valores de EI. A seguir, apresentaremos uma revisão da literatura considerando tais aspectos de modo a situar o leitor quanto ao estado da arte neste tipo de estudo.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Imidazol e 4-metilimidazol como inibidores de corrosão para o cobre

2.1.1 Investigações eletroquímicas, por espectroscopia fotoeletrônica, espectrometria de massas e suporte teórico (química quântica)

Neste subcapítulo, a interação de Imid e seus derivados com a superfície de cobre, em meios corrosivos contendo íons Cl^- e pHs neutro e ácido, é estudada principalmente através de técnicas eletroquímicas e ensaios gravimétricos. Tal interesse se deve ao fato de que este íon participa diretamente no mecanismo de dissolução anódica do Cu, através da formação de um filme de CuCl e de complexos solúveis (CuCl_2^- , por exemplo), cuja a hidrólise leva à formação de uma camada de Cu_2O na superfície [49-52]. Esta camada tem efeito deletério sobre as propriedades mecânicas e de condução térmica e elétrica do metal [9-11, 20-30, 49-53], além de apresentar características protetoras inferiores à camada produzida na ausência de Cl^- .

Neste contexto, Otmacic e Stupnisek-Lisac [21] investigaram a interação de Imid e 4-MeImid ($c = 1,0 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$), e outros derivados ($c = 7,0 \times 10^{-4}$ a $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) com a superfície de cobre em meio de NaCl 3,0% (p/v), através dos métodos de extrapolação de Tafel, de resistência à polarização (R_p) e ensaios de perda de massa. Resultados dos experimentos de polarização produziram EI = 49,79 e 61,31% para Imid e 4-MeImid, respectivamente, e sugerem que a eficiência da proteção aumenta significativamente quando o anel imidazólico possui um substituinte aromático (EI = 83,95 a 94,31%). Por outro lado, os ensaios gravimétricos excluem tanto Imid quanto 4-MeImid como inibidores de corrosão para o cobre, neste meio, mesmo com

maiores tempos de imersão. Os dados obtidos pelo método da extrapolação de Tafel foram utilizados no cálculo das energias de ativação (E_a) e de Gibbs (ΔG°_{ads}) para o processo de adsorção, através da isoterma de Freundlich, e os valores apontam para um mecanismo de fisissorção em todos os casos. Tal conclusão foi alcançada sem qualquer controle de pH, de modo que nenhuma consideração foi feita acerca das diferentes formas destas moléculas.

Lakshminarayanan e colaboradores [22] empregaram as técnicas de voltametria cíclica (VC) e relaxação de corrente pulsada ($t = 100$ ms) no estudo da eficiência de diferentes inibidores azólicos (Imid, BTAH, benzimidazol (BMID) e mercaptobenzotiazol (MBT)) na proteção do cobre em meios corrosivos contendo íons acetato ou cloreto. Experimentos de VC, realizados com eletrodos de pasta de carbono puro, imersos em solução de acetato de sódio contendo CuCl ($c = 20,5$ ppm) e 30 mg do azol, mostraram que o Imid não sofre qualquer reação eletroquímica no intervalo de potenciais investigado ($-0,5 \leq E \leq +0,67$ V) e que as correntes anódicas, registradas após etapa prévia de redução do Cu(I), são as maiores em comparação com os outros inibidores. Resultado semelhante foi obtido com eletrodos de pasta de carbono quimicamente modificados pela adição de 6% m/m de Imid ou de 20,5 ppm de Cu(I) à matriz. Um valor de EI igual a 20% foi determinado para o Imid através de medidas de corrente pulsada com eletrodos de cobre imersos em solução de NaCl ($c = 3,0$ % m/v). Tal valor é muito inferior aos reportados para os demais inibidores (BTAH – 72,2%, BMID – 60%, MBT – 64,4%) e confirma os resultados de VC.

Kovacevic *et al.* [23] investigaram o efeito dos substituintes mercapto, metil e benzeno sobre a EI de compostos imidazólicos ($c = 1,0 \times 10^{-4} - 0,01$ mol.dm⁻³). Medidas de resistência de polarização, realizadas em solução de NaCl 3,0 % (p/v), produzem EI de ~70 e 60% para Imid e 1-metilimidazol (1-MeImid), respectivamente, e revelam que a eficiência da primeira molécula não varia significativamente com a concentração, enquanto que a segunda perde performance conforme sua concentração no meio aumenta, podendo atuar inclusive como promotora da corrosão, quando $c = 0,01$ mol.dm⁻³. As curvas de polarização mostram ainda que ambas as moléculas atuam preferencialmente sobre a reação catódica, uma vez que o ramo anódico das curvas é muito semelhante aquele obtido na ausência dos inibidores, comportamento que configura um inibidor catódico. A análise química dos produtos de corrosão, após 31

dias de imersão em NaCl, foi realizada através da espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS) e revelou que Cu_2O é o principal produto, enquanto que carbono, cloreto e íons Cu(II) são formados na presença de Imid e 1-MeImid, sugerindo baixa EI destes compostos, resultado que foi corroborado por medidas de rugosidade superficial. Finalmente, os resultados indicam que os inibidores contendo substituintes mercapto e benzeno exibem melhor EI ($\geq 90\%$) que Imid e seu derivado metilado. Os resultados experimentais foram corroborados por cálculos de química quântica, os quais permitiram associar a baixa EI de Imid e 1-MeImid a fatores relacionados à elevada solubilidade em água, baixa tendência à desprotonação, mediante adsorção, e formação de complexos estáveis com íons Cu(II) hidratados [24].

Em um trabalho mais recente, Kovacevic e colaboradores [25] reportaram valores de EI concordantes com aqueles determinados anteriormente para Imid e 1-MeImid [23]. Neste novo estudo a concentração mínima dos azóis foi igual a $5 \times 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$, enquanto a máxima foi preservada, e experimentos de resistência à polarização foram complementados pela análise topográfica das amostras, submetidas a ensaios de imersão em solução de NaCl 3,0% (p/v). Cálculos realizados com a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) sugerem que as formas neutras de Imid e 1-MeImid quimissorvem sobre a superfície de Cu(111) , empregando o nitrogênio piridínico na interação com o metal. Apesar deste tipo de interação favorecer uma orientação perpendicular das moléculas à superfície, um arranjo inclinado não alterou significativamente a energia de interação com o metal. Finalmente, considerando a equivalência na energia de adsorção de Imid e seu derivado com a superfície, os autores concluíram que os dados não foram suficientes para elucidar o motivo pelo qual 1-MeImid atuaria como promotor da corrosão em concentrações mais altas.

Stupnisek-Lisac e colaboradores [26] avaliaram a EI e a toxicidade de 4-MeImid e derivados de imidazol ($c = 0,01 \text{ mol.dm}^{-3}$) como inibidores de corrosão para Cu, em meio de HCl $1,0 \text{ mol.dm}^{-3}$. Os resultados das curvas de polarização potencioestática e dos métodos de extrapolação de Tafel sugerem que 4-MeImid atua como inibidor anódico, com EI = 89,6%, que é próximo ao valor obtido para um inibidor comercial cujo princípio ativo é o BTAH (EI = 84,3%). Por outro lado, um valor de 61,5% foi determinado a partir de experimentos de resistência à polarização. Ensaios de atividade biológica demonstraram, pela primeira vez, que 4-MeImid não apresenta toxicidade

significativa para microorganismos, nas concentrações usualmente encontradas em efluentes, após o tratamento por diluição. É importante ressaltar que os valores de EI determinados para o 4-MeImid e BTAH em solução tão ácida são mais elevados do que o esperado, visto que ambas as espécies devem se encontrar protonadas neste meio. Desta forma, a EI determinada pode estar associada a presença de algum contaminante na superfície do eletrodo ou nas soluções de trabalho.

Gasparac e Stupnisek-Lisac [27] determinaram as EIs de Imid ($c = 0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$), 4-MeImid ($c = 5 \times 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$), 4-metil-5-hidroximetilimidazol ($c = 0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$), 1-p-tolil-4-metilimidazol ($c = 0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$) e 1-fenil-4-metilimidazol ($c = 5 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$) na superfície de Cu, em HCl $0,5 \text{ mol.dm}^{-3}$, por meio de métodos eletroquímicos estacionários e transientes, e microscopia eletrônica de varredura associada à espectroscopia de energia dispersiva de raios X (MEV/EDS). Seus resultados mostram valores similares de EI para Imid e 4-MeImid, no intervalo de temperatura 20 - 35°C, muito embora o primeiro composto tenha sido avaliado com concentração 200 vezes superior. Novamente, a presença de substituintes aromáticos no anel imidazólico levou a um aumento do valor de EI e, baseado nas técnicas empregadas, a interação dos inibidores com a superfície metálica ocorreu via fisissorção das espécies protonadas. Conclusões similares foram reportadas subsequentemente [28], onde os valores de E_a e $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$, determinados para o processo de corrosão através da isoterma de Freundlich, corroboraram as EIs previamente obtidas.

Como uma extensão dos trabalhos anteriores, Gasparac *et al.* [29] utilizaram as técnicas de espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS) e espectrometria de massas por emissão de íons secundários (SIMS), a fim de caracterizar a interação de Imid, 4-MeImid, 1-fenil-4-metilimidazol e 1-(p-tolil)-4-metilimidazol com a superfície de Cu, em solução de HCl $0,5 \text{ mol.dm}^{-3}$ ou solução aquosa ($c_{\text{inibidores}} = 0,01 \text{ mol.dm}^{-3}$). Espectros de XPS de corpos de prova imersos por 12 h em soluções de HCl contendo ou não os inibidores demonstraram que, em presença dos azóis, ocorre uma supressão dos sinais do Cl e aumento dos sinais de C, enquanto não foi possível identificar nenhum sinal atribuído ao N. A ausência de N nos espectros foi interpretada em termos da fisissorção dos inibidores, já a supressão dos sinais de Cl e aumento da quantidade de C foi atribuída a adsorção de uma impureza no eletrodo metálico. Os dados obtidos para o Imid e o 1-(p-tolil)-4-metilimidazol em solução aquosa livre de Cl^- mostram os picos

atribuídos ao N, C, Cu e O, onde a intensidade dos picos dos dois últimos elementos foi menor do que a observada para os mesmos inibidores em solução ácida. O espectro SIMS obtido para a superfície de cobre imersa em solução ácida de Imid demonstrou a presença de Cl⁻ e de uma impureza orgânica, aliado a picos atribuídos a uma camada de óxido. Surpreendentemente, os picos da camada de óxido não foram encontrados no padrão de fragmentação da camada superficial formada em solução aquosa de Imid, onde picos intensos atribuídos aos fragmentos CN⁻ ($m/z = 26$) e H⁻ ($m/z = 1$) foram visualizados. Tais resultados foram interpretados em termos da fisissorção do ImidH⁺ em meio ácido e à formação de um filme polimérico contendo o íon Imid⁻ em meio neutro. A contradição dos resultados oriundos de ambas as técnicas bem como a proposta de formação de uma camada de óxido em um corpo de prova imerso em solução ácida de Imid enquanto a mesma não foi observada em meio ácido limitam a credibilidade deste trabalho.

Bereket e colaboradores [30] investigaram a interação de Imid, 1-MeImid, Histidina, 2-imidazolidinona, 4-imidazolil-fenol e 4-imidazolil-1-acetofenona com Cu, em meio de HCl 0,1 mol.dm⁻³, através de métodos eletroquímicos e cálculos de química quântica. Os resultados de EI e influência do substituinte aromático mostraram excelente concordância com aqueles reportados por Stupnisek-Lisac e seu grupo [26-29]. Adicionalmente, a partir do tratamento quântico, foi possível calcular as cargas (q_n) dos heteroátomos nos derivados de imidazol, seus momentos de dipolo (μ) e energias dos orbitais de fronteira (HOMO e LUMO). Um mecanismo de fisissorção, inicialmente envolvendo ImidH⁺, foi então proposto, seguido por sua desprotonação. Como resultado, a molécula neutra interage com a superfície e pode então compartilhar seus elétrons com o metal para formar uma ligação Cu-N, caracterizando assim a quimissorção.

2.1.2 Investigações por espectroscopias vibracional e eletrônica, e cálculos de química quântica

A interação das diferentes formas de Imid com a superfície de Cu tem sido investigada através de uma variedade de técnicas espectroscópicas, como uma forma de prover informações acerca da composição da camada adsorvida, do mecanismo de

adsorção, da natureza da ligação metal-inibidor e da orientação das espécies adsorvidas com relação à superfície [31,41-48]. Dentre as modalidades espectroscópicas mais empregadas, destacam-se as técnicas Raman e de absorção no infravermelho (IV), que apresentam alta sensibilidade às mudanças estruturais provocadas por diferentes tipos de interações [54-59]. Em especial, a Espectroscopia Raman Intensificada por Superfície (SERS) tem sido utilizada no estudo da adsorção de Imid sobre Cu, “*in situ*”, uma vez que o aumento de sensibilidade, inerente a este efeito especial, permite a detecção de monocamadas adsorvidas sem a interferência significativa do “*bulk*” da solução [60-73]. Alguns estudos são ainda complementados por cálculos de química quântica, que fornecem informações acerca das energias de adsorção e da orientação preferencial das moléculas na superfície metálica, bem como apontam para possíveis mudanças na estrutura eletrônica em decorrência da adsorção [74-77].

Yoshida e Ishida [41] empregaram a técnica de IV para obter informações acerca da adsorção e natureza da interação de Imid e seus derivados com as superfícies de Cu e Au. Aqueles autores observaram que as vibrações fora-do-plano da molécula de Imid eram intensificadas mediante adsorção sobre estes metais, o que foi interpretado em termos de uma orientação paralela à superfície. No que concerne à composição química da camada adsorvida, os inibidores se adsorvem em sua forma neutra sobre a superfície de Au, mas as espécies presentes na superfície de Cu variam em função do método de aplicação dos inibidores e do tratamento térmico. Quando o substrato de Cu é retirado lentamente de uma solução etanólica, contendo os inibidores, os espectros sugerem a formação de um complexo com o metal; entretanto, quando uma solução etanólica dos inibidores é gotejada sobre a superfície metálica, ocorre a adsorção dos inibidores em uma orientação paralela à superfície. Tal diferença entre os métodos de aplicação foi solucionada ao se aquecer os substratos de Cu, submetidos ao segundo método, à temperatura de 80°C. Como resultado, os espectros adquiridos após o tratamento térmico se tornam semelhantes aqueles do primeiro método de aplicação.

Thierry e Leygraf [42] utilizaram a técnica SERS para investigar a adsorção de Imid sobre Cu, em meio de NaCl 0,1 mol.dm⁻³. Os espectros SERS de Imid ($c = 0,005$ ou $5,0 \times 10^{-6}$ mol.dm⁻³), adquiridos nos potenciais de -0,7 V e -0,15 V (referência - Eletrodo de Calomelano Saturado/ECS), mostram que a sua adsorção sobre a superfície de Cu, obtida tanto via ciclos de oxirredução (ORC) quanto por microlitografia, causa

pequenos deslocamentos de bandas, em comparação ao espectro Raman normal do inibidor, adquirido em solução etanólica ($c = 2,0 \text{ mol.dm}^{-3}$). A magnitude desses deslocamentos foi interpretada como sendo devido à fraca interação “inibidor-metal”, uma vez que a molécula orienta-se paralelamente à superfície e, portanto, emprega a sua nuvem π de elétrons na interação. A presença do modo δ_{NH} ($\sim 1150 \text{ cm}^{-1}$) ratifica a interação da molécula neutra e exclui qualquer possibilidade de formação do ânion imidazolato.

Loo e colaboradores [43] reportaram o primeiro trabalho sobre a adsorção do par Imid/ImidH⁺, nas superfícies de Cu e Ag submetidas a diferentes condições de potencial, pH e concentração. Em meios básico e neutro, Imid é a espécie predominante em ambos os eletrodos, enquanto ImidH⁺ é a forma majoritária em pH ácido. Em soluções ligeiramente ácidas, ambas as formas estão presentes nas superfícies dos eletrodos e uma interconversão é observada em função do potencial aplicado. Além disto, as intensidades SERS revelam que Imid interage perpendicularmente com a superfície de Cu, mas está orientado paralelamente à superfície de Ag. Por outro lado, uma orientação paralela é observada para ImidH⁺ em ambas as superfícies. As interpretações foram baseadas principalmente no aparecimento de duas bandas de elevada intensidade em 1025 e 1350 cm^{-1} .

Anos mais tarde, Carter e Pemberton [78] investigaram a adsorção de Imid sobre um eletrodo de Ag. Os espectros em pH = 9,0, adquiridos em diversos potenciais, mostram que a molécula neutra é, de fato, a forma dominante na superfície. Além disto, as bandas em 1025 e 1350 cm^{-1} , reportadas previamente por Loo *et al.*[43], pertencem na verdade à uma impureza presente em muitas amostras comerciais do sólido. A dependência do potencial sugere também que Imid se adsorve à superfície numa configuração inclinada, em potenciais mais anódicos, porém, tende a assumir uma orientação perpendicular conforme o potencial se torna mais negativo. Embora nenhum comentário tenha sido feito acerca das outras formas de Imid, os espectros SERS mostram claramente uma banda em cerca de 1220 cm^{-1} , a qual pode ser atribuída à vibração no plano de ImidH⁺. Os autores realizaram ainda uma investigação do sistema Imid/Ag em pH = 2,0, condição em que o cátion corresponde a ~99% das espécies presentes no “*bulk*” da solução. Os dados indicam que a forma protonada interage com a

camada de Cl^- adsorvido, sob a forma de um par iônico, e, portanto, não há contato direto com o metal.

Em uma comunicação, Xue e colaboradores [44] empregaram as espectroscopias de IV e XPS para estudar a interação de Imid com a superfície de cobre. O objetivo era saber se a molécula se adsorveria apenas sobre o Cu_2O e produziria um complexo insolúvel, até então considerado a espécie constituinte do filme protetor. Para tal, aqueles autores imergiram um disco de Cu, polido e decapado quimicamente, numa solução etanólica de Imid ($c = 5\%$ (m/m)) e mantiveram o sistema agitado por três dias na presença de ar. A corrosão do disco foi evidenciada pela perda de massa e a análise elementar, do sólido cristalizado a partir da solução, produziu uma estequiometria de 1:2 Cu:Imid. Os espectros revelaram a formação de di-imidazolato de cobre (II), $[\text{Cu}(\text{Imid})_2]_n$, o qual só é formado em presença de oxigênio atmosférico. Os autores então propuseram que um complexo de superfície instável, formado a partir da quimissorção de Imid com Cu, era inicialmente formado, seguido de sua oxidação. Resultados semelhantes foram obtidos para as superfícies de Ag e Hg [45], cujos espectros de IV sugeriram a existência de apenas Imid^- , devido à ausência dos modos ν_{NH} e δ_{NH} . A presença de Cu(II), no sólido obtido, foi adicionalmente sugerida pelos espectros de XPS.

Revisitando o trabalho anterior, Loo e colaboradores [46] reconheceram que as bandas em 1025 e 1350 cm^{-1} não poderiam ser atribuídas a qualquer forma de Imid e estenderam o estudo investigando também eletrodos e coloides de Cu, Ag e Au. Os autores constataram que Imid é a espécie majoritária em todas as superfícies e em pH variando de ligeiramente ácido a alcalino. Contudo, a molécula tem uma orientação perpendicular sobre os coloides de Cu e Au, mas está inclinada sobre os eletrodos de Cu e Ag, além do coloide de Ag. O espectro SERS de Imid ($c = 0,001\text{ mol.dm}^{-3}$ em KCl $0,1\text{ mol.dm}^{-3}$) adquirido no eletrodo de Cu e $\text{pH} = 5,6$ exibe, além das bandas dominantes da molécula neutra, duas bandas de baixa intensidade em 1216 e 1444 cm^{-1} , que são os sinais mais intensos da molécula de ImidH^+ [78]. Essas bandas não foram mencionadas pelos autores, provavelmente devido à baixa intensidade relacionada à conversão $\text{ImidH}^+ \rightarrow \text{Imid}$, em potencial muito catódico ($-1,2\text{ V}$).

A interação de Imid com a superfície de Cu(111) foi investigada por Kovacevic e Kokalj [74] através de cálculos de química quântica, com o propósito de obter informações detalhadas acerca da ligação metal-inibidor em nível microscópico. Seus resultados demonstram que Imid emprega o nitrogênio piridínico para estabelecer uma fraca quimissorção com um átomo de cobre, resultando numa orientação perpendicular do inibidor. A análise da distribuição de densidade de carga no sistema Cu/Imid mostra ainda que a conformação perpendicular da molécula é estabilizada por duas ligações hidrogênio do tipo $-C-H \cdots Cu$ entre o Imid e a superfície. O cálculo dos valores de momento de dipolo (μ) e da cobertura superficial (θ) demonstra que o arranjo das moléculas na superfície é estável em valores de θ baixos. A energia de adsorção diminui conforme θ aumenta, visto que a contribuição das interações laterais repulsivas entre as moléculas torna-se cada vez mais importante, uma vez que a componente de μ perpendicular à superfície é elevada no caso do Imid. No entanto, o estudo não contemplou a interação das outras formas de Imid com os átomos de Cu, tanto em seu estado reduzido quanto oxidado, nem a contribuição devido à interação entre inibidor e a água.

Complementando o trabalho anterior, Kovacevic e Kokalj [75] incluíram as formas iônicas de Imid e os efeitos de solvatação em seus sistemas. Seus resultados demonstram que $Imid^-$ quimissorve fortemente sobre Cu(111), através da formação de uma ligação Cu-N (N_1 ou N_3), o que resulta em uma configuração perpendicular à superfície simulada. Os cálculos mostram ainda que a forma aniônica pode se adsorver em uma configuração inclinada, através da formação de duas ligações Cu-N frustradas com átomos da superfície. Tal configuração possui energia pouco menor do que aquela calculada para a adsorção vertical. Quanto ao $ImidH^+$, a geometria de adsorção mais estável é aquela em que o anel aromático se encontra orientado paralelamente à superfície. Como não há ligação química entre o anel e os átomos de cobre, os autores postularam que a interação se dá via fisissorção, em que a nuvem- π é o sítio ativo. Além da orientação paralela, os cálculos indicam que o $ImidH^+$ pode interagir com o metal empregando os átomos $-N_1-C_2-N_3-$ na interação com a superfície, o que resulta em uma orientação inclinada. No entanto, esta configuração é bem menos estável do que aquela em que o anel se encontra paralelo aos átomos de cobre. Conforme esperado, $ImidH^+$ interage mais fracamente com a superfície do que $Imid^-$ e Imid. Além disto, a adsorção

de Imid e seu ânion com a superfície envolve energia semelhante. Já a fraca interação entre a superfície e o cátion foi interpretada em termos da energia de solvatação, que é maior do que o seu ΔG_{ads} . A partir dos dados calculados e dos valores de pK_a de Imid, os autores consideraram que a espécie responsável pela proteção contra a corrosão de Cu é a molécula neutra. Infelizmente, a possibilidade de formação de um filme constituído por um complexo de Imid ou de Imid⁻, com os produtos de corrosão, não foi contemplada em tal trabalho.

Sun e colaboradores [76] também investigaram a interação de Imid com uma superfície de Cu(111), no nível da teoria DFT. Os valores de energia e geometria de adsorção, para a interação das formas neutra e aniônica de Imid com a superfície simulada, mostram excelente acordo com aqueles reportados por Kovacevik e Kokalj [75]. Infelizmente, os autores não contemplaram a interação entre ImidH⁺ e a superfície metálica, tampouco a possibilidade de formação de um complexo passivante através da reação entre as formas de Imid e a superfície ou produtos de corrosão.

Em um trabalho pioneiro, Gustincic e Kokalj [77] realizaram cálculos de química quântica do sistema Imid/Cu₂O(111) com o objetivo de obter um melhor entendimento acerca da interação entre este azol e uma superfície de cobre oxidada. O cálculo das geometrias e energias de interação azol/retículo, bem como da densidade de estados projetada (PDOS) permite concluir que Imid quimissorve sobre a superfície através da formação de uma ligação σ entre o seu nitrogênio piridínico e Cu⁺ do retículo, a qual é estabilizada por uma ligação hidrogênio do tipo C₂H --- O⁻. Seus resultados mostram ainda que a reação de desprotonação de Imid, mediante adsorção, é extremamente endotérmica ($\sim 96 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) e, portanto, não deve ocorrer em condições ambiente. O elevado μ de Imid adsorvido, cujo vetor se encontra orientado perpendicularmente à superfície, resulta em uma interação lateral repulsiva de longo alcance entre moléculas vizinhas, o que torna o arranjo de moléculas em alto θ menos estável, à semelhança do que ocorre com uma superfície de Cu(111) [74]. No que concerne às energias de interação, os autores observaram que Imid se liga preferencialmente ao Cu⁺ contendo uma esfera de coordenação incompleta (região de defeitos). Quando a interação se dá com um átomo de Cu saturado, a energia de interação torna-se três vezes menor e equivale à quimissorção de Imid sobre Cu(111)

[74]. A partir dos resultados obtidos, os autores sugeriram que Imid atua inibindo a corrosão através da passivação de regiões mais reativas da superfície considerada.

Embora dados eletroquímicos informem que 4-MeImid é um inibidor recomendado para uso em meio ácido, investigações espectroscópicas ou por cálculos de química quântica, acerca de sua interação com superfícies metálicas, ainda são escassas na literatura. De fato, após extensa pesquisa bibliográfica, foi possível encontrar apenas um artigo sobre o seu espectro SERS na superfície de ouro [79] e um trabalho de conclusão de curso (TCC), desenvolvido no nosso próprio grupo de pesquisa, utilizando eletrodos de cobre [80], como apresentado a seguir.

O espectro SERS de 4-MeImid adsorvido sobre nanopartículas de Au foi reportado por Chen *et al.* [79], com o intuito de desenvolver uma metodologia analítica para a determinação de traços deste azol em bebidas, como consequência da decomposição do corante alimentício caramelo. Os sinais mais proeminentes no espectro foram então empregados como marcadores, mas nenhuma discussão acerca da orientação molecular ou das diferentes formas de 4-MeImid na superfície foi reportada.

Wysard [80] identificou que 4-MeImid é a única forma do azol adsorvida na superfície de cobre, quando espectros SERS a partir de uma solução $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$ (KCl $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$), em pH ligeiramente básico, são adquiridos. O modo ν_{C4C5} foi usado como marcador para distinguir os tautômeros na superfície do eletrodo, onde a proporção de cada um mostra forte dependência do potencial aplicado. Para ambas as formas, um mecanismo de quimissorção foi proposto com base no aparecimento de uma banda atribuída à vibração Cu-N e orientação perpendicular do inibidor em potenciais mais negativos. Na direção anódica, a molécula começa a se inclinar e as bandas de Cu_2O e CuCl são então visualizadas. Em solução ácida, os espectros sugerem que 4-MeImidH⁺ forma um par iônico com íons Cl⁻, especificamente adsorvidos, resultando numa interação secundária com o eletrodo de cobre. Cálculos DFT mostram bom acordo com a participação majoritária da espécie neutra e ausência do cátion na superfície de cobre.

3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

3.1 Espectroscopia Raman

3.1.1 Efeito Raman convencional

A espectroscopia Raman é uma das principais técnicas da espectroscopia vibracional, juntamente com a espectroscopia de absorção no infravermelho (IV). Como o próprio nome sugere, esta modalidade espectroscópica investiga as transições entre níveis vibracionais de uma dada molécula em decorrência de sua interação com o campo elétrico da radiação incidente. As frequências vibracionais (ν) de um dado oscilador, dentro da aproximação harmônica, são função da massa reduzida (m_r) dos átomos que o compõem e da constante de força (κ) da ligação que os une (Equação 3.1). Tal dependência faz com que as técnicas da espectroscopia vibracional permitam obter informações acerca da estrutura e dinâmica molecular, da natureza das ligações químicas e do estabelecimento de interações intermoleculares ou interiônicas, tais como a formação/ruptura de ligações hidrogênio, formação de pares iônicos, estabelecimento de ligações metal-ligante, dentre outras, as quais modificam as constantes de força das ligações da molécula estudada [54-59].

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\kappa}{m_r}} \quad (3.1)$$

As frequências das vibrações moleculares normalmente se situam na região do espectro eletromagnético entre 10 e 10^4 cm^{-1} , a qual compreende a radiação infravermelha. Embora um determinado modo vibracional possa comparecer, na mesma frequência, nos espectros de IV e Raman, a intensidade será diferente em virtude do fenômeno físico que governa cada técnica, o que conduz a diferentes regras de seleção para cada modalidade espectroscópica [54-59].

Diferentemente das técnicas espectroscópicas que se baseiam na absorção ressonante de fótons da radiação eletromagnética incidente, a espectroscopia Raman se baseia no espalhamento inelástico de fótons que ocorre quando uma amostra é iluminada por um feixe de radiação monocromática e de alta densidade de potência radiante. Quando uma radiação de frequência ν_0 , correspondente a uma região do

espectro molecular em que não ocorre absorção ou emissão, atravessa um meio material, apenas uma pequena fração de seus fótons incidentes ($\sim 10^{-3}$) é espalhada, em virtude de colisões com as moléculas que o constituem, enquanto a porção restante é simplesmente transmitida através da amostra. Dentre os fótons espalhados, a maior parte sofre espalhamento elástico, em que o fóton emerge com a mesma energia da radiação incidente. Este fenômeno é conhecido como espalhamento Rayleigh e não fornece qualquer tipo de informação sobre os níveis energéticos da molécula com a qual o fóton colidiu. No entanto, uma pequena parcela ($\sim 10^{-3}$) dos fótons espalhados emerge com frequência (ν), energia e direção de propagação, diferente da radiação incidente, em função do espalhamento inelástico de radiação, resultante da transferência de energia entre a molécula e os fótons mediante a colisão. Desta forma, cerca de 1 a cada 10^6 fótons incidentes sofrem espalhamento Raman, o qual pode trazer informações sobre as transições rotacionais, vibracionais, eletrônicas ou de spin de uma molécula, embora o mais comum seja o espalhamento Raman vibracional. O efeito Raman foi previsto teoricamente por A. Smekal em 1923 e por H. A. Kramers e W. Heisenberg, no ano seguinte, porém, só foi observado experimentalmente por C. V. Raman e K. S. Krishnan, quando ambos buscavam uma analogia ótica com o efeito Compton, descoberta que rendeu ao primeiro o prêmio Nobel de Física no ano de 1930. Desde então o espalhamento inelástico de fótons ficou conhecido como efeito Raman [54-59].

Fisicamente, o espalhamento Raman pode ser interpretado como a promoção energética indireta da molécula, conforme esquematizado na Figura 3.1. A interação do fóton com a molécula causa a perturbação da função de onda eletrônica da molécula pelo campo elétrico oscilante do fóton incidente, o que culmina em transferência de energia do fóton para a molécula. Na realidade, a função de onda do sistema perturbado pode ser expressa como uma combinação linear de todos os estados possíveis da molécula não perturbada, com coeficientes dependentes do tempo. Como todo o processo ocorre em uma escala de tempo muito reduzida ($\sim 10^{-15}$ s), pode-se considerar que o fóton perde sua identidade e se torna indistinguível das energias cinética e potencial dos elétrons perturbados, ou seja, pode-se considerar que a molécula foi promovida a um estado virtual, que não corresponde a um auto estado da molécula isolada, mas da entidade formada pela molécula e a radiação conjuntamente. Do estado virtual a molécula retorna a um de seus estados estacionários, após espalhar o fóton com

frequência diferente daquela do fóton incidente [55,56]. A análise da Figura 3.1 permite concluir que a diferença de energia (ΔE) entre a radiação incidente e espalhada, no processo Raman, equivale à separação energética de dois níveis vibracionais moleculares (Equação 3.2).

$$\Delta E = h\nu_0 - h\nu_k = h(\nu_0 - \nu_k) \quad (3.2)$$

Onde h é a constante de Planck, ν_0 é a frequência do fóton incidente, ν_k corresponde à frequência de um dos $3N-6$ ($3N-5$, no caso de uma molécula linear) modos vibracionais da molécula espalhadora.

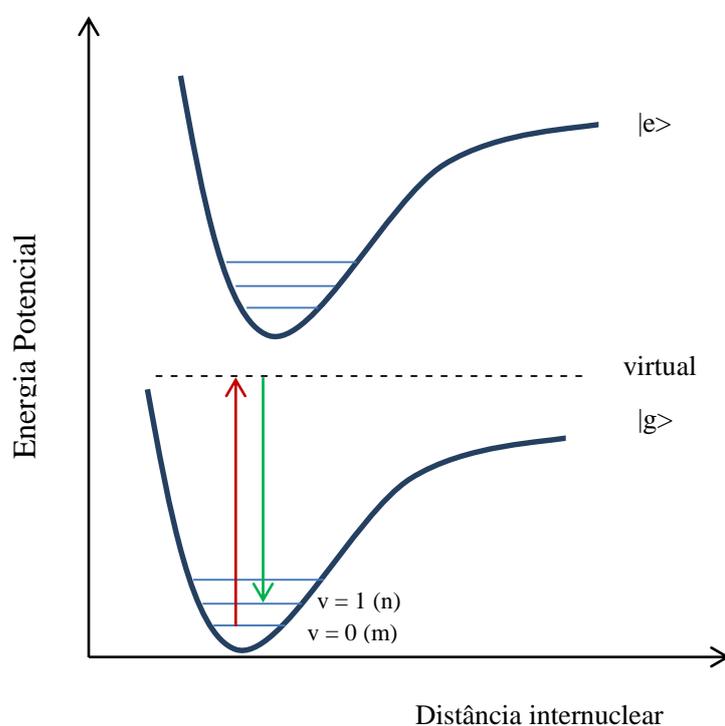


Figura 3.1 – Esquema do espalhamento Raman normal. ($|g\rangle$ e $|e\rangle$ representam os estados eletrônicos fundamental e excitado, respectivamente).

Para que um modo vibracional seja ativo na espectroscopia Raman, a Física Clássica demanda que deve ocorrer uma mudança na polarizabilidade molecular (α), durante o movimento vibracional, que se inicia quando a radiação eletromagnética cuja $\nu_0 \gg \nu_k$ atinge a molécula espalhadora. Como resultado desta interação, a nuvem eletrônica da molécula inicia um movimento oscilatório que é modulado pelo campo

elétrico (E) da radiação incidente, resultando em um momento de dipolo induzido (P), que é expresso matematicamente da seguinte forma:

$$P = \alpha E \quad (3.3)$$

O movimento vibracional da molécula em questão induz componentes adicionais de frequência da polarização ($\nu_0 \pm \nu_k$), as quais coincidem com a frequência da radiação espalhada. A magnitude de P depende da intensidade de E bem como de sua capacidade de distorcer a nuvem eletrônica molecular, o que é dado pelo tensor α . A configuração nuclear é que determina se haverá perturbação da nuvem eletrônica (polarização) no momento do espalhamento de luz. Vale ressaltar que α constitui uma grandeza molecular extremamente importante, pois guarda relação direta com a estrutura e com as propriedades de ligação de uma molécula.

A variação de E com o tempo é dada por:

$$E = E_0 \cos 2\pi\nu_0 t \quad (3.4)$$

Sendo E_0 a amplitude do campo elétrico incidente. Se a molécula está em movimento vibracional de frequência ν_k , a variação da coordenada normal vibracional com o deslocamento nuclear em um dado instante pode ser expressa por:

$$Q = Q_0 \cos 2\pi\nu_k t \quad (3.5)$$

Onde Q_0 é a amplitude vibracional. Para valores em que o deslocamento nuclear é significativo, α pode ser expandido numa série de Taylor:

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial Q_k}\right)_0 Q_k + \frac{1}{2!} \left(\frac{\partial^2\alpha}{\partial Q_k^2}\right)_0 Q_k^2 + \dots \quad (3.6)$$

Na expressão acima, α_0 é a polarizabilidade avaliada na posição de equilíbrio da molécula e os termos de maior ordem podem ser desprezados para valores pequenos de Q. Esta grandeza sempre é diferente de zero, para qualquer molécula, diferentemente do momento de dipolo intrínseco, cuja variação com o movimento vibracional condiciona a atividade de uma banda no espectro de IV. Desta forma, para que uma banda seja ativa no espectro Raman, é necessário que α varie durante o deslocamento nuclear. Matematicamente, isto equivale à:

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k}\right)_0 \neq 0 \quad (3.7)$$

Geralmente, espera-se que α possua valor elevado para moléculas constituídas por átomos pesados, os quais possuem muitos elétrons e baixa energia de ionização, e ligações covalentes pouco polarizadas, tais como $-\text{C}-\text{S}-$, $-\text{C}-\text{H}-$, $-\text{C}=\text{C}-$, etc., que dão origem a bandas intensas no espectro Raman.

As equações 3.3 a 3.6 quando combinadas permitem descrever o momento de dipolo induzido como:

$$P = \alpha_0 E_0 \cos 2\pi\nu_0 t + \frac{1}{2} \left(\frac{d\alpha}{dQ_k}\right)_0 Q_0 E_0 \{[\cos 2\pi(\nu_0 + \nu_k)t] + [\cos 2\pi(\nu_0 - \nu_k)t]\} \quad (3.8)$$

Na equação acima, o primeiro termo representa o espalhamento elástico de luz (espalhamento Rayleigh), que expressa o momento de dipolo induzido que oscila com a mesma frequência da luz incidente e, portanto, não carrega qualquer informação vibracional. Os demais termos descrevem o espalhamento inelástico de luz (espalhamento Raman). A parcela $(\nu_0 + \nu_k)$ representa os fótons que são espalhados com frequência maior (espalhamento anti-Stokes) e $(\nu_0 - \nu_k)$ corresponde aqueles espalhados com frequência menor que a da radiação incidente (espalhamento Stokes), conforme mostrado na Figura 3.2.

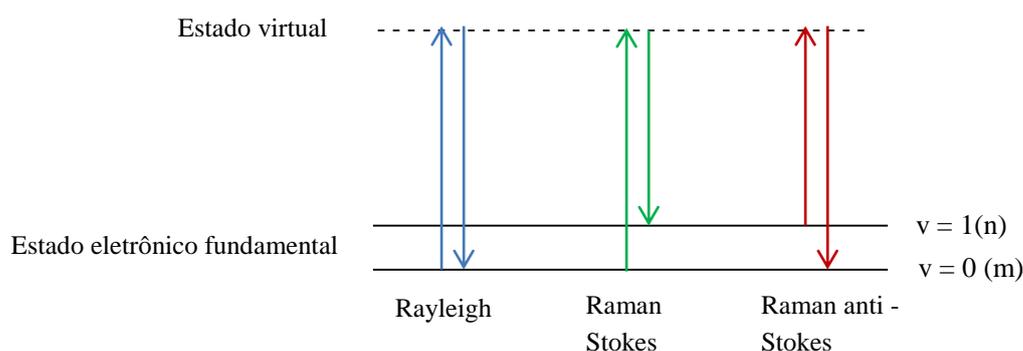


Figura 3.2 – Esquema dos espalhamentos Rayleigh e Raman, nas regiões Stokes e anti-Stokes.

Para uma mesma vibração, o espalhamento Raman Stokes é sempre mais intenso que o anti-Stokes, em temperaturas ordinárias, o que é explicado pela distribuição populacional de Maxwell-Boltzmann, a qual prevê uma população no primeiro estado

vibracional excitado muito menor do que no estado fundamental, fato pelo qual, normalmente, se adquire os espectros Raman na região Stokes nestas temperaturas. Portanto, o tratamento clássico do espalhamento Raman não é capaz de explicar a diferença de intensidade entre as linhas Stokes e anti-Stokes, o que é satisfatoriamente alcançado pelo tratamento quanto-mecânico.

Segundo a mecânica quântica, o campo elétrico oscilante da radiação incidente induz na molécula espalhadora um momento de dipolo nas direções x, y e z, de acordo com a equação abaixo:

$$\begin{bmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{bmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix} \quad (3.9)$$

A atividade de uma banda no espectro Raman depende da perturbação exercida pela radiação eletromagnética sobre a função de onda (ψ) da molécula espalhadora. Tal perturbação se traduz pela indução do momento de dipolo (P_{mn}), cuja intensidade é proporcional ao quadrado do momento de transição, que é dado por:

$$(\alpha_{ij})_{mn} = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_m^* \hat{\alpha}_{ij} \psi_n d\tau \quad (3.10)$$

Onde α_{ij} representa os termos α_{xx} , α_{xy} , α_{yz} , etc, da polarizabilidade de transição, $\hat{\alpha}$ é o operador polarizabilidade, ψ_m e ψ_n correspondem às funções de ondas vibracionais da molécula nos estados envolvidos na transição, o asterisco representa o seu complexo conjugado e o termo $d\tau$ indica que a integração é realizada sobre todo o espaço. Substituindo a equação 3.6 na equação acima, para pequenos deslocamentos, podemos obter:

$$(\alpha_{ij})_{mn} = (\alpha_{ij})_0 \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_m^* \psi_n d\tau + \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_k} \right)_0 \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_m^* Q_k \psi_n d\tau \quad (3.11)$$

Logo, a atividade de uma transição na técnica Raman é dada em termos das componentes do tensor de polarizabilidade (seis integrais do tipo α_{ij} , pois o tensor Raman é simétrico no efeito Raman normal, ou seja, $\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$). O primeiro membro da equação acima equivale à zero para a transição entre os estados m e n , devido à ortogonalidade das funções de onda. Portanto, para que uma banda seja ativa no

espectro Raman é necessário que pelo menos um dos componentes do tensor de polarizabilidade varie com o movimento vibracional ($(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_k})_0 \neq 0$) ou que pelo menos uma das seis integrais $\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_m^* Q_k \psi_n d\tau$ seja diferente de zero, condição que é satisfeita quando o produto $\psi_m^* Q_k \psi_n$ é função par. Para tal, é necessário que $\psi_m^* \psi_n$ seja função ímpar, uma vez que Q_k é ímpar, o que acontece quando as funções de onda possuem paridades diferentes. Tomando-se as funções de onda calculadas segundo a aproximação do oscilador harmônico, o produto $\psi_m^* \psi_n$ será função ímpar quando $\Delta v = \pm 1$, onde o valor negativo se aplica ao espalhamento anti-Stokes e o positivo ao espalhamento Stokes, o que constitui a regra de seleção para o espalhamento Raman. Obviamente, a condição em que $\Delta v = 0$ descreve o espalhamento elástico (Rayleigh) da radiação eletromagnética.

A intensidade do espalhamento Raman normal (I_{mn}) é diretamente proporcional ao quadrado da polarizabilidade de transição, à intensidade (I_0) e quarta potência da frequência da radiação incidente, segundo a expressão:

$$I_{mn} = \left(\frac{16\pi^2}{9c^4}\right) I_0 (\nu_0 - \nu_k)^4 \sum_i \sum_j \left| (\alpha_{ij})_{mn} \right|^2 \quad (3.12)$$

A derivação completa de $(\alpha_{ij})_{mn}$ é dada pela teoria de perturbações de segunda ordem e comumente representada pela equação da dispersão de Kramers-Heisenberg-Dirac [55], que descreve os processos de espalhamento inelástico de luz, considerando também a dependência da polarizabilidade com as frequências da radiação incidente (ω_0) e da transição do estado m para o estado k (ω_{km}):

$$(\alpha_{ij})_{mn} = \frac{1}{(h)} \sum_{k=1}^{\infty} \left[\frac{\langle \psi_m | \mu_i | \psi_k \rangle \langle \psi_k | \mu_j | \psi_n \rangle}{\omega_0 + \omega_{km} + i\Gamma_k} - \frac{\langle \psi_m | \mu_j | \psi_k \rangle \langle \psi_k | \mu_i | \psi_n \rangle}{\omega_0 - \omega_{km} - i\Gamma_k} \right] \quad (3.13)$$

Em que as integrais $\langle \psi_m | \mu_i | \psi_k \rangle$ e $\langle \psi_k | \mu_j | \psi_n \rangle$ representam os momentos de transição do dipolo elétrico induzido na molécula durante a vibração, a somatória significa que todos os k autoestados moleculares são considerados no cálculo de α_{ij} , e $i\Gamma_k$ é um fator de amortecimento, que impede que o denominador da equação seja zero quando $\omega_0 = \omega_{km}$. Tal condição favorece a obtenção de espectros Raman Ressonante

(RR), cujos princípios básicos não serão mostrados aqui, pois este efeito não foi explorado no presente trabalho.

3.1.2 Efeito Raman Intensificado por Superfície (SERS)

A baixa seção de choque do espalhamento Raman normal restringiu por anos o uso desta técnica em diversas áreas da ciência e tecnologia, como por exemplo no estudo da adsorção molécula-metal, visto que, em uma superfície lisa, o número de moléculas que constituem uma monocamada completa é de cerca de $10^{13} - 10^{14}$ moléculas.cm⁻², o que resulta em um sinal muito fraco no espectro. Este cenário começou a modificar após a descoberta de um novo efeito Raman, identificado primeiramente por Fleischmann e colaboradores [81] durante a adsorção da piridina sobre um eletrodo de Ag e atualmente conhecido como Espalhamento Raman Intensificado por Superfície (SERS). Aqueles autores realizaram sucessivos ciclos de oxidação-redução (ORC), em um eletrodo de Ag, visando aumentar sua área superficial por um fator de 10 ($\sim 10^{14} - 10^{15}$ moléculas.cm⁻²) [81]. O resultado foi a obtenção de espectros Raman de excelente relação sinal-ruído, onde o fator de intensificação do sinal da molécula adsorvida foi de 10^6 vezes. Tal intensificação, inicialmente atribuída ao aumento da área efetiva do eletrodo, foi posteriormente estudada por Jeanmarie e Van Duyne [82], e Albrecht e Creighton [83], que reportaram um fator de apenas uma ordem de grandeza. Além disto, estes trabalhos lançaram as premissas para os mecanismos de intensificação atualmente mais aceitos e ajudaram a consolidar o efeito SERS [66,67,69,71]. As bases teóricas para este efeito especial são descritas a seguir.

O efeito SERS (*Surface Enhanced Raman Scattering*) se baseia na intensificação do espalhamento Raman de moléculas adsorvidas em superfícies metálicas nanoestruturadas de alta refletividade ótica. Os substratos mais comuns são constituídos pelos metais de cunhagem (Ag, Au e Cu) e, mais recentemente, também por alguns outros metais de transição (Fe, Ni, Co, Pt, Rh, Ru, Pd), o que expandiu sua aplicabilidade em ciência de superfície, corrosão, catálise heterogênea, eletroquímica, entre outros [60-73].

A utilização do efeito SERS na investigação de processos de superfície apresenta várias vantagens sobre a técnica de absorção no infravermelho, como a possibilidade de realizar estudos *in situ*, sem a necessidade de trabalhar em alto vácuo, por permitir a investigação de soluções aquosas sem interferência significativa dos sinais da água, que é um fraco espalhador Raman, e por possibilitar que as regiões de baixa frequência do espectro (região das vibrações metal-ligante) sejam adquiridas facilmente, sem o uso de instrumentação adicional.

Um espectro SERS difere do espectro Raman normal por uma série de fatores: (i) a intensificação de uma banda depende da simetria do modo vibracional e, para vibrações com seções de choque Raman semelhantes, tende a diminuir conforme a frequência do modo aumenta; (ii) bandas inativas no espectro Raman normal podem surgir no espectro SERS devido às regras de seleção na superfície e a possível modificação da simetria molecular, em virtude da ligação com o substrato metálico; (iii) as intensidades das bandas dependem do potencial aplicado, em experimentos eletroquímicos; (iv) os deslocamentos observados para algumas bandas são devido à interação com o metal; (v) a intensificação do sinal é um efeito de longo alcance, que decai exponencialmente com a distância do substrato, podendo se estender por cerca de 10 nm acima das nanoestruturas, e é função da morfologia da superfície, do metal que compõe as nanoestruturas e de sua constante dielétrica [60,61,66,67].

Desde os primórdios da técnica, vários mecanismos foram propostos para explicar o fenômeno de intensificação por superfície. Atualmente, existe um consenso na literatura que dois mecanismos contribuem para a intensificação observada, o eletromagnético e o químico. O primeiro se baseia na intensificação dos campos eletromagnéticos, incidente e espalhado, em virtude da interação com o campo elétrico localizado em superfícies metálicas com morfologia adequada. Já o segundo é baseado em mudanças na estrutura eletrônica da molécula, mediante adsorção, [60-67,69,72].

Uma melhor apreciação dos mecanismos citados é alcançada ao se examinar a Figura 3.3, a seguir:

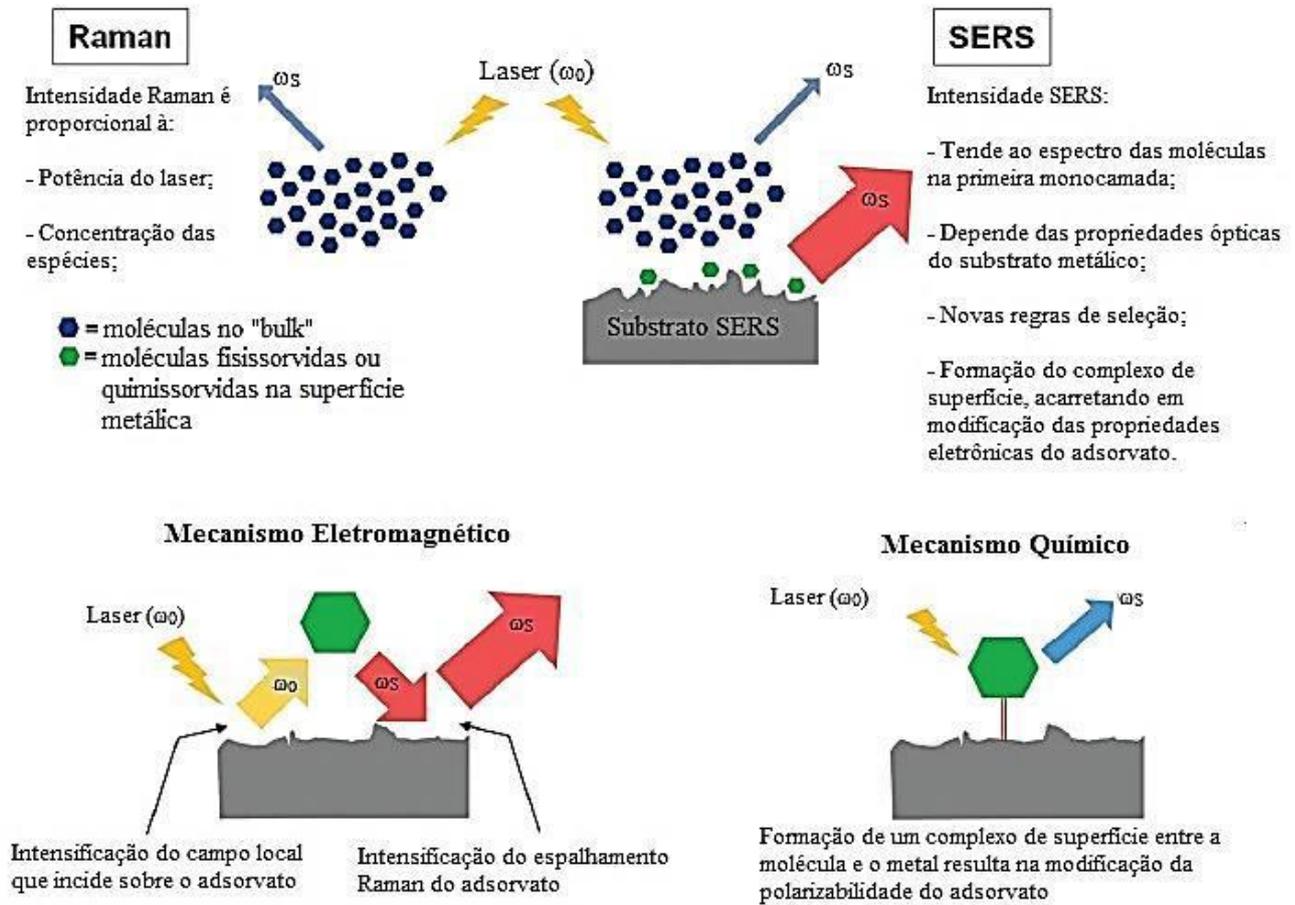


Figura 3.3 – Esquema comparativo entre os espalhamentos Raman convencional e intensificado por superfície, e representação dos mecanismos de intensificação.

Adaptado da ref. [84].

Para um dado modo vibracional k , tem-se que a intensidade da banda no espectro SERS é dada por:

$$I_k(SERS) = N_{ads} |E_0|^2 |E_s|^2 \sum_i \sum_j \left| (\alpha_{ij})_{mn} \right|^2 I_0 \quad (3.14)$$

Onde os termos E_0 e E_s representam os campos elétricos locais das radiações incidente (laser) e espalhada (Raman) e N_{ads} representa o número de moléculas adsorvidas à superfície, que são as moléculas que se encontram efetivamente envolvidas no processo [64]. Os termos E_0 e E_s estão diretamente relacionados com o mecanismo eletromagnético de intensificação, enquanto que o aumento da seção de choque Raman,

implícita no termo $(\alpha_{ij})_{mn}$, se relaciona com o mecanismo químico. É possível perceber que as contribuições oriundas de cada mecanismo são independentes e multiplicativas, podendo atingir várias ordens de grandeza quando combinadas [60-67].

A ressonância com o plasma de superfície tem sido considerada por vários autores como a principal contribuição para o mecanismo de intensificação eletromagnética do sinal Raman de moléculas adsorvidas em superfícies metálicas rugosas de metais nobres de alta refletividade, cujo comportamento é semelhante ao descrito pelo Modelo de Drude para os metais de elétrons livres (*free electron metals*). Segundo este modelo, os elétrons da banda de condução destes metais se encontram altamente deslocalizados (“livres”). Desta forma, quando a radiação eletromagnética de λ adequado (condição de ressonância) incide sobre estes metais, seus elétrons de condução entram em movimento oscilatório coletivo, o que origina um plasma de estado sólido, que quando está confinado à superfície é denominado plasma de superfície (ou simplesmente plasmon) [60-67]. A frequência de oscilação do plasma (ω_p) é dada por:

$$\omega_p = \sqrt{\frac{n e^2}{m_e \varepsilon_0}} \quad (3.15)$$

Em que n é a densidade de elétrons no material, e representa a carga do elétron e m_e sua massa e ε_0 é permissividade elétrica no vácuo. Vale mencionar que a frequência do plasmon é, na verdade, dependente da constante dielétrica do metal ($\varepsilon(\omega)$), propriedade tensorial complexa que pode ser entendida como uma função-resposta do material, que descreve suas propriedades óticas (absorção e espalhamento de radiação) e varia com a temperatura e frequência de oscilação (ω) do campo elétrico da radiação incidente.

A frequência calculada segundo a equação (3.15) representa a oscilação coletiva dos elétrons no *bulk* do metal e não considera a natureza do metal e seu tamanho e forma (ou rugosidade), fatores que são preponderantes na determinação da frequência do plasmon de superfície, que se origina quando as partículas metálicas têm dimensões menores que o comprimento de onda de uma radiação no visível. Suas frequências são geralmente menores que a frequência do plasmon no *bulk* metálico, o que reforça a

necessidade de incluir as dimensões da partícula neste tipo de cálculo. De fato, cálculos eletrodinâmicos das propriedades óticas de partículas metálicas de várias formas (esferas, elipsoides, hemiesferoides, etc.) foram realizados em diversos níveis de complexidade, onde se determinou que, para uma descrição qualitativa dos efeitos de concentração de campo, que originam a intensificação eletromagnética, o modelo simples de uma esfera metálica pequena ($r \ll \lambda$), imersa em um meio de constante dielétrica (ϵ_d), e submetida a um campo elétrico externo (E_M) é adequado (Figura 3.4). Neste modelo, o campo elétrico é uniforme ao longo da partícula e a aproximação eletrostática (Rayleigh) pode ser empregada.

A intensificação do campo local da radiação espalhada (G_s), sentida por uma molécula situada a uma distância d de uma esfera metálica, é dada por:

$$|G_s| = \frac{Es}{E_0} \approx \frac{\epsilon(\omega) - \epsilon_d}{\epsilon(\omega) + 2\epsilon_d} \left(\frac{r}{r+d}\right)^3 \quad (3.16)$$

A intensificação do campo local da radiação incidente (G_0) é calculada da mesma forma que a do campo local da radiação espalhada (G_s). A equação acima implica que a condição para a ressonância com o plasmon de superfície deve ocorrer quando $\epsilon(\omega) \approx -2\epsilon_d$, o que é alcançado através de rugosidade superficial adequada, no caso de eletrodos metálicos, requisito necessário para que possa haver acoplamento entre os momentos do fóton incidente e do plasmon [60-67].

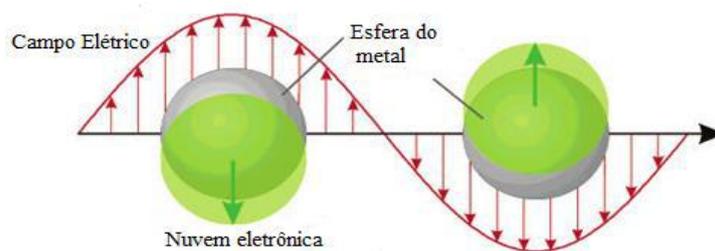


Figura 3.4 – Representação da oscilação do plasma de superfície em ressonância com a radiação incidente. Adaptado da ref. [85].

Como a intensificação SERS depende tanto do campo local incidente quanto do campo local espalhado (equação 3.14), tem-se que o fator de intensificação do campo local (G_{EM}), via ressonância com o plasma de superfície, é dado por:

$$G_{EM} = |G_0|^2 |G_s|^2 \approx \left| \frac{\varepsilon(\omega_0) - \varepsilon_d}{\varepsilon(\omega_0) + 2\varepsilon_d} \right|^2 \left| \frac{\varepsilon(\omega_s) - \varepsilon_d}{\varepsilon(\omega_s) + 2\varepsilon_d} \right|^2 \left(\frac{r}{r+d} \right)^{12} \quad (3.17)$$

A expressão 3.17 mostra que o espectro SERS, em geral, apresenta contribuição majoritária dos sinais de moléculas muito próximas à superfície, tendendo ao espectro de uma monocamada. Além disto, como a radiação incidente e a espalhada possuem frequências diferentes, a intensificação é maximizada quando ambos os campos estão em ressonância, situação que ocorre quando $\omega_0 \approx \omega_s$ (frequências vibracionais próximas da linha Rayleigh), o que explica a dependência do fator de intensificação com a frequência do modo vibracional. Tal fator pode atingir valores de até 10^4 - 10^5 vezes, demonstrando o quanto a ressonância com o plasmon é capaz de intensificar o campo local experimentado por uma molécula adsorvida em uma nanopartícula metálica, cuja ação é semelhante à de uma antena [60-67].

Por uma questão de simplificação, a constante dielétrica dos metais, que é uma grandeza complexa, foi omitida das equações apresentadas até agora. Contudo, para uma melhor interpretação do mecanismo eletromagnético, esta propriedade deve ser considerada doravante. Para os metais em geral, tem-se que $\varepsilon(\omega)$ pode ser representada como [60,61]:

$$\varepsilon(\omega) = Re(\varepsilon(\omega)) + i.Im(\varepsilon(\omega)) \quad (3.18)$$

Na equação acima, tem-se que a condição de ressonância com o plasma de superfície é atingida quando a parte real de $\varepsilon(\omega)$ é negativa e aproximadamente igual a $-2\varepsilon_d$ (Equação 3.18) e quando a parte imaginária da mesma é positiva e possui pequeno valor, visto que esta atua como um fator de amortecimento para a excitação do plasma. Ou seja, $Re(\varepsilon(\omega))$ determina a frequência de ressonância e $Im(\varepsilon(\omega))$ a limita, pois está diretamente relacionada com a absorção de radiação. Esta condição é facilmente obtida para os metais de cunhagem e os metais alcalinos para uma radiação de excitação na região do visível. No que concerne ao diâmetro de partícula adequado para a ressonância com a radiação incidente na região do visível e IV próximo, este fica entre 10 e 100 nm para Ag, Au e Cu. Quanto aos demais metais, $Im(\varepsilon(\omega))$ é fortemente dependente da frequência e sofre a influência de transições atômicas discretas (transições interbandas), o que diminui a qualidade da ressonância, por interferência

destrutiva com as transições do *plasmon*. Desta maneira, a condição de ressonância para estes metais não é mais dada por $\text{Re}(\varepsilon(\omega)) \approx -2\varepsilon_d$ e a ressonância do *plasmon* de superfície poderá ser encontrada em frequências mais altas, na região da radiação ultravioleta do espectro eletromagnético, o que explica o fato de estes metais não apresentarem intensificação devida a este mecanismo nos espectros SERS excitados com radiação no visível e IV-próximo, comumente utilizadas, independentemente do tamanho de partícula obtido [60-67].

A análise da variação das partes real e imaginária de $\varepsilon(\omega)$ com a frequência da radiação incidente permite calcular o fator de qualidade (FQ) da ressonância com o plasmon de superfície, para diferentes condições experimentais, e é calculado pela equação a seguir [61]:

$$FQ = \frac{\omega (d\varepsilon'/d\omega)}{2(\varepsilon''(\omega))^2} \quad (3.19)$$

Em que $\varepsilon' = \text{Re}(\varepsilon(\omega))$ e $\varepsilon'' = \text{Im}(\varepsilon(\omega))$. De forma simplificada, este fator define a capacidade de concentração de campo e, por conseguinte, a intensidade da ressonância. Com base no valor esperado de FQ, pode-se determinar qual a combinação de substrato metálico e comprimento de onda de excitação deve ser empregada a fim de se obter um bom fator de intensificação para aplicações em plasmônica. A análise da equação 3.19 revela que a parte imaginária ($\text{Im}(\varepsilon(\omega))$) da constante dielétrica do metal deve ter um valor pequeno a fim de se alcançar um FQ elevado, visto que esta grandeza determina a intensidade e a largura da banda de ressonância. Qualitativamente, tem-se que a condição mínima para que um dado metal seja considerado útil como substrato SERS é que $FQ \geq 2$, sendo que o ideal para assegurar uma boa intensificação é que $FQ > 10$, na região espectral de interesse. A dependência de FQ com λ da radiação incidente pode ser observada na Figura 3.5, abaixo.

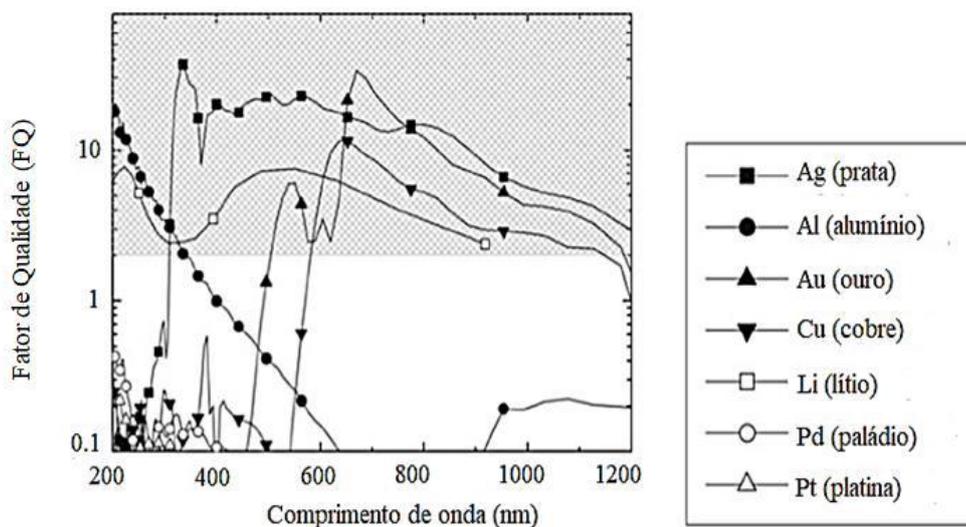


Figura 3.5 – Fator de qualidade da ressonância com o plasmon calculado para vários metais, no intervalo entre 200 e 1200 nm. A região destacada indica $FQ \geq 2$. Adaptado da ref. [61].

A análise da Figura 3.5 demonstra claramente o motivo pelo qual Ag é o principal metal utilizado na construção de substratos SERS, uma vez que $FQ \geq 10$ para quase toda a região do visível e IV-próximo. Au e Cu também se qualificam como bons substratos SERS na região de $\lambda \geq 600$ nm; de fato, a qualidade da ressonância com o plasma de superfície é substancialmente depreciada quando radiações com comprimento de onda menor do que 534 nm são empregadas. Li pode ser usado para a aquisição de espectros SERS com excitações de até 900 nm; no entanto, a sua elevada reatividade química impede a maior parte das aplicações experimentais. É possível também observar que Al pode ser utilizado na região entre 200 e 400 nm, enquanto Pd e Pt não apresentam FQ suficiente para qualquer λ , no intervalo considerado, em acordo com a baixa performance observada experimentalmente para estes metais [61].

Apesar de ser adequado para uma descrição qualitativa dos efeitos da ressonância com o plasma de superfície, o modelo de esfera isolada não é capaz de representar efeitos adicionais de concentração de campo, que ocorrem quando as nanopartículas interagem entre si, como na superfície de um eletrodo metálico ativado por ORC, cujo tratamento eletroquímico origina partículas com uma vasta distribuição de tamanhos e de distâncias entre si. A interação entre duas nanopartículas adjacentes pode ser responsável por uma intensificação extra, de até cinco ordens de grandeza do

sinal Raman, desde que a distância entre as partículas seja menor que 1 nm. Esta concentração de campo local caracteriza o que se conhece como “*hot-spot*”, que são as regiões responsáveis pelos maiores fatores de intensificação observados [60-67,86]. De fato, o fator de intensificação experimentalmente observado nos *hot-spots* pode chegar até 10^{12} , tal valor é devido ao acoplamento do plasmon na região interpartícula ou a contribuição da intensificação do campo de duas partículas ou mais [60-67,87].

Embora o mecanismo eletromagnético seja capaz de explicar várias características do efeito SERS, este modelo por si só não é suficiente para descrever algumas observações experimentais importantes, como, por exemplo: (i) a dependência dos espectros obtidos com a estrutura molecular; (ii) a diferença entre o fator de intensificação calculado (10^4 - 10^5 vezes considerando apenas o modelo eletromagnético) e o obtido experimentalmente (10^6 ou maior), para analitos adsorvidos em substratos de metais de cunhagem; (iii) a dependência da intensificação do sinal Raman com o modo vibracional, a cobertura superficial e o potencial aplicado ao sistema, em experimentos eletroquímicos. Todos estes fatores levaram os pesquisadores a postular a existência de outro mecanismo responsável pela intensificação do sinal, que parece ser devido à interação química entre o adsorvato e o aglomerado de átomos metálicos presente nos substratos SERS-ativos. Este mecanismo passou a ser conhecido como mecanismo químico de intensificação [60-73,87].

O mecanismo químico de intensificação do sinal Raman se deve, em geral, a transições de transferência de carga (TC) que ocorrem entre os estados do metal e estados específicos da molécula adsorvida, em virtude da interação da luz com o sistema adsorvato/metál. As modificações na polarizabilidade molecular são oriundas da interação entre o analito e a superfície, que culmina em sobreposição dos estados eletrônicos destas entidades, como consequência do estabelecimento de ligações químicas, formação de complexos de transferência de carga ou de interações eletrostáticas, contribuindo com uma intensificação de 10 - 10^3 vezes [87]. Como se pode perceber, para que o modelo químico contribua para a intensificação observada, é necessário que haja contato entre a superfície e a molécula estudada, e por isto as intensificações de curto alcance são comumente associadas a este mecanismo. Adicionalmente, a intensificação é semelhante àquela observada no efeito RR, onde a luz incidente tem energia próxima à de uma transição de TC, mas do complexo de

superfície, e as bandas intensificadas correspondem aos modos vibracionais envolvidos naquela transição [60,62-67]. A diferença está na condição de ressonância, que pode ser alcançada sem a necessidade de variar os λ de excitação, mas através da variação do potencial aplicado ao sistema, em experimentos eletroquímicos.

Uma vez detalhados os modelos de intensificação eletromagnético e químico, pode-se, então, interpretar a atividade de um modo vibracional no espectro SERS, a partir das regras de seleção de superfície, conforme reportado por Moskovits e colaboradores [88-90] e Creighton [91]. Para um sistema constituído por uma molécula sobre uma superfície SERS ativa, tem-se que a polarizabilidade efetiva (α_{eff}) da molécula adsorvida é dada por:

$$\alpha_{eff} = \frac{(\chi+1)^2}{(\varepsilon_0 + \chi)(\varepsilon_S + \chi)} \begin{bmatrix} \alpha_{XX} & \alpha_{XY} & \varepsilon_S \alpha_{XZ} \\ \alpha_{YX} & \alpha_{YY} & \varepsilon_S \alpha_{YZ} \\ \varepsilon_0 \alpha_{ZX} & \varepsilon_0 \alpha_{ZY} & \varepsilon_0 \varepsilon_S \alpha_{ZZ} \end{bmatrix} \quad (3.20)$$

Em que χ representa a polarizabilidade dos agregados metálicos que formam a rugosidade superficial e Z representa o eixo perpendicular à superfície. Assumindo que os fótons incidente, $(_0)$, e espalhado, $(_S)$, se encontram aproximadamente em condição de ressonância, pode-se considerar que $\varepsilon_{(0)} \approx \varepsilon_{(S)}$. Como a direção do movimento vibracional determina a contribuição do tensor de polarizabilidade molecular, 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} . A análise da expressão (3.20) demonstra, então, que os modos vibracionais cujas componentes estão 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 [65].

4. OBJETIVOS

4.1 Objetivo Geral

O objetivo principal deste trabalho é a elucidação do tipo de adsorção de imidazol (Imid) e seu derivado, 4-metilimidazol (4-MeImid), com a superfície de cobre, através da utilização do efeito SERS e técnicas eletroquímicas, a fim de estabelecer uma correlação entre as estruturas moleculares destes inibidores e suas respectivas eficiências na prevenção da corrosão deste metal.

4.2 Objetivos Específicos

1. Investigar a adsorção dos inibidores Imid e 4-MeImid, e suas respectivas formas protonadas (ImidH^+ e 4-MeImidH^+), com um eletrodo de cobre, em soluções contendo íons Cl^- e na presença de ar atmosférico;
2. Avaliar a influência do pH e do potencial aplicado sobre a adsorção preferencial dos inibidores selecionados;
3. Esclarecer desacordos da literatura acerca das bandas SERS de ImidH^+ , bem como sua adsorção direta ou via formação de par iônico com Cl^- adsorvido sobre o metal;
4. Monitorar se a interação das diferentes formas de Imid e 4-MeImid ocorre com a superfície do metal reduzido e/ou oxidado, bem como a possibilidade de passivação da superfície através da formação de complexos contendo íons azolato.
5. Acompanhar a possibilidade de formação de CuCl (filme e/ou adsorvato), CuCl_2^- e Cu_2O , na superfície metálica, em função do pH da solução e do potencial aplicado.
6. Correlacionar os dados oriundos dos espectros de superfície, voltametrias cíclicas, cronoamperometria e ensaios gravimétricos com os valores experimentais de eficiência de inibição, reportados na literatura para Imid e 4-MeImid.

5. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

5.1 Reagentes e Soluções

Os reagentes empregados neste trabalho, suas respectivas propriedades físico-químicas e fabricantes, se encontram reunidos na Tabela 5.1, abaixo:

Tabela 5.1 – Reagentes de grau analítico.

Reagente	Massa Molar (g.mol ⁻¹)	Pureza (%)	Densidade (g.cm ⁻³)	Fabricante
Ácido Clorídrico (HCl)	36,46	37	1,190	Vetec
Ácido Nítrico (HNO ₃)	63,01	65	1,410	Vetec
Cloreto de Potássio (KCl)	74,55	99	1,980	Vetec
Etanol (C ₂ H ₆ O)	46,07	95	0,810	Vetec
Propanona (C ₃ H ₆ O)	58,08	99	0,784	Vetec
Hidróxido de Potássio (KOH)	56,11	90	2,12	Vetec
Imidazol (C ₃ H ₄ N ₂)	68,08	>99	1,030	Sigma-Aldrich
4-metilimidazol (C ₄ H ₆ N ₂)	82,10	98	1,042	Sigma-Aldrich

Todos os reagentes foram utilizados sem qualquer procedimento de purificação adicional e as soluções foram preparadas com água deionizada. Soluções aquosas de Imid e 4-MeImid 1,0 mol.dm⁻³ foram usadas na aquisição dos espectros Raman normal. Os espectros SERS e os ensaios eletroquímicos empregaram soluções 1,0 x 10⁻³ mol.dm⁻³ de Imid em KCl 0,1 mol.dm⁻³ e pH's de 8,3 (tal qual), 7,0 e 5,7. Uma solução de Imid 0,1 mol.dm⁻³ em KCl 0,1 mol.dm⁻³ foi também preparada em pH = 2,0.

Preparou-se soluções 1,0 x 10⁻³ mol.dm⁻³ de 4-MeImid em KCl 0,1 mol.dm⁻³ e pH = 8,8 (tal qual). Soluções 0,1 e 0,01 mol.dm⁻³ deste azol em HCl 0,1 mol.dm⁻³ e pH = 2,0 foram também utilizadas na aquisição dos dados SERS e eletroquímicos.

As concentrações de Imid, nas soluções de diferentes pH, foram definidas de acordo com a concentração de máxima inibição, citada na literatura [21,27]. Os mesmos valores de concentração foram empregados para as soluções de 4-MeImid, a fim de permitir uma comparação segura com os dados obtidos para o Imid, além da solução

0,01 mol.dm⁻³ em 4-MeImid (pH = 2,0), a qual tem sido reportada como a concentração em que a máxima eficiência inibitória é alcançada [26,29].

Para os ensaios eletroquímicos, soluções de KCl 0,1 mol.dm⁻³ em pH = 6,0, 8,3 e 8,8, e de HCl 0,1 mol.dm⁻³ em pH = 2,0 foram utilizadas como branco. O ajuste dos valores de pH destas soluções foi realizado com HNO₃ concentrado e KOH sólido. A partir desta subseção, as soluções contendo os inibidores serão referidas apenas como soluções de Imid ou 4-MeImid, acompanhadas dos valores de concentração ou pH, por uma questão de brevidade. Subentende-se, então, que estas soluções sempre contém os eletrólitos KCl 0,1 mol.dm⁻³ ou HCl 0,1 mol.dm⁻³.

5.2 Tratamento do Eletrodo de Trabalho

O eletrodo de Cu foi construído a partir do tarugo do metal policristalino (Alfa-Aesar, 99,9% de pureza), de 5 mm de diâmetro, embutido em Teflon, produzindo uma área circular de 0,196 cm². Antes da ativação o eletrodo foi submetido à decapagem ácida com HCl 5 mol.dm⁻³ ou HNO₃ 50% v/v, durante 3 minutos em um banho de ultrassom, a fim de remover os óxidos da superfície e traços dos inibidores que tenham permanecido no eletrodo em experimentos anteriores [92]. Após lavagem com água deionizada, o eletrodo decapado foi tratado com uma solução etanólica de KOH (40% m/v), com o intuito de eliminar contaminantes de natureza orgânica. Em seguida, o eletrodo foi enxaguado em água deionizada e lixado sucessivamente com lixas de 400, 600, 1200 e 1500 mesh, desengraxado em propanona durante 3 minutos em banho de ultrassom, e seco em um fluxo de ar comprimido. O aspecto da superfície, após o tratamento descrito, é mostrado na Figura 5.1.

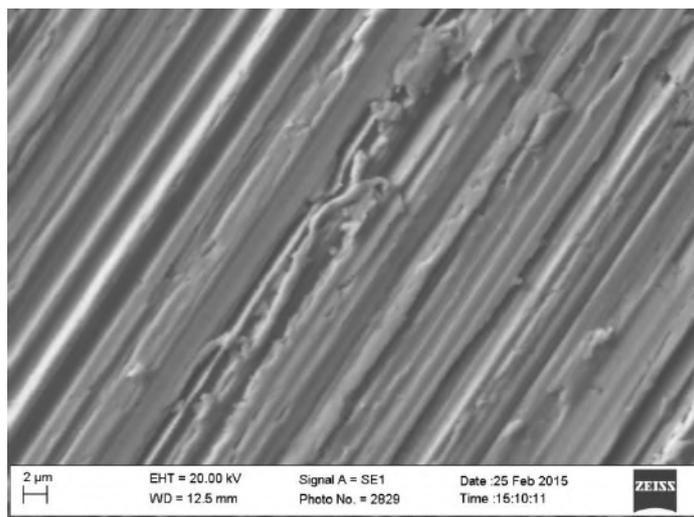


Figura 5.1 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV) do eletrodo de Cu, obtida com aumento de 5000 x.

As medidas eletroquímicas e SERS foram realizadas numa célula eletroquímica de três eletrodos, mostrada na Figura 5.2. Nesta célula, o eletrodo de trabalho é o eletrodo de cobre previamente tratado, o contra-eletrodo é uma tela circular de platina e o eletrodo de referência utilizado foi o eletrodo de calomelano saturado (ECS), fixado à célula com o auxílio de uma garra. O arranjo experimental contendo o ECS, na configuração previamente detalhada, será mostrado adiante e todos os potenciais são referenciados a ele.

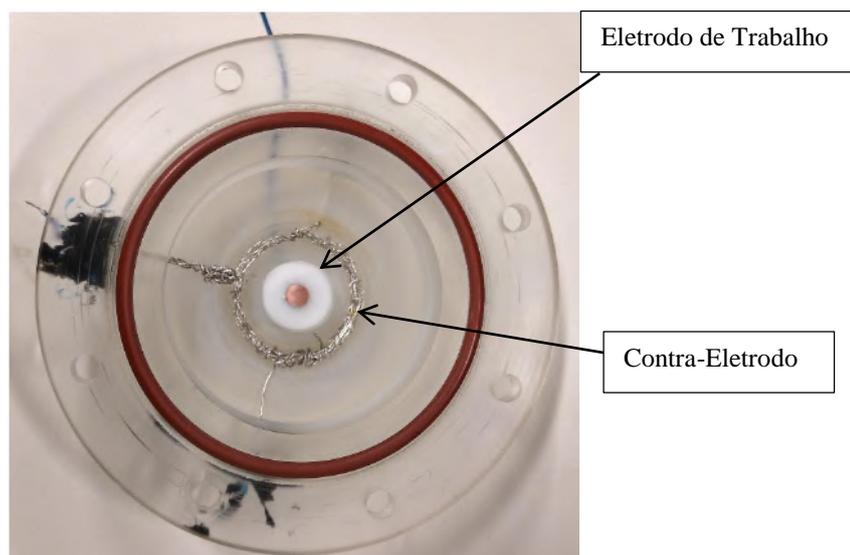


Figura 5.2 – Célula eletroquímica construída para os experimentos SERS, a partir do projeto inicial de Mattos *et al.* [93].

O tratamento acima descrito foi suficiente para produzir uma superfície adequada à realização dos experimentos eletroquímicos. Entretanto, para a aquisição dos espectros SERS, a etapa de ativação do eletrodo de cobre é requisito essencial à formação de rugosidade superficial e, portanto, à intensificação por superfície. A ativação do eletrodo de trabalho foi realizada segundo o procedimento descrito por Temperini *et al.* [94]. Este procedimento consiste na realização de ORC ao eletrodo de cobre, imerso em uma solução de KCl $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ ($\text{pH} = 6,0$), através da realização de uma voltametria cíclica, cujo programa de potenciais foi de $-0,7 \text{ V}$ até $+0,15 \text{ V}$ até $-0,7 \text{ V}$, com uma velocidade de varredura de 20 mV.s^{-1} . Um voltamograma característico, adquirido durante o procedimento de ativação, pode ser visualizado na Figura 5.3. Observou-se que três ciclos foram suficientes para garantir uma boa relação sinal-ruído nos espectros SERS de Imid e 4-MeImid. A ativação foi realizada em ambiente aerado, na ausência de iluminação do laser e dos inibidores, a fim de evitar o aprisionamento das moléculas nas nanoestruturas formadas durante a dissolução e recristalização do metal e como uma forma de evitar danos à nanoestrutura metálica por aquecimento induzido pelo laser. O aspecto da superfície ativada é mostrado nas Figuras 5.4 e 5.5, abaixo. A rugosidade superficial média (S_a) de 40 nm foi determinada por microscopia de força atômica (AFM) após o procedimento de ativação do eletrodo de cobre.

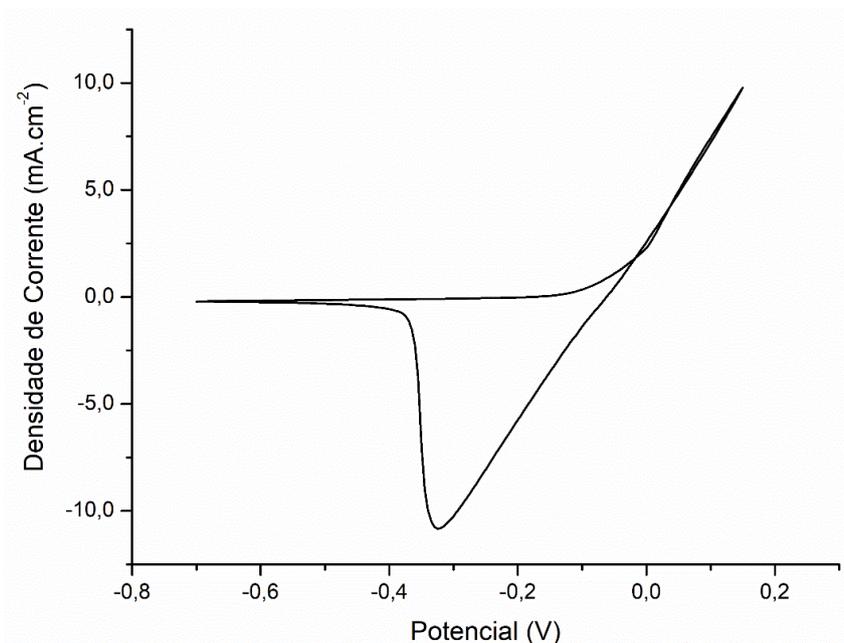


Figura 5.3 – Voltamograma representativo da ativação de um eletrodo de cobre pelo procedimento de Temperini *et al.* [94].

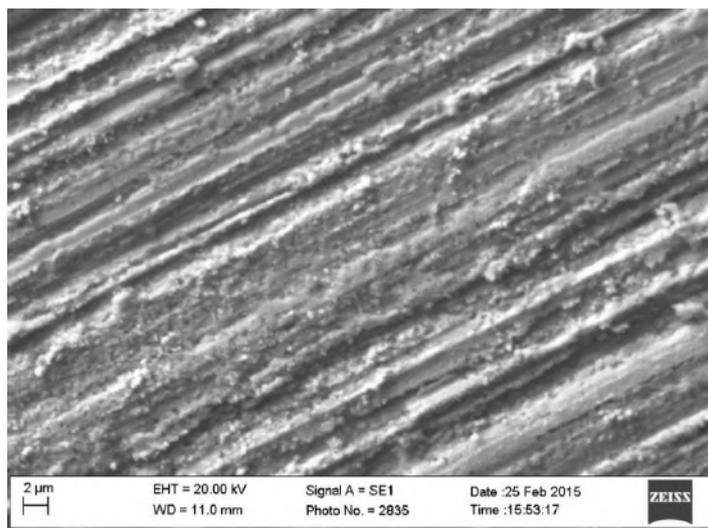


Figura 5.4 – MEV do eletrodo de Cu ativado (5000 x).

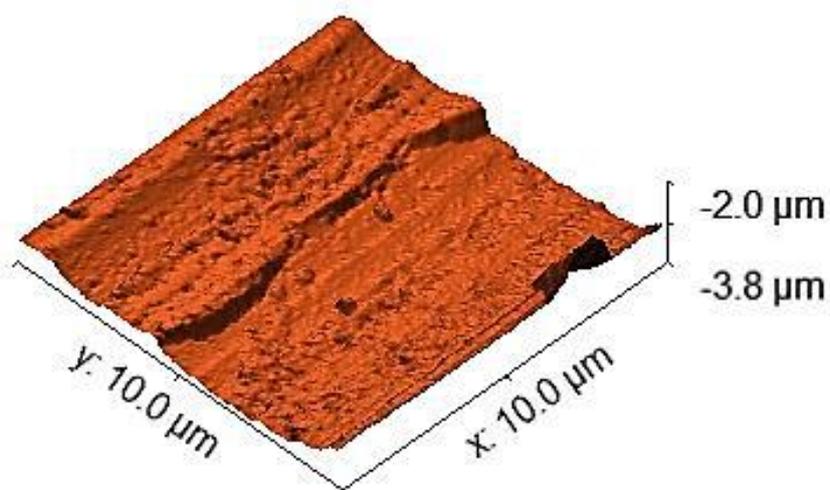


Figura 5.5 – Microscopia de Força Atômica (AFM) do eletrodo de trabalho ativado.

5.3 Condições de Aquisição dos Espectros Raman Normal e SERS

Os espectros foram adquiridos com resolução espectral de 3-5 cm^{-1} em um microscópio Raman confocal, modelo SENTERRA, marca Bruker, equipado com duas grades de difração e detector CCD, resfriado termoelectricamente à temperatura de 213 K. Linhas de excitação em 532 e 785 nm, e objetivas da marca Olympus de 20, 40, 50 e 100x de aumento compõem também o instrumento.

As amostras, sólida e solução, foram acondicionadas em tubos de quartzo para a aquisição dos espectros Raman normal, usando a objetiva de 20x (*long-working distance*) e intervalo espectral de 3170-70 cm^{-1} . Selecionou-se a linha de excitação em 532 nm, ajustando-se a potência para 20 mW, tempo de integração para 30 s e o número de coadições para 5 (Imid) e 3 (4-MeImid). A mudança da linha de excitação para 785 nm não produziu variações significativas nas intensidades das bandas principais dos azóis.

Os espectros SERS foram obtidos com a linha de excitação em 785 nm, objetiva de 20x (*long-working distance*) e região espectral de 3500-80 cm^{-1} . Os parâmetros de aquisição foram ajustados de acordo com cada solução, visando evitar a fotólise do composto adsorvido e obter a melhor relação sinal-ruído. Para a solução de Imid em pH = 8,3, foram realizados 10 coadições de 10 s, com uma potência de 25 mW. Em pH = 7,0, realizou-se 5 coadições de 10 s, com a potência reduzida para 10 mW. Essas últimas condições foram também mantidas para a solução de pH = 5,7, com exceção do número de coadições (3). A solução de pH = 2,0 foi analisada com potência de 50 mW e 5 coadições de 10 s. O emprego de uma potência maior foi necessário neste caso devido ao fraco sinal SERS de ImidH^+ , especialmente nos potenciais mais anódicos. Para a solução de 4-MeImid, pH = 8,8, realizou-se 6 coadições de 10 s cada, com uma potência de 25 mW, que foi então duplicada para as soluções ácidas pela mesma razão anterior. Os espectros foram adquiridos em três regiões de potenciais (E): (i) -1,6 V até -1,2 V; (ii) -1,2 V até -0,2 V e (iii) E_{OC} até +0,4 V, em que $E_{\text{OC}}^{\text{Imid}} = -0,07$ V e $E_{\text{OC}}^{4\text{MeImid}} = -0,12$ V, variando-se o potencial em intervalos de 0,1 V. Espectros na terceira região de potenciais foram adquiridos apenas para as soluções básica e mais ácida de Imid e 4-MeImid. As condições de aquisição previamente descritas foram seguidas para os espectros da primeira e segunda região de potenciais. Entretanto, no E_{OC} e em sobrepotenciais positivos, foi necessário ajustar as condições experimentais a fim de obter um bom sinal e evitar a saturação do detector, a saber: 5 coadições de 10 s, com uma potência de 50 mW, enquanto que em $E \geq 0.0$ V, ajustou-se para 2 coadições e potência de 10 mW. As condições de aquisição dos espectros Raman normal e SERS dos inibidores aqui detalhadas encontram-se reunidas nas Tabelas 9.1 – 9.3 (vide seção 9 - Anexos), para maior clareza. Os espectros SERS foram adquiridos após a estabilização do E_{OC} (5-10 min), iniciando-se do potencial mais catódico, a fim de

garantir uma superfície livre de produtos de corrosão. Em $E > -0,9$ V, aplicou-se um potencial de $-1,2$ V durante 180 s, antes do início da aquisição do espectro SERS, com o intuito de reduzir os óxidos que poderiam se formar a partir daquele potencial [94,95]. Vale ressaltar que, nesta condição, os inibidores não sofrem qualquer reação eletroquímica, apenas a superfície é recuperada para que o estudo da adsorção não ocorra em presença de multicamadas de óxido, que causariam grande redução do sinal SERS das moléculas e dificultariam a observação dos modos vibracionais em baixo número de onda. Todos os experimentos SERS foram realizados em temperatura ambiente (293 ± 2 K), com auxílio de um potenciostato, modelo CompactSTAT, marca IVIUM Technologies, operando em modo de cronoamperometria.

O arranjo experimental empregado na aquisição dos espectros SERS é mostrado na Figura 5.6, a seguir.

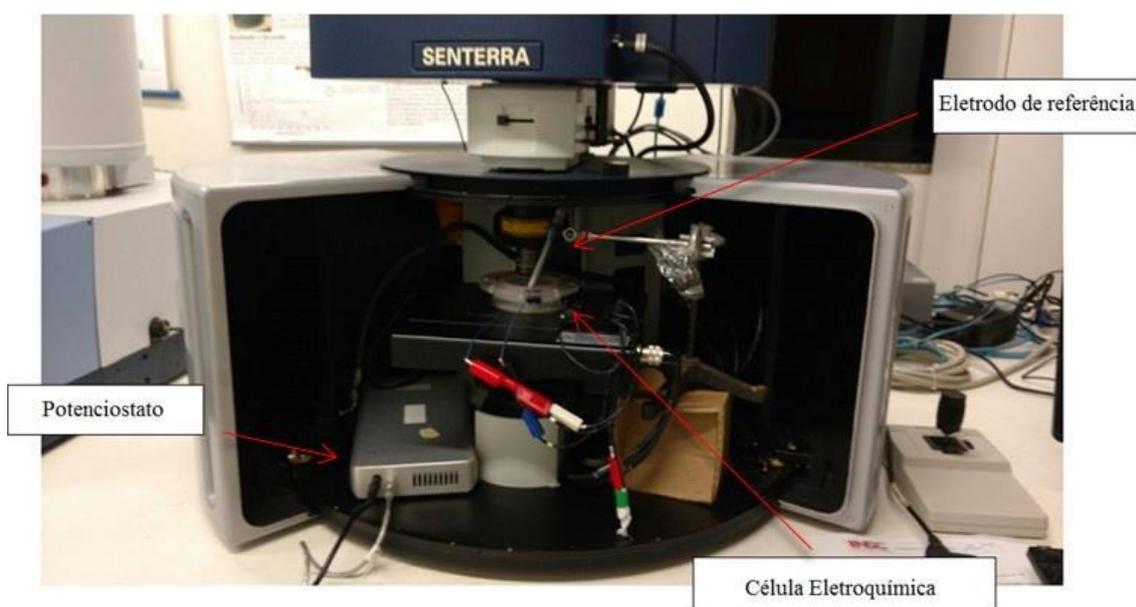


Figura 5.6 – Configuração experimental utilizada nos experimentos SERS.

5.4 Condições de Aquisição dos Dados Eletroquímicos

Voltametrias cíclicas (VC) foram realizadas para as soluções de KCl $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ (pH = 6,0, 8,3 e 8,8), HCl $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ (pH = 2,0), para as soluções de Imid $0,001 \text{ mol.dm}^{-3}$ em KCl $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ (pH = 8,3, 7,0 e 5,7), Imid $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ em KCl

0,1 mol.dm⁻³, 4-MeImid 0,001 mol.dm⁻³ em KCl 0,1 mol.dm⁻³ (pH = 8,8), 4-MeImid 0,01 mol.dm⁻³ e 0,1 mol.dm⁻³, ambas em HCl 0,1 mol.dm⁻³ (pH = 2,0). Para as soluções em pH ligeiramente ácido até alcalino, os ciclos foram iniciados em $E_1 = -1,0$ V, em que o potencial foi movido para $E_2 = -0,05$ V a uma velocidade constante de 10 mV.s⁻¹, até $E_3 = -1,2$ V. Ciclos em maior região de potenciais foram também realizados, onde $E_2 = +0,4$ V. Para as soluções fortemente ácidas, o potencial inicial (E_1) foi igual à -0,5 V, a fim de evitar a evolução de hidrogênio no início da aquisição de dados.

Ensaio de cronoamperometria foram realizados para as soluções de KCl 0,1 mol.dm⁻³ (pH 6,0, 8,3 e 8,8) e para as soluções de Imid 0,001 mol.dm⁻³ em KCl 0,1 mol.dm⁻³ (pH 8,3) e 4-MeImid 0,001 mol.dm⁻³ em KCl 0,1 mol.dm⁻³ (pH 8,8), no intervalo de potenciais entre -0,6 e -0,2 V e no E_{OC} de cada sistema. Para a aquisição dos dados, fixou-se o potencial no valor desejado durante 400 s, a fim de permitir a formação de camadas de produto de corrosão. Em seguida, aplicou-se um potencial de -1,2 V, para realizar a redução destes produtos e quantificar o número de camadas formado durante a etapa anterior.

Todos os experimentos foram realizados na mesma célula eletroquímica em que os espectros SERS foram adquiridos e o tratamento do eletrodo de trabalho foi o mesmo descrito na subseção 5.2. A aquisição de dados foi realizada em temperatura ambiente (293 ± 2 K), após a estabilização do potencial de circuito aberto, com auxílio de um potenciostato modelo IVIUM Vertex, da marca IVIUM Technologies.

5.5 Condições de Realização dos Ensaio de Perda de Massa

Os ensaios gravimétricos foram realizados através da imersão de corpos de prova (CPs) de cobre (99,9%) nas soluções de KCl 0,1 mol.dm⁻³ (pH = 6,0) contendo ou não 0,001 mol.dm⁻³ de Imid (pH = 8,3) ou 4-MeImid (pH = 8,8) em KCl 0,1 mol.dm⁻³. Os CPs foram cortados na forma de paralelepípedos de 25 x 25 x 1,9 mm construídos do metal policristalino, contendo um furo para montagem do ensaio. A área total exposta à solução, considerando também a área do furo de montagem, foi de aproximadamente 15 cm². Antes da montagem do ensaio os CPs foram decapados em solução de HNO₃ 50% v/v, durante 3 minutos em um banho de ultrassom. Após lavagem em água deionizada,

os CPs decapados foram tratados com solução etanólica de KOH (40 % m/v), enxaguados e jateados com microesferas de vidro a fim de produzir uma superfície livre de óxidos. Após o jateamento, os CPs foram desengraxados em propanona em um banho de ultrassom e secos em fluxo de ar comprimido.

Após o preparo da superfície, os CPs foram medidos e pesados para a determinação da massa inicial (m_0). Em seguida, foram imersos nas soluções do branco ou dos inibidores durante 2, 4, 6, 24 e 72 h, à temperatura ambiente ($T = 298 \pm 2$ K) e mantidos sob agitação constante de 300 rpm, a fim de garantir a uniformidade do transporte de massa em toda a superfície dos CPs. Realizou-se também um ensaio de imersão com soluções estagnadas de KCl $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ (pH = 6,0 ou 8,3) e de Imid $0,001 \text{ mol.dm}^{-3}$ em KCl $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ (pH = 8.3) durante 168 h. A razão entre o volume de solução/área do CP foi mantida entre $30\text{-}40 \text{ mL.cm}^{-2}$, a fim de evitar variação de pH da solução durante o tempo de imersão [101]. Medidas de pH realizadas antes e após a imersão revelaram que o pH se manteve, de fato, constante. Após o tempo de imersão selecionado, os CPs foram retirados da solução para a determinação da perda de massa ocorrida em virtude da dissolução do metal. Para tal, efetuou-se a remoção dos produtos de corrosão pela imersão do CPs durante 60 s em solução 5 mol.dm^{-3} em HCl, preparada com água deionizada [92]. Após a limpeza dos produtos de corrosão, os CPs foram enxaguados em água deionizada, imersos em propanona e secos em ar frio, para a pesagem em balança analítica. Repetiu-se o procedimento de limpeza até que o CP apresentasse massa constante (m). A taxa de corrosão foi determinada segundo a equação 5.1, abaixo [92]. Todos os ensaios foram realizados em duplicata ou triplicata.

$$\text{taxa de corrosão} = \frac{K \times W}{A \times T \times D} \quad (5.1)$$

Onde K é uma constante utilizada no ajuste da unidade da taxa de corrosão ($K = 8,76 \times 10^4$ para a taxa em mm/ano), W = perda de massa ($m - m_0$, g), A = área do CP (cm^2), T = tempo de imersão (h) e D = densidade do metal (g.cm^{-3}).

5.6 Tratamento de Dados

Os espectros SERS tiveram sua linha base corrigida, a fim de eliminar o “background” inerente ao efeito e permitir uma comparação segura entre os espectros adquiridos nos diferentes potenciais. A normalização dos espectros foi feita com base na intensidade da banda em $\sim 90 \text{ cm}^{-1}$, que é insensível aos efeitos de intensificação provocados pelos potenciais aplicados. O tratamento dos espectros foi realizado com os programas OPUS 7.2 (Bruker) e OMNIC 7.3 (Thermo Electron).

As voltametrias cíclicas e cronoamperometrias foram suavizadas e a corrente (i) obtida em cada experimento foi normalizada pelo valor da área do eletrodo para fornecer a densidade de corrente ($j = i/A$). O cálculo do número de camadas de produtos de corrosão foi realizado através da integração das curvas de cronoamperometria obtidas na etapa de redução ($E = -1,2 \text{ V}$), considerando-se que uma carga igual a $0,28 \text{ mC.cm}^{-2}$ é necessária para a oxidação de uma monocamada de Cu (fcc) a Cu(I) [51]. O tratamento de dados foi realizado com auxílio dos programas IVIUMSoft (IVIUM Technologies) e OriginPro 8.5 (Origin Lab Corporation).

5.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e de Força Atômica (AFM)

As micrografias do eletrodo de cobre antes e após o procedimento de ativação por ciclo de oxidação-redução (ORC), previamente descrito, foram adquiridas em um microscópio eletrônico de varredura, modelo EVO MA25, fabricado pela Zeiss e equipado com um filamento de tungstênio, operando a uma tensão de 20 kV. As imagens de AFM do eletrodo de cobre ativado foram adquiridas em um microscópio de força atômica modelo FlexAFM, fabricado pela Nanosurf, equipado com sondas de silício recobertas com cobalto (SiCo) com constante de força nominal de 2,8 N/m, frequência nominal de ressonância de 75kHz, operando no modo de contato intermitente para determinação de topografia superficial, a uma velocidade de varredura de 4 s/linha.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Adsorção de Imid em uma superfície de Cu

6.1.1 Espectros Raman de Imid em diferentes ambientes locais

Os espectros Raman de Imid cristalino, sua solução aquosa (pH = 10,3) e o espectro SERS, adquirido a partir de uma solução $0,001 \text{ mol.dm}^{-3}$ em KCl $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ (pH = 8,3) e $E = -0,7 \text{ V}$, são mostrados na Figura 6.1 e os valores de número de onda, intensidades relativas e atribuições de bandas se encontram reunidos na Tabela 6.1.

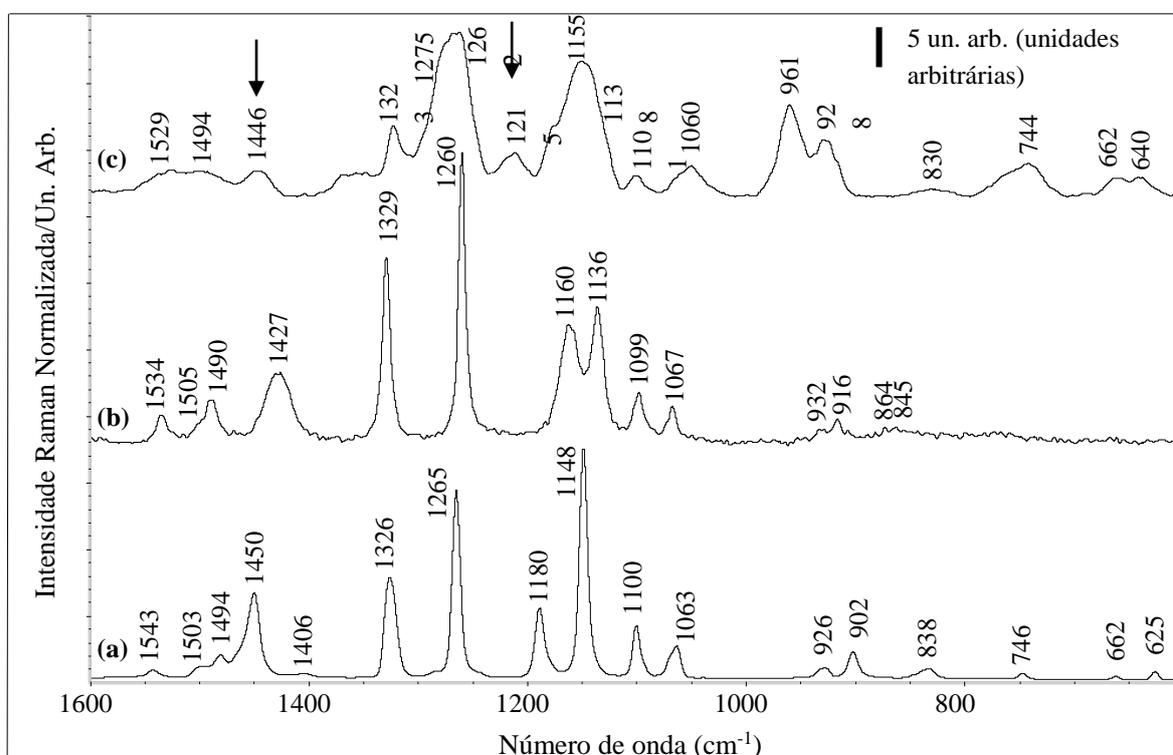


Figura 6.1 – Espectros Raman normal do Imid (a) sólido cristalino; (b) solução aquosa $1,0 \text{ mol.dm}^{-3}$ e (c) SERS da solução $0,001 \text{ mol.dm}^{-3}$ ($E = -0,7 \text{ V}$), obtido em eletrodo de cobre. Bandas características de ImidH^+ são identificadas por setas.

Tabela 6.1 – Números de onda e intensidades relativas das bandas de Imid nos diferentes ambientes locais.

Sólido	Solução	SERS (E = -0,7 V)	Atribuição ^[35,78]
625	–	640 (3) ^a	$\gamma_{\text{anel}}; A''^{\text{b,c}}$
662	–	662 (3)	$\gamma_{\text{anel}}; A''$
746	–	744 (5)	$\gamma_{\text{CH}}; A''$
831	–	–	–
838	845	830 (1)	$\gamma_{\text{CH}}; A''$
849	864	–	$\gamma_{\text{anel}}; A''$
902	–	–	–
926	916	928 (7)	$\gamma_{\text{CH}}; A''$
933	932	961 (11)	$\delta_{\text{anel}}; A' + \gamma_{\text{NH}}; A''$
1063	1067	1060 (4)	$\delta_{\text{CH}}; A'$
1069	–	–	$\delta_{\text{CH}}; A'$
1093	–	–	–
1100	1099	1101 (3)	$\delta_{\text{CH}}; A' + \nu_{\text{anel}}; A'$
1148	1136	1138 (9)	$\nu_{\text{anel}}; A'$
1180	1160	1155 (17)	$\delta_{\text{NH}}; A'$
1189	–	–	–
–	–	1215 (4)	$\delta_{\text{CH}} \text{ ImidH}^+; A_1$
1243	–	–	$\delta_{\text{NH}}; A'$
1265	1260	1262 (21)/1275 (18)	$\delta_{\text{CH}}; A'$
1326	1329	1323 (9)	$\nu_{\text{anel}}; A'$
1406	–	–	–
1450	1427	–	$\nu_{\text{anel}}; A'$
–	–	1446 (3)	$\nu_{\text{anel}} \text{ ImidH}^+; A_1$
1494	1490	1494 (3)	$\nu_{\text{anel}}; A'$
1503	1505	–	–
1543	1534	1529 (3)	$\nu_{\text{anel}}; A'$

a – Intensidades relativas são mostradas entre parênteses.

b - ν , δ , e γ correspondem às vibrações de estiramento, deformação angular no-plano e deformação angular fora-do-plano, respectivamente, da molécula de Imid.

c - A' e A'' representam as espécies de simetria do grupo de pontos C_s , ao qual Imid pertence. A_1 é a espécie de simetria pertencente ao grupo de pontos C_{2v} , da molécula de ImidH^+ .

Pode-se observar que os espectros Raman de Imid em sua forma cristalina, em solução e adsorvido no eletrodo de Cu mostram diferenças significativas com relação ao número de bandas, posição e intensidade relativa. Tais diferenças são explicadas em termos das mudanças no ambiente ao redor das moléculas de Imid e na estrutura eletrônica da molécula mediante a adsorção.

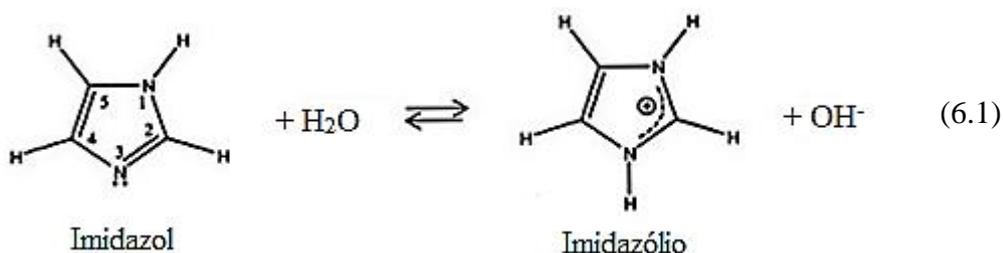
Imid sólido é constituído de cristais monoclinicos, contendo quatro moléculas por célula unitária, as quais se encontram fortemente unidas por meio de ligações hidrogênio do tipo $\text{-NH}\cdots\text{N-}$. As moléculas de uma célula unitária também interagem com as da célula vizinha, o que resulta em uma rede que se estende por todo o cristal [97-100]. No espectro Raman normal do cristal, a região entre 600 e 1600 cm^{-1} compreende as vibrações fundamentais de Imid, que exhibe bandas muito intensas em 1100, 1148, 1180, 1265, 1326 e 1450 cm^{-1} , juntamente com outras de menor intensidade. A banda em 1180 cm^{-1} é atribuída ao modo δ_{NH} , o qual é muito sensível a mudanças no ambiente químico desta molécula e usualmente empregada como sonda. Por exemplo, quando o cristal é dissolvido em água, este modo sofre um deslocamento igual a 20 cm^{-1} , para menor número de onda (*downshift*), como resultado da ruptura parcial das ligações hidrogênio entre as moléculas de Imid e o estabelecimento de novas interações com as moléculas de água. O efeito de solvatação pode ser também visualizado pelo *downshift* dos modos do anel de Imid, situados em 1148 e 1450 cm^{-1} no espectro do cristal, mas observados em 1136 e 1427 cm^{-1} , na solução aquosa. Além disto, o espectro do sólido apresenta bandas mais intensas e em maior número que estão associadas ao espalhamento Raman nas faces do material policristalino, além da simetria na célula unitária ($P2_1/c$) [97-100], que difere daquela da molécula em solução (C_s).

No que concerne ao espectro SERS de Imid, é notório o efeito de intensificação do sinal Raman das moléculas adsorvidas, visto que a concentração do inibidor é mil vezes menor do que aquela empregada na aquisição do espectro (b). Adicionalmente, é possível observar a presença das bandas atribuídas às vibrações fora-do-plano (abaixo de 930 cm^{-1}), que praticamente não são visualizadas no espectro da solução. Além da marcante diferença nas intensidades relativas das bandas, é possível também perceber que a interação da molécula de Imid com a superfície causa alargamento e deslocamento de algumas bandas. O primeiro é normalmente devido à rugosidade

superficial dos substratos metálicos, o que permite uma maior gama de configurações de adsorção [101]. O segundo é observado pelo *downshift* da maioria dos modos vibracionais do Imid, quando comparado ao espectro da solução (exceto os modos em 637 e 1494 cm^{-1}).

6.1.2 Interação das espécies de Imid com o eletrodo de cobre

Como visto anteriormente, Imid pode se comportar tanto como uma base fraca como um ácido fraco em solução aquosa. Desta forma, a proporção entre as diferentes formas de Imid pode ser determinada em função do pH do meio. Por exemplo, uma solução 0,001 $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, empregada na aquisição do espectro SERS (Fig. 6.1 (c)), apresenta um valor de $\text{pH} = 8,3$, que é o pH natural da solução na presente concentração. Utilizando o valor de $\text{p}K_a$ (6,99) para o equilíbrio 6.1 [33], é possível calcular uma proporção $[\text{Imid}]:[\text{ImidH}^+]$ de 20:1, se a equação 6.2 for então empregada.



$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \left(\frac{[\text{Imid}]}{[\text{ImidH}^+]}\right) \quad (6.2)$$

Onde $[\text{Imid}]$ e $[\text{ImidH}^+]$ representam as concentrações da molécula neutra e protonada, respectivamente. Considerando que o $\text{p}K_a$ para o equilíbrio $\text{Imid}:\text{Imid}^-$ vale 14,4, pode-se concluir que a concentração da forma aniônica em solução é praticamente nula no pH mencionado, o que permite ignorar o equilíbrio entre estas espécies.

A análise do espectro mostrado na Figura 6.1 (c) revela duas bandas pouco intensas, situadas em 1215 e 1446 cm^{-1} , que não podem ser atribuídas às vibrações fundamentais da forma neutra de Imid. Adicionalmente, a primeira banda não pode ser visualizada no espectro Raman normal da solução (Fig. 6.1 (b)) enquanto a segunda pode estar sobreposta pelo envelope em 1427 cm^{-1} . Por outro lado, o espectro SERS de

uma solução de Imid (pH = 2,0), em eletrodo de Ag, mostra duas bandas intensas em aproximadamente 1200 e 1440 cm^{-1} , que foram atribuídas às vibrações no-plano do imidazólio (ImidH^+) adsorvido à superfície metálica [78]. Com base nestas observações, atribuiu-se, então, as bandas em 1215 e 1446 cm^{-1} ao cátion adsorvido no eletrodo de Cu. Embora a identificação da forma protonada tenha sido reportada quase que exclusivamente no espectro adquirido a partir de soluções ácidas [35,78], Caswell e Spiro [102] observaram os modos mais intensos de ImidH^+ no espectro Raman Ressonante (RR) de uma solução alcalina de Imid (pH = 8,0). Neste caso, a identificação de ambas as formas só foi alcançada através do emprego de um laser em 218 nm, que é muito próximo ao máximo da banda de absorção de Imid e ImidH^+ em solução aquosa (transição π - π^* situada em 207 nm). No presente trabalho, a observação das bandas mais intensas da molécula protonada só foi possível devido à intensificação inerente ao efeito SERS, que é suficiente para permitir a detecção desta espécie ainda que sua concentração seja 20 vezes inferior à da forma neutra em solução.

Embora as bandas atribuídas ao ImidH^+ estejam também presentes nos espectros SERS de Imid, reportados por alguns autores [33,43,46,78], nenhuma tentativa de atribuição tem sido feita até a presente data. Portanto, experimentos SERS foram também realizados para valores de pH iguais a 7,0 e 5,7, cujas as proporções $[\text{Imid}]:[\text{ImidH}^+]$ valem 1:1 e 1:20, respectivamente, como uma forma de investigar a adsorção de ambas as espécies em função do pH do meio.

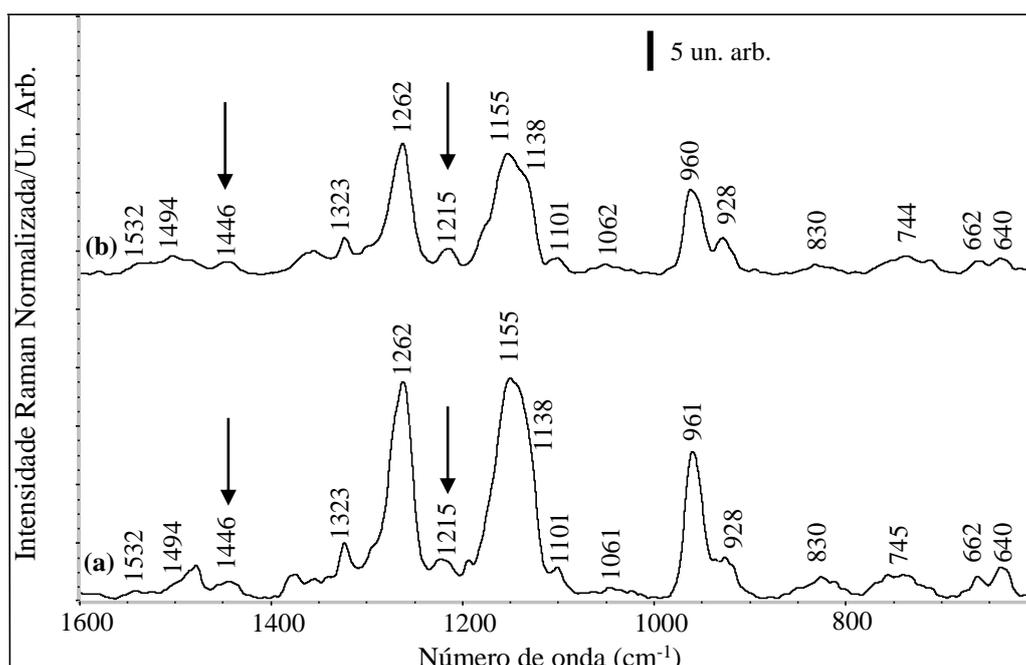


Figura 6.2 – Espectros SERS em diferentes valores de pH e $E = -0,7$ V: (a) pH = 7,0; (b) pH = 5,7. Bandas características de ImidH^+ são identificadas por setas.

Os espectros da Figura 6.2 mostram claramente que as bandas da molécula neutra ainda são predominantes, mesmo quando a concentração de ImidH^+ em solução é muito maior, o que demonstra a interação preferencial de Imid com a superfície de cobre. Entretanto, a razão entre as intensidades relativas (I_{1262}/I_{1215}) das bandas de Imid e ImidH^+ diminui com o aumento da acidez da solução, indicando, portanto, que a concentração do cátion na superfície aumenta com a diminuição do pH. Apesar deste comportamento, as bandas de ImidH^+ ainda são sempre muito menos intensas do que os sinais atribuídos à molécula neutra. Este fato pode ser interpretado em termos da interação das diferentes formas de Imid com a superfície de cobre. No ImidH^+ , o nitrogênio piridínico (N_3), que constitui o sítio de interação preferencial com o metal, se encontra protonado, de modo que esta espécie deve então empregar os elétrons de sua nuvem- π no processo de adsorção, o que resulta em uma orientação paralela à superfície metálica. Por outro lado, Imid pode utilizar o par eletrônico isolado sobre o nitrogênio piridínico, o que resulta em uma interação mais forte com o metal, onde a molécula pode assumir uma orientação perpendicular ou levemente inclinada com relação ao

eletrodo de cobre. Considerando-se que as bandas acima de 1000 cm^{-1} são atribuídas aos modos no plano da molécula, para ambas as formas, pode-se concluir que suas orientações são diferentes, de fato. Esta interpretação está de acordo com as regras de seleção na superfície (expressão 3.22) [88-91], em que as vibrações paralelas à superfície não sofrem intensificação no espectro SERS, ao contrário daquelas cujo ângulo é diferente de zero. Vale ressaltar que o potencial empregado não produziu qualquer liberação de H_2 , reforçando assim tal interpretação. Além disto, neste potencial apreciavelmente catódico, o nível de óxido cuproso (Cu_2O) na superfície deve ser baixo, o que garante as orientações propostas para o par $\text{Imid}:\text{ImidH}^+$, as quais também são suportadas por outros trabalhos na literatura [43,46,78].

A adsorção de uma quarta forma de Imid, conhecida como ilídeo (Fig. 1.1 (d)), foi caracterizada pela presença de bandas em 1026 , 1285 e 1350 cm^{-1} , nos espectros SERS de soluções de Imid em meio ácido [33]. É importante ressaltar que as bandas em maior e menor número de onda têm sido associadas com uma impureza comumente presente em amostras comerciais do azol, o que lança certa dúvida sobre a acurácia na caracterização desta outra forma de Imid [78]. Como as referidas bandas estão ausentes nos espectros mostrados nas Figuras 6.1 e 6.2, pode-se afirmar que nem a impureza nem o tautômero estão presentes na superfície metálica.

6.1.3 Dependência do pH e do potencial sobre os espectros SERS

Considerando que as intensidades dos sinais SERS mostram forte dependência do potencial aplicado, os espectros das soluções $0,001\text{ mol.dm}^{-3}$ de Imid em $\text{KCl } 0,1\text{ mol.dm}^{-3}$ ($\text{pH} = 8,3; 7,0; 5,7$) foram adquiridos em diferentes potenciais (Figuras 6.3 – 6.5). Os valores de número de onda e as intensidades relativas das bandas se encontram reunidos na Tabela 6.2.

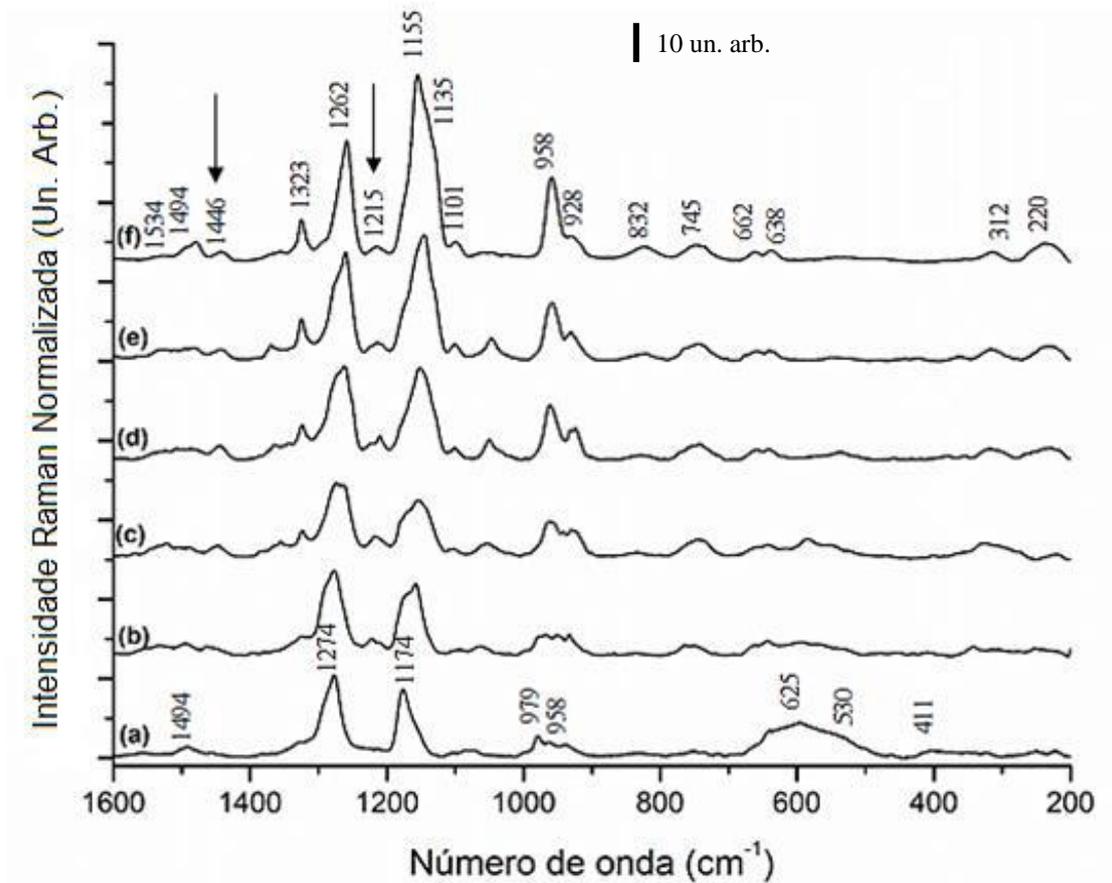


Figura 6.3 – Espectros SERS da solução $0,001 \text{ mol.dm}^{-3}$ em Imid, $\text{pH} = 8,3$, em vários potenciais (V): (a) $-0,3$; (b) $-0,4$; (c) $-0,6$; (d) $-0,8$; (e) $-1,0$; (f) $-1,2$. Bandas características de ImidH^+ são identificadas por setas.

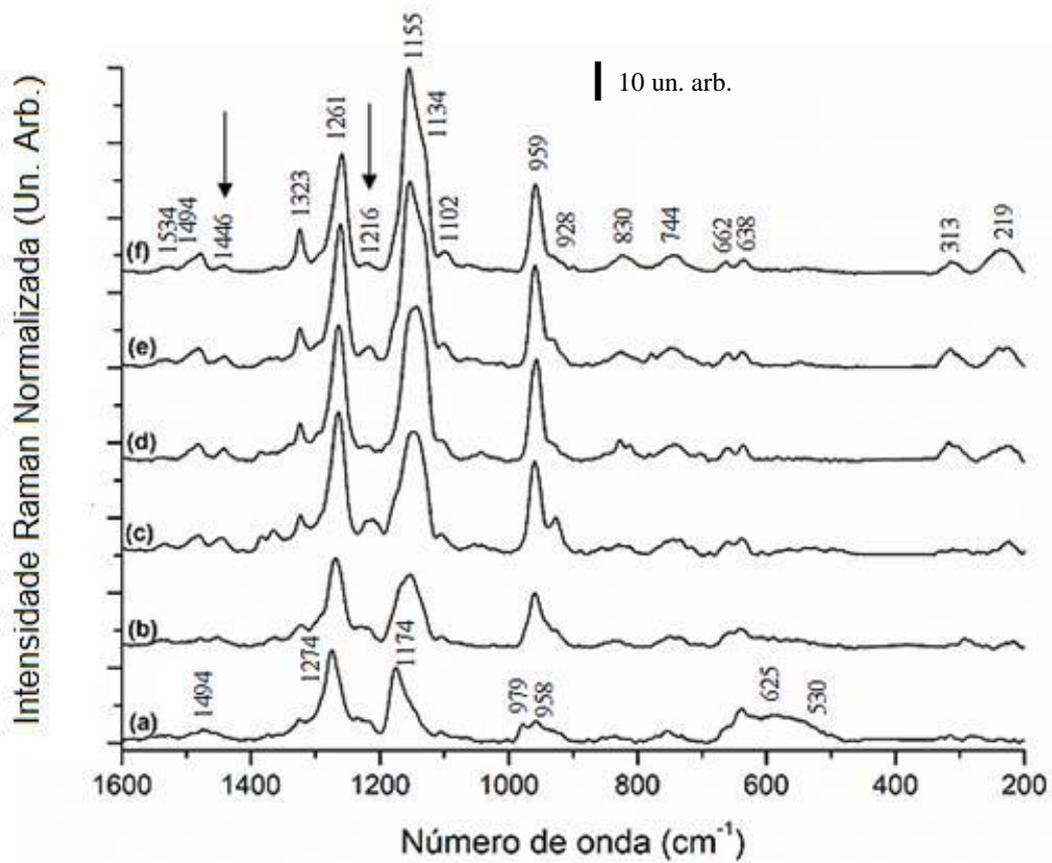


Figura 6.4 – Espectros SERS da solução 0,001 mol.dm⁻³ em Imid, pH = 7,0, em vários potenciais (V): (a) -0,3; (b) -0,4; (c) -0,6; (d) -0,8; (e) -1,0; (f) -1,2. Bandas características de ImidH⁺ são identificadas por setas.

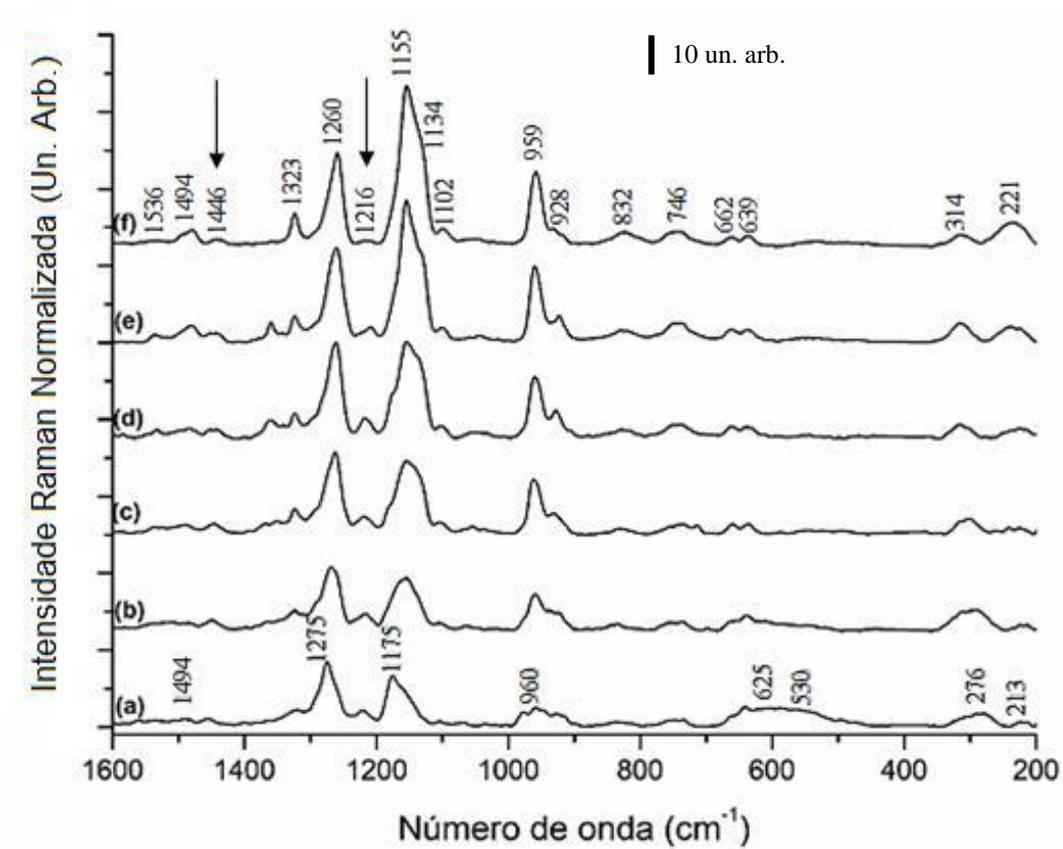


Figura 6.5 – Espectros SERS da solução $0,001 \text{ mol.dm}^{-3}$ em Imid, $\text{pH} = 5,7$, em vários potenciais (V): (a) $-0,3$; (b) $-0,4$; (c) $-0,6$; (d) $-0,8$; (e) $-1,0$; (f) $-1,2$. Bandas características de ImidH^+ são identificadas por setas.

Tabela 6.2 – Números de onda, intensidades relativas e atribuições das bandas de Imid em diferentes valores de pH e potencial aplicado.

	pH = 8.3			pH = 7.0			pH = 5.7			Atribuição ^[35,78]
	- 1,0 V	- 0,6 V	- 0,3 V	- 1,0 V	- 0,6 V	- 0,3 V	- 1,0 V	- 0,6 V	- 0,3 V	
220 (4)	219 (2)/ 217 ^a	217 ^a	219 (5)	221 (4)/ 213 ^a	213 ^a	221 (4)	223 (2)/ 210 ^a	210 ^a	$\delta_{\text{Cu-N-C}} + \delta_{\text{Cu-Cl}}^{\text{b}}$	
312 (4)	312 (4)/ 293 ^a	293 ^a	313 (5)	312 (2)/ 272 ^a	272 ^a	314 (5)	304 (4)/ 276 ^a	276 ^a	$\nu_{\text{Cu-N}} + \nu_{\text{Cu-Cl}}^{\text{b}}$	
638 (3)	641 (4)	642 ^a	638 (4)	639 (5)	639 ^a	639 (3)	637 (3)	641 ^a	γ_{anel}	
662 (3)	663 (3)	664 ^a	662 (4)	662 (4)	664 ^a	662 (3)	662 (3)	663 ^a	γ_{anel}	
745 (5)	746 (5)	750 (2)	744 (5)	746 (5)	754 (3)	746 (5)	742 (3)	747 (2)	γ_{CH}	
832 (3)	833 (2)	836 (1)	830 (4)	831 (3)	835 (2)	832 (3)	831 (2)	834 (1)	γ_{CH}	
928 (8)	931 (8)	941 (3)	928 (8)	929 (10)	932 (4)	928 (7)	930 (6)	927 (4)	γ_{CH}	
958 (15)	961 (10)	963 (4)	959 (27)	960 (25)	958 (6)	959 (20)	961 (14)	960 (5)	δ_{anel}	
1055 (5)	1056 (4)	1070 (2)	1057 (3)	1056 (4)	1071 (2)	1056 (3)	1056 (2)	-	δ_{CH}	
1101 (4)	1103 (3)	1104 (1)	1102 (7)	1104 (6)	1104 (3)	1101 (4)	1103 (3)	1104 (2)	$\delta_{\text{CH}} + \nu_{\text{anel}}$	
1135 (20)	1136 (13)	-	1134 (37)	1134 (28)	-	1134 (23)	1136 (15)	-	ν_{anel}	
1155 (32)	1154 (16)	1177 (17)	1155 (49)	1154 (33)	1174 (20)	1155 (37)	1154 (19)	1175 (13)	δ_{NH}	
1215 (5)	1215 (4)	-	1216 (6)	1216 (8)	1216 (6)	1216 (5)	1215 (6)	1219 (4)	$\delta_{\text{CH}} \text{ ImidH}^+$	
1262 (27)	1263 (23)/ 1274 (19)	1277 (21)	1261 (38)	1263 (38)	1274 (25)	1260 (25)	1263 (22)	1275 (17)	δ_{CH}	
1323 (11)	1323 (7)	1330 (4)	1323 (11)	1322 (11)	1328 (6)	1323 (7)	1324 (7)	1324 (5)	ν_{anel}	
1446 (3)	1445 (3)	-	1446 (4)	1446 (6)	1447 (3)	1446 (3)	1446 (4)	1447 (2)	$\nu_{\text{anel}} \text{ ImidH}^+$	
1494 (3)	1493 (3)	1495 (3)	1493 (4)	1493 (4)	1494 (2)	1494 (4)	1492 (3)	1494 (2)	ν_{anel}	
1534 (3)	1534 (4)	1552 (1)	1534 (3)	1534 (3)	1537 (2)	1536 (3)	1537 (2)	1535 (2)	ν_{anel}	

a – Intensidade relativas não puderam ser determinadas devido às bandas de óxido de cobre (Cu₂O); **b** – Atribuições do presente trabalho

A análise das Figuras 6.3 – 6.5 e da Tabela 6.2 permite concluir que o equilíbrio entre as formas neutra e protonada de Imid também ocorre em outros potenciais. Ou seja, Imid é a forma predominante na superfície metálica em toda a janela de potenciais selecionada e nos três valores de pH estudados, o que confirma a sua interação preferencial com o metal, conforme anteriormente proposto. No que concerne ao ImidH^+ , percebe-se que suas bandas permanecem muito menos intensas do que as bandas da forma neutra, em toda a janela de potenciais. Além disto, é possível observar que a intensidade de suas bandas permanece relativamente constante e tal tendência pode ser interpretada em termos da manutenção da sua orientação paralela à superfície, independentemente do valor do potencial aplicado. Adicionalmente, as bandas em 1215 e 1446 cm^{-1} não podem ser observadas no espectro SERS adquirido em $E = -0,3 \text{ V}$, para a solução de pH = 8,3, indicando que ImidH^+ não é capaz de interagir com a superfície metálica oxidada. De fato, bandas em 411, 530 e 625 cm^{-1} , usualmente atribuídas ao Cu_2O [47,51,53,103], podem ser facilmente observadas neste espectro e têm sua intensidade reduzida nos espectros adquiridos em pH neutro e levemente ácido. Certamente, a observação de ImidH^+ adsorvido em $E = -0,3 \text{ V}$, nessas últimas soluções, está associada com o menor nível de óxido na superfície em função da crescente acidez do meio.

O efeito da mudança de potencial sobre os espectros SERS pode ser observado pela intensificação significativa das bandas de Imid, conforme o potencial assume valores mais negativos e esta tendência se mantém até $E = -1,2 \text{ V}$, que é o potencial de máxima intensidade SERS ($E_{\text{máx}}$). Quando valores mais negativos são aplicados ao eletrodo de cobre (Figura 9.1 – vide seção 9), observa-se uma diminuição gradativa da intensidade SERS até $E = -1,5 \text{ V}$. A redução do Imid à sua forma aniônica (Imid^-) pode ser observada em $E = -1,6 \text{ V}$, potencial em que é possível visualizar uma banda relativamente intensa em 1263 cm^{-1} , atribuída a adsorção do Imid^- sobre a superfície reduzida, cuja a interação com o metal é confirmada pela presença de bandas em 303 ($\nu_{\text{Cu-N}}$) e 216 ($\delta_{\text{Cu-N-C}}$) cm^{-1} . De fato, o espectro Raman normal do Imid^- em solução aquosa mostra uma banda intensa em 1248 cm^{-1} , acompanhada de outras bandas pouco intensas em 946, 1077, 1099, 1141, 1454 e 1472 cm^{-1} [39].

A variação do potencial aplicado também provoca uma mudança nas intensidades relativas das principais bandas da molécula neutra, situadas em 1155 e

1260 cm^{-1} e atribuídas aos modos δ_{NH} e δ_{CH} , respectivamente. Na região entre -0,6 e -0,3 V, observa-se que a primeira banda é menos intensa do que a segunda, em conformidade com o espectro Raman da solução aquosa (Fig. 6.1 (b)), onde nenhum efeito de intensificação está operante. Em potenciais mais negativos do que -0,6 V, as intensidades relativas destas bandas se invertem e o modo δ_{NH} é substancialmente intensificado. Concomitantemente, os modos em 1323 e 960 cm^{-1} , atribuídos às vibrações ν_{anel} e δ_{anel} , respectivamente, também sofrem grande intensificação. Tal fenômeno indica que a molécula de Imid muda de orientação quando o potencial se torna mais catódico. A intensificação do modo δ_{NH} sugere que Imid se torna perpendicular ao eletrodo de cobre e a ligação $\text{N}_1\text{-H}$ se alinha com a normal à superfície, conforme mostrado na Figura 6.6, que exhibe a interação entre Imid e um *cluster* de átomos de cobre. Uma orientação levemente inclinada, estabelecida em potenciais menos negativos, resulta na perda de intensidade do modo δ_{NH} em relação ao modo δ_{CH} . Tal orientação poderia ser estabilizada através de uma interação cooperativa entre o grupamento C_2N_3 de Imid e os átomos de cobre da superfície, conforme tem sido proposto na literatura [35,78].

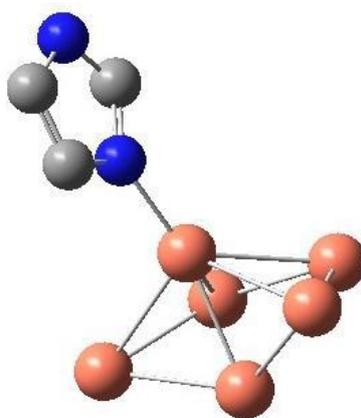


Figura 6.6 – Representação esquemática da adsorção de Imid sobre um *cluster* de seis átomos de cobre. Cores: vermelho = cobre; azul = nitrogênio; cinza = carbono (os átomos de hidrogênio foram omitidos na visualização). Adaptado da ref. [80].

A interação de Imid com o eletrodo de cobre pode ser confirmada através da presença de três bandas no espectro SERS, situadas em aproximadamente 220, 312, 960 cm^{-1} . Estas bandas não possuem equivalentes nos espectros Raman normal de Imid cristalino ou em solução aquosa e suas posições e intensidades mostram dependência

com o potencial, o que confirma esta atribuição. Uma banda em 160 cm^{-1} , que é insensível ao potencial aplicado e não é mostrada no presente trabalho, foi também identificada por outros autores e é atribuída às vibrações $\nu_{\text{Cu-Cu}}$ do substrato SERS ativo [104,105]. A banda em maior número de onda foi também observada por Loo e colaboradores [46], no espectro SERS de Imid sobre a superfície de cobre, e sua posição é muito próxima da banda atribuída ao modo δ_{anel} de Imid coordenado ao Cu(II), que foi intensificada no espectro RR do complexo $[\text{Cu}(\text{Imid})_4]^{2+}$, quando o espectro foi adquirido com uma radiação de comprimento de onda igual aquela da transição de transferência de carga da ligação Cu-N ($\lambda = \sim 240\text{ nm}$) [102].

As bandas em 220 e 312 cm^{-1} podem ser atribuídas às respectivas vibrações $\nu_{\text{Cu-N}}$ e $\delta_{\text{Cu-N}}$, devido à boa relação com os principais sinais de Imid, que são intensificados em potenciais mais catódicos em função do alinhamento do anel imidazólico com a direção normal à superfície e quimissorção através do nitrogênio piridínico (N_3). A presente atribuição é suportada por Campos-Vallete *et al.* [106], que observaram a vibração $\nu_{\text{Cu-N}}$ em cerca de 300 cm^{-1} , nos espectros de IV de um complexo de Cu(I) com 1,10-fenantrolina. Adicionalmente, é possível observar uma banda em aproximadamente 276 cm^{-1} , em potenciais mais anódicos, que é visualizada mais facilmente em $\text{pH} = 5,7$. A posição desta banda está de acordo com a vibração $\nu_{\text{Cu-Cl}}$, a qual é caracterizada por uma banda intensa entre 272 e 294 cm^{-1} , acompanhada por outra de menor intensidade, entre 220 e 210 cm^{-1} , nos espectros SERS de substratos de cobre em presença de íons Cl^- [104,107,108].

A discussão anterior tornou evidente a necessidade de esclarecer a atribuição das bandas presentes em menor número de onda. Para tal, optou-se por adquirir espectros SERS de uma solução deste azol em pH mais ácido, onde a quantidade de Cu_2O é muito menor, mesmo em potenciais mais próximos ao potencial de corrosão. Para uma solução de $\text{pH} = 2$, a proporção $c_{\text{Imid}}:c_{\text{ImidH}^+}$ é igual à aproximadamente $1:98000$. Os espectros de superfície adquiridos nesta condição são mostrados na Figura 6.7.

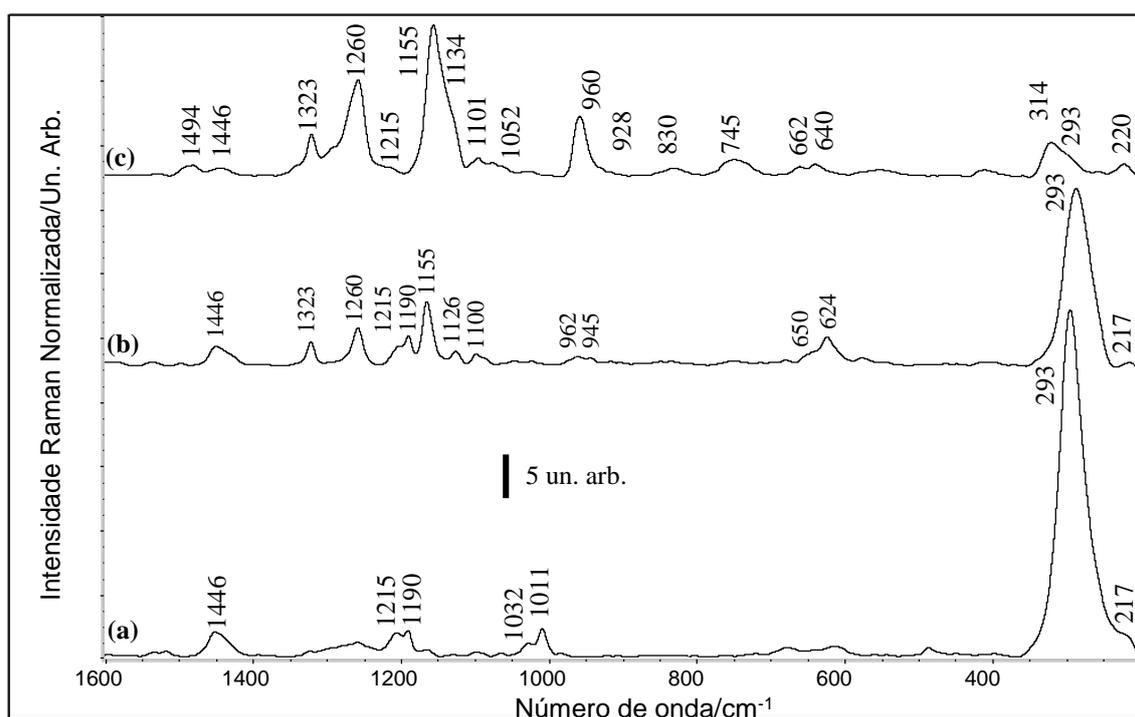


Figura 6.7 – Espectros SERS de uma solução de Imid $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ ($\text{pH} = 2,0$) em função do potencial aplicado. (a) $E = -0,3 \text{ V}$; (b) $E = -0,6 \text{ V}$; (c) $E = -1,0 \text{ V}$.

A Figura 6.7 (a) mostra que, em $E = -0,3 \text{ V}$, as bandas de Cu_2O estão praticamente ausentes, indicando, portanto, que a concentração deste óxido na superfície do eletrodo é desprezível, em conformidade com o esperado para um meio tão ácido. Além disto, o espectro SERS é característico de ImidH^+ adsorvido, cujas principais bandas são observadas em 1011 , 1190 , 1215 e 1446 cm^{-1} , em boa concordância com o espectro obtido sobre um eletrodo de Ag [78]. Apesar de sua maior concentração na superfície, as bandas da forma protonada ainda são pouco intensas, o que corrobora a orientação paralela ao eletrodo de cobre. No que concerne à região de baixo número de onda, uma banda muito intensa em 293 cm^{-1} pode ser visualizada, acompanhada de outra, cuja intensidade é significativamente menor, em 217 cm^{-1} . Sem dúvida, ambas as bandas correspondem às respectivas vibrações $\nu_{\text{Cu-Cl}}$ e $\delta_{\text{Cu-Cl}}$, uma vez que a superfície é dominada pelo cátion e não há Imid quimissorvido através do nitrogênio piridínico (N_3). Tal atribuição é suportada pela menor intensidade deste sinal, em potenciais mais catódicos (Fig. 6.7 (b) e (c)), onde a concentração de cargas negativas na superfície do metal provoca a dessorção parcial do Cl^- .

O espectro SERS mostrado na Figura 6.7 (b) permite observar a intensificação das principais bandas da forma neutra, situadas em aproximadamente 1155 e 1260 cm^{-1} , indicando que algumas moléculas de ImidH^+ começam a ser reduzidas. Quando o potencial é variado para $E = -1,0$ V (Fig. 6.7 (c)), o espectro SERS é dominado pelas bandas de Imid, apesar de sua menor concentração em relação à forma protonada, o que constitui outra evidência de que o potencial tornou-se negativo o suficiente para efetuar a redução de boa parte das moléculas de ImidH^+ . De fato, apenas as principais bandas desta molécula, em 1215 e 1446 cm^{-1} , podem ser visualizadas no espectro nesta condição. É importante mencionar que se observou vigorosa evolução de gás hidrogênio em $E \leq -1,0$ V, a qual tem origem no processo de redução dos íons H^+ e ImidH^+ , fenômeno que está associado ao aumento da concentração da forma neutra na superfície do eletrodo. Este espectro permite também observar que o modo δ_{NH} é a banda mais intensa, demonstrando assim, que Imid se orienta perpendicularmente à superfície do cobre e sua interação através de N_3 produz o aparecimento da banda em 312 cm^{-1} . Vale ressaltar que, nesta condição, a banda em 293 cm^{-1} ainda pode ser visualizada, o que demonstra que o íon Cl^- ainda permanece adsorvido na superfície, embora em menor concentração. Uma banda em 220 cm^{-1} também compõe o espectro e é, portanto, atribuída à vibração $\delta_{\text{Cu-N}}$, uma vez que o modo $\delta_{\text{Cu-Cl}}$, que é a banda menos intensa, não pode ser observado devido à dessorção de grande parte de Cl^- . Tal conclusão é suportada por um recente estudo SERS da adsorção de um derivado deste azol em eletrodo de Cu, realizado em meio isento de íons Cl^- , onde uma banda situada em 222 cm^{-1} foi também observada, mas atribuída ao modo $\nu_{\text{Cu-N}}$ [105]. Contudo, a constante de força (k) do oscilador Cu-N produz um valor de número de onda próximo a 310 cm^{-1} , para a vibração de estiramento desta ligação [106], em bom acordo com a presente interpretação.

6.1.4 Ensaios eletroquímicos, gravimétricos e espectros Raman de superfície em $E \geq E_{oc}$

A interação de Imid com um eletrodo de cobre também foi investigada através de experimentos de voltametria cíclica, com o intuito de caracterizar o comportamento deste inibidor em meios corrosivos de diferentes pH e concentração e como uma forma de acompanhar os processos eletroquímicos que ocorrem durante a aquisição dos espectros SERS em diferentes valores de potencial aplicado. Os voltamogramas de soluções de KCl $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ (pH = 8,3) e das soluções de Imid $0,001 \text{ mol.dm}^{-3}$ (pH = 8,3 ou 7,0) podem ser visualizados na Figura 6.8, a seguir.

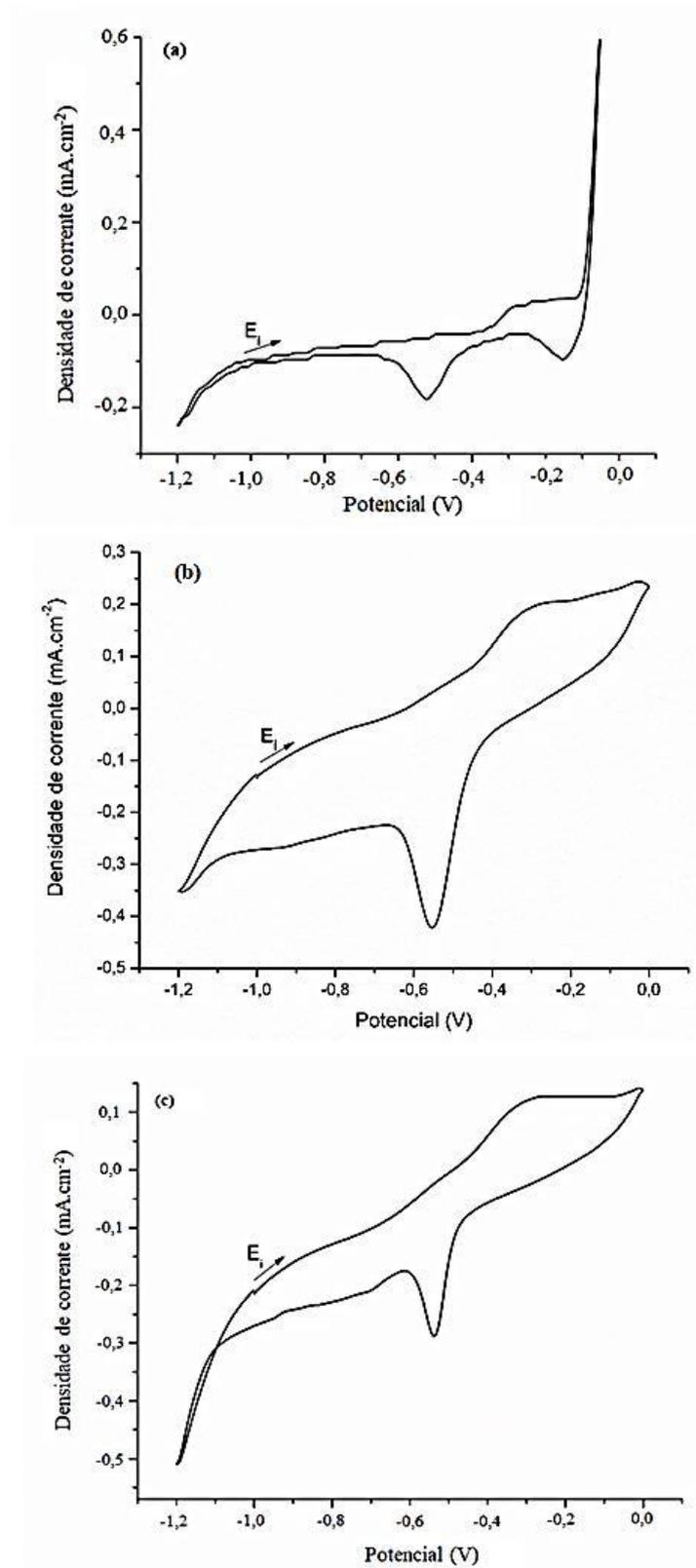
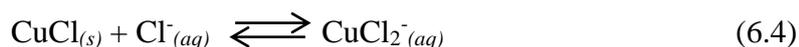
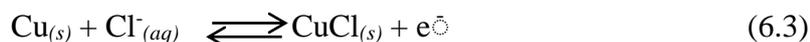


Figura 6.8 – Voltamogramas cíclicos obtidos para um eletrodo de cobre imerso em: **(a)** KCl 0,1 mol.dm⁻³ (pH = 8,3); **(b)** Imid 0,001 mol.dm⁻³ (pH = 8,3); **(c)** Imid 0,001 mol.dm⁻³ (pH = 7,0). (E_i = potencial inicial).

Na Figura 6.8 (a) é possível observar um ombro largo, que se estende de $E = -0,35$ V, potencial em que se inicia o processo de dissolução anódica do metal, até aproximadamente $E = -0,10$ V, onde o voltamograma mostra um grande aumento de corrente. Após o potencial de inversão ($E = -0,05$ V), observam-se dois picos na varredura catódica, em $E = -0,16$ V e $E = -0,50$ V, respectivamente. Sabe-se que a corrosão do cobre em meios alcalinos contendo íons Cl^- dá origem a uma camada dupla de produtos de corrosão insolúveis, sendo a camada inferior composta por Cu_2O e a camada exterior por CuCl [52,109]. Desta forma, atribuiu-se os picos presentes no voltamograma em $E = -0,35$ V e $E = -0,51$ V à formação e redução do Cu_2O , respectivamente, enquanto o aumento de corrente observado em $E = -0,10$ V e o pico catódico em $E = -0,16$ V estão relacionados aos processos de formação e redução do CuCl e do CuCl_2^- , respectivamente, em pleno acordo com o previsto com base nos diagramas de E -pH, onde o óxido é a espécie mais estável em $\text{pH} = 8,3$ e potenciais mais negativos [95]. A justificativa para estas atribuições se baseia no mecanismo de corrosão do cobre em presença de íons Cl^- . Existe consenso na literatura que o processo de eletrodissolução do cobre em presença de Cl^- depende fortemente da concentração deste íon em solução e ocorre de maneira relativamente independente do pH do meio. Em $[\text{Cl}^-] \leq 1,0 \text{ mol.dm}^{-3}$, tem-se que o mecanismo mais aceito para a eletrodissolução do cobre procede segundo as reações abaixo [11,32,49-51,110-114]:



A primeira reação resulta na formação do cloreto cuproso (CuCl), que pode ser tanto uma espécie adsorvida quanto um filme do composto sólido, geralmente poroso, que é capaz de recobrir parcialmente a superfície metálica. O equilíbrio entre cada caso é ténue e a formação do filme é favorecida em condições de elevados sobrepotenciais anódicos e com o aumento do tempo de imersão [112,113]. O CuCl então formado reage com íons Cl^- dando origem ao complexo diclorocuprato (CuCl_2^- ; reação 6.4), que é solúvel e se difunde para o seio da solução, permitindo que o processo de corrosão continue. De fato, na região da curva de polarização anódica que pode ser extrapolada como uma reta (região de Tafel), a dissolução do metal está sob controle misto entre a reação de transferência de carga e a difusão do CuCl_2^- para a solução [115]. Como tal,

esta etapa controla a cinética de dissolução do metal em soluções sem inibidores de corrosão. Quando $[Cl^-] > 1,0 \text{ mol.dm}^{-3}$, complexos do tipo $CuCl_3^{2-}$ e $CuCl_4^{3-}$ podem ser formados, em reações subsequentes [116].

Em soluções aeradas, de pH próximo a neutralidade, a reação catódica é a redução do O_2 dissolvido:



O $CuCl_2^-$ produzido na reação anódica pode então reagir com a alcalinidade originada no processo catódico, formando o óxido cuproso (Cu_2O), que se precipita sobre a superfície metálica (reação 6.6).



Conforme mostrado pela reação acima, a estabilidade do Cu_2O é inversamente proporcional ao pH do meio e à concentração de íons cloreto e sua formação é favorecida por tempos de imersão mais longos, que estão associados ao espessamento da camada insolúvel [49,50,52]. Entretanto, o Cu_2O formado em presença de cloreto usualmente é poroso e não possui propriedades passivantes. Sendo assim, tanto o O_2 quanto os íons Cl^- podem se difundir pela camada até atingir a superfície, dando continuidade aos processos anódico e catódico responsáveis pela corrosão do metal. Ou seja, este óxido não é capaz de bloquear os processos de transferência de carga que ocorrem na superfície metálica e a dissolução do substrato prossegue [110,111].

As Figuras 6.8 (b) e (c) mostram os voltamogramas obtidos em presença do Imid, em soluções de pH = 8,3 e 7,0, respectivamente. É possível observar que, quando o azol é adicionado à solução, os picos atribuídos à formação do $CuCl$ e do $CuCl_2^-$ não podem mais ser visualizados, o que indica que estas espécies não são formadas em quantidade significativa no intervalo de potenciais investigado. Desta forma, pode-se concluir que o Cu_2O é o principal produto de corrosão formado nestes meios, na referida janela de potenciais. A presença dos picos em $E = -0,35 \text{ V}$ e $-0,51 \text{ V}$, nas varreduras anódica e catódica, respectivamente, confirma esta proposta. O cálculo das correntes de pico, realizado para o pico de redução do Cu_2O , fornecem valores de 0,263 mA e 0,189 mA para as soluções alcalina e neutra, respectivamente, e permitem afirmar que a espessura da camada de óxido formada é maior para a primeira solução do que

para a segunda, em pleno acordo com esperado a partir dos diagramas de E -pH e da maior basicidade do primeiro meio corrosivo. Estes resultados estão também em excelente acordo com os espectros SERS adquiridos em $E = -0,3$ V (Figuras 6.4 (a) e 6.5 (a)), que mostram que Cu_2O e a forma neutra do Imid são as principais espécies presentes na superfície do eletrodo de cobre.

Os voltamogramas de um eletrodo de cobre imerso em soluções de KCl $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ (pH = 6,0) e nas soluções acidificadas de Imid $0,001 \text{ mol.dm}^{-3}$ (pH = 5,7) e Imid $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ (pH = 2,0) se encontram reunidos na Figura 6.9, a seguir. A análise do voltamograma da solução quase-neutra de KCl (Figura 6.9 (a)) mostra que, embora o pH desta solução seja mais ácido do que o da solução anterior (Figura 6.8 (a)), o ciclo obtido é essencialmente igual àquele registrado para a solução de pH = 8,3. De fato, os picos atribuídos às reações de formação e redução do Cu_2O e do CuCl podem ser observados nos mesmos potenciais, indicando que os mesmos produtos de corrosão são formados neste meio, através das mesmas reações eletroquímicas. Tal resultado está de pleno acordo com o mecanismo de eletrodissolução do cobre em meios não-inibidos contendo íons Cl^- , o qual demonstra que as reações de oxidação do metal não mostram dependência significativa com o pH da solução [110-114].

O efeito da diminuição do pH sobre a eficiência inibitória (EI) de Imid pode ser visualizado nas Figuras 6.9 (b) e (c). No voltamograma da solução levemente ácida de Imid (Figura 6.9 (b)), é possível visualizar novamente o aumento de corrente associado à formação do CuCl e CuCl_2^- , embora este apresente menor densidade de corrente do que o observado na solução de KCl, e os picos associados ao Cu_2O mostram intensidades significativamente menores do que aqueles presentes nos voltamogramas das Figuras 6.8 (a) – (c). Tal observação qualitativa é corroborada por um valor de corrente de pico igual a $0,05 \text{ mA}$, calculado em $E = -0,48$ V para esta solução. Quando a solução se torna ainda mais ácida (pH = 2,0), os picos atribuídos ao Cu_2O desaparecem do voltamograma (Fig. 6.9 (c)) e apenas os picos do CuCl podem ser visualizados, juntamente com um pico largo e de grande densidade de corrente situado em $E = -1,0$ V, potencial em que foi observado vigorosa evolução de gás hidrogênio. Desta forma, atribuiu-se este pico à redução dos íons H^+ , certamente presentes em alta concentração na interface, em função da acidez da solução e da concentração de cargas negativas na superfície do eletrodo como consequência da polarização catódica. Como o ImidH^+

também está presente em solução e sua proporção é muito maior do que a do Imid neste meio, sua redução à forma neutra também contribui para a corrente catódica observada em $E = -1,0$ V. Tal proposta é suportada pelos espectros SERS da solução $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ em Imid ($\text{pH} = 2,0$), que demonstram claramente a adsorção do Imid neutro em $E = -1,0$ V (Figura 6.7 (c)). Como o CuCl é poroso e não possui características passivantes, tanto o aumento de corrente em $E = -0,10$ V quanto o pico em $E = -0,16$ V apresentam maiores valores de densidade de corrente do que nas soluções de KCl $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$, indicando que a corrosão avança em grande extensão neste pH, ainda que a concentração do azol seja relativamente alta em solução.

A menor eficiência inibitória (EI) do Imid em soluções ácidas está associada ao aumento da concentração do ImidH^+ , que interage com a superfície metálica via fisissorção, em detrimento da quimissorção observada para a forma neutra (Figura 6.3). Como a interação molécula-metal é mais fraca neste caso, espera-se uma menor EI deste inibidor em soluções ácidas, apesar do maior recobrimento superficial oferecido pela orientação paralela desta espécie quando comparada à adsorção perpendicular da forma neutra. É importante ressaltar que os dados eletroquímicos obtidos para estas soluções mostram boa correlação com os espectros SERS exibidos nas Figuras 6.3 – 6.5 e 6.7, que demonstram o aumento da concentração de espécies cloradas e de ImidH^+ na superfície do eletrodo conforme o pH da solução é diminuído.

A combinação das técnicas de voltametria cíclica e SERS permite, ainda, levantar algumas conclusões importantes acerca do mecanismo de interação entre o Imid e o eletrodo de cobre. Sabe-se que o Imid é estável frente a reações de eletroredução em uma ampla janela de potenciais, tanto em solução aquosa quanto não-aquosa [22,117,118]. De fato, os voltamogramas das soluções de Imid não mostram qualquer pico que possa ser relacionado à sua redução no intervalo de potenciais aplicado neste trabalho, o que é confirmado pelos espectros SERS, onde a presença do modo δ_{NH} demonstra a participação da forma neutra na interação com o metal. Diante destas evidências, a formação de um complexo do tipo Cu(I)-azolato, conforme tem sido proposto por outros autores [44,45,119,120], pode ser seguramente descartada. Tal comportamento é muito diferente daquele observado para o benzotriazol (BTAH), onde dados eletroquímicos e espectroscópicos evidenciam a formação de um filme polimérico de benzotriazolato cuproso ($[\text{Cu(I)BTA}]_n$), que é a espécie responsável por

conferir proteção contra a corrosão do metal. A formação do filme passivo neste caso é favorecida pela presença de íons BTA^- , formados na solução aquosa deste inibidor em seu pH natural ($\text{p}K_{a2} = 8,2$) [8,119,120], ao contrário do ânion Imid^- , que só existe em equilíbrio com a molécula neutra em soluções fortemente alcalinas ($\text{p}K_{a2} = 14,4$) [33].

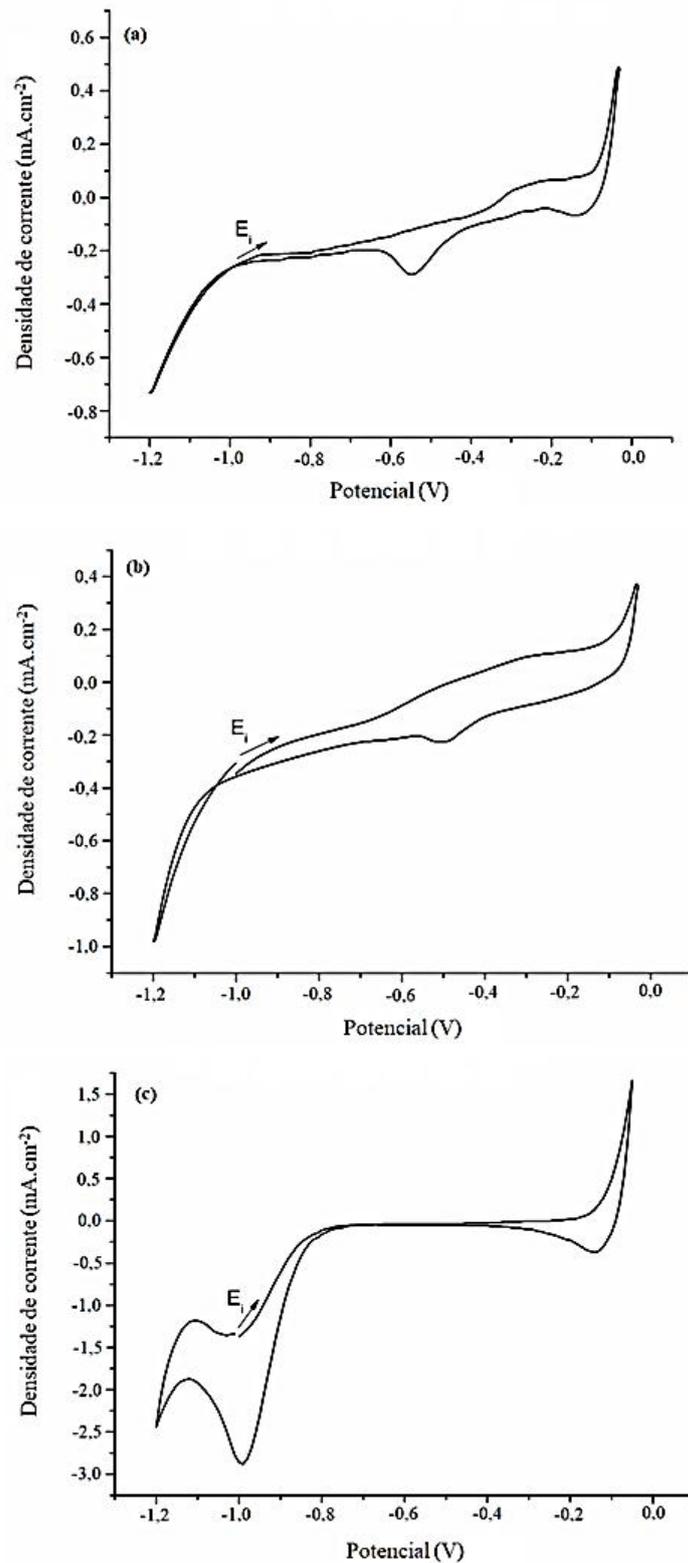


Figura 6.9 - Voltamogramas cíclicos obtidos para um eletrodo de cobre imerso em: **(a)** KCl 0,1 mol.dm⁻³ (pH = 6,0); **(b)** Imid 0,001 mol.dm⁻³ (pH = 5,7); **(c)** Imid 0,1 mol.dm⁻³ (pH = 2,0). (E_i = potencial inicial).

A maior concentração da forma neutra de Imid, aliada à sua adsorção mais forte ao metal, quando comparado à forma protonada, são as principais razões para o seu emprego, como inibidor de corrosão, em pH natural (pH = 8,3). Além disto, a maior espessura da camada de Cu_2O , formada em meio alcalino, conforme elucidada pelas técnicas de voltametria cíclica e SERS, deve ser capaz de conferir alguma proteção adicional. Como os ensaios de determinação de EI são geralmente realizados em potenciais próximos ao potencial de corrosão (E_{OC}), adquiriu-se espectros de superfície nesta condição e em sobrepotenciais anódicos, conforme mostrado na Figura 6.10.

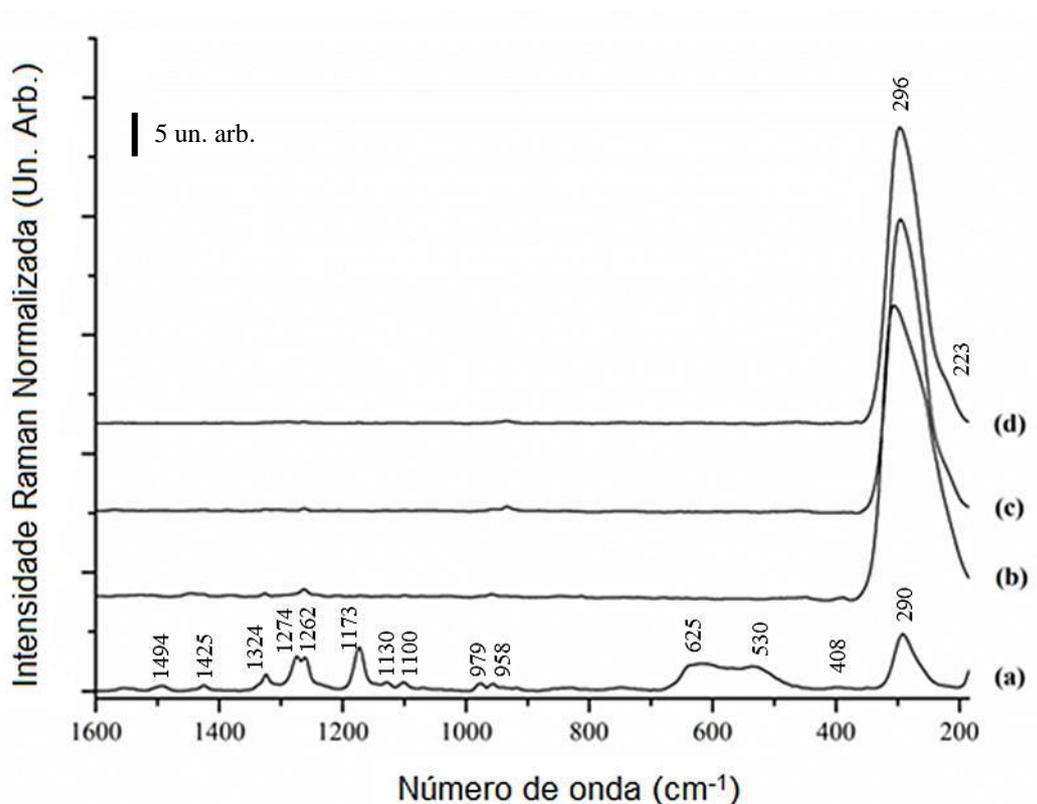
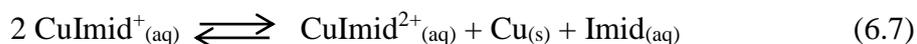


Figura 6.10 – Espectros SERS de uma solução de Imid $0,001 \text{ mol.dm}^{-3}$ (pH = 8,3) em diferentes valores de potencial aplicado (V). (a) $E = -0,07$ (E_{OC}); (b) $E = 0,0$; (c) $E = 0,2$; (d) $E = 0,4$.

O espectro de superfície adquirido em $E = -0,07 \text{ V}$ mostra claramente que Imid e Cu_2O estão adsorvidos sobre o eletrodo. Vale ressaltar que, neste potencial, as bandas mais intensas de Cu_2O (625 e 530 cm^{-1}) têm agora intensidades comparáveis aos sinais mais proeminentes de Imid (1173 e $1262\text{-}1274 \text{ cm}^{-1}$), o que demonstra o espessamento da camada de óxido. A comparação do espectro da Figura 6.10 (a) com aquele da Figura

6.3 (a) assegura tal informação em termos das intensidades relativas. Diante disto, pode-se concluir que a camada mais espessa de Cu₂O, formada no E_{OC} , reduz drasticamente a intensificação do sinal Raman, uma vez que a oxidação do metal diminui a quantidade de elétrons envolvidos na formação do plasma de superfície. Além disto, a redução do sinal Raman sugere a mudança do mecanismo de quimissorção para fisissorção, em virtude do enfraquecimento da interação metal-inibidor. Tal proposta é suportada pela presença de íons Cl⁻ na superfície metálica, conforme mostrado pelo aparecimento das bandas em 290 e 216 cm⁻¹, mas que não foram observadas em $E = -0,3$ V (Figura 6.3 (a)) devido à presença de Imid quimissorvido.

Na Figura 6.10 (b)-(d), quando o potencial é variado para $E \geq 0,0$ V, as bandas de Imid e Cu₂O perdem intensidade ao ponto de quase desaparecerem do espectro. Por outro lado, o modo atribuído a ν_{Cu-Cl} se torna a banda mais intensa e sofre um *upshift* de 6 cm⁻¹. Tal comportamento pode ser interpretado em termos da reação entre o azol e o óxido e formação de um complexo solúvel, que é favorecida em potenciais mais anódicos. Consequentemente, o complexo formado se difunde para o seio da solução, deixando a superfície metálica susceptível ao ataque de íons Cl⁻, cuja aproximação é ainda mais favorável devido à concentração de cargas positivas da polarização anódica. A proposta de formação de um complexo solúvel entre o inibidor e o óxido é suportada por outras evidências experimentais, a exemplo de: (i) as bandas em 530 e 625 cm⁻¹, características de Cu₂O, foram observadas no espectro SERS de um eletrodo de cobre em solução de KCl 0,1 mol.dm⁻³, em $E = 0,0$ V, coexistindo com a banda atribuída ao CuCl em 290 cm⁻¹ [51]; (ii) a formação de espécies contendo Cu(II) deve ocorrer apenas em solução, como produto da reação de desproporcionamento dos íons Cu(I):



A formação de um complexo cúprico em solução foi confirmada pela mudança de coloração da solução, de incolor para azul claro, após algumas horas de imersão (vide ensaios de perda de massa). É importante também ressaltar que a formação de CuO, prevista no diagrama de Pourbaix [95] para um eletrodo de cobre imerso em solução de pH = 8,3 e $E \geq 0,0$ V, não ocorreu neste sistema, possivelmente devido à formação e maior estabilidade do complexo solúvel em solução [102].

A análise dos espectros de superfície adquiridos em $E \geq E_{OC}$ demonstra claramente que Imid possui baixo EI, mesmo em solução alcalina, onde uma melhor performance de proteção seria esperada [9-11,21,23,25]. De fato, a ação de Imid parece se restringir a polarizações catódicas, quimissorvendo sobre a superfície metálica reduzida ou parcialmente oxidada. Tal conclusão está de acordo com sua ação majoritária no ramo catódico da curva de polarização e, portanto, constitui um inibidor predominantemente catódico [23,25]. Deve-se enfatizar que, neste caso, o mecanismo de atuação é fundamentalmente diferente daquele proposto para BTAH, em que a reação do inibidor com a superfície oxidada é uma etapa essencial na formação do filme polimérico e uniforme de Cu(I)BTA. De maneira oposta ao Imid, quando BTAH interage com a superfície reduzida de cobre ou com este metal submetido a polarização catódica, a velocidade de formação do filme polimérico é substancialmente diminuída e a proteção torna-se, então, ineficiente [8].

Voltamogramas cíclicos das soluções de KCl (pH = 6,0 e 8,3) e de Imid (pH = 8,3) também foram obtidos utilizando uma maior janela de potenciais, com o intuito de avaliar o comportamento eletroquímico da interface Cu/Imid/Cl⁻, nas vizinhanças do E_{OC} e em polarização anódica. Os ciclos obtidos para cada solução são mostrados na Figura 6.11, a seguir.

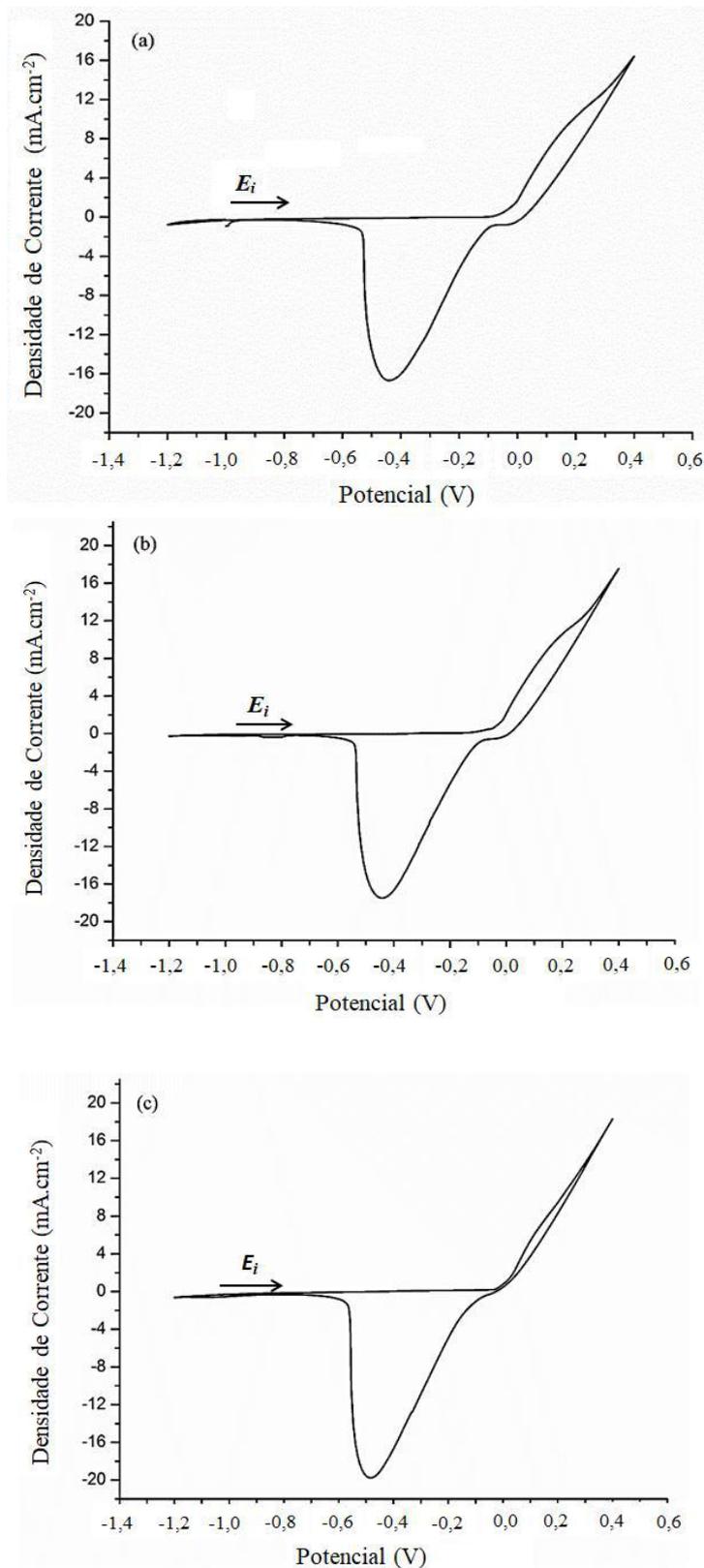


Figura 6.11 – Voltamogramas cíclicos obtidos para um eletrodo de cobre imerso em: (a) KCl 0,1 mol.dm⁻³ em pH = 6,0; (b) KCl 0,1 mol.dm⁻³ em pH = 8,3; (c) Imid 0,001 mol.dm⁻³ em pH = 8,3 (E_i = potencial inicial).

A análise dos voltamogramas mostrados na Figura 6.11 revela que o comportamento eletroquímico do cobre em presença de Imid é muito semelhante aquele observado na ausência do azol. Os ciclos obtidos para as soluções de KCl $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$, em ambos os valores de pH, mostram um pico largo que se inicia em $E = 0,0 \text{ V}$ e se estende até $E = 0,3 \text{ V}$, seguido de um aumento de corrente até $E = 0,4 \text{ V}$, potencial em que o sentido da varredura foi invertido. Na varredura catódica, é possível observar apenas um pico, situado em $E = -0,46 \text{ V}$. Voltamogramas muito semelhantes aos reportados aqui foram obtidos por Fonsati e colaboradores [121], os quais propuseram que CuCl e CuCl_2^- são formados durante a varredura anódica, onde o complexo diclorocuprato se difunde para o seio da solução e permite que a eletrodissolução do metal continue, através do ataque progressivo dos íons cloreto. Conseqüentemente, o pico catódico foi atribuído à redução destes produtos de corrosão que ainda permanecem na região de interface. Com base nestas informações, propõe-se que ocorre a formação de um filme de CuCl sobre a superfície de eletrodo quando elevados sobrepotenciais anódicos são aplicados ao sistema, ao contrário do que ocorre em baixa polarização anódica, onde o CuCl adsorvido parece ser o principal produto de corrosão. Tal interpretação encontra suporte no fato de que a banda atribuída ao $\nu_{\text{Cu-Cl}}$ sofre um *upshift* de 6 cm^{-1} , quando o potencial é variado de $E = -0,07$ para $E = 0,4 \text{ V}$ (Figura 6.10), sugerindo assim, que ocorre um fortalecimento deste oscilador em decorrência da mudança estrutural.

O voltamograma obtido em presença de Imid (Fig. 6.11 (c)) permite observar que o aumento da densidade de corrente na varredura anódica passa a ocorrer em $E = 0,05 \text{ V}$ e o pico atribuído à formação dos produtos de corrosão clorados é bem mais estreito, possivelmente devido à formação concomitante de CuCl e CuCl_2^- e do complexo solúvel CuImid^+ . Além disto, é possível observar uma maior densidade de corrente na varredura anódica, o que resulta em uma maior densidade de corrente do pico catódico. De fato, a corrente de pico, calculada em $E = -0,47 \text{ V}$, para ambas as soluções de KCl são iguais a 16 mA , em contraste com um valor de $18,7 \text{ mA}$, obtido para a solução contendo o azol. Todos estes dados apontam para uma maior velocidade de corrosão do cobre em meios corrosivos contendo íons Cl^- e o Imid, conforme sugerido pelos espectros de superfície (Fig. 6.10), por ensaios de perda de massa e medidas de rugosidade superficial disponíveis na literatura [21,23,25] e pela observação

experimental de que um composto azul é formado quando corpos de prova de cobre são imersos em solução de Imid por um período mais longo.

Com base nos resultados até então apresentados, realizou-se também ensaios gravimétricos, com tempos de imersão variados, visando avaliar as taxas de corrosão apresentadas por corpos de prova de cobre submetidos a um meio corrosivo contendo íons Cl^- , tanto em presença quanto na ausência de Imid. Os resultados são mostrados graficamente nas Figuras 6.12 e 6.13 e se encontram reunidos na Tabela 6.3.

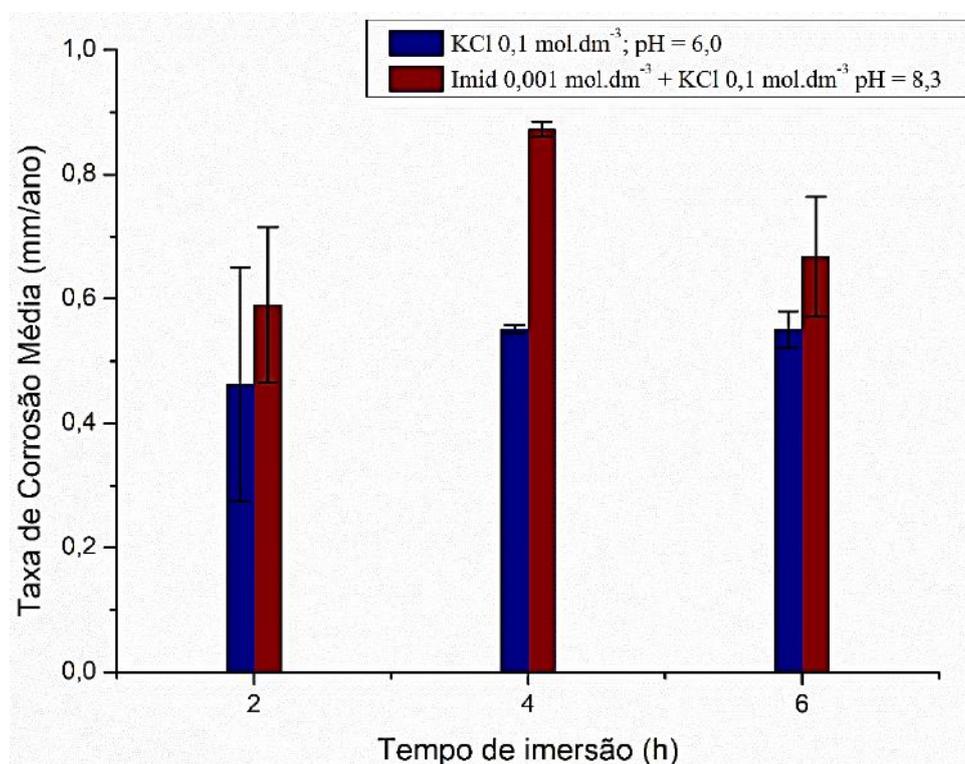


Figura 6.12 – Correlação entre a taxa de corrosão calculada e os diferentes tempos de imersão (2, 4 e 6 h) dos CPs de cobre em soluções de KCl $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ ($\text{pH} = 6,0$) e Imid $0,001 \text{ mol.dm}^{-3}$ ($\text{pH} = 8,3$).

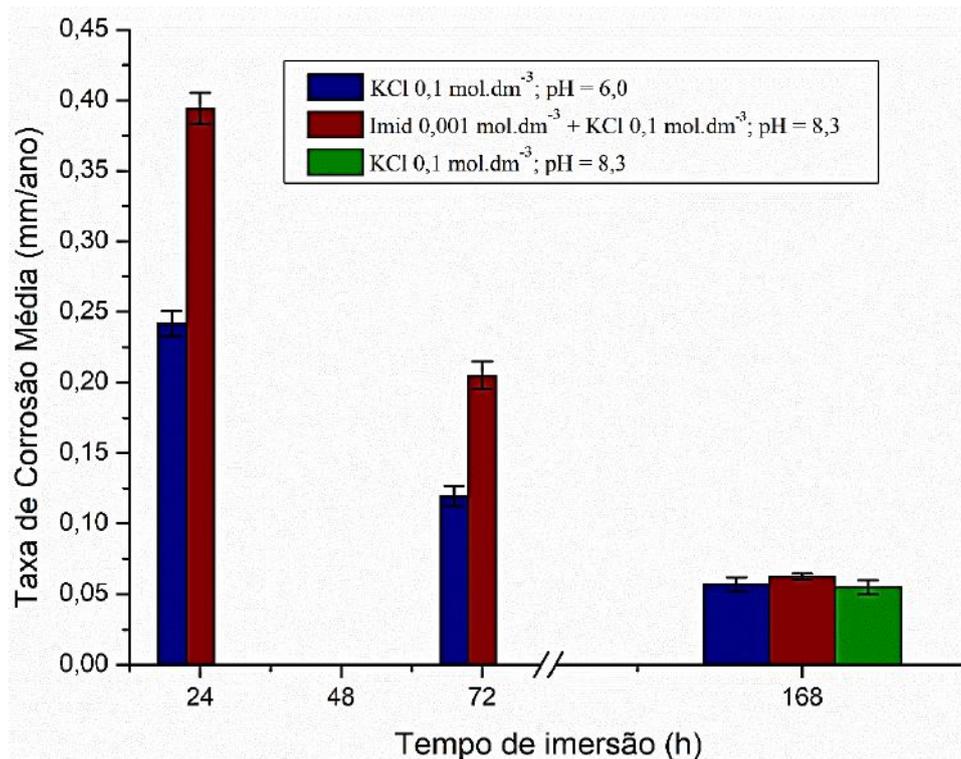


Figura 6.13 – Correlação entre a taxa de corrosão calculada e os diferentes tempos de imersão (24, 72 e 168 h) dos CPs de cobre em soluções de KCl 0,1 mol.dm⁻³ (pH = 6,0 e 8,3) e Imid 0,001 mol.dm⁻³ (pH = 8,3).

Tabela 6.3 – Taxas de corrosão médias calculadas para corpos de prova de cobre imersos em soluções de KCl 0,1 mol.dm⁻³ (pH = 6,0 ou 8,3) ou Imid 0,001 mol.dm⁻³ (pH = 8,3), em diferentes tempos de ensaio.

Tempo de Imersão (h)	Taxas de Corrosão Média (mm/ano)		
	KCl 0,1 mol.dm ⁻³ (pH = 6,0)	KCl 0,1 mol.dm ⁻³ (pH = 8,3)	Imid 0,001 mol.dm ⁻³ + KCl 0,1 mol.dm ⁻³ (pH = 8,3)
2	0,4629 ± 0,188	-	0,5906 ± 0,125
4	0,5512 ± 0,007	-	0,8728 ± 0,012
6	0,5507 ± 0,029	-	0,6679 ± 0,096
24	0,2418 ± 0,009	-	0,3944 ± 0,011
72	0,1195 ± 0,007	-	0,2050 ± 0,010
168	0,0571 ± 0,005	0,0550 ± 0,005	0,0626 ± 0,002

A inspeção dos dados dos gráficos e da tabela mostrados acima revela que as taxas de corrosão calculadas para os CPs imersos em solução de Imid são sempre maiores do que aquelas encontradas para os CPs submetidos a solução de KCl. Ou seja, este azol atua como promotor da corrosão do cobre metálico, nas condições experimentais empregadas e não pode, portanto, ser utilizado como inibidor de corrosão para este metal. Tal comportamento certamente está associado ao fato de que o Imid reage com o Cu_2O , formando um complexo solúvel, que migra para o seio da solução e deixa a superfície metálica exposta para o ataque dos íons Cl^- , conforme anteriormente proposto.

A análise da variação das taxas de corrosão com o tempo evidencia que o mecanismo de corrosão do cobre em meio de KCl e de Imid é, de fato, diferente. Quando os CPs foram expostos ao meio isento de inibidor durante diferentes tempos de imersão, foi possível observar que a taxa de corrosão mantém-se relativamente constante com o tempo, até $t = 6$ h. Em qualquer $t \geq 24$ h, é possível observar uma diminuição linear da velocidade de corrosão com o tempo. Ou seja, a velocidade de corrosão é elevada durante as primeiras horas de imersão, quando a camada de produtos de corrosão ainda é muito fina e porosa para conferir qualquer proteção à superfície metálica. Com o aumento do tempo de contato e, por conseguinte da formação e difusão do CuCl_2^- para o seio da solução, deve ocorrer um aumento da espessura do Cu_2O acumulado na superfície, o que causa um bloqueio parcial da mesma e resulta em diminuição gradual da taxa de corrosão com o tempo de imersão. A variação da taxa de corrosão com o tempo não apresenta comportamento semelhante quando Imid é adicionado ao meio corrosivo. Pode-se observar nas Figuras 6.12 e 6.13 que a taxa de corrosão atinge seu maior valor em $t = 4$ h, a partir do qual ocorre uma diminuição da velocidade com o tempo, o que pode ser interpretado em termos da formação do complexo solúvel $[\text{CuImid}]^{2+}$. Conforme o tempo de imersão aumenta, o Cu_2O passa a se acumular na superfície, apesar do ataque do Imid, causando assim uma diminuição da taxa de corrosão. Como a camada de óxido é menos espessa nos CPs imersos na solução do azol (vide Figura 6.14, abaixo), a velocidade de corrosão é sempre maior do que na solução do branco e a formação do complexo solúvel é facilmente confirmada ao se observar a coloração azul da solução de Imid após o ensaio de imersão, enquanto a solução de KCl se mantém límpida (Figura 6.15).



Figura 6.14 – Fotografias dos corpos de prova de cobre. (a) antes da imersão; (b) após 72 h de imersão em solução de KCl $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$, pH = 6,0; (c) após 72 h de imersão em Imid $0,001 \text{ mol.dm}^{-3}$, pH = 8,3.

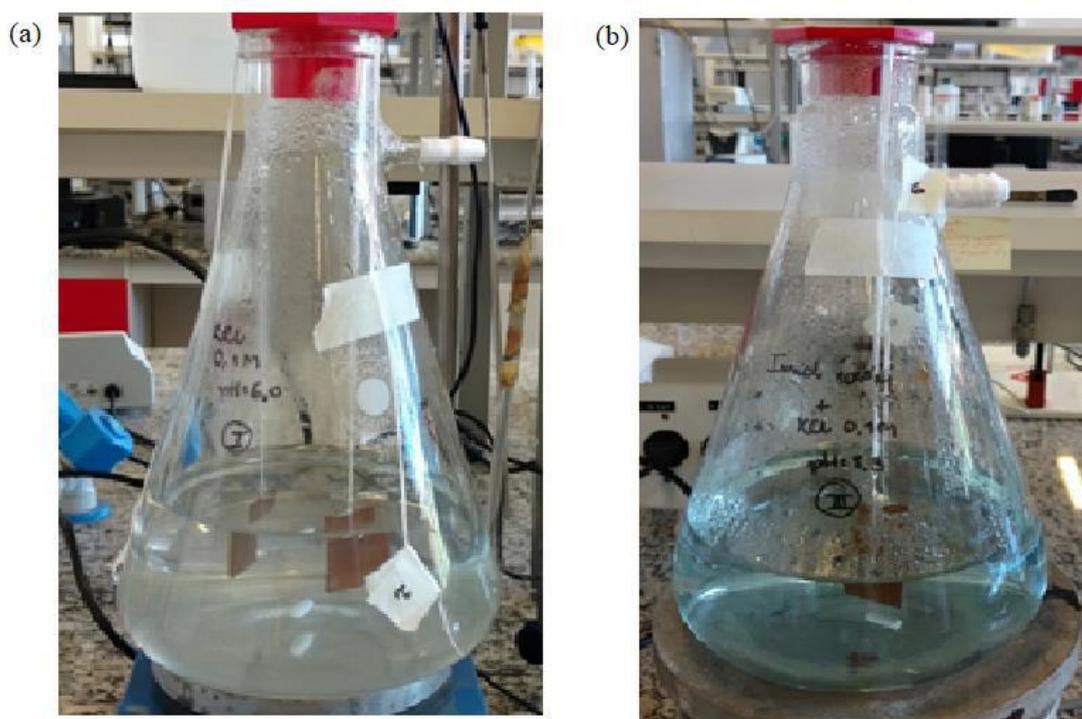
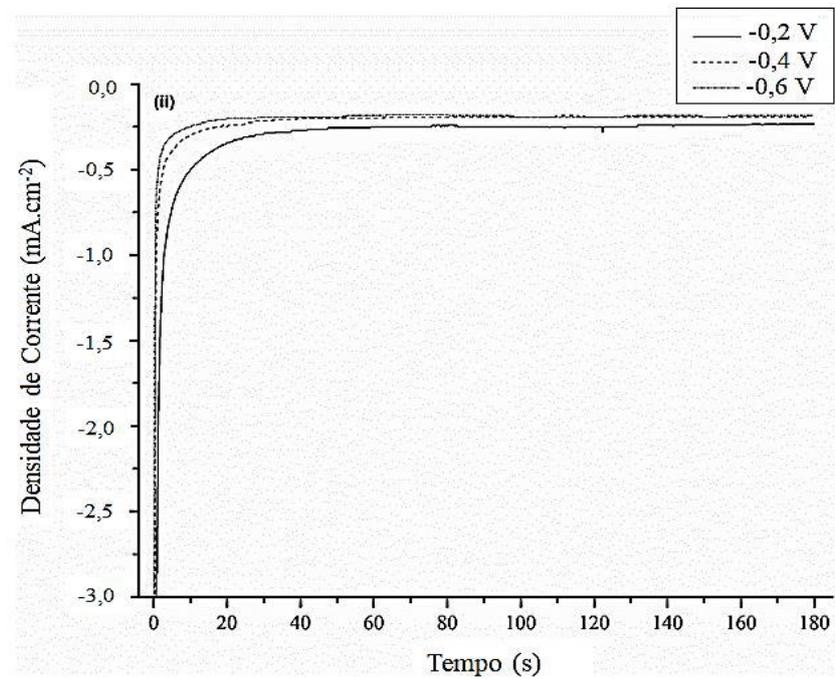
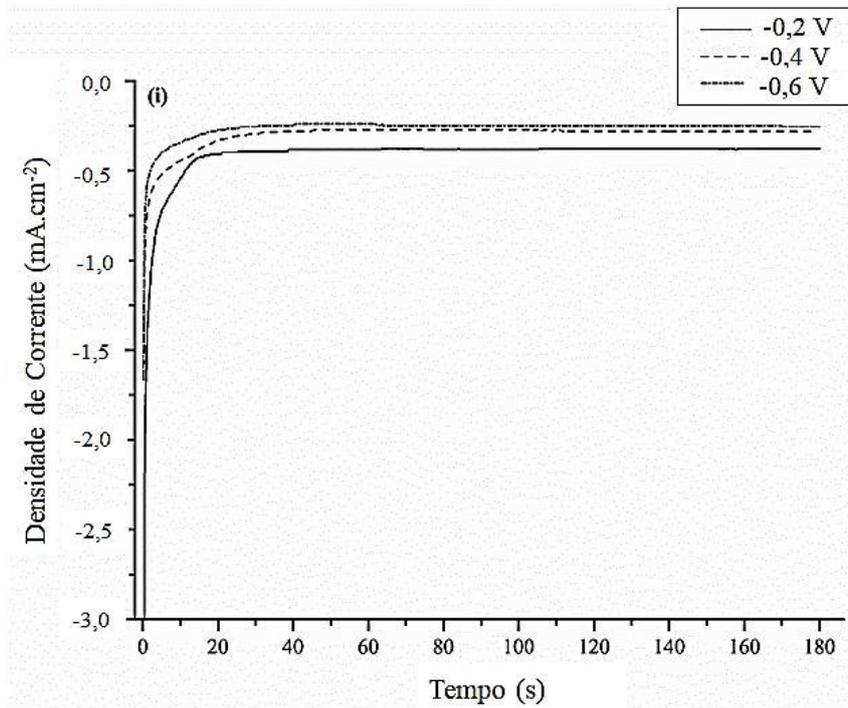


Figura 6.15 – Aspecto das soluções de (a) KCl $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$, pH = 6,0 e (b) Imid $0,001 \text{ mol.dm}^{-3}$, pH = 8,3, após 72 h de imersão dos corpos de prova.

A formação de uma camada de produtos de corrosão menos espessa nas soluções do azol é suportada tanto pelos espectros SERS quanto pelos dados eletroquímicos e gravimétricos. Diante disto, optou-se por realizar ensaios de cronoamperometria a fim de quantificar a espessura deste óxido, formado tanto nas soluções de KCl $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ (pH = 6,0 e 8,3) quanto em Imid $0,001 \text{ mol.dm}^{-3}$ (pH = 8,3), na janela de potenciais

compreendida entre $E = -0,07$ e $-0,6$ V. Curvas representativas obtidas durante o processo de redução dos produtos de corrosão em cada meio podem ser visualizadas na Figura 6.16 e o valor da espessura das camadas destes produtos, avaliada em unidades de monocamadas (ML), se encontram reunidas na Tabela 6.4.



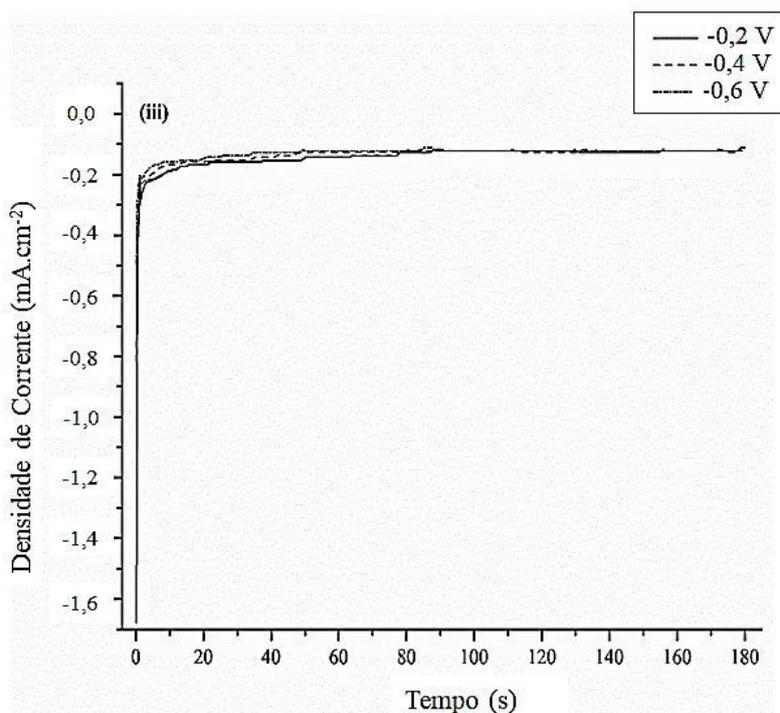


Figura 6.16 – Cronoamperogramas obtidos durante a redução ($E = -1,2$ V) das camadas de produtos de corrosão formados nas soluções de: (i) KCl $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ em pH = 6,0; (ii) KCl $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ em pH = 8,3; (iii) Imid $0,001 \text{ mol.dm}^{-3}$ em pH = 8,3.

Tabela 6.4 – Quantidade estimada de produtos de corrosão formados em cada potencial aplicado, nas soluções de KCl e de Imid (ML = monocamadas).

Potencial (V)	KCl $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ pH = 6,0	KCl $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ pH = 8,3	Imid $0,001 \text{ mol.dm}^{-3}$ + KCl $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ pH = 8,3
-0,07	-	-	65 ± 4 ML
-0,2	44 ± 4 ML	48 ± 2 ML	14 ± 3 ML
-0,3	29 ± 1 ML	30 ± 3 ML	10 ± 4 ML
-0,4	26 ± 1 ML	23 ± 3 ML	8 ± 2 ML
-0,5	23 ± 2 ML	17 ± 1 ML	7 ± 1 ML
-0,6	20 ± 1 ML	17 ± 1 ML	7 ± 1 ML

O número de monocamadas de produtos de corrosão formados em cada meio, durante a etapa de aplicação do potencial selecionado, foi calculado através da integração das curvas obtidas durante a etapa de redução em $E = -1,2$ V, considerando que a carga necessária para oxidar uma monocamada (ML) de Cu à Cu(I) é igual à $0,28 \text{ mC.cm}^{-2}$ [51,110]. Os resultados mostrados na Figura 6.16 e na Tabela 6.5 demonstram claramente que uma camada menos espessa de produtos de corrosão é formada em presença de Imid, em polarização catódica, e que uma quantidade muito maior de camadas está presente no E_{OC} . De fato, a quantidade de produtos de corrosão formada em presença do Imid é ainda maior do que aquela obtida nas soluções de KCl em $E = -0,2$ V (E_{OC} para KCl). Além disto, é importante ressaltar que a quantidade de Cu_2O produzido em ambas as soluções de KCl é praticamente igual, em boa concordância com os espectros de superfície e com os resultados dos ensaios voltamétricos e gravimétricos. Estes resultados endossam a interpretação de que a interação entre o Imid e a superfície reduzida ou parcialmente oxidada de cobre é forte quando potenciais catódicos são aplicados ao eletrodo de trabalho, conforme previamente revelado pela análise dos dados SERS bem como dos resultados publicados por outros autores [23,25]. Sendo assim, o Cu_2O será formado em maior quantidade e se acumulará na superfície metálica no E_{OC} , provocando assim, uma mudança na interação entre o Imid e a superfície, de um regime de quimissorção para fisissorção, até o ponto em que a formação do complexo solúvel CuImid^+ é favorecida em polarização anódica, através da reação entre o azol e o óxido cuproso. Como não ocorre a formação de um segundo produto solúvel na solução de KCl, o CuCl_2^- pode se hidrolisar e produzir o Cu_2O , que se acumula na superfície e oferece algum grau de proteção contra a corrosão do metal de base, explicando, assim, a menor quantidade de produtos de corrosão quando $E < E_{OC}$.

6.2 Adsorção de 4-MeImid em uma superfície de Cu

6.2.1 Espectros Raman de 4-MeImid em diferentes ambientes locais

Os espectros Raman normal de 4-MeImid cristalino, em solução aquosa (pH = 10,8) e o espectro SERS, adquirido em um eletrodo de cobre a partir de uma solução 0,001 mol.dm⁻³ em KCl 0,1 mol.dm⁻³ (pH = 8,8), são mostrados na Figura 6.17. Os valores de número de onda, intensidades relativas e atribuição para as bandas do azul encontram-se reunidos na Tabela 6.5.

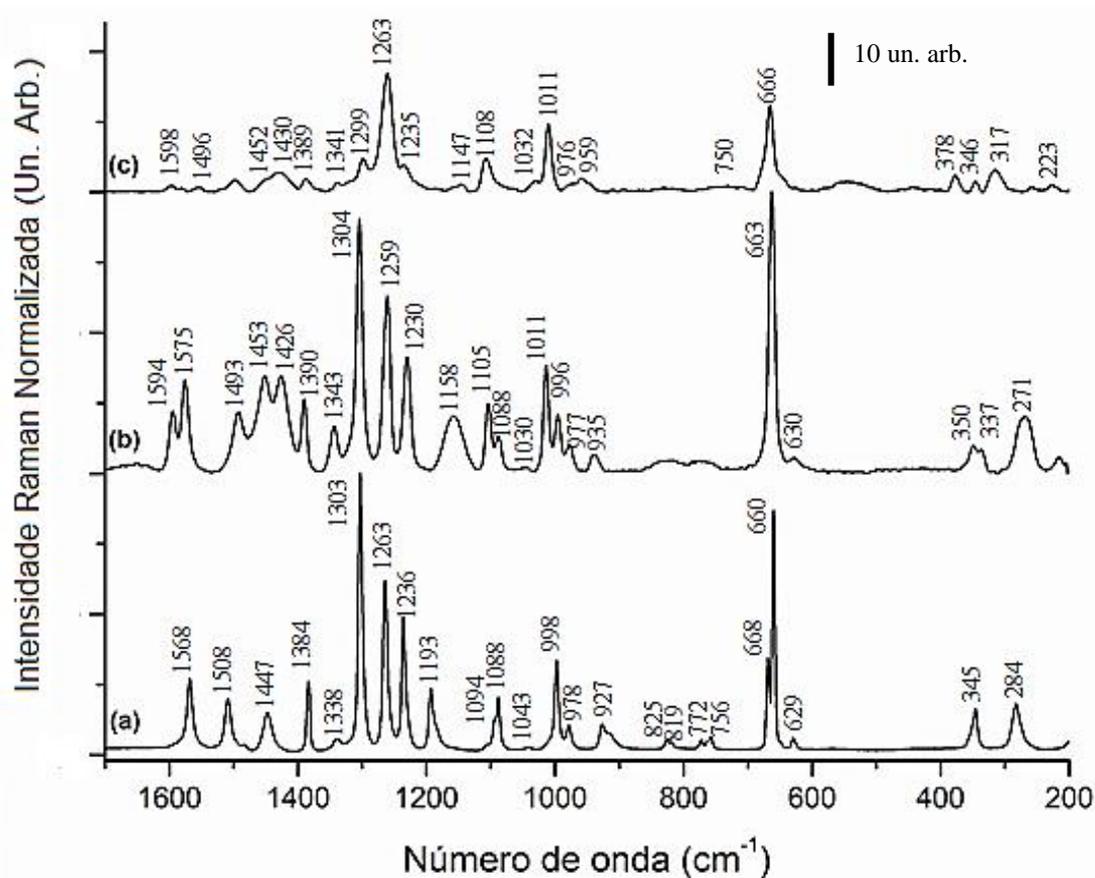


Figura 6.17 – Espectros Raman normal do 4-MeImid: (a) sólido; (b) solução 1,0 mol.dm⁻³; (c) SERS da solução 0,001 mol.dm⁻³ ($E = -1,0$ V), adquirido em eletrodo de cobre

Tabela 6.5 – Números de onda, intensidades relativas e atribuição das bandas de 4-MeImid sólido, em solução aquosa e adsorvido em um eletrodo de cobre.

Sólido	Solução	SERS ($E = -1,0 \text{ V}$)	Atribuição ^[40,121-123]
-	-	223 (1) ^a	$\delta_{\text{Cu-N-C}} + \delta_{\text{Cu-Cl}}$ ^{b,c,d}
284	271	-	$\omega_{\text{C4C6}} + \tau_{\text{anel}}$; A''
-	-	317 (3)	$\nu_{\text{Cu-N}}$ ^d
345	337/350	346 (2)/378 (4)	$\delta_{\text{C4C6}} + \rho_{\text{CH3}}$; A'
629	630	-	τ_{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)	δ_{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)	δ_{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)	δ_{CH3} ; A'
-	1426	1430 (3)	$\delta_{\text{NH}} + \nu_{\text{N1C2}} + \nu_{\text{C5N1}}$; A'
1447	1453	1452 (2)	δ_{CH3} ; A'
1508	1493	1496 (2)	$\nu_{\text{C2N3}} + \delta_{\text{C2H}}$; A'
1568	1575/1594	1598 (2)	$\nu_{\text{C4C5}} + \nu_{\text{C4C6}}$; A'

a - Intensidades Relativas são reportadas entre parênteses.

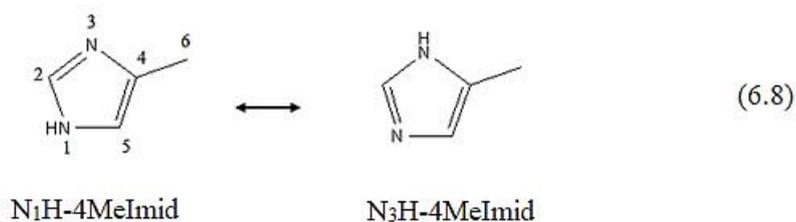
b - τ e ω correspondem, respectivamente, aos modos fora-do-plano “*twisting*” e “*wagging*”, enquanto ρ , δ e ν representam as vibrações “*rocking*”, de deformação angular e de estiramento no-plano do anel imidazólico.

c - A' e A'' representam as espécies de simetria do grupo de pontos C_s , ao qual 4-MeImid pertence.

d – Atribuição do presente trabalho.

Embora a estrutura cristalina de 4-MeImid ainda não tenha sido determinada, seu espectro vibracional em fase sólida é bem caracterizado na literatura [40,122-124], o que permite a análise das mudanças no ambiente local da molécula, decorrentes da solvatação e adsorção. O espectro Raman do sólido (Figura 6.17 (a)) mostra várias bandas muito intensas e estreitas na região entre 200 e 1600 cm^{-1} . Neste intervalo, a banda em 1193 cm^{-1} (δ_{NH}), que é sensível aos efeitos de solvatação, tem sua largura à meia altura aumentada e desloca para 1158 cm^{-1} , em solução aquosa (Figura 6.17 (b)). Essas mudanças são ocasionadas pela ruptura parcial das ligações hidrogênio entre as moléculas deste azol e o estabelecimento de novas interações com a água.

Além dos efeitos da solvatação, o espectro da solução aquosa mostra várias novas bandas, situadas em 1594/1575, 1011/996, 1343/1304, 337/350 cm^{-1} , que são atribuídas ao equilíbrio entre os dois tautômeros ($\text{N}_3\text{H}/\text{N}_1\text{H}$, respectivamente – vide estruturas em 6.8). Dentre estas bandas, o modo ν_{C4C5} e as bandas em 1011/996 cm^{-1} têm sido considerados bons “marcadores” na distinção entre as diferentes formas tautoméricas, catiônica, aniônica e coordenadas a íons metálicos. Em temperatura ambiente, o tautômero N_1H constitui a espécie predominante no sólido e em solução aquosa [38-40,122,124].



O espectro SERS de 4-MeImid adsorvido em eletrodo de cobre, a partir de uma solução 0,0005 mol.dm^{-3} , foi examinado em detalhes em um trabalho realizado anteriormente em nosso grupo [80]. No presente trabalho, optou-se por utilizar uma solução 0,001 mol.dm^{-3} do azol, a fim de permitir uma comparação correta com os resultados obtidos para Imid. Apesar da solução empregada na aquisição do espectro da Figura 6.17 (c) ser duas vezes mais concentrada, o espectro SERS aqui mostrado está em excelente acordo com aquele reportado por Wysard [80]. Além do usual efeito de intensificação provocado pela superfície nanoestruturada e alargamento das bandas do adsorvato, o espectro da Figura 6.17 (c) revela que a estrutura eletrônica de 4-MeImid é modificada durante a adsorção, evidenciada pela inversão nas intensidades relativas das

bandas em 1299 e 1263 cm^{-1} , quando comparadas com os espectros do sólido e da solução aquosa, e pelo aumento significativo da razão I_{1263}/I_{660} . Uma banda situada em 1598 cm^{-1} , na região do modo ν_{C4C5} , completa o espectro e indica a adsorção preferencial de uma das formas tautoméricas na superfície metálica, em contraste com o que ocorre na solução aquosa. O surgimento de bandas em 222 e 317 cm^{-1} permite concluir que 4-MeImid quimissorve sobre a superfície de cobre reduzida, empregando o par eletrônico isolado na interação, de maneira análoga ao Imid. A banda em aproximadamente 960 cm^{-1} , atribuída ao modo δ_{anel} da molécula coordenada ao metal, confirma esta proposta. Embora o azol exista em equilíbrio tautomérico em solução aquosa, a discussão acerca de qual tautômero se adsorve preferencialmente sobre o metal foge ao escopo desta Tese e será discutido futuramente em outro trabalho do grupo.

6.2.2 Dependência do potencial e do pH sobre os espectros SERS

Os espectros SERS em diferentes valores de potencial são mostrados na Figura 6.18 e a Tabela 6.6 reúne alguns deles juntamente com a atribuição das bandas de 4-MeImid.

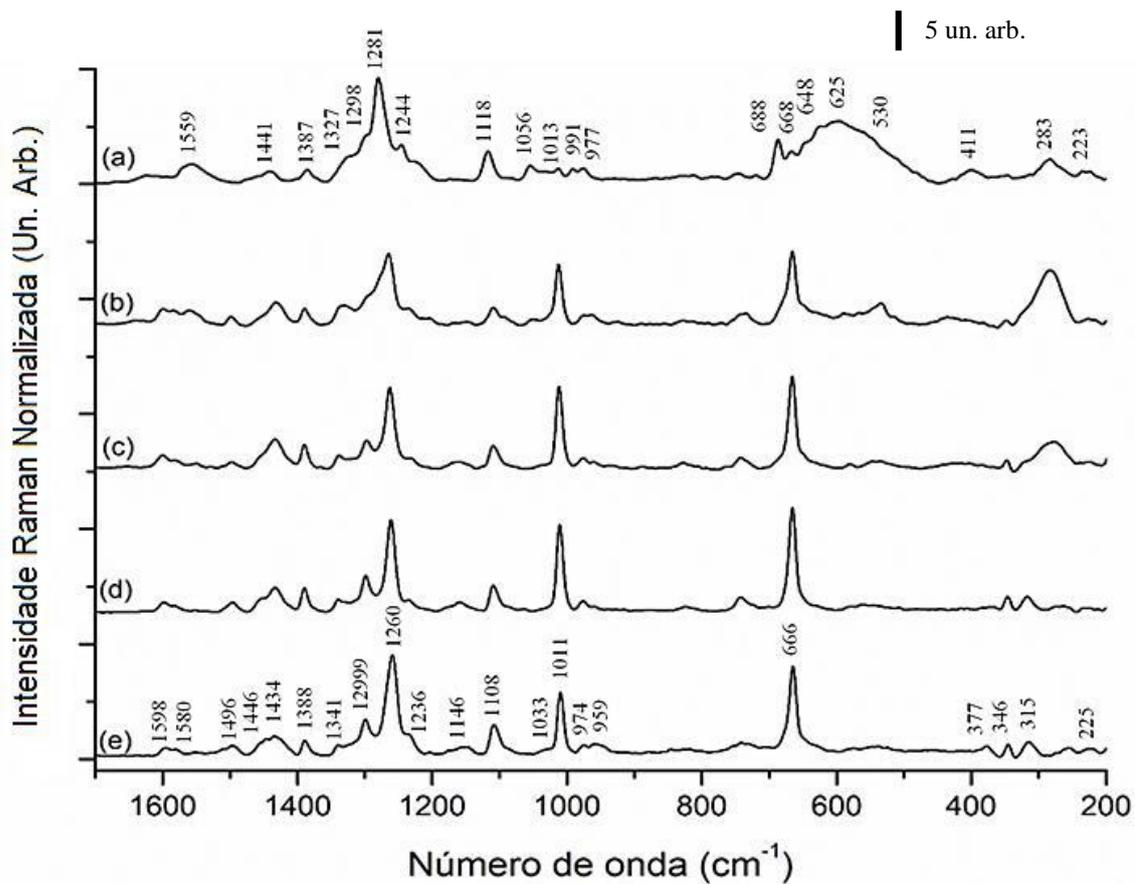


Figura 6.18 – Espectros SERS de uma solução $0,001 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ de 4-MeImid ($\text{pH} = 8,8$) em diferentes potenciais (V): (a) -0,3; (b) -0,5; (c) -0,7; (d) -0,9; (e) -1,2.

Tabela 6.6 – Números de onda, intensidades relativas e atribuição das bandas de 4-MeImid adsorvido sobre um eletrodo de cobre e para três potenciais selecionados.

$E = -1,2 \text{ V}$	$E = -0,7 \text{ V}$	$E = -0,3 \text{ V}$	Atribuição ^[40,121-123]
225 (1)	223 (1)	223 (1)	$\delta_{\text{Cu-N-C}} + \delta_{\text{Cu-Cl}}^{\text{b}}$
-	277 (4)	283 (4)	$\nu_{\text{Cu-Cl}}^{\text{b}}$
315 (3)	313 (2)	-	$\nu_{\text{Cu-N}}^{\text{b}}$
346 (3)/377 (2)	348 (1)/380 (1)	-	$\omega_{\text{C4C6}} + \rho_{\text{CH3}}; \text{A}'$
-	-	648 ^a	$\tau_{\text{anel}}; \text{A}''$
666 (15)	666 (18)	668 ^a	$\nu_{\text{C4C6}} + \delta_{\text{anel}}; \text{A}'$
-	-	688 (7)	$\tau_{\text{anel}} + \omega_{\text{C4C6}}; \text{A}''$
959 (3)	960 (3)	-	$\delta_{\text{anel}}; \text{A}'$
974 (2)	976 (4)	977 (3)	$\rho_{\text{CH3}} + \delta_{\text{anel}} + \nu_{\text{N3C4}}; \text{A}'$
991/1011 (11)	992/1013 (14)	991/1013 (2)	$\rho_{\text{CH3}} + \nu_{\text{C4C5}} + \delta_{\text{anel}}; \text{A}'$
1033 (2)	1039 (1)	1040 (2)	$\delta_{\text{CH3}} + \nu_{\text{anel}}; \text{A}'$
-	-	1056 (3)	-
1108 (6)	1109 (6)	1118 (6)	$\nu_{\text{N1C5}} + \delta_{\text{C5H}} + \delta_{\text{C2H}}; \text{A}'$
1146 (2)	1145 (2)	-	$\delta_{\text{NH}}; \text{A}'$
1236 (4)	1236 (2)	1244 (7)	$\delta_{\text{C5H}} + \delta_{\text{C2H}} + \nu_{\text{C5N1}}; \text{A}'$
1260 (18)	1263 (12)	1281 (19)	$\delta_{\text{C5H}} + \delta_{\text{C2H}} + \nu_{\text{C2N3}}; \text{A}'$
1299 (7)	1297 (5)	1298 (8)	$\nu_{\text{N3C2}} + \nu_{\text{N3C4}} + \nu_{\text{C5N1}}; \text{A}'$
1341 (2)	1340 (3)	1327 (5)	$\nu_{\text{N1C2}} + \nu_{\text{N3C4}} + \nu_{\text{C5N1}}; \text{A}'$
1388 (3)	1388 (2)	1387 (3)	$\delta_{\text{CH3}}; \text{A}'$
1434 (4)	1434 (4)	-	$\delta_{\text{NH}} + \nu_{\text{N1C2}} + \nu_{\text{C5N1}}; \text{A}'$
1446 (3)	1445 (5)	1441 (2)	$\delta_{\text{CH3}}; \text{A}'$
1496 (2)	1497 (1)	-	$\nu_{\text{C2N3}} + \delta_{\text{C2H}}; \text{A}'$
-	1550 (1)	1559 (3)	$\nu_{\text{C4C5}} + \nu_{\text{C4C6}}; \text{A}'$
1580/1598 (2)	1581/1599 (2)	-	$\nu_{\text{C4C5}} + \nu_{\text{C4C6}}; \text{A}'$

a – Impossível determinar as intensidades relativas devido à sobreposição com as bandas de Cu_2O .

b – Atribuições do presente trabalho.

No espectro SERS adquirido em $E = -0,3$ V (Figura 6.18 (a)) é possível observar que a banda mais intensa do espectro do 4-MeImid situa-se em 1281 cm^{-1} , enquanto outras bandas de menor intensidade podem ser visualizadas na região entre 600 e 1600 cm^{-1} , onde apenas uma banda pode ser encontrada em 1559 cm^{-1} , na região do modo ν_{C4C5} , o que pode ser interpretado em termos da adsorção preferencial de uma das formas tautoméricas do 4-MeImid. É interessante notar a intensificação dos modos fora-do-plano (A''), situados em 648 e 688 cm^{-1} , cuja presença aliada à baixa intensidade relativa dos modos no-plano (A') indica que a molécula se encontra inclinada em direção ao eletrodo metálico. A formação de uma camada de Cu_2O na superfície metálica é caracterizada pelas bandas em 411 , 530 e 625 cm^{-1} [47,51,53,103] e o CuCl adsorvido é caracterizado pelas bandas em 283 e 223 cm^{-1} , indicando assim que neste potencial o óxido não é suficientemente espesso para bloquear os íons Cl^- e o 4-MeImid não parece ser eficiente em bloquear os poros deste óxido.

Conforme o potencial se torna mais catódico (Figura 6.18 (b) – (d)), é possível observar um aumento de intensidade das principais bandas do 4-MeImid, o qual resulta da redução parcial do Cu_2O presente na superfície do eletrodo. É interessante notar que os modos A' da molécula do 4-MeImid ganham intensidade, especialmente as bandas em ~ 1010 e 666 cm^{-1} , que passam a ter intensidade comparável aquela do modo em 1275 cm^{-1} . Além disto, bandas em 1559 e 1598 cm^{-1} estão presentes na região do modo ν_{C4C5} , indicando que ambas as formas tautoméricas podem coexistir na superfície metálica. Na região de baixo número de onda, nota-se uma banda em 283 cm^{-1} ($\nu_{\text{Cu-Cl}}$), que perde intensidade conforme o potencial torna-se mais negativo e um ombro em 316 cm^{-1} ($\nu_{\text{Cu-N}}$), que se intensifica e se resolve em potenciais mais catódicos (Figura 6.18 (d) e (e)). A banda em 225 cm^{-1} ($\delta_{\text{Cu-N-C}} + \delta_{\text{Cu-Cl}}$) completa o espectro. A intensificação dos modos A' e a conseguinte perda de intensidade dos modos A'' pode ser interpretada em termos de uma mudança na orientação molecular, que se aproxima cada vez mais da normal a superfície do eletrodo. Quando $E = -1,2$ V (Figura 6.18 (e)), a intensidade relativa das bandas do 4-MeImid é máxima, como consequência da orientação perpendicular da molécula em relação ao metal. Em $E \leq E_{\text{máx}}$, observa-se uma redução gradual da intensidade das principais bandas do 4-MeImid, até $E = -1,5$ V. Qualquer potencial mais catódico do que este valor culminará na redução da molécula neutra à sua forma aniônica, como mostra o espectro da Figura 9.2 (e), onde é possível observar

apenas as principais bandas do 4-MeImid⁻ adsorvido (1263, 300 e 218 cm⁻¹). Tal atribuição é suportada pelo espectro Raman normal do ânion em solução, o qual apresenta uma banda intensa em 1255 cm⁻¹ ($\delta_{C5H} + \nu_{C5N1} + \nu_{C2N3}$) e que sofre deslocamento para maior número de onda mediante interação com um metal [40,125].

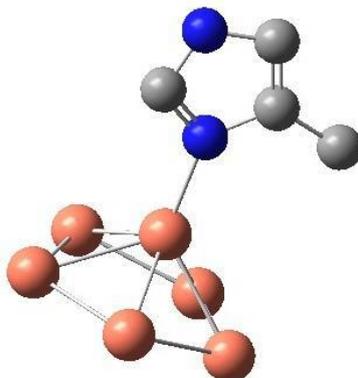


Figura 6.19 - Representação esquemática da adsorção de 4-MeImid sobre um *cluster* de seis átomos de cobre. Cores: vermelho = cobre; azul = nitrogênio; cinza = carbono (os átomos de hidrogênio foram omitidos na visualização). Adaptado da ref. [80].

Como já observado, soluções aquosas de 4-MeImid apresentam pH alcalino devido à reação de hidrólise e formação de 4-MeImidH⁺, similar ao comportamento exibido pelo Imid (equação 6.1). Por outro lado, nenhum espectro SERS tem sido reportado na literatura para este cátion, apenas seu espectro Raman normal, que é caracterizado em solução pelo aparecimento de uma banda em 1634 cm⁻¹ (ν_{C4C5}) [40]. Diante disto, soluções ácidas de 4-MeImid 0,01 e 0,1 mol.dm⁻³ (pH = 2,0) foram preparadas, de modo que a proporção [4-MeImid]:[4-MeImidH⁺] vale 1:3,16 x 10⁵ com base no seu pK_a (7,5) [37] e utilizando a equação 6.2.

Para tal, adquiriu-se espectros das soluções 0,01 e 0,1 mol.dm⁻³ em 4-MeImid, em pH = 2,0, em que o emprego da solução mais diluída é justificado com base nos ensaios de inibição de corrosão [26,29], enquanto que a concentração de 0,1 mol.dm⁻³ foi selecionada a fim de permitir uma comparação segura com a solução ácida de Imid. Os espectros SERS de ambas as soluções podem ser visualizados nas Figuras 6.20 e 6.21, a seguir.

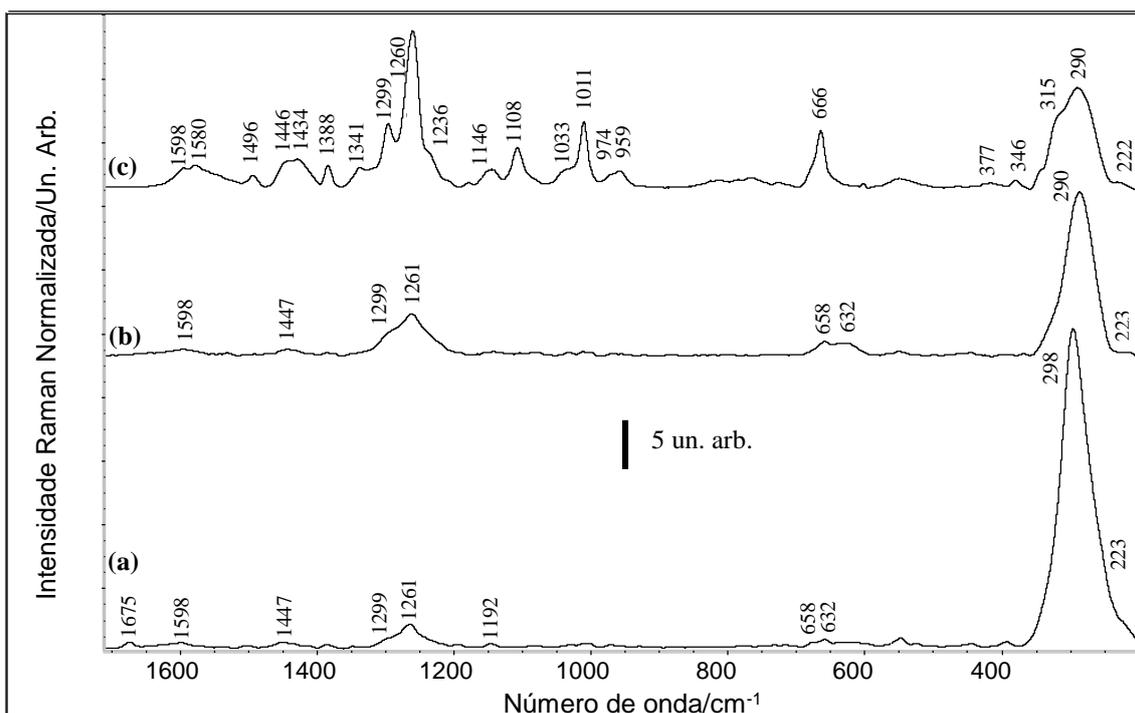


Figura 6.20 - Espectros SERS de uma solução de 4-MeImid $0,01 \text{ mol.dm}^{-3}$ ($\text{pH} = 2,0$) em função do potencial aplicado. (a) $E = -0,3 \text{ V}$; (b) $E = -0,6 \text{ V}$; (c) $E = -1,0 \text{ V}$.

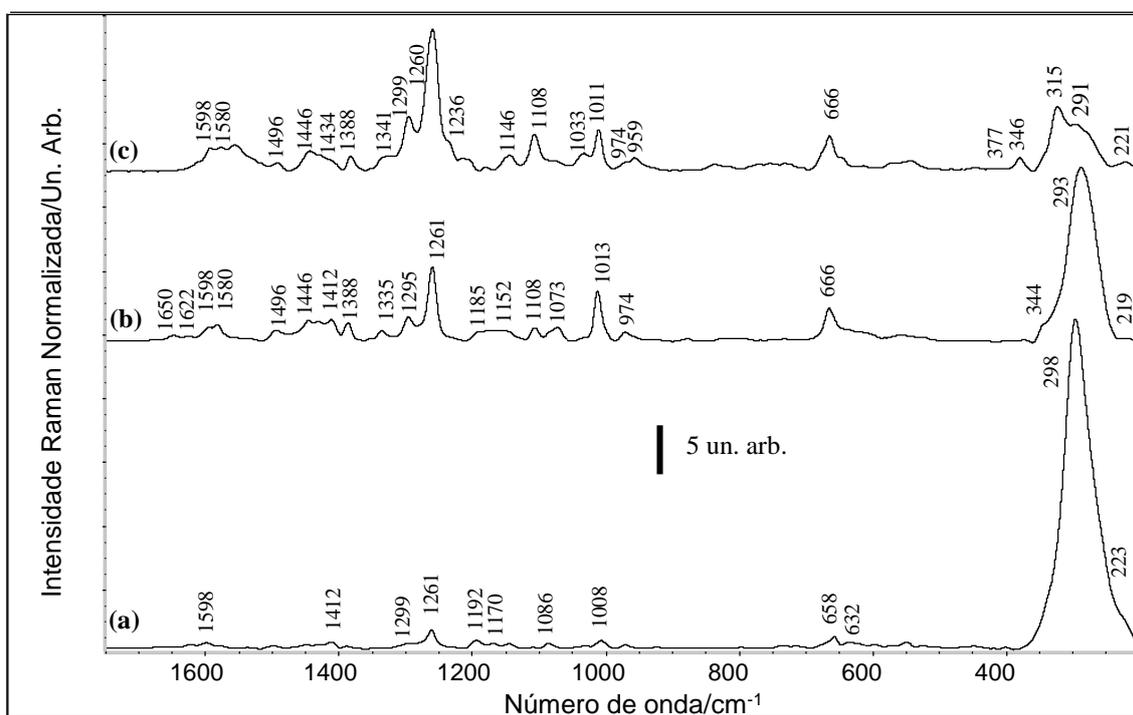


Figura 6.21 - Espectros SERS de uma solução de 4-MeImid $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ ($\text{pH} = 2,0$) em função do potencial aplicado. (a) $E = -0,3 \text{ V}$; (b) $E = -0,6 \text{ V}$; (c) $E = -1,0 \text{ V}$.

No que concerne ao 4-MeImid, os espectros SERS adquiridos em $E = -0,3$ V (Fig. 6.20 (a) e 6.21 (a)) revelam bandas muito fracas, na região entre 600 e 1700 cm^{-1} . A relação sinal-ruído das bandas na região do modo ν_{C4C5} é tão baixa que não é possível distinguir a banda em ~ 1634 cm^{-1} , característica desta vibração no 4-MeImidH⁺ [39,40]. Apesar disto, é possível visualizar uma banda em ~ 1675 cm^{-1} , no espectro da solução mais diluída (Figura 6.20 (a)). Esta banda poderia ser atribuída à vibração ν_{C4C5} do 4-MeImidH⁺ adsorvido ao eletrodo de cobre, contudo, a diminuição de sua intensidade conforme a concentração da solução de 4-MeImid aumenta elimina esta possibilidade. Além disto, nenhum aumento de intensidade relativa das bandas situadas entre 600 e 1600 cm^{-1} foi observado no espectro da solução $0,1$ $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$. Diante disto, conclui-se que o 4-MeImidH⁺ não se adsorve sobre o cobre e, portanto, deve interagir com o mesmo através da formação de um par iônico com o Cl⁻ ou simplesmente permanecer na solução. De fato, a interação do 4-MeImidH⁺ com a camada de CuCl resultaria em baixa intensificação das bandas do cátion. É importante ressaltar que este comportamento é diferente daquele observado para o Imid, onde foi possível observar uma tendência linear entre as intensidades relativas das principais bandas do ImidH⁺ e acidez do meio, o que corroborara a proposta de interação direta desta espécie com a superfície do eletrodo.

Conforme o potencial é variado no sentido catódico (Figuras 6.20 e 6.21 (b)), o 4-MeImidH⁺ começa a ser reduzido a sua forma neutra, a qual permanece adsorvida no eletrodo. O início do processo de redução é melhor observado no espectro da solução $0,1$ $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, onde o maior número de moléculas do inibidor em proximidade com a superfície facilita a reação ($I_{298}/I_{1265} = 2,41$ para $c = 0,1$ $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ enquanto a razão vale $3,275$ para $c = 0,01$ $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$). Quando $E = -1,0$ V (Figuras 6.20 e 6.21 (c)), o espectro SERS torna-se característico da espécie neutra adsorvida, porém, ainda é possível ver a banda característica da vibração $\nu_{\text{Cu-Cl}}$ em 293 cm^{-1} . Neste potencial foi possível, ainda, observar a evolução de gás H₂, oriundo da redução dos íons H⁺.

6.2.3 Ensaio eletroquímico, gravimétrico e espectro Raman de superfície em

$E \geq E_{oc}$

O comportamento eletroquímico de um eletrodo de cobre imerso em soluções de KCl 0,1 mol.dm⁻³ (pH = 8,8) ou 4-MeImid 0,001 mol.dm⁻³ (pH = 8,8) foi investigado através da técnica de voltametria cíclica. Os voltamogramas de ambas as soluções são mostrados na Figura 6.22, a seguir, juntamente com o ciclo obtido para a solução de KCl 0,1 mol.dm⁻³ em pH = 6,0, o qual foi incluído para facilitar a comparação.

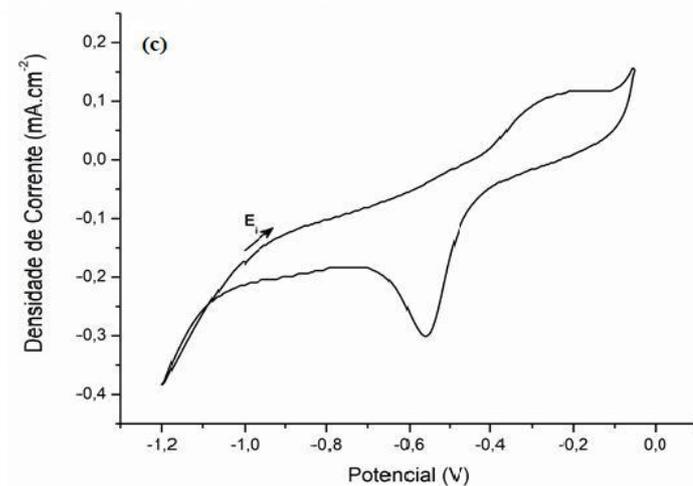
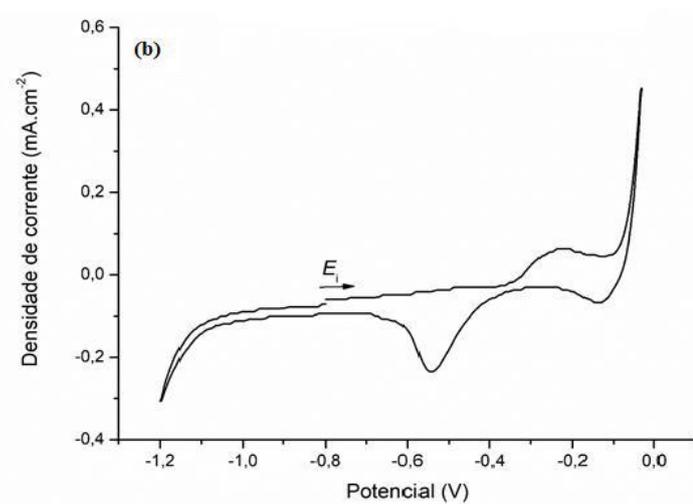
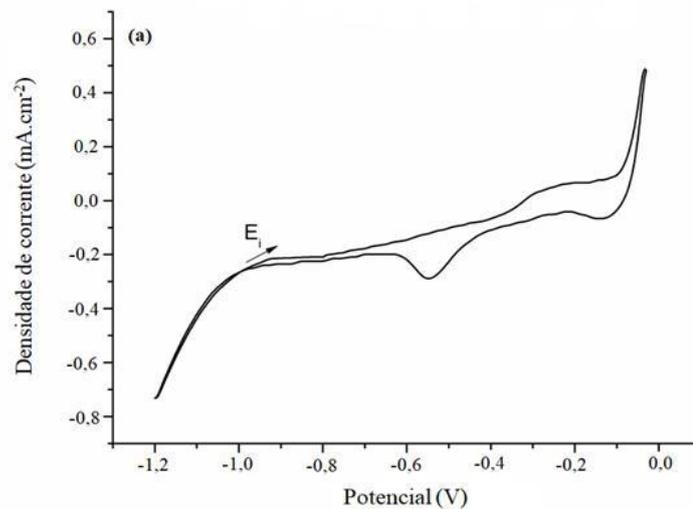


Figura 6.22 – Voltamogramas cíclicos obtidos para um eletrodo de cobre imerso em: (a) KCl $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ em pH = 6,0; (b) KCl $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ em pH = 8,8; (c) 4-MeImid $0,001 \text{ mol.dm}^{-3}$ em pH = 8,8.

A análise dos ciclos mostrados na Figura 6.22 (a) e (b) revela que essencialmente os mesmos processos eletroquímicos ocorrem nas soluções de KCl, independentemente do pH da solução. Ou seja, em ambos os meios, é possível observar o início da dissolução anódica do metal em $E = -0,35$ V, o qual dá origem a um pico largo, atribuído a formação do Cu_2O , e um aumento de corrente em $E = -0,10$ V, associado ao CuCl e CuCl_2^- . Na varredura catódica, pode-se observar os picos de redução das espécies cloradas, em $E = -0,16$ V, e aquele atribuído à redução do óxido, em $E = -0,51$ V.

A adição do 4-MeImid ao eletrólito (Figura 6.22 (c)) causa uma diminuição da densidade de corrente anódica quando o potencial de inversão ($E = -0,05$ V) é alcançado, indicando assim, que uma menor quantidade de CuCl e CuCl_2^- é produzida neste meio do que em KCl. Na varredura catódica, é possível observar apenas um pico, em $E = -0,51$ V, o qual tem sido atribuído à redução do Cu_2O . Certamente, a ausência de um pico de redução em $E = -0,16$ V está relacionada à baixa concentração interfacial dos produtos de corrosão clorados, cuja difusão para o seio da solução e conseguinte conversão à Cu_2O (reação 6.6), favorável em meio alcalino, justificam esta interpretação. É interessante notar que, apesar da camada de óxido, os íons Cl^- conseguem atingir a superfície metálica e atacá-la, como mostra o aumento de corrente em $E = -0,08$ V. A formação de CuCl na superfície metálica em contato com o Imid só foi observada em $E = -0,07$ V nos espectros SERS, enquanto na voltametria (Figura 6.8 (b)), o aumento de corrente característico da formação desta espécie não foi visualizado. A explicação para esta aparente diferença reside nos valores do E_{OC} dos sistemas Cu/Imid e Cu/4-MeImid. Como o E_{OC} do segundo sistema ($-0,120$ V) está mais afastado do potencial de inversão, o eletrodo de trabalho experimenta uma maior sobretensão anódica até $E = -0,05$ V, permitindo assim, que o Cl^- se aproxime da superfície em potenciais menores do que aquele do sistema contendo o Imid ($E_{\text{OC}} = -0,07$ V). Naquele sistema, a identificação espectroscópica do CuCl foi possível devido à grande sensibilidade da técnica SERS. Adicionalmente, o acesso dos íons Cl^- à superfície metálica, no sistema contendo o 4-MeImid, é facilitado pela formação de uma camada de Cu_2O ligeiramente menos espessa, nesta janela de potenciais. De fato, o cálculo da corrente do pico em $E = -0,51$ V é igual à $0,212$ mA neste sistema, em comparação com o valor de $0,263$ mA, em presença do Imid. Tal proposição é confirmada pelos espectros

SERS do 4-MeImid adquiridos em $E = -0,3$ V (Figura 6.18 (a)), onde foi possível observar uma banda em 283 cm^{-1} ($\nu_{\text{Cu-Cl}}$). Por fim, é importante mencionar que o voltamograma da solução de 4-MeImid não mostra qualquer pico que possa ser atribuído à formação de um complexo do tipo $[\text{Cu(I)(4-MeImid)}^+]$, o que confirma a proposta de quimissorção deste azol, à semelhança do que ocorre com o Imid e em marcante diferença do mecanismo de inibição determinado para o benzotriazol (BTAH) [8-11].

A formação de CuCl e CuCl_2^- nas vizinhanças do E_{OC} ($-0,120$ V) demonstram a necessidade de se investigar a interação entre este azol e a superfície de cobre quando $E \geq E_{\text{OC}}$, a fim de compreender melhor os dados de eficiência inibitória deste azol. Os espectros então adquiridos encontram-se reunidos na Figura 6.23, a seguir.

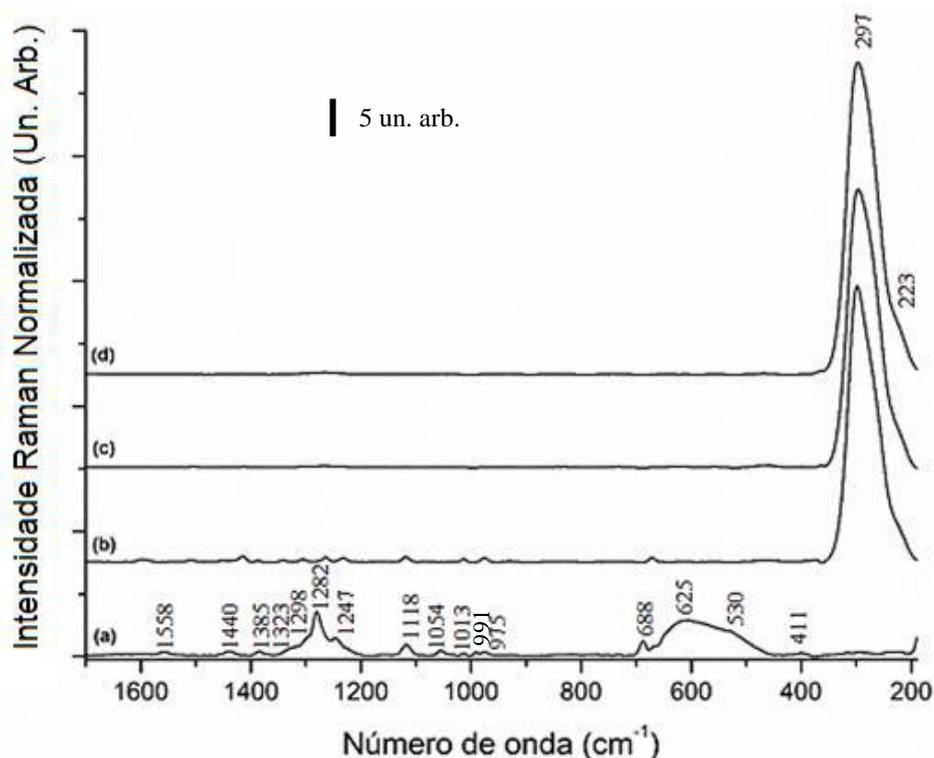


Figura 6.23 – Espectros SERS de uma solução de 4-MeImid $0,001\text{ mol.dm}^{-3}$ ($\text{pH} = 8,8$) em diferentes valores de potencial aplicado (V). (a) $E = -0,12$; (b) $E = 0,0$; (c) $E = 0,2$; (d) $E = 0,4$.

O espectro de superfície adquirido no E_{OC} (Figura 6.23 (a)) permite observar apenas as bandas atribuídas ao Cu_2O ($411, 530$ e 625 cm^{-1} [47,51,53,103]) e os principais modos do 4-MeImid adsorvido. É possível observar que ocorre um

espessamento da camada de óxido neste potencial, conforme evidenciado pela intensificação de suas bandas. Ao mesmo tempo, os modos do azol perdem intensidade, indicando que a interação molécula-superfície torna-se mais fraca conforme o Cu₂O se acumula no eletrodo. Como resultado, o 4-MeImid passa a interagir com a superfície através de um mecanismo de fisissorção. De fato, Otmacic e Stupnisek-Lisac [21] calcularam a energia de adsorção deste azol com a superfície de cobre através de dados eletroquímicos adquiridos nas vizinhanças do E_{OC} e determinaram que a interação se dá via fisissorção. É interessante notar que, apesar do enfraquecimento da interação molécula-metal no E_{OC} , não ocorre a formação de CuCl adsorvido, conforme foi observado no espectro do Imid adquirido em $E = -0,07$ V (Figura 6.10 (a)). O espessamento da camada de óxido é, certamente, um dos fatores que dificulta o ataque dos íons Cl⁻.

Os espectros adquiridos em $E \geq 0,0$ V (Figura 6.23 (b) – (d)) demonstram a formação de um complexo solúvel entre o 4-MeImid e o Cu₂O (reação 6.9), pois, de maneira análoga ao que ocorre com o Imid, estes espectros são dominados pelas bandas do filme de CuCl, em 298 (ν_{Cu-Cl}) e 223 (δ_{Cu-Cl}) cm⁻¹. De fato, a formação de um complexo contendo íons Cu(II) foi prontamente caracterizada pela coloração azulada das soluções empregadas no teste de perda de massa, após algumas horas de imersão (vide texto a seguir). Como o complexo se difunde para o seio da solução, a superfície metálica fica desprotegida, o que evidencia que o 4-MeImid não é capaz de inibir a corrosão do cobre quando a superfície está oxidada ou submetida a polarização anódica. A presença da molécula quimissorvida apenas nos espectros adquiridos em sobretensão catódica demonstra que este azol atua preferencialmente como inibidor catódico, mecanismo que é fundamentalmente diferente daquele reportado para o benzotriazol (BTAH) [8-11]. Os espectros de superfície estão em bom acordo com trabalhos recentes da literatura [23,25] que indicam que o 4-MeImid atua principalmente sobre a reação de redução do oxigênio e sugerem que a implantação do substituinte -CH₃ no anel imidazólico não conduz a uma melhora global da eficiência inibitória em meio neutro/alcalino.



Voltamogramas cíclicos das soluções de KCl $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ (pH = 6,0 e 8,8) e de 4-MeImid $0,001 \text{ mol.dm}^{-3}$ (pH = 8,8) também foram adquiridos em uma maior janela de potenciais, a fim de auxiliar a interpretação dos espectros de superfície e de avaliar a eficiência inibitória deste azol em $E \geq E_{OC}$. Os ciclos obtidos são mostrados na Figura 6.24, a seguir.

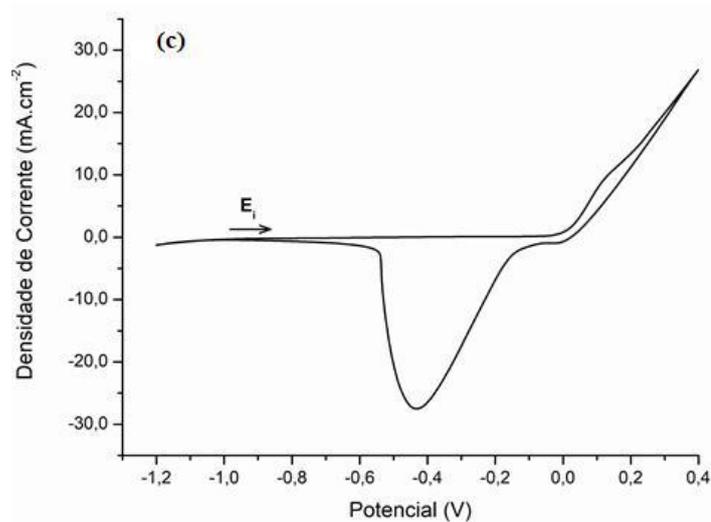
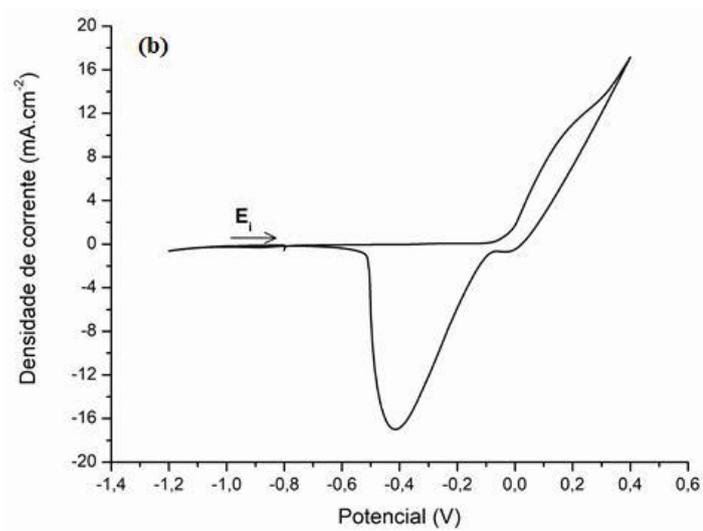
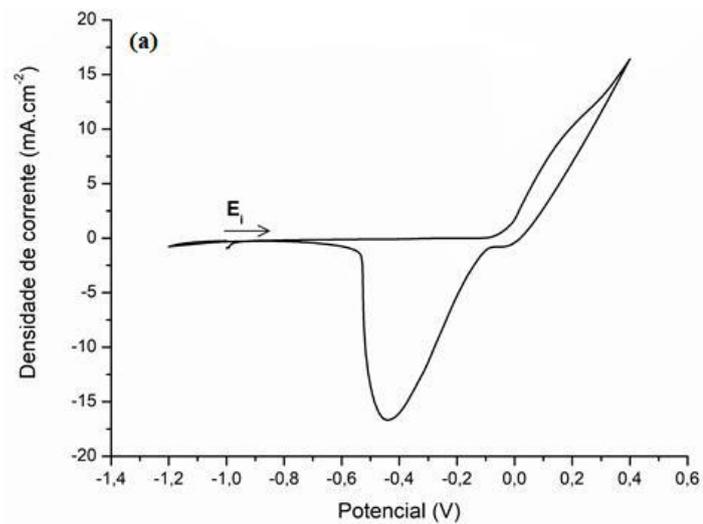


Figura 6.24 - Voltamogramas cíclicos obtidos para um eletrodo de cobre imerso em: (a) KCl $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ em pH = 6,0; (b) KCl $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ em pH = 8,8; (c) 4-MeImid $0,001 \text{ mol.dm}^{-3}$ em pH = 8,8 (E_i = potencial inicial).

Os voltamogramas das soluções de KCl $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ e de 4-MeImid $0,001 \text{ mol.dm}^{-3}$, em $\text{pH} = 8,8$, são muito semelhantes àqueles mostrados na Figura 6.11, para as soluções KCl $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ ($\text{pH} = 6,0$ e $8,3$) e Imid $0,001 \text{ mol.dm}^{-3}$ ($\text{pH} = 8,3$). Logo, pode-se afirmar que, na ausência do inibidor, o pico largo entre $E = 0,0$ e $0,3 \text{ V}$ e o consequente aumento de corrente são devido à formação do filme de CuCl e do CuCl_2^- , mediante a eletrodissolução do cobre. A redução destas espécies se dá, então, em $E = -0,45 \text{ V}$, durante a varredura catódica [121]. Quando o azol é adicionado ao meio corrosivo, pode-se observar que o pico anódico aparece entre $E = 0,05$ e $0,22 \text{ V}$ e é bem mais estreito do que aquele visualizado nos ciclos do KCl, devido, possivelmente, à formação conjunta do complexo $[\text{Cu}(4\text{-MeImid})]^{2+}$ e dos produtos de corrosão clorados. Adicionalmente, o cálculo da corrente de pico catódico fornece um valor igual à $26,1 \text{ mA}$, em contraste com o valor de 16 mA , determinado para as soluções do branco, nos diferentes pH testados e de $18,7 \text{ mA}$, calculado para a solução de Imid. Estes resultados confirmam que o 4-MeImid também não pode ser considerado um bom inibidor de corrosão para o cobre nestas condições, de acordo com o inferido com base nos espectros de superfície (Figura 6.23) e em ensaios gravimétricos [21].

Ensaio de perda de massa foram também realizados, em diversos tempos de imersão, como uma forma de investigar se os resultados obtidos a partir dos ensaios eletroquímicos e dos espectros de superfície se confirmam em tempos de imersão mais extensos e como uma maneira de avaliar as taxas de corrosão do metal em presença do 4-MeImid. Os resultados se encontram reunidos nos gráficos das Figuras 6.25 e 6.26 e na Tabela 6.7.

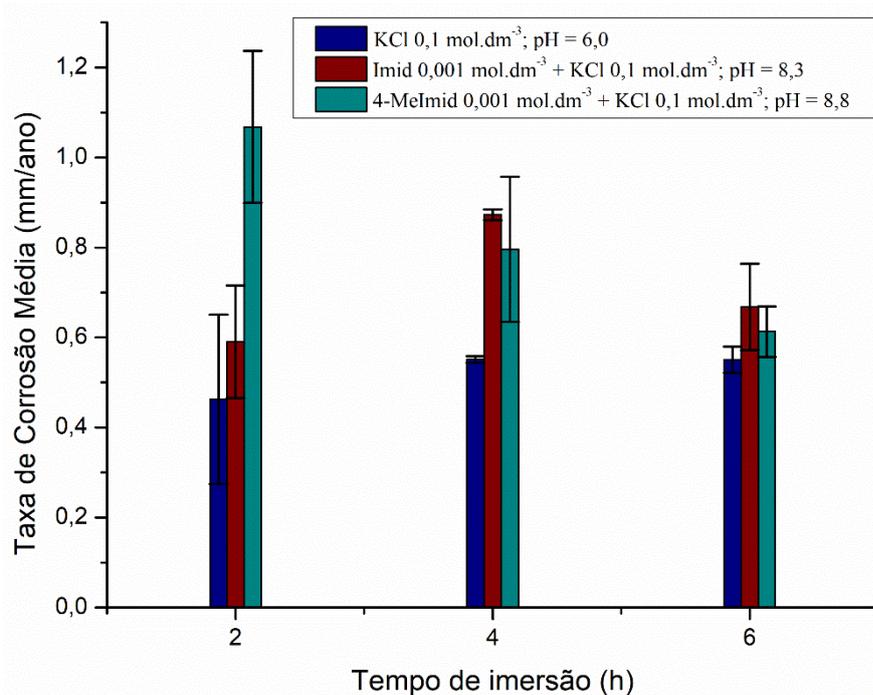


Figura 6.25 - Correlação entre a taxa de corrosão calculada e os diferentes tempos de imersão (2, 4 e 6 h) dos CP de cobre em soluções de KCl 0,1 mol.dm⁻³ (pH = 6,0), Imid 0,001 mol.dm⁻³ (pH = 8,3) e 4-MeImid 0,001 mol.dm⁻³ (pH = 8,8).

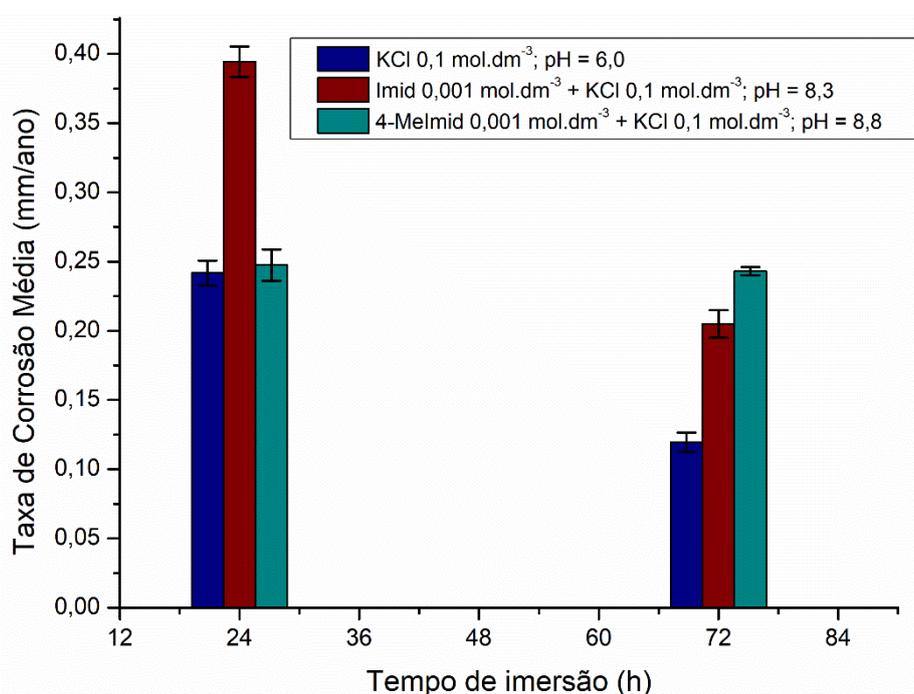


Figura 6.26 - Correlação entre a taxa de corrosão calculada e os diferentes tempos de imersão (24 e 72 h) dos CP de cobre em soluções de KCl 0,1 mol.dm⁻³ (pH = 6,0), Imid 0,001 mol.dm⁻³ (pH = 8,3) e 4-MeImid 0,001 mol.dm⁻³ (pH = 8,8).

Tabela 6.7 – Taxas de corrosão médias calculadas para corpos de prova de cobre imersos em soluções de KCl 0,1 mol.dm⁻³ (pH = 6,0), Imid 0,001 mol.dm⁻³ (pH = 8,3) e 4-MeImid 0,001 mol.dm⁻³ (pH = 8,8) em diferentes tempos de ensaio.

Taxas de Corrosão Média (mm/ano)			
Tempo de Imersão (h)	KCl 0,1 mol.dm⁻³ (pH = 6,0)	Imid 0,001 mol.dm⁻³ + KCl 0,1 mol.dm⁻³ (pH = 8,3)	4-MeImid 0,001 mol.dm⁻³ + KCl 0,1 mol.dm⁻³ (pH = 8,8)
2	0,4629 ± 0,188	0,5906 ± 0,125	1,0677 ± 0,169
4	0,5512 ± 0,007	0,8728 ± 0,012	0,7958 ± 0,161
6	0,5507 ± 0,029	0,6679 ± 0,096	0,6130 ± 0,056
24	0,2418 ± 0,009	0,3944 ± 0,011	0,2475 ± 0,011
72	0,1195 ± 0,005	0,2050 ± 0,002	0,2430 ± 0,003

Os dados referentes aos ensaios de imersão dos corpos de prova em KCl 0,1 mol.dm⁻³ (pH = 6,0) e em Imid 0,001 mol.dm⁻³ (pH = 8,3) foram incluídos nos gráficos e na tabela acima para fins de comparação. Como os resultados eletroquímicos e as taxas de corrosão calculadas para as soluções de KCl em diferentes valores de pH foram aproximadamente iguais, o ensaio de imersão em meio não-inibido de pH = 8,8 não foi realizado.

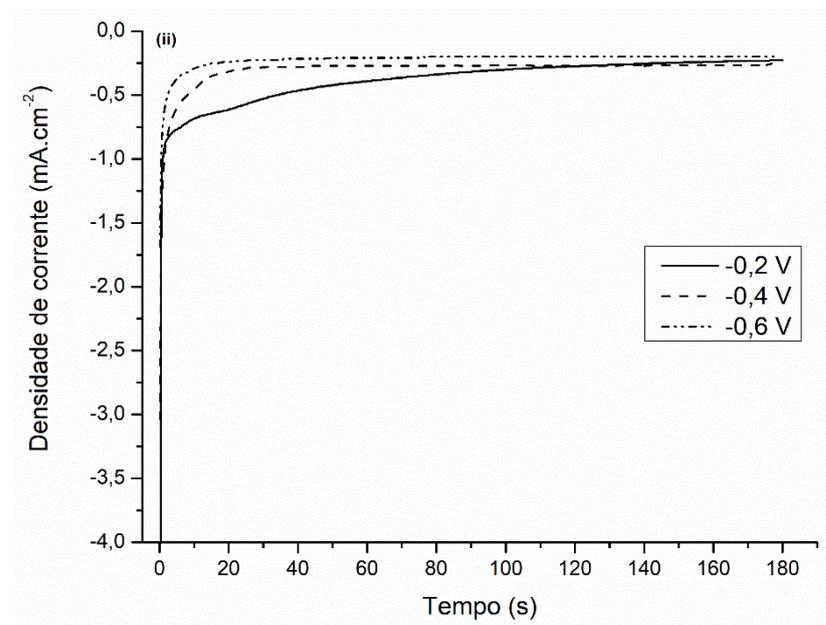
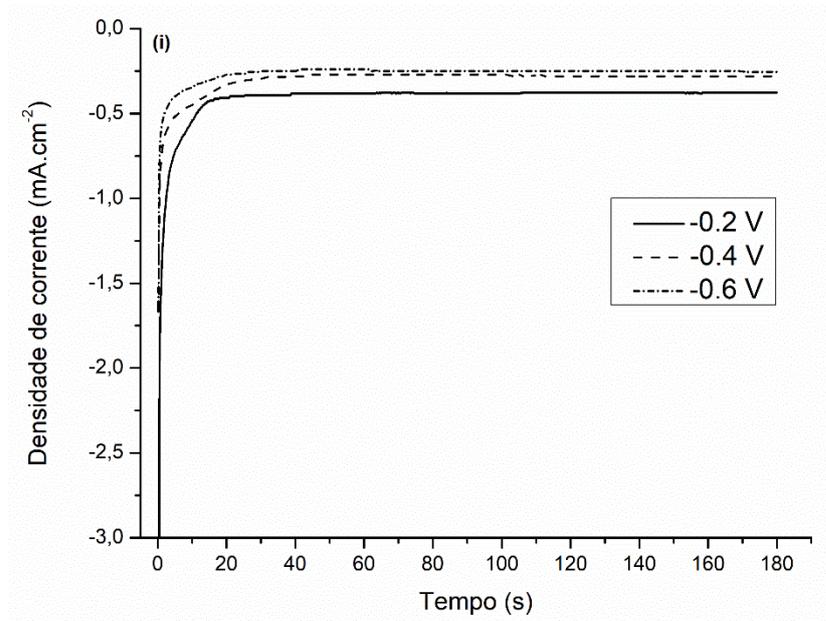
A análise dos resultados dos ensaios gravimétricos revela que as taxas de corrosão determinadas em presença do 4-MeImid são sempre maiores do que aquelas encontradas para a solução de KCl, para todos os tempos de imersão utilizados. De fato, percebe-se que em t = 2 h, as taxas de corrosão são extremamente elevadas, porém, ocorre uma diminuição da velocidade de corrosão com o tempo, até t = 24 h, a partir do qual a taxa se estabiliza. Uma explicação para a elevada velocidade de corrosão nas primeiras horas de imersão reside na formação do complexo solúvel [Cu(4-MeImid)]²⁺, conforme sugerido anteriormente com base nos espectros de superfície obtidos no E_{OC} e em polarização catódica. Como esta espécie se forma a partir do Cu₂O e migra para o seio da solução, a superfície metálica fica desprotegida, o que resulta em significativa dissolução do metal. No entanto, conforme o tempo de imersão aumenta, o CuCl₂⁻ pode se hidrolisar e formar Cu₂O, que se precipita na superfície, conferindo algum grau de

proteção, o que culmina na redução da velocidade de corrosão. Em $t = 72$ h, observa-se que o CP encontra-se completamente coberto por uma camada verde (Figura 6.27), identificada como clinoatacamita ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ – vide Figura 9.3) via espectroscopia Raman [126-128]. Como este composto usualmente se forma a partir dos óxidos de cobre em meio contendo Cl^- , é possível que parte da camada de Cu_2O que se acumulou previamente tenha sido atacada, o que culminou em uma taxa de corrosão relativamente constante para $24 \leq t \leq 72$ h. De fato, a Figura 6.27 (c) permite observar que partes do substrato se encontram expostas, o que indica que esta camada não é uniforme, o que faz com que a taxa de corrosão calculada para o 4-MeImid em $t = 72$ h seja a maior dentre os meios corrosivos testados. Por fim, é importante ressaltar que os resultados dos ensaios de perda de massa mostram bom acordo com os dados espectroscópicos e eletroquímicos e permitem concluir que o mecanismo de corrosão dos CPs de cobre nas soluções do branco e dos inibidores são diferentes.



Figura 6.27 – Fotografias dos corpos de prova de cobre submetidos a diferentes tempos de imersão em solução de 4-MeImid $0,001 \text{ mol.dm}^{-3}$, $\text{pH} = 8,8$. (a) antes da imersão; (b) 24 h; (c) 72 h.

Os ensaios eletroquímicos, gravimétricos e os espectros de superfície adquiridos no E_{OC} sugerem a formação de uma camada de produtos de corrosão espessa em presença do 4-MeImid. Desta forma, realizou-se a quantificação das camadas de óxido formadas em um eletrodo de cobre imerso em soluções de KCl $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ e 4-MeImid $0,001 \text{ mol.dm}^{-3}$, em $\text{pH} = 8,8$, através de ensaios de cronoamperometria. As curvas de redução dos produtos de corrosão, adquiridas em $E = -1,2 \text{ V}$, podem ser visualizadas na Figura 6.28 para alguns potenciais selecionados e a espessura das camadas, calculada a partir da integração das curvas de redução, encontra-se reunida na Tabela 6.8.



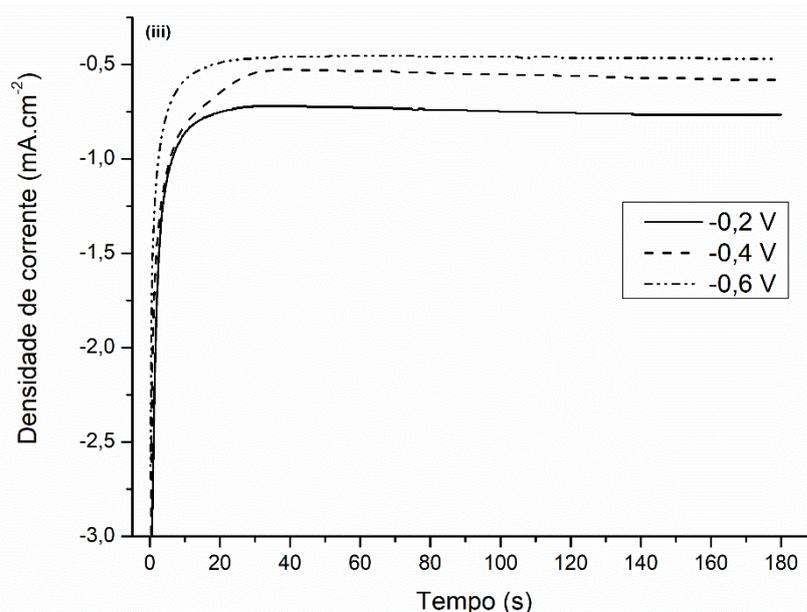


Figura 6.28 – Cronoamperogramas obtidos durante a etapa de redução ($E = -1,2$ V) das camadas de produtos de corrosão formados nas soluções de: (i) KCl $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ em $\text{pH} = 6,0$; (ii) KCl $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ em $\text{pH} = 8,8$; (iii) 4-MeImid $0,001 \text{ mol.dm}^{-3}$ em $\text{pH} = 8,8$.

Tabela 6.8 - Quantidade estimada de produtos de corrosão formados em cada potencial aplicado, nas soluções de KCl e de 4-MeImid (ML = monocamadas).

Potencial (V)	KCl $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ pH = 6,0	KCl $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ pH = 8,8	4-MeImid $0,001 \text{ mol.dm}^{-3}$ + KCl $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ pH = 8,8
-0,12	-	-	$68 \pm 3 \text{ ML}$
-0,2	$44 \pm 4 \text{ ML}$	$49 \pm 3 \text{ ML}$	$58 \pm 2 \text{ ML}$
-0,3	$29 \pm 1 \text{ ML}$	$35 \pm 4 \text{ ML}$	$51 \pm 1 \text{ ML}$
-0,4	$26 \pm 1 \text{ ML}$	$30 \pm 2 \text{ ML}$	$42 \pm 2 \text{ ML}$
-0,5	$23 \pm 2 \text{ ML}$	$26 \pm 2 \text{ ML}$	$26 \pm 1 \text{ ML}$
-0,6	$20 \pm 1 \text{ ML}$	$20 \pm 1 \text{ ML}$	$20 \pm 1 \text{ ML}$

Os resultados da Figura 6.28 e da Tabela 6.8 permitem concluir que: (i) ocorre um aumento do número de camadas de produtos de corrosão na superfície metálica conforme o potencial se aproxima do E_{OC} , o que confirma os resultados dos espectros SERS; (ii) a quantidade de camadas de produtos de corrosão formada em ambas as soluções de KCl é aproximadamente igual, de acordo com a voltametria cíclica; (iii) a dissolução do substrato metálico é bem maior em presença de 4-MeImid do que no branco, conforme mostrado pelo maior número de camadas presentes em todo o intervalo de potenciais investigado e pelos dados de perda de massa. Apesar de este resultado ser qualitativamente semelhante ao observado para o Imid, é possível perceber que o número de monocamadas formado em presença do 4-MeImid é substancialmente maior, para o intervalo de potenciais entre $E = -0,2$ e $-0,6$ V. Como o Cu_2O é o principal produto de corrosão formado neste intervalo (vide Figura 6.23 (a)), a presença de uma camada mais espessa pode estar relacionada com a cinética de formação do complexo $[Cu(4-MeImid)]^+$ (reação 6.9), que deve ser mais lenta do que a reação de formação do $[Cu(Imid)]^+$ (reação 6.7). Tal proposta é consistente com a ausência de $CuCl$ adsorvido nos espectros SERS adquiridos no E_{OC} , com a menor espessura da camada de óxido formada em solução de Imid e com o aspecto oxidado dos CPs retirados da perda de massa contendo 4-MeImid. Entretanto, é importante ressaltar que, em maiores tempos de imersão, a formação do complexo $[Cu(4-MeImid)]^+$ ocorre, deixando a superfície metálica desprotegida, como mostram os dados do ensaio gravimétrico.

O 4-MeImid tem sido sugerido na literatura como um inibidor de performance superior ao Imid para a proteção do cobre submetido a um meio ácido contendo íons Cl^- [26,27]. Diante disto, optou-se por investigar a interação entre o azol substituído e a superfície metálica imersa em soluções de HCl $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ ($pH = 2,0$), contendo ou não o inibidor, através das técnicas SERS e de voltametria cíclica. Os voltamogramas de um eletrodo de cobre imerso nas soluções do branco ou de 4-MeImid $0,1$ ou $0,01 \text{ mol.dm}^{-3}$ podem ser visualizados na Figura 6.29, a seguir.

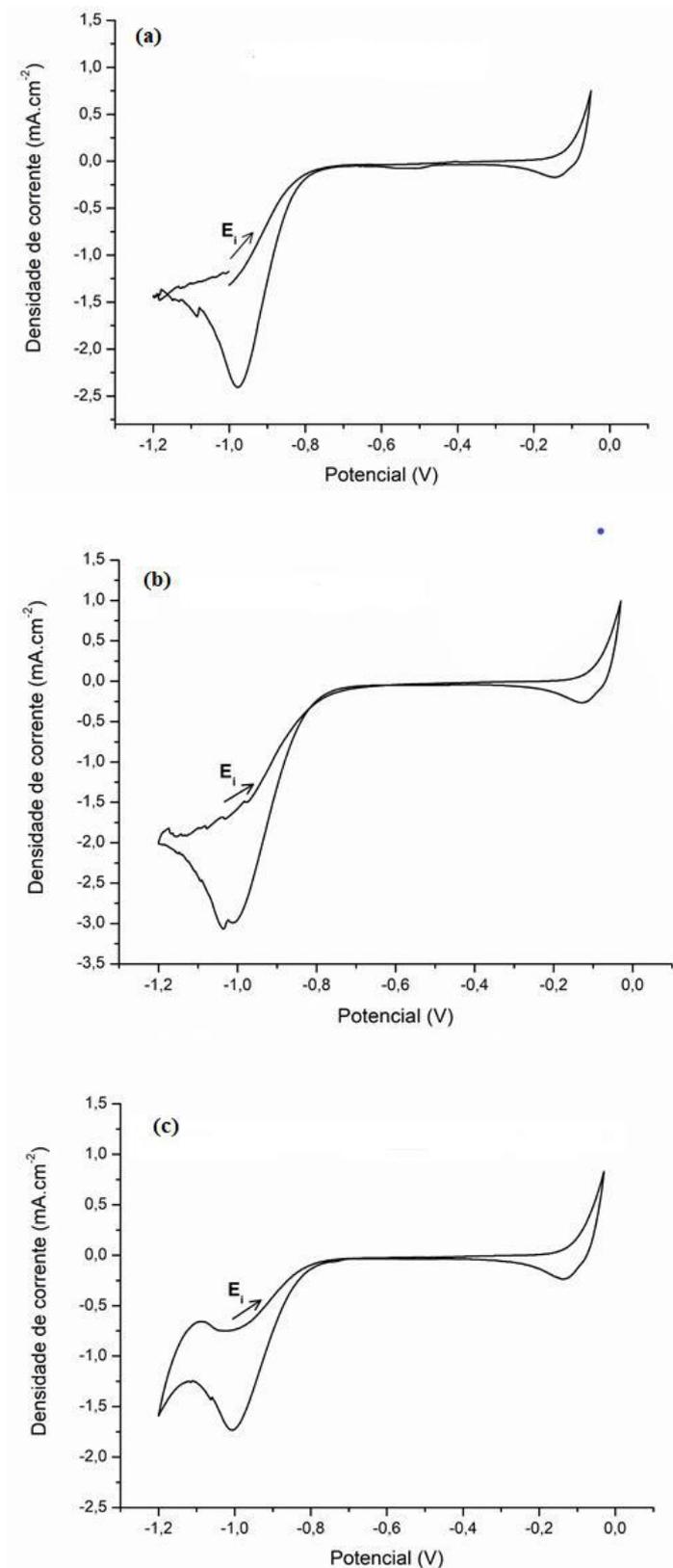


Figura 6.29 – Voltamogramas cíclicos obtidos para um eletrodo de cobre imerso em: (a) HCl 0,1 mol.dm⁻³ em pH = 2,0; (b) 4-MeImid 0,01 mol.dm⁻³ em pH = 2,0; (c) 4-MeImid 0,1 mol.dm⁻³ em pH = 2,0.

O voltamograma da solução de HCl $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ (Figura 6.29 (a)) mostra, na varredura anódica, um aumento de corrente em $E = -0,10 \text{ V}$, enquanto na varredura catódica é possível observar dois picos de corrente, em $E = -0,16 \text{ V}$ e $E = -1,0 \text{ V}$. Estes componentes já foram previamente encontrados no voltamograma da solução $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ em Imid (Figura 6.9 (c)) e foram atribuídos à formação e redução do CuCl e CuCl_2^- , enquanto o pico em menor potencial foi assinalado à redução dos íons H^+ e ImidH^+ presentes em solução. Em virtude da semelhança entre estes voltamogramas, pode-se empregar a mesma atribuição neste caso, sendo que, aqui, o pico em $E = -1,0 \text{ V}$ deve-se, exclusivamente, à redução dos íons hidrogênio. Quando o 4-MeImid é adicionado à solução, os voltamogramas (Figura 6.29 (b) e (c)) são muito semelhantes ao do branco, independentemente da concentração do azol. De fato, até mesmo as correntes alcançadas no potencial de inversão ($E = -0,05 \text{ V}$) e nos picos de redução são muito parecidas. Isto indica que os mesmos processos eletroquímicos ocorrem na superfície do eletrodo, tanto em presença quanto na ausência do azol, sendo que neste último caso, a redução do 4-MeImidH⁺ deve contribuir com uma parcela da corrente registrada em $E = -1,0 \text{ V}$. A semelhança entre os voltamogramas obtidos para as soluções de HCl e de 4-MeImid é razoável, uma vez que o 4-MeImidH⁺, forma predominante do azol neste pH, não interage diretamente com a superfície metálica, conforme mostrado pelos espectros SERS de ambas as soluções, adquiridos em $-1,1 \leq E \leq -0,3 \text{ V}$ (Figuras 6.20 e 6.21). Desta forma, os íons Cl^- podem atacar a superfície metálica e dar continuidade as reações de formação dos produtos de corrosão sem qualquer interferência do azol, ao menos nesta janela de potenciais. Entretanto, a avaliação da eficiência inibitória de qualquer molécula não pode prescindir de análises realizadas nas vizinhanças do E_{OC} . Como tal, optou-se por adquirir espectros de superfície das soluções de 4-MeImid $0,01$ e $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ (pH = 2,0), no E_{OC} e em polarização anódica (Figuras 6.30 e 6.31). Os espectros de uma solução de Imid $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ (pH = 2,0), adquiridos na mesma janela de potenciais, foram incluídos (Figura 6.32) para fins de comparação.

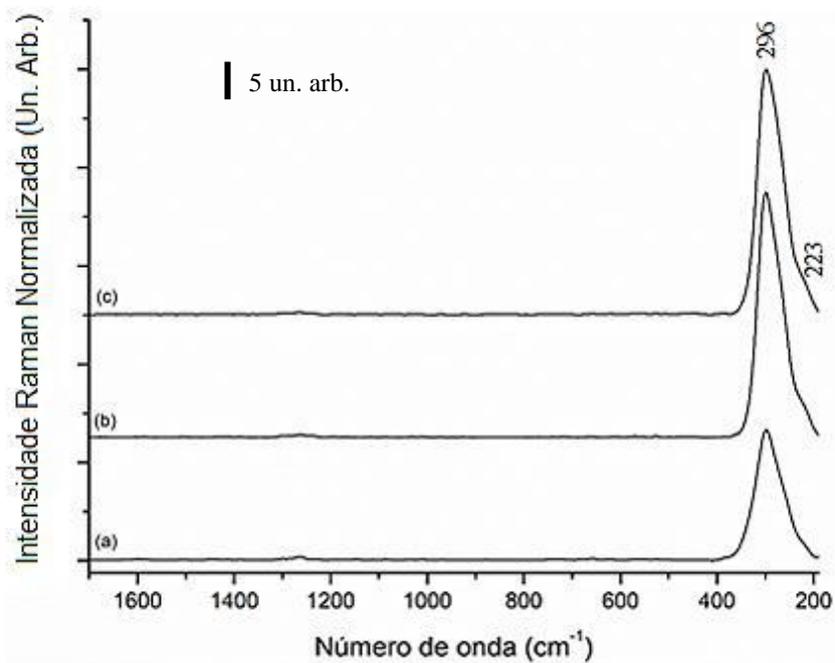


Figura 6.30 – Espectros SERS de 4-MeImid $0,01 \text{ mol.dm}^{-3}$, $\text{pH} = 2,0$, em diferentes potenciais (V). (a) $-0,13$; (b) $0,2$; (c) $0,4$.

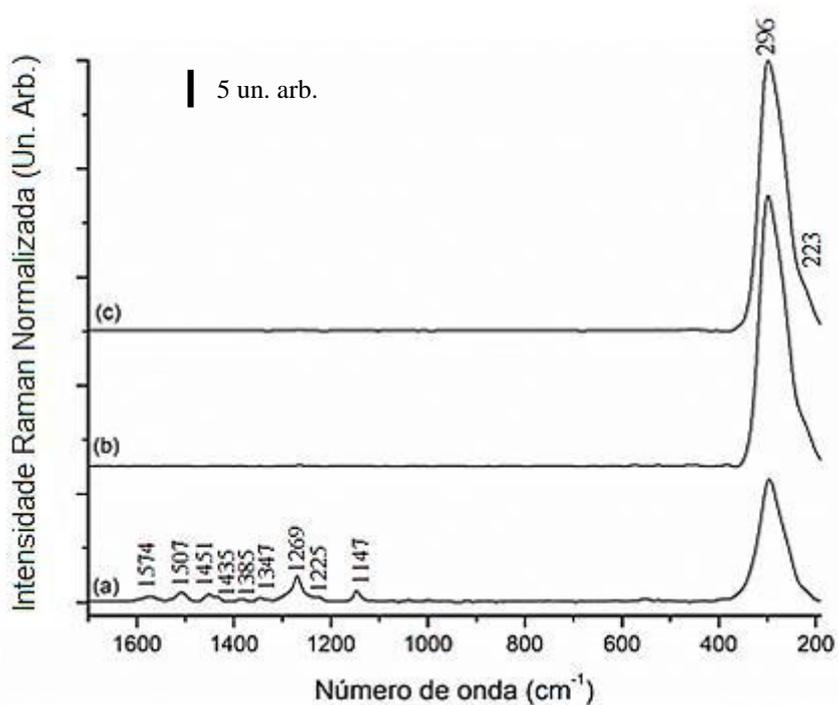


Figura 6.31 – Espectros SERS de 4-MeImid $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$, $\text{pH} = 2,0$, em diferentes potenciais (V). (a) $-0,10$; (b) $0,2$; (c) $0,4$.

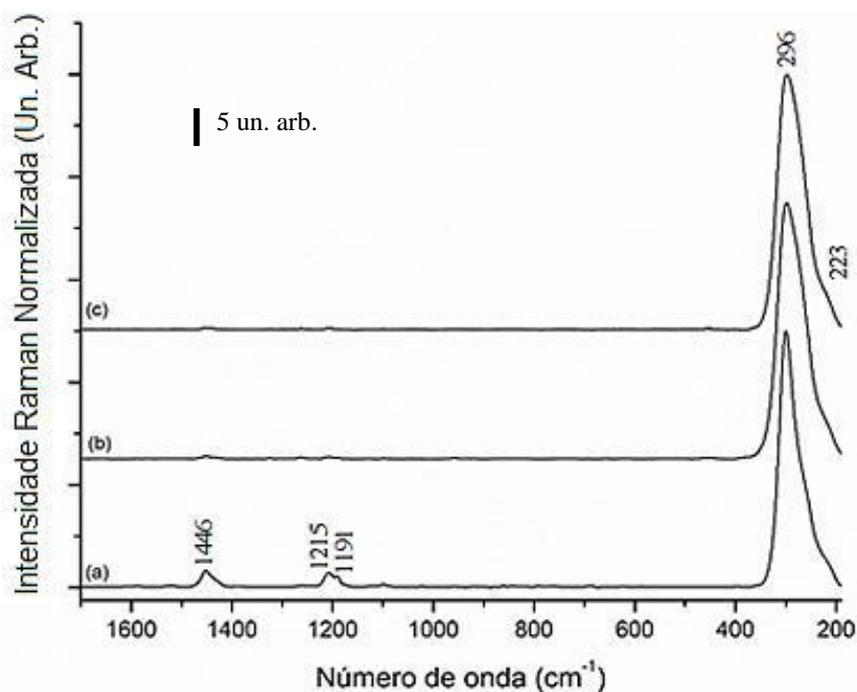


Figura 6.32 – Espectros SERS de Imid $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$, $\text{pH} = 2,0$, em diferentes potenciais (V). (a) $-0,18$; (b) $0,2$; (c) $0,4$.

A comparação entre os espectros SERS do 4-MeImid mostra uma clara diferença na interação entre o azol e a superfície metálica no E_{OC} (Figuras 6.30 (a) e 6.31(a)). O espectro da solução mais concentrada apresenta bandas intensas em 1574 , 1505 , 1268 e 1148 cm^{-1} , as quais podem ser atribuídas à adsorção da molécula neutra sobre o eletrodo de cobre. Outras bandas características da interação entre o azol e a superfície de cobre, usualmente observadas em 668 e 1013 cm^{-1} não são visualizadas no presente espectro, à semelhança dos espectros SERS desta molécula, adquiridos na solução de pH natural e em potenciais menos negativos (Figura 6.18 (a) e (b)). A região de baixo número de onda mostra apenas as bandas características do filme de CuCl , usualmente presente na superfície metálica em pH ácido, em uma ampla janela de potenciais. Por sua vez, o espectro da solução menos concentrada, adquirido no E_{OC} , mostra algumas bandas fraquíssimas que dificilmente podem ser atribuídas com segurança a qualquer das formas do azol, indicando assim que não há 4-MeImid o suficiente para se adsorver à superfície metálica e protegê-la, ainda que parcialmente. Conseqüentemente, a formação do filme de CuCl não é inibida, conforme atestado pela maior intensidade das bandas deste composto no espectro da solução de 4-MeImid $0,01 \text{ mol.dm}^{-3}$, no E_{OC} (Figura 6.30 (a)). Quando $E \geq E_{OC}$ (Figuras 6.30 e 6.31 (b) – (d)) é aplicado ao eletrodo de trabalho,

os espectros de ambas as soluções mostram, principalmente, as vibrações do CuCl, demonstrando assim, que 4-MeImid não atua sobre a superfície em condições de polarização anódica e comporta-se, portanto, como inibidor catódico.

O espectro SERS da solução ácida de Imid, adquirido no E_{OC} (Figura 6.32 (a)), mostra, além das vibrações do CuCl, bandas situadas em 1190, 1215 e 1453 cm^{-1} , que podem ser prontamente atribuídas ao ImidH^+ adsorvido ao cobre. Quando potenciais mais anódicos são aplicados ao eletrodo de trabalho (Figura 6.32 (b)-(d)), observa-se a diminuição da intensidade destas bandas e a consequente intensificação das bandas em 298 e 223 cm^{-1} , indicando o espessamento do filme de CuCl com o potencial. É interessante observar que as bandas da forma neutra, presentes em 1257 e 1324 cm^{-1} nos espectros adquiridos em polarização catódica, não foram visualizadas neste conjunto de espectros, o que deixa evidente que apenas o ImidH^+ está presente na superfície quando $E \geq E_{OC}$. Como a interação entre a forma protonada e a superfície é muito fraca, não é possível alcançar proteção significativa e as bandas atribuídas ao CuCl são as mais intensas dos três conjuntos de espectros mostrados nas Figuras 6.30 a 6.32.

Os espectros de superfície sugerem que apenas o 4-MeImid, em $c = 0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$, é capaz de oferecer alguma proteção ao metal em meio ácido. Com base neste resultado, realizou-se ensaios de voltametria cíclica das soluções de HCl, Imid e 4-MeImid ($\text{pH} = 2,0$) em uma janela de potenciais mais ampla (Figura 6.33). O voltamograma da solução $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ em 4-MeImid sugere que esta molécula é capaz de oferecer alguma proteção ao metal, visto que as densidades de corrente registradas nos picos anódicos e catódicos é menor do que aquelas calculadas para as demais soluções testadas. É interessante notar que o pico atribuído à redução do H^+ é pouco intenso, indicando assim que o 4-MeImid neutro é capaz de competir efetivamente com este íon pelos sítios da superfície, dificultando assim sua redução em $E = -1,0 \text{ V}$. O ciclo obtido para a solução $0,01 \text{ mol.dm}^{-3}$ em 4-MeImid é semelhante aquele da solução mais concentrada, porém, as densidades de corrente registradas nos picos catódicos e anódicos equivale às daquelas da solução de HCl $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$, indicando assim, que nesta concentração, o azol não é capaz de proteger o metal. O voltamograma da solução $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ em Imid mostra que este azol não possui eficiência inibitória em $\text{pH} = 2,0$, visto que as densidades de corrente dos picos de formação e redução dos produtos de corrosão clorados são as maiores dentre o conjunto testado. Por fim, é importante

ressaltar que estes dados estão em excelente acordo com os espectros mostrados nas Figuras 6.30 – 6.32.

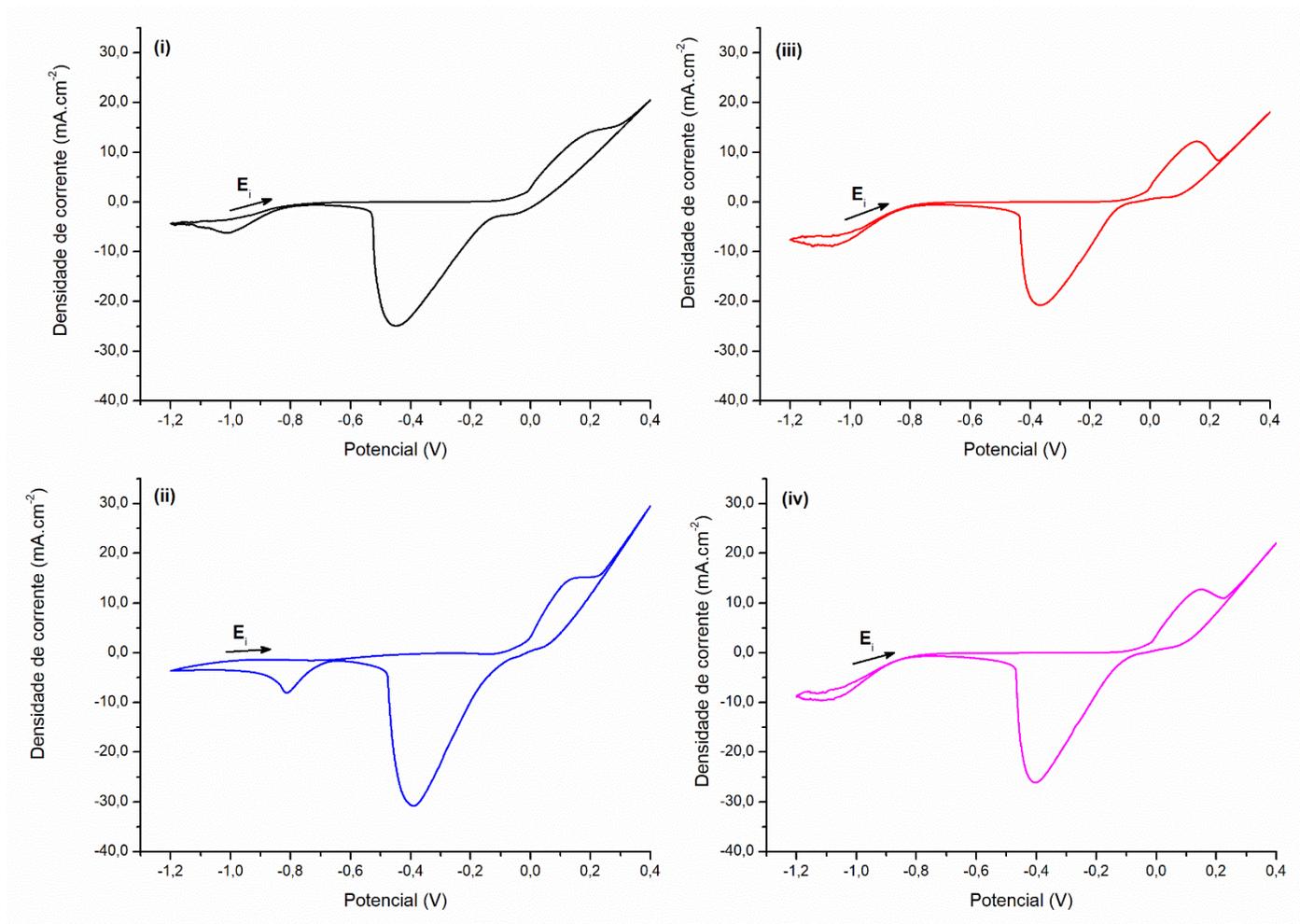


Figura 6.33 – Voltamogramas obtidos para as seguintes soluções (pH = 2): **(i)** HCl 0,1 mol.dm⁻³; **(ii)** Imid 0,1 mol.dm⁻³; **(iii)** 4-MeImid 0,1 mol.dm⁻³; **(iv)** 4-MeImid 0,01 mol.dm⁻³.

7. CONCLUSÃO

A adsorção de Imid e 4-MeImid sobre uma superfície de cobre foi investigada através de uma combinação entre o efeito SERS e técnicas eletroquímicas e gravimétricas, com o intuito de obter informações acerca de suas eficiências inibitórias em diferentes condições de pH, na presença de cloreto, atmosfera aerada e em uma ampla região de potenciais.

Os espectros SERS das soluções de Imid, adquiridos em diferentes potenciais, demonstram claramente que a molécula neutra é a principal espécie adsorvida no eletrodo metálico, mesmo quando a sua proporção é menor do que aquela de ImidH^+ . A interação preferencial de Imid com a superfície resulta na quimissorção do azol, onde o par eletrônico isolado do nitrogênio piridínico é o sítio de interação com o metal. A ligação química entre Imid e substrato foi evidenciada pelo aparecimento de bandas em $312 (\nu_{\text{Cu-N}})$ e $220 (\delta_{\text{Cu-N-C}})$ cm^{-1} , nos espectros adquiridos em potenciais mais catódicos. A quimissorção resulta, então, em uma orientação perpendicular ou levemente inclinada nestes potenciais e a substancial intensificação dos modos no plano (A') do anel imidazólico confirma esta geometria de adsorção. Quando o potencial se torna menos negativo, a molécula se inclina em direção à superfície metálica, conforme mostrado pela inversão das intensidades relativas dos modos δ_{NH} e δ_{CH} (1155 e 1260 cm^{-1} , respectivamente).

A adsorção de ImidH^+ foi caracterizada pela primeira vez nos espectros SERS do eletrodo de cobre imerso em soluções de pH entre 8,3 e 2,0. A baixa intensidade de suas bandas características, em 1215 e 1450 cm^{-1} , independentemente do potencial aplicado, indica que a forma protonada se orienta paralelamente ao eletrodo metálico, empregando os elétrons de sua nuvem- π como sítio ativo na adsorção. Como este tipo de interação é mais fraca do que aquela envolvendo o nitrogênio piridínico da molécula neutra, ImidH^+ não é capaz de impedir a adsorção de Imid, mesmo quando em maior proporção na solução, ou o ataque de íons Cl^- ao metal, conforme evidenciado pelo aparecimento de uma banda em 276 cm^{-1} ($\nu_{\text{Cu-Cl}}$), no espectro SERS da solução levemente ácida. De fato, a forma protonada só é predominante na superfície metálica em $\text{pH} = 2,0$, quando a concentração de Imid é muito baixa. Conforme o potencial é variado no sentido catódico, a conversão de ImidH^+ à sua forma neutra ocorre,

conjuntamente à redução dos íons H^+ na superfície metálica. Nas soluções de $5,7 \leq \text{pH} \leq 8,3$, os espectros SERS demonstram que ImidH^+ desorve da superfície de cobre conforme o Cu_2O se acumula, demonstrando que o cátion não é capaz de interagir com este óxido.

Experimentos de voltametria cíclica demonstraram que Cu_2O e CuCl adsorvido na superfície metálica formam uma camada dupla de produtos de corrosão quando o cobre é imerso em KCl , independentemente do pH das soluções, e também para a solução levemente ácida de Imid ($\text{pH} = 5,7$). O óxido é o principal produto de corrosão quando o metal está em contato com as soluções alcalina e neutra do azol, enquanto apenas CuCl e CuCl_2^- são formados em $\text{pH} = 2,0$. O cálculo das correntes de pico mostra que a maior quantidade de Cu_2O é formada em meio alcalino, em conformidade com os espectros SERS. Adicionalmente, os voltamogramas não mostram qualquer evidência da formação de um complexo do tipo Cu(I)-imidazolato , como tem sido proposto na literatura. De forma geral, as voltametrias estão em excelente acordo com os espectros SERS.

A eficiência inibitória de Imid em seu pH natural foi investigada através de espectros de superfície adquiridos nas vizinhanças do E_{OC} . Os espectros adquiridos em $E = -0,07 \text{ V}$ demonstram claramente que o azol fisissorve sobre o metal, conforme atestado pela perda de intensidade das suas principais bandas, pela oxidação da superfície metálica e a formação de CuCl adsorvido ($\nu_{\text{Cu-Cl}}$ em 290 cm^{-1}). Os espectros adquiridos em polarização anódica mostram que Imid reage com Cu_2O , formando uma espécie solúvel que se difunde para o seio da solução, deixando o substrato metálico completamente desprotegido. O ataque de íons Cl^- resulta, então, na formação de um filme poroso de CuCl ($\nu_{\text{Cu-Cl}}$ em 296 cm^{-1}), e sua posterior conversão à CuCl_2^- , o que faz com que a corrosão do cobre prossiga sem inibição. Tal proposta é suportada pelos ensaios gravimétricos e pelos voltamogramas das soluções de KCl e Imid , obtidos em uma maior janela de potenciais, onde a aceleração da corrosão do metal é evidenciada pelas elevadas taxas de corrosão e correntes de pico. Por fim, a formação de um produto solúvel foi confirmada pelos ensaios de cronoamperometria, onde a formação de uma fina camada de Cu_2O em meio de Imid foi caracterizada.

Os espectros SERS de 4-MeImid mostram que a molécula neutra é a única forma do azol a interagir com a superfície metálica, em diferentes condições de concentração, pH da solução e potencial aplicado. Esta molécula quimissorve sobre a superfície metálica reduzida ou parcialmente oxidada, empregando o par eletrônico isolado na interação. Tal proposta é confirmada pelo surgimento de bandas em 225 ($\delta_{\text{Cu-N-C}}$) e 315 ($\nu_{\text{Cu-N}}$) cm^{-1} , na região de baixo número de onda dos espectros adquiridos em polarização catódica. Além do modo de ação, sua orientação molecular é idêntica àquela exibida pelo Imid nesta condição.

A forma protonada deste azol não parece ser capaz de interagir diretamente com a superfície metálica reduzida ou oxidada, mesmo em solução de pH = 2,0, quando sua proporção é muito maior. De fato, os espectros SERS da solução ácida não mostram qualquer banda que possa ser seguramente atribuída ao 4-MeImidH⁺, indicando assim que esta espécie forma um par iônico com Cl⁻ adsorvido ou simplesmente permanece no seio da solução. Tal comportamento é fundamentalmente diferente daquele exibido pelo ImidH⁺, cuja interação direta com a superfície metálica foi evidenciada.

O voltamograma da solução de 4-MeImid mostra claramente que ocorre a formação de CuCl e CuCl₂⁻, mesmo em pH = 8,8, resultado que contrasta com aquele encontrado para Imid e sugere uma performance inferior deste azol para a proteção do cobre em meio alcalino. O cálculo das correntes de pico mostra que uma camada de óxido menos espessa é formada em presença de 4-MeImid do que em Imid. No entanto, quando $E = -0,12 \text{ V}$ (E_{OC}), ocorre o espessamento da camada de Cu₂O, que parece ser o suficiente para conferir alguma proteção ao substrato metálico, aliado à adsorção do 4-MeImid. Quando $E > E_{\text{OC}}$, ocorre uma reação entre o azol fisissorvido e o Cu₂O, que culmina na formação de um complexo solúvel, contendo íons Cu(II). Conseqüentemente, a superfície metálica fica completamente desprotegida e a corrosão avança consideravelmente, à semelhança do observado para Imid. Tal resultado é confirmado pelos dados de voltametria cíclica, cronoamperometria e perda de massa, os quais evidenciam a baixa eficiência inibitória do 4-MeImid neste meio.

Os espectros de superfície de 4-MeImid e Imid, adquiridos em pH = 2,0, demonstram claramente que a forma neutra do azol substituído adsorve sobre o cobre no E_{OC} , enquanto ImidH⁺ é a principal forma interagindo com o eletrodo metálico. A

adsorção de 4-MeImid é capaz de bloquear parcialmente a formação do filme de CuCl nesta condição, porém, este azol não permanece adsorvido em polarização anódica. A baixa eficiência inibitória de ImidH^+ , causada pela fraca interação entre o cátion e o metal, é evidenciada pelas intensas bandas do filme de CuCl, em $E \geq E_{OC}$. Voltamogramas cíclicos destas soluções foram também adquiridos e confirmam a melhor performance de 4-MeImid.

A interação preferencial de Imid e 4-MeImid com o eletrodo de cobre em potenciais onde a superfície está reduzida ou parcialmente oxidada sugere que estas moléculas atuam como inibidores catódicos, comportamento que é fundamentalmente diferente daquele observado para o BTAH, cujo mecanismo de proteção está associado à formação de um filme polimérico de Cu(I)BTA, cuja cinética de formação é favorecida pela interação entre o azol e a superfície oxidada.

Neste ponto, torna-se importante ressaltar o quanto a combinação da espectroscopia SERS com técnicas eletroquímicas e gravimétricas foi essencial na interpretação da interação entre os azóis testados e a superfície de cobre, em diversas condições experimentais. De fato, a grande sensibilidade oriunda do efeito SERS permitiu obter informações detalhadas acerca dos processos que ocorrem na interface azol/metalo, nas diferentes condições de polarização e pH da solução, tais como mudanças na orientação molecular e mecanismo de adsorção, formação de Cu_2O e CuCl e dessorção de espécies. Estes dados foram complementados e suportados pelas informações da cronoamperometria e da voltametria cíclica, as quais permitiram quantificar os produtos de corrosão formados bem como determinar quais reações ocorrem no eletrodo metálico em função do potencial aplicado. Os ensaios de perda de massa, por sua vez, forneceram dados que auxiliaram na interpretação dos espectros de superfície adquiridos no E_{OC} e em polarização anódica e na elucidação de que o mecanismo de corrosão do cobre é diferente quando o azol está presente na solução. Ou seja, a interpretação segura dos fenômenos que ocorrem na interface molécula/metalo e o esclarecimento dos desacordos presentes na literatura só foi possível através do emprego conjunto das técnicas macroscópicas e microscópicas.

A investigação da interação inibidor-metal através da metodologia aplicada neste trabalho provou-se eficaz na elucidação dos fenômenos de interface que estão associados à performance da molécula na proteção da superfície de cobre imersa em meios contendo íons Cl^- . De fato, nossos resultados fornecem um panorama completo da interação entre o Imid ou 4-MeImid e a superfície de cobre, em diversos meios corrosivos, condições polarização e tempo de imersão; até onde nosso conhecimento alcança, nunca havia sido reportado um trabalho tão abrangente na literatura. Desta forma, foi possível, de maneira inédita e com resultados consistentes, explicar a baixa eficiência global destes inibidores na proteção da superfície de cobre, bem como esclarecer os abundantes desacordos presentes em trabalhos científicos de diversos grupos de pesquisa. Além disto, a metodologia desenvolvida e os resultados aqui apresentados podem contribuir na elaboração de uma estratégia de seleção de inibidores de corrosão para a superfície de cobre, nas mais variadas condições experimentais.

Apesar da qualidade dos resultados apresentados e da metodologia, ainda é necessário realizar a determinação estrutural dos complexos cúpricos contendo Imid ou 4-MeImid e a investigação da eficiência inibitória destes azóis em meio ácido deve ser complementada por ensaios gravimétricos e eletroquímicos que estão em curso atualmente. Além disto, propõe-se, em um futuro próximo, dar continuidade ao estudo de outros inibidores imidazólicos que têm sido propostos na literatura como alternativas eficientes ao emprego do BTAH na proteção de superfícies de cobre submetidas a meios agressivos. De fato, a influência do substituinte implantado no anel imidazólico sobre a eficiência inibitória (EI) ainda carece de um estudo espectroscópico e eletroquímico detalhado, especialmente no caso dos substituintes aromáticos e $-\text{SH}$, cuja EI reportada é significativamente maior do que aquela atribuída ao Imid e ao 4-MeImid. Adicionalmente, o papel desempenhado pelo oxigênio e pela concentração de Cl^- no mecanismo de atuação dos inibidores imidazólicos também necessita ser melhor investigado.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] PAPA VINASAM, S. “Corrosion Inhibitors”. In: REVIE, R. W. (Ed.). *Uhlig’s Corrosion Handbook*. 3ª edição. Nova Jersey: John Wiley and Sons, 2011. p. 1021 – 1032.
- [2] REVIE, R. W., UHLIG, H. H. “*Corrosion and Corrosion Control – An Introduction to Corrosion Science and Engineering*”. 4ª edição. Nova Jersey: John Wiley and Sons, 2008. p. 303 – 316.
- [3] JONES, D. A., “*Principles and Prevention of Corrosion*”. 1ª edição. Nova York: Macmillan Publishing Company, 1992. p. 475 – 510.
- [4] GENTIL, V. “*Corrosão*”. 3ª edição. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1996. p. 212 – 219.
- [5] SEQUEIRA, C. A. C. “Copper and Copper Alloys”. In: REVIE, R. W. (Ed.). *Uhlig’s Corrosion Handbook*. 3ª edição. Nova Jersey: John Wiley and Sons, 2011. p. 757 – 786.
- [6] EL-WARRAKY, A., EL-SHAYEB, H. A., SHERIF, E. M. “Pitting Corrosion of Copper in Chloride Solutions”. *Anti-Corrosion Methods and Materials*, v. 51, p. 52 – 61, 2004.
- [7] FATEH, A., ALIOFKHAZRAEI, M., REZVANIAN, A. R. “Review of Corrosive Environments for Copper and its Corrosion Inhibitors”. *Arabian Journal of Chemistry*, 2017, <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2017.05.021> e referências internas.
- [8] FINSGAR, M., MILOSEV, I. “Inhibition of Copper Corrosion by 1,2,3-benzotriazole: A Review”. *Corrosion Science*, v. 52, p. 2737 – 2749, 2010 e referências internas.
- [9] ANTONIJEVIC, M. M., PETROVIC, M. B. “Copper Corrosion Inhibitors. A Review.” *International Journal of Electrochemical Science*, v. 3, p. 1-28, 2008.
- [10] ANTONIJEVIC, M. M., PETROVIC, M. B. “Copper Corrosion Inhibitors. Period 2008 – 2014. A Review.” *International Journal of Electrochemical Science*, v. 10, p. 1027 - 1053, 2015.

- [11] ANTONIJEVIC, M. M., MILIC, S. M., PETROVIC, M. B. “Films Formed on Copper in Chloride Media in the Presence of Azoles.” *Corrosion Science*, v. 51, p. 1228-1237, 2009.
- [12] 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.
- [13] 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.
- [14] 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.
- [15] PILLARD, D. A., CORNELL, J. S., DUFRESNE, D. L., HERNANDEZ, M. T. “Toxicity of Benzotriazole and Benzotriazole Derivatives to Three Aquatic Species”. *Water Research*, v. 35, p. 557 – 560, 2001.
- [16] SEELAND, A., OETKEN, M., KISS, A., FRIES, E., OEHLMANN, J. “Acute and Chronic Toxicity of Benzotriazoles to Aquatic Organisms”. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 19, p. 1781 – 1790, 2012.
- [17] MCCRORY-JOY, C., ROSAMILIA, J. M. “Modification of the Electrochemical Behaviour of Copper by Azole Compounds”. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 136, p. 105-118, 1982.
- [18] GOMMA, G. K. “Effect of Azole Compounds on Corrosion of Copper in Acid Media”. *Materials Chemistry and Physics*, v. 56, p. 27–34, 1998.
- [19] SUBRAMANIAN, R., LAKSHMINARAYANAN, V. “Effect of Adsorption of Some Azoles on Copper Passivation in Alkaline Medium”. *Corrosion Science*, v. 44, p. 535-554, 2002.

- [20] STUPNISEK-LISAC, E., GAZIVODA, A., MADZARAC, M. "Evaluation of Non-Toxic Corrosion Inhibitors for Copper in Sulphuric Acid". *Electrochimica Acta*, v. 47, p. 4189 – 4194, 2002.
- [21] OTMACIC, H., STUPNISEK-LISAC, E. "Copper Corrosion Inhibitors in Near Neutral Media." *Electrochimica Acta*, v. 48, p. 985-991, 2003.
- [22] LAKSHMINARAYANAN, V., KANNAN, R., RAJAGOPALAN, S. R. "Cyclic Voltammetric Behaviour of Certain Copper-Azole Systems using Carbon Paste Electrodes". *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 364, p. 79 – 86, 1994.
- [23] MILOSEV, I., KOVACEVIC, N., KOVAC, J., KOKALJ, A. "The Roles of Mercapto, Benzene and Methyl Groups in the Corrosion Inhibition of Imidazoles on Copper: I. Experimental Characterization". *Corrosion Science*, v. 98, p. 107 – 118, 2015.
- [24] KOVACEVIC, N., MILOSEV, I., KOKALJ, A. "The Roles of Mercapto, Benzene and Methyl Groups in the Corrosion Inhibition of Imidazoles on Copper: II. Inhibitor-Copper Bonding". *Corrosion Science*, v. 98, p. 457 – 470, 2015.
- [25] KOVACEVIC, N., MILOSEV, I., KOKALJ, A. "How Relevant is the Adsorption Bonding of Imidazoles and Triazoles for their Corrosion Inhibition of Copper". *Corrosion Science*, v. 124, p. 25 – 34, 2017.
- [26] STUPNISEK-LISAC, E., BOZIC, A. L., CAFUK, I. "Low-Toxicity Copper Corrosion Inhibitors". *Corrosion*, v. 54, p. 713 – 720, 1998.
- [27] GASPARAC, R., STUPNISEK-LISAC, E. "Corrosion Protection on Copper by Imidazole and its Derivatives." *Corrosion*, v. 55, p. 1031-1039, 1999.
- [28] GASPARAC, R., MARTIN, C. R., STUPNISEK-LISAC, E. "In Situ Studies of Imidazole and Its Derivatives as Copper Corrosion Inhibitors. – I. Activation Energies and Thermodynamics of Adsorption." *Journal of the Electrochemical Society*, v. 147, p. 548-551, 2000.
- [29] GASPARAC, R., MARTIN, C. R., STUPNISEK-LISAC, E., MANDIC, Z. "In Situ and Ex Situ Studies of Imidazole and Its Derivatives as Copper Corrosion Inhibitors. –

II. AC Impedance, XPS, and SIMS Studies.” *Journal of the Electrochemical Society*, v. 147, p. 991-998, 2000.

[30] 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.

[31] TOMPKINS, H. G., SHARMA, S. G. “The Interaction of Imidazole, Benzimidazole and Related Azoles with a Copper Surface.” *Surface and Interface Analysis*, v. 4, p. 261-266, 1982.

[32] CURKOVIC, H. O., STUPNISEK-LISAC, E., TAKENOUTI, H. “The Influence of pH Value on the Efficiency of Imidazole Based Corrosion Inhibitors of Copper”. *Corrosion Science*, v. 52, p. 398 – 405, 2010.

[33] BUKOWSKA, J., KUDELSKI, A., JACKOWSKA, K. “The Use of Surface Enhanced Raman Scattering (SERS) to Probe the Interaction of Imidazole with the Silver Electrode Surface.” *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 309, p. 251 – 261, 1991.

[34] MUNIZ-MIRANDA, M., NETO, N., SBRANA, G. “Surface Enhanced Raman Scattering of Imidazole Adsorbed onto Silver Colloidal Particles.” *Journal of Molecular Structure*, v. 267, p. 281 – 286, 1992.

[35] CAO, P., GU, R., TIAN, Z.-Q. “Surface-Enhanced Raman Spectroscopy Studies on the Interaction of Imidazole with a Silver Electrode in Acetonitrile Solution.” *Journal of Physical Chemistry B*, v. 107, p. 769 – 777, 2003.

[36] 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.

[37] 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.

- [38] 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.
- [39] 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.
- [40] 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.
- [41] YOSHIDA, S., ISHIDA, H. “A Study on the Orientation of Imidazoles on Copper as Corrosion Inhibitor and Possible Adhesion Promoter for Electric Devices.” *Journal of Chemical Physics*, v. 78, p. 6960-6969, 1983.
- [42] 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.
- [43] LOO, B. H., LEE, Y. G., EL-HAGE, A. “Adsorption Dynamics of Imidazole and Imidazolium Ion on Copper and Silver Electrode Surfaces.” *SPIE – Laser Applications to Chemical Dynamics*, v. 742, p. 143-149, 1987.
- [44] XUE, G., JIANG, S., HUANG, X., SHI, G., SUN, B. “Chemical Reaction of Metallic Copper with Imidazole.” *Journal of the Chemical Society – Dalton Transactions*, p. 1487-1488, 1988.
- [45] XUE, G., DONG, J., SUN, Y. “Complex-Induced Activating Effect on Surface Species: Reactions of Imidazole on Zero Oxidation State Metal Surfaces.” *Langmuir*, v. 10, p. 1477-1481, 1994.
- [46] LOO, B. H., TSE, Y., PARSONS, K., ADELMAN, C., EL-HAGE, A., LEE, Y. G. “Surface-Enhanced Raman Spectroscopy of Imidazole Adsorbed on Electrode and

Colloidal Surfaces of Cu, Ag and Au.” *Journal of Raman Spectroscopy*, v. 37, p. 299-304, 2006.

[47] 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.

[48] RICHMOND, W. N., FAGUY, P. W., WEIBEL, S. C. “An *In Situ* Infrared Spectroscopic Study of Imidazole Films on Copper Electrodes.” *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 448, p. 237-244, 1998.

[49] KEAR, G., BARKER, B. D., WALSH, F. C. “Electrochemical Corrosion of Unalloyed Copper in Chloride Media – A Critical Review.” *Corrosion Science*, v. 46, p. 109 – 135, 2004.

[50] ZHANG, Y.N., ZI, J.L., ZHENG, M.S., ZHU, J.W. “Corrosion behavior of copper with minor alloying addition in chloride solution.” *Journal of Alloy and Compounds*, v. 462, p. 240 – 243, 2008.

[51] 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.

[52] MODESTOV, A. D., ZHOU, G.-D., GE, H.-H., LOO, B. H. “A Study by Voltammetry and Photocurrent Response Method of Copper Electrode Behavior in Acidic and Alkaline Solutions Containing Chloride Ions.” *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 380, p. 63 – 38, 1995.

[53] 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.

[54] FERRARO, J. R., NAKAMOTO, K., BROWN, C. W. “*Introductory Raman Spectroscopy*.” 2^a edição. Califórnia: Academic Press, 2003. p. 1 – 60.

[55] CZERNUSZEWICZ, R. S., SPIRO, T. G. “IR, Raman and Resonance Raman Spectroscopy.” In: SOLOMON, E. I., LEVER, A. B. P. (Eds.). *Inorganic Electronic*

Structure and Spectroscopy: Volume I – Methodology. 2ª edição. Nova Jersey: John Wiley and Sons, 2006. p. 353 – 441.

[56] HARRIS, D. C., BERTOLUCCI, M. D. “*Symmetry and Spectroscopy – An Introduction to Vibrational and Electronic Spectroscopy*.” 1ª edição. Nova York: Dover Publications, 1989. p. 93 – 224.

[57] SALA, O. *Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho*. 2ª edição. São Paulo: Editora UNESP, 2008. p. 23 – 42.

[58] NAKAMOTO, K. “*Infrared and Raman of Inorganic and Coordination Compounds – Part A: Theory and Applications in Inorganic Chemistry*.” 6ª edição. Nova Jersey: John Wiley and Sons, 2009. p. 1 – 56.

[59] LONG, D. A. “*The Raman Effect – A Unified Treatment of the Theory of Raman Scattering by Molecules*.” 1ª edição. Bradford: John Wiley and Sons, 2002. p. 3 – 18.

[60] AROCA, R. *Surface Enhanced Vibrational Spectroscopy*. 1ª edição. West Sussex: John Wiley and Sons, 2006. p. 1 – 129.

[61] LE RU, E., ETCHEGOIN, P. *Principles of Surface Enhanced Raman Spectroscopy*. 1ª edição. Oxford: Elsevier B. V., 2009. p. 121 – 183.

[62] REN, B., CUI, Y., WU, D.-Y., TIAN, Z.-Q. “Electrochemical SERS and Its Application in Analytical, Biophysical and Life Sciences”. In: SCHLÜCKER, S. (Ed.). *Surface Enhanced Raman Spectroscopy – Analytical, Biophysical and Life Science Applications*. 1ª edição. Weinheim: Wiley-VCH Verlag & Co., 2011, p. 191 – 218.

[63] ANDRADE, G. F. S. “**Adsorção Molecular em Metais de Transição (Ferro, Cobalto, Níquel) Monitorada pela Técnica de Espalhamento Raman Intensificado por Superfície: Diferentes Tipos de Substratos Metálicos.**” 2007. 129 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

[64] COSTA, L. A. F. “**O Espalhamento Raman Intensificado por Superfícies (SERS) em Eletrodos de Cobre e Prata em Meio de Líquidos Iônicos: Efeito da Água e do Benzotriazol.**” 2011. 106 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília.

- [65] 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.
- [66] CAMPION, A., KHAMBHAMPATI, P. “Surface Enhanced Raman Scattering”. *Chemical Society Reviews*, v. 7, p. 241 – 250, 1998.
- [67] FARIA, D. L. A., TEMPERINI, M. L. A., SALA, O. “Vinte Anos de Efeito SERS.” *Química Nova*, v. 22, p. 541 – 552, 1999.
- [68] TIAN, Z.-Q., GAO, J. S., LI, Q., REN, B., HUANG, Q. J. CAI, W. B., LIU, F. M., MAO, B. W. “Can Surface Enhanced Raman Spectroscopy Be a General Technique for Surface Science and Electrochemistry?” *Journal of Raman Spectroscopy*, v. 29, p. 703 – 711, 1998.
- [69] TIAN, Z.-Q., REN, B., WU, D.-Y. “Surface-Enhanced Raman Scattering: From Noble to Transition Metals and from Rough Surfaces to Ordered Nanostructures.” *Journal of Physical Chemistry B*, v. 106, p. 9463 – 9483, 2002.
- [70] TIAN, Z.-Q., REN, B. “Adsorption and Reaction at Electrochemical Interfaces as Probed by Surface-Enhanced Raman Spectroscopy.” *Annual Reviews on Physical Chemistry*, v. 55, p. 197 – 229, 2004.
- [71] TIAN, Z.-Q. “Surface-Enhanced Raman Spectroscopy: Advancements and Applications.” *Journal of Raman Spectroscopy*, v. 36, p. 466 – 470, 2005.
- [72] WU, D.-Y., LI, J.-F., REN, B., TIAN, Z.-Q. “Electrochemical Surface-Enhanced Raman Spectroscopy of Nanostructures.” *Chemical Society Reviews*, v. 37, p. 1025 – 1041, 2008.
- [73] LIN, X.-M., CUI, Y., XU, Y.-H., REN, B., TIAN, Z.-Q. “Surface-Enhanced Raman Spectroscopy: Substrate-Related Issues.” *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, v. 394, p. 1729 – 1745, 2009.
- [74] KOVACEVIC, N., KOKALJ, A. “DFT Study of the 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.

- [75] KOVACEVIC, N., KOKALJ, A. “The Relation Between Adsorption Bonding and Corrosion Inhibition of Azole Molecules on Copper.” *Corrosion Science*, v. 73, p. 7 – 17, 2013.
- [76] SUN, S., GENG, Y., TIAN, L., CHEN, S., YAN, Y., HU, S. “Density Functional Theory Study of Imidazole, Benzimidazole and 2-mercaptobenzimidazole onto Clean Cu(111) Surface”. *Corrosion Science*, v. 63, p. 140 – 147, 2012.
- [77] GUSTINCIC, D., KOKALJ, A. “A DFT Study of Adsorption of Imidazole, Triazole and Tetrazole on Oxidized Copper Surfaces: Cu₂O(111) and Cu₂O(111)-w/o-Cu^{CUS}”. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 17, p. 28602 – 28615, 2015.
- [78] 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.
- [79] CHEN, X.-M., CHEN, Y., LI, G.-K., HU, Y.-L., XIAO, X.-H. “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.
- [80] WYSARD, J. S. “**Estudos SERS e DFT sobre a Interação de 4-metilimidazol com uma Superfície de Cobre Ativada**”. 2017. 40 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Química). Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- [81] 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.
- [82] JEANMARIE, D. L., VAN DUYNE, R. P. “Surface Raman Spectroelectrochemistry – Part 1. Heterocyclic, Aromatic, and Aliphatic Amines Adsorbed on the Anodized Silver Electrode.” *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 84, p. 1 – 20, 1977.
- [83] ALBRECHT, M. G., CREIGHTON, J. A. “Anomalously Intense Raman Spectra of Pyridine at a Silver Electrode.” *Journal of the American Chemical Society*, v. 99, p. 5215 – 5217, 1977.

- [84] 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.
- [85] KELLY, K. L., CORONADO, E., ZHAO, L. L., SCHATZ, G. C. “The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape and Dielectric Environment”. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 107, p. 668 – 677, 2003.
- [86] MOSKOVITS, M. “Surface-Enhanced Raman Spectroscopy: A Brief Retrospective.” *Journal of Raman Spectroscopy*, v. 36, p. 485 – 496, 2005.
- [87] SCHLÜCKER, S. “Surface-Enhanced Raman Spectroscopy: Concepts and Chemical Applications”. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 53, p. 4756 – 4795, 2014.
- [88] MOSKOVITS, M. “Surface Selection Rules.” *Journal of Chemical Physics*, v. 77, p. 4408 – 4416, 1982.
- [89] 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.
- [90] MOSKOVITS, M. “Surface-Enhanced Spectroscopy.” *Reviews of Modern Physics*, v. 57, p. 783 – 828, 1985.
- [91] CREIGHTON, J. A. “The Effective Raman Tensor for SER Scattering by Molecules Adsorbed at the Surface of a Spherical Particle.” *Surface Science*, v. 158, p. 211 – 221, 1985.
- [92] ASTM G1 – 03. “Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens”. ASTM International, 2011.
- [93] CALDERÓN, J. A., MATTOS, O. R., BARCIA, O. E., TORRESÍ, S. I. C., SILVA, J. E. P. “Electrodissolution of Cobalt in Carbonate/Bicarbonate Media”. *Electrochimica Acta*, v. 47, p. 4531 – 4541, 2002.

- [94] TEMPERINI, M. L. A., CHAGAS, H. C., SALA, O. "Raman Spectra of Pyridine Adsorbed on a Copper Electrode". *Chemical Physics Letters*, v. 79, p. 75 – 78, 1981.
- [95] TROMANS, D., SUN, R.-H. "Anodic Polarization Behavior of Copper in Aqueous Chloride/Benzotriazole Solutions". *Journal of the Electrochemical Society*, v. 138, p. 3235 – 3244, 1991.
- [96] TROMANS, D., SUN, R.-H. "Anodic Behaviour of Copper in Weakly Alkaline Solutions". *Journal of the Electrochemical Society*, v. 139, p. 1945 – 1951, 1992.
- [97] HODGSON, J. B., PERCY, G. C., THORNTON, D. A. "Application of the ν^D/ν^H Ratio to the Assignment of C-H(D) and Ring Vibrations in the Infrared Spectra of Imidazole and its Deuterated Analogues." *Journal of Molecular Structure*, v. 66, p. 75-80, 1980.
- [98] MARTINEZ-CARRERA, S. "The Crystal Structure of Imidazole at -150 °C." *Acta Crystallographica*, v. 20, p. 783 – 789, 1966.
- [99] MCMULLAN, R. K., EPSTEIN, J., RUBLE, B. M., CRAVEN, J. R., "The Crystal Structure of Imidazole at 103 K by Neutron Diffraction." *Acta Crystallographica B*, v. 35, p. 688 – 691, 1979.
- [100] EPSTEIN, J., CRAVEN, J. R., RUBLE, B. M., "The Charge Density of Imidazole by X-Ray Diffraction at 103 e 293 K." *Acta Crystallographica B*, v. 38, p. 140 – 149, 1982.
- [101] SOBOCINSKI, R. L., BRYANT, M. A., PEMBERTON, J. E. "Surface Raman Scattering of Methanol, 1-propanol, 1-pentanol and 1-butanethiol on *In Situ* and Emersed Silver Electrodes." *Journal of the American Chemical Society*, v. 112, p. 6177 – 6183, 1990.
- [102] CASWELL, D. S., SPIRO, T. G. "Ultraviolet Resonance Raman Spectroscopy of Imidazole, Histidine, and $\text{Cu}(\text{Imid})_4^{+2}$: Implications for Protein Studies." *Journal of the American Chemical Society*, v. 108, p. 6470 – 6477, 1986.

- [103] 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, 1986.
- [104] NIAURA, G., MALINAUSKAS, A. “Surface-Enhanced Raman Scattering from Chloride on Copper Electrodes”. *Chemical Physics Letters*, v. 207, p. 455 – 460, 1993.
- [105] MATULAITIENE, I., POCIUTE, E., KUODIS, Z., EICHER-LORKA, O., NIAURA, G. “Interaction of 4-imidazolomethanol with a Copper Electrode Revealed by Isotope-Edited SERS and Theoretical Modeling”. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 17, p. 16483 – 16493, 2015.
- [106] CAMPOS-VALLETE, M. M., CLAVIJO, R. E., MENDIZABAL, F., ZAMUDIO, W., BARAONA, R., DIAZ, G. “Infrared Spectrum of the bis(1,10-phenantroline) Cu(I) and Cu(II) Perchlorate Complexes”. *Vibrational Spectroscopy*, v. 12, p. 37 – 44, 1996.
- [107] 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.
- [108] BROWN, G. M., HOPE, G. A. “A SERS Study of SO_4^{2-} and Cl^- Ion Adsorption at a Copper Electrode *In-Situ*”. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 405, p. 211 – 216, 1996.
- [109] CHIALVO, M. R. G., SALVAREZZA, R. C., MOLL, D. V., ARVÍA, A. J. “Kinetics of Passivation and Pitting Corrosion of Polycrystalline Copper in Borate Buffer Solutions Containing Sodium Chloride” *Electrochimica Acta*, v. 30, p. 1501 – 1511, 1985.
- [110] DESLOUIS, C., TRIBOLLET, B., MUSIANI, G., MUSIANI, M. M. “Electrochemical Behaviour of Copper in Neutral Aerated Chloride Solution. I. Steady-State Investigation” *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 18, p. 374 – 383, 1988.
- [111] DESLOUIS, C., TRIBOLLET, B., MUSIANI, G., MUSIANI, M. M. “Electrochemical Behaviour of Copper in Neutral Aerated Chloride Solution. II.

Impedance Investigation” *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 18, p. 384 – 393, 1988.

[112] BARCIA, O. E., MATTOS, O. R., PEBERE, N., TRIBOLLET, B. “Mass-Transport Study for the Electrodeposition of Copper in 1 M Hydrochloric Acid Solution by Impedance” *Journal of the Electrochemical Society*, v. 140, p. 2825 – 2832, 1993.

[113] MATOS, J. B., D’ELIA, E., BARCIA, O. E., MATTOS, O. R., PEBERE, N., TRIBOLLET, B. “Rotating Disc and Hemispherical Electrodes for Copper Dissolution Study in Hydrochloric Solution in the Presence of Benzotriazole”. *Electrochimica Acta*, v. 46, p. 1377 – 1383, 2001.

[114] CORDEIRO, G. G. O., BARCIA, O. E., MATTOS, O. R. “Copper Electrodeposition Mechanism in a 1 M Sulphate Medium” *Electrochimica Acta*, v. 38, p. 319 – 324, 1993.

[115] BACARELLA, A. L., GRIESS JR., J. C. “The Anodic Dissolution of Copper in Flowing Sodium Chloride Solutions Between 25 and 175 °C” *Journal of the Electrochemical Society*, v. 120, p. 459 – 465, 1973.

[116] LEE, H. P., NOBE, K. “Kinetics and Mechanisms of Cu Electrodeposition in Chloride Media”. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 133, p. 2035 – 2043, 1986.

[117] ELVING, P. J., PACE, S. J., O’REILLY, J. E. “Electrochemical Reduction of Purine, Pyrimidine, and Imidazole in Aqueous Media. Kinetics and Mechanisms”. *Journal of the American Chemical Society*, v. 95, p. 647 – 658, 1973

[118] PEKMEZ, N. O., CAN, M., YILDIZ, A. “Spectroscopic and Electrochemical Observation of Hydrogen-Bonded Imidazole and 2-Aminoimidazole Clusters” *Acta Chimica Slovenica*, v. 54, p. 131 – 139, 2007.

[119] COSTA, S. L. F. A., AGOSTINHO, S. M. L., RUBIM, J. C. “Spectroelectrochemical Study of Passive Films Formed on Brass Electrodes in 0,5 M H₂SO₄ Aqueous Solutions Containing Benzotriazole (BTAH)” *Journal of Electroanalytical and Interfacial Science*, v. 295, p. 203 – 214, 1990.

- [120] METIKOS-HUKOVIC, M., BABIC, R., MARINOVIC, A. "Spectrochemical Characterization of Benzotriazole on Copper" *Journal of the Electrochemical Society*, v. 145, p. 4045 – 4051, 1998.
- [121] FONSATI, M., ZUCCHI, F., TRABANELLI, G. "Study of Corrosion Inhibition of Copper in 0.1 M NaCl Using the EQCM Technique" *Electrochimica Acta*, v. 44, p. 311 – 322, 1998.
- [122] 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.
- [123] 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.
- [124] 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.
- [125] 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.
- [126] FROST, R. L., MARTENS, W., KLOPROGGE, T., WILLIAMS, P. A. "Raman Spectroscopy of the Basic Copper Chloride Minerals Atacamite and Paratacamite: Implications for the Study of Copper, Brass and Bronze Objects of Archaeological Significance". *Journal of Raman Spectroscopy*, v. 33, p. 801 – 806, 2002.
- [127] FROST, R. L. "Raman Spectroscopy of Selected Copper Minerals of Significance in Corrosion". *Spectrochimica Acta Part A*, v. 59, p. 1195 – 1204, 2003.
- [128] BOUCHARD, M., SMITH, D. C. "Catalogue of 45 Reference Raman Spectra of Minerals Concerning Research in Art History or Archaeology, Especially on Corroded Metals and Coloured Glass". *Spectrochimica Acta Part A*, v. 59, p. 2247 – 2266, 2003.

9. ANEXOS

- *Seção 5.3*

Tabela 9.1 – Condições de Aquisição dos espectros Raman Normal de Imid e 4-MeImid sólidos e em solução aquosa ($c = 1,0 \text{ mol.dm}^{-3}$).

	Comprimento de onda do laser (nm)	Potência do laser (mW)	Tempo de integração (s)	Número de coadições
Imid sólido	532	20	30	5
Imid solução	532	20	30	5
4-MeImid sólido	532	20	30	3
4-MeImid solução	532	20	30	3

Tabela 9.2 – Condições de aquisição dos espectros SERS das soluções de Imid, em diferentes condições de concentração, pH e potencial aplicado.

Concentração da solução^a	pH da solução	Potencial (V)	Comprimento de onda do laser (nm)	Potência (mW)	Tempo de integração (s)	Coadições
0,001 mol.dm ⁻³	8,3	-1,6 a -0,3	785	25	10	10
0,001 mol.dm ⁻³	8,3	-0,07 ^b	785	50	10	5
0,001 mol.dm ⁻³	8,3	0,0 a +0,4	785	10	10	2
0,001 mol.dm ⁻³	7,0	-1,6 a -0,3	785	10	10	5
0,001 mol.dm ⁻³	5,7	-1,6 a -0,3	785	10	10	3
0,1 mol.dm ⁻³	2,0	-1,6 a -0,18 ^b	785	50	10	5
0,1 mol.dm ⁻³	2,0	0,0 a +0,4	785	10	10	2

a – As soluções de Imid em $2,0 \leq \text{pH} \leq 8,3$ foram preparadas em KCl 0,1 mol.dm⁻³.

b – Valor do potencial de circuito aberto (E_{OC}) do referido sistema.

Tabela 9.3 – Condições de Aquisição dos espectros SERS das soluções de 4-MeImid, em diferentes condições de pH e potencial aplicado.

Concentração da solução ^a	pH da solução	Potencial (V)	Comprimento de onda do laser (nm)	Potência (mW)	Tempo de integração (s)	Coadições
0,001 mol.dm ⁻³	8,8	-1,6 a -0,3	785	25	10	6
0,001 mol.dm ⁻³	8,8	-0,12 ^b	785	50	10	5
0,001 mol.dm ⁻³	8,8	0,0 a +0,4	785	10	10	2
0,01 mol.dm ⁻³ ou 0,1 mol.dm ⁻³	2,0	-1,6 a -0,3	785	50	10	6
0,01 mol.dm ⁻³ ou 0,1 mol.dm ⁻³	2,0	-0,13 ^b ou - 0,10 ^c	785	50	10	5
0,01 mol.dm ⁻³ ou 0,1 mol.dm ⁻³	2,0	0,0 a +0,4	785	10	10	2

a – A solução de 4-MeImid em pH = 8,8 foi preparada em KCl 0,1 mol.dm⁻³, enquanto a solução em pH = 2,0 foi preparada em HCl 0,1 mol.dm⁻³.

b – Valor do potencial de circuito aberto (E_{oc}) para a solução 0,01 mol.dm⁻³ em 4-MeImid.

c – Valor do potencial de circuito aberto (E_{oc}) para a solução 0,1 mol.dm⁻³ em 4-MeImid.

• Seção 6.1.3

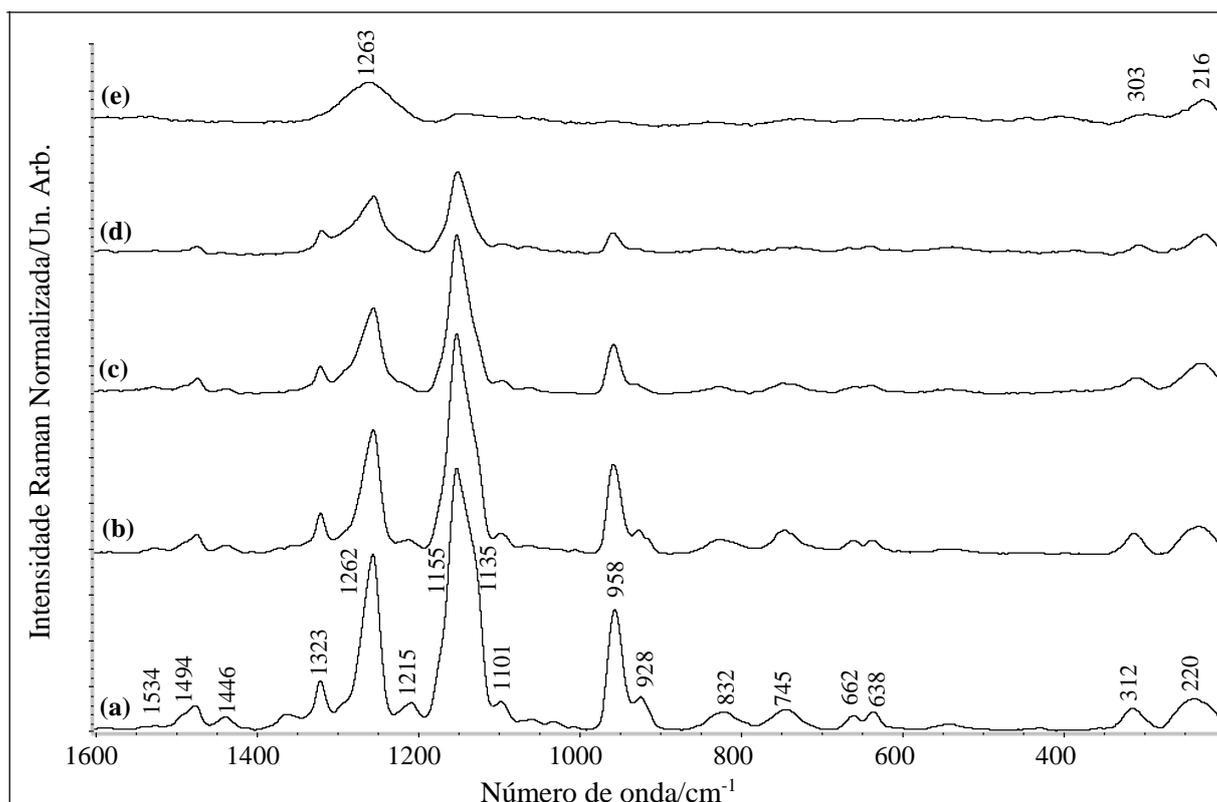


Figura 9.1 – Espectros SERS de uma solução $0,001 \text{ mol.dm}^{-3}$ em Imid, $\text{pH} = 8,3$, em $E \leq E_{\text{máx.}}$ (V) (a) -1,2; (b) -1,3; (c) -1,4; (d) -1,5; (e) -1,6.

- Seção 6.2.2

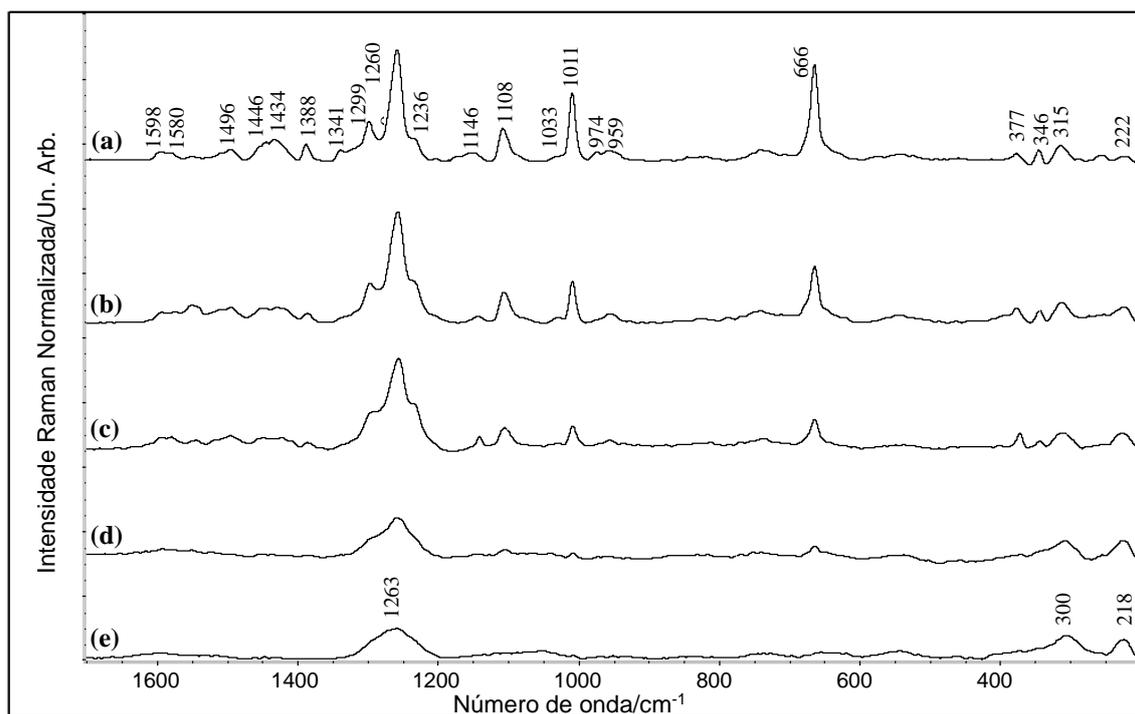


Figura 9.2 - Espectros SERS de uma solução $0,001 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ em 4-MeImid, $\text{pH} = 8,8$, em $E \leq E_{\text{máx}}$ (V). (a) -1,2; (b) -1,3; (c) -1,4; (d) -1,5; (e) -1,6.

- *Seção 6.2.3*

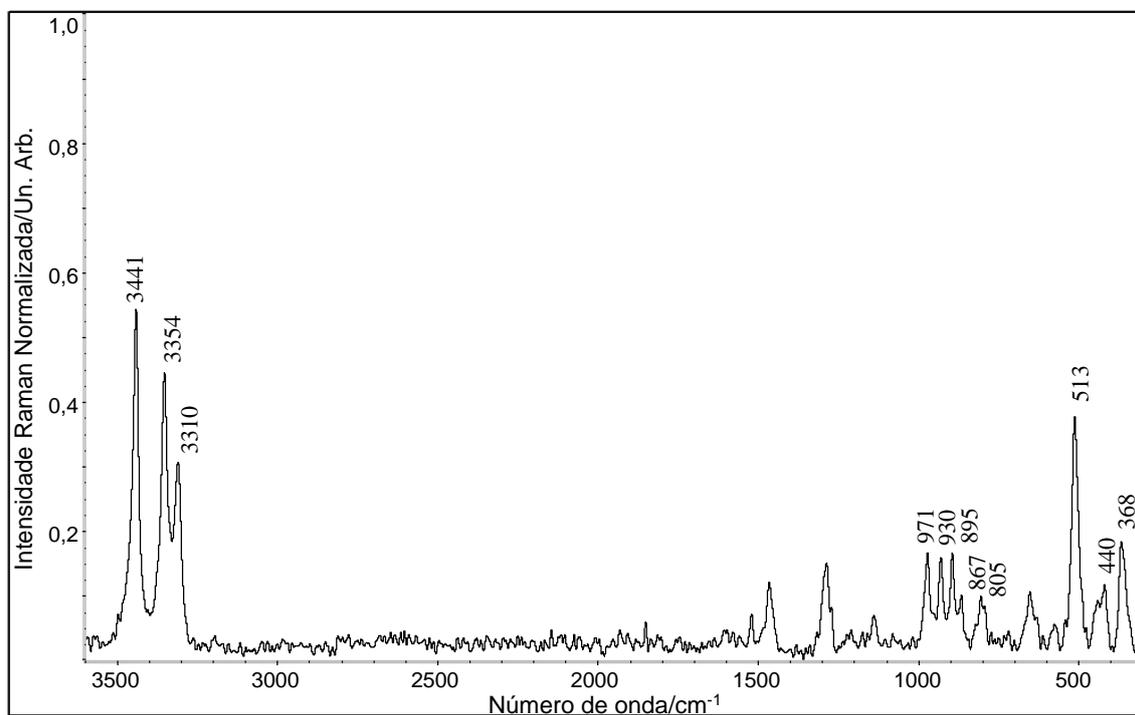


Figura 9.3 – Espectro Raman normal do produto de corrosão formado sobre o cobre após 72 h de imersão em 4-MeImid 0,001 mol.dm⁻³ (pH = 8,8).

Bandas características da clinoatacamita (Cu(OH)Cl₃) podem ser visualizadas em 368, 440, 513, 805, 867, 895, 930, 971, 3310, 3354, 3441 cm⁻¹ [133-135].