

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PAMPA

HARVEY JULES DA SILVA GRAVES

**INTEGRAÇÃO DE SERS E MODELAGEM COMPUTACIONAL NA
CARACTERIZAÇÃO DO AGROQUÍMICO ALDICARBE**

Bagé

2026

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PAMPA

HARVEY JULES DA SILVA GRAVES

**INTEGRAÇÃO DE SERS E MODELAGEM COMPUTACIONAL NA
CARACTERIZAÇÃO DO AGROQUÍMICO ALDICARBE**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-graduação Stricto Sensu em Ciência e Engenharia de Materiais da Fundação Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Eduardo Ceretta Moreira.

Bagé

2026

Ficha catalográfica elaborada automaticamente com os dados fornecidos
pelo(a) autor(a) através do Módulo de Biblioteca do
Sistema GURI (Gestão Unificada de Recursos Institucionais) .

G776i Graves, Harvey Jules da Silva
Integração de sers e modelagem computacional na
caracterização do agroquímico aldicarbe / Harvey Jules da
Silva Graves.
91 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal do Pampa,
MESTRADO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, 2026.
"Orientação: Eduardo Ceretta Moreira".

1. SERS. 2. Modelagem computacional. 3. Agroquímicos. 4.
Aldicarbe. 5. Espectroscopia Raman. I. Título.

SISBI/Folha de Aprovação

Harvey Jules da Silva Graves

INTEGRAÇÃO DE SERS E MODELAGEM COMPUTACIONAL NA CARACTERIZAÇÃO DO AGROQUÍMICO ALDICARBE

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Dissertação defendida e aprovada em: 15 de maio de 2026.

Banca examinadora:

Prof. Dr. Eduardo Ceretta Moreira
Orientador
(Unipampa)

Prof. Dr. Cristiano Rodrigo Bohn Rhoden
(UFN)

Prof. Dr. Sérgio da Silva Cava
(UFPel)



Assinado eletronicamente por **EDUARDO CERETTA MOREIRA, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 15/05/2026, às 16:10, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.unipampa.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **2033176** e o código CRC **14BC0D5C**.

À minha família, pelo apoio em todos os momentos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha família pelo apoio durante toda a minha formação, em especial à minha mãe, pelo incentivo e por sempre acreditar em mim.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Eduardo Ceretta Moreira, pela orientação precisa, pela disponibilidade ao longo do trabalho e pelas contribuições fundamentais para o desenvolvimento da pesquisa.

Ao Prof. Dr. Henrique de Castro Silva Júnior, pelo suporte técnico e científico na área de modelagem computacional, cuja contribuição foi fundamental para a consolidação dos resultados desta pesquisa.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da UNIPAMPA, pelo conhecimento compartilhado e pela formação acadêmica sólida ao longo do curso.

Aos colegas de curso e de laboratório, pelo ambiente de colaboração, pelas discussões produtivas e pelo apoio mútuo nas atividades do mestrado.

À UNIPAMPA, pelo suporte institucional, e aos laboratórios envolvidos, pelo acesso à infraestrutura e aos equipamentos necessários para a realização dos experimentos e simulações.

Agradeço às agências de fomento CAPES, FAPERGS e CNPq pelo apoio à pesquisa, bem como ao INCT-NAMITEC e ao CENAPAD-SP pelo suporte institucional.

Agradeço aos professores que aceitaram compor a banca examinadora desta dissertação pela disponibilidade.

A todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a concretização deste trabalho, deixo meu reconhecimento e agradecimento.

“A ciência de hoje é a tecnologia do
amanhã.”

Edward Teller

RESUMO

Este trabalho propõe a aplicação da técnica SERS (Espectroscopia Raman Amplificada por Superfície) para a identificação dos modos vibracionais do agroquímico Aldicarbe em baixas concentrações. Para garantir a confiabilidade dos resultados, validou-se previamente o modelo computacional DFT (Teoria do Funcional da Densidade) por meio da comparação entre espectros teóricos e experimentais (Raman convencional e SERS) do azul de metileno, molécula padrão cujos modos vibracionais são bem estabelecidos na literatura. Com o modelo validado, procedeu-se à análise experimental e teórica do Aldicarbe adsorvido em nanopartículas metálicas. Os resultados obtidos demonstraram boa concordância entre as simulações DFT e os espectros Raman (convencional e SERS), evidenciando resultados favoráveis da aplicação do método para mapear os modos vibracionais da molécula e descrever suas interações com superfícies metálicas. Essa abordagem evidencia a aplicabilidade da SERS em investigações químicas avançadas, ampliando o entendimento das interações molécula-superfície em sistemas agroquímicos.

Palavras-chave: SERS; modelagem computacional; agroquímicos; aldicarbe; espectroscopia raman; DFT; azul de metileno.

ABSTRACT

This work proposes the application of the SERS (Surface-Enhanced Raman Spectroscopy) technique to identify the vibrational modes of the agrochemical Aldicarb. To ensure the reliability of the results, the DFT (Density Functional Theory) computational model was previously validated by comparing theoretical and experimental spectra (conventional Raman and SERS) of methylene blue, a standard molecule whose vibrational modes are well established in the literature. With the model validated, both experimental and theoretical analyses of Aldicarb adsorbed onto metallic nanoparticles were carried out. The obtained results showed good agreement between the DFT simulations and the Raman spectra (both conventional and SERS), demonstrating favorable outcomes for the application of this method in mapping the vibrational modes of this molecule and describing its interactions with metallic surfaces. This approach highlights the applicability of SERS in advanced chemical investigations, expanding the understanding of molecule–surface interactions in agrochemical systems.

Keywords: SERS; computational modeling; agrochemicals; aldicarb; raman spectroscopy; DFT; methylene blue.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura química do Azul de Metileno.	20
Figura 2 - Estrutura química do Aldicarbe.	22
Figura 3 - Diagrama de nível de energia.	24
Figura 4 - Esquemática do mecanismo de espalhamento Raman aprimorado por superfície (SERS).	26
Figura 5 - Espectros Raman do aldicarbe puro e do material sintético após remoção do pesticida. As bandas características do aldicarbe (1190 cm^{-1} , 1450 cm^{-1} e 1580 cm^{-1}) desaparecem após a remoção, indicando a especificidade dessas vibrações para o composto.	40
Figura 6 - Estrutura química do Azul de Metileno otimizada.	45
Figura 7 - Estrutura otimizada do complexo azul de metileno adsorvido em clusters de prata, representando a nanojunção utilizada nos cálculos de estrutura eletrônica.	46
Figura 8 – Modelo de nanojunção Au_{10} –azul de metileno– Au_{10} : (A) estrutura do sistema; (B) HOMO; (C) LUMO, com distribuição dos orbitais nos clusters de ouro.	48
Figura 9 - Comparação teórico-experimental Raman convencional e SERS do Azul de Metileno adsorvido em nanopartículas de ouro.	49
Figura 10 – Comparação dos Espectros Raman Experimental E Teórico Do Aldicarbe Isolado	53
Figura 11 - Estrutura química do Aldicarbe.	55
Figura 12 - Estrutura otimizada do complexo aldicarbe adsorvido em clusters de prata (modelo Ag_{10} –ALD– Ag_{10}).	56
Figura 13 - Comparação dos espectros SERS experimental e teórico do aldicarbe adsorvido em nanopartículas de prata.	57
Figura 14 - Comparação dos espectros SERS experimental e teórico do aldicarbe adsorvido em nanopartículas de ouro.	60
Figura 15 - Espectros SERS do Aldicarbe em diferentes concentrações (10^{-3} a $10^{-11}\text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) utilizando nanopartículas de ouro como substrato.	62
Figura 16: Orbitais moleculares de fronteira (FMOs) para as geometrias otimizadas: (a) HOMO e LUMO do *cluster* Ag_{10} isolado; (b) HOMO e LUMO do aldicarbe isolado; (c) HOMO, LUMO e LUMO+1 do complexo Ag_{10} –ALD– Ag_{10} otimizado. Valor de isosuperfície = 0,03 u.a. Energias em eV.	65

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Comparação entre valores teóricos e experimentais do Azul de Metileno com Prata.	47
Tabela 2 - Modos vibracionais experimentais identificados no azul de metileno no Raman e SERS experimental 532 nm.	50
Tabela 3 - Comparação do Aldicarbe (teórico e experimental) das principais bandas vibracionais do Aldicarbe puro.	54
Tabela 4 - Atribuição das principais bandas vibracionais do aldicarbe adsorvido com nanopartículas de prata.	58
Tabela 5 - Atribuição Das Principais Bandas Vibracionais Do Aldicarbe Adsorvido Com Nanopartículas De Ouro.	61
Tabela 06: Comparação de frequências vibracionais calculadas (cm^{-1}) e atividades Raman para modos-chave do aldicarbe isolado em função do complexo adsorvido.	64

LISTA DE ABREVIATURAS

A – Absorvância

Ag – Prata

AgNPs – Nanopartículas de Prata

Au – Ouro

Cm – Centímetro

Cu - Cobre

GP - Glifosato

GC-MS - Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas

HPLC - Cromatografia Líquida de Alta Performance

\hat{H} - Hamiltoniano

I_0 - Intensidade da radiação incidente

nm. – Nanômetro

S - Enxofre

T - Transmitância

UV-Vis – Ultravioleta Visível

LISTA DE SIGLAS

AMPA - Aminometilfosfônico

ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária

CPF - Chlorpyrifos

COOPPE - Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia

DFT - Teoria do Funcional da Densidade

FTIR – Infravermelho por Transformada de Fourier

HF – Hartree-Fock

LSPR - Ressonância de Plasmons de Superfície Localizados

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

NACAD – Núcleo Avançado de Computação de Alto Desempenho

PIB – Produto Interno Bruto

SERS - Espectroscopia Raman Amplificada por Superfície

SPR - Ressonância Plasmônica de Superfície

UFRJ – Universidade Federal do Rio de Janeiro

UNIPAMPA – Universidade Federal do Pampa

UV – Ultravioleta no Visível

XRD – Difração de Raio X.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
2 CONCEITOS GERAIS E REVISÃO DE LITERATURA	19
2.1 Azul de Metileno	19
2.2 Aldicarbe	20
2.2.1. Toxicidade	20
2.2.2. Estrutura Química do Aldicarbe	21
2.3 Espectroscopia Raman	23
2.4 SERS	24
2.5 Ressonância Plasmônica	27
2.6 Modelagem Computacional	27
2.7 Estado da Arte	33
3 METODOLOGIA	41
3.1 Metodologia Experimental	41
3.2 Metodologia Computacional	42
4 RESULTADOS	44
4.1 Validação do modelo computacional: Azul de Metileno	44
4.2 Aldicarbe	52
4.2.1 Aldicarbe isolado	53
4.2.2 Aldicarbe adsorvido em nanopartículas de prata	56
4.2.3 Aldicarbe adsorvido em nanopartículas de ouro	59
4.2.4 Análise vibracional do Aldicarbe em diferentes concentrações	61
4.3 Análise teórica da interação molécula-metal	63
4.3.1 Efeitos da adsorção sobre as frequências e intensidades vibracionais	64
4.3.2 Análise dos orbitais de fronteira e mecanismo de intensificação química	65
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS	67
REFERÊNCIAS	69
APÊNDICE A - XXVII Congresso Nacional de Criminalística 2024.	77
APÊNDICE B - Conferência de Fotônica IEEE de 2025, IPC 2025	81
APÊNDICE C - SEMINATEC 2026.	84
APÊNDICE D - SBMicro 2026 (submetido).	87

1 INTRODUÇÃO

O cenário econômico brasileiro é fundamentalmente dependente do agronegócio, setor que historicamente desempenha um papel de pilar na estabilidade financeira do país. Para sustentar a produtividade em escala global e atender às demandas de exportação, a agricultura moderna adotou um modelo de produção intensiva que, invariavelmente, recorre ao uso massivo de defensivos agrícolas. Estes compostos, quando aplicados sob rigoroso controle técnico, cumprem a função vital de proteger as lavouras contra pragas e vetores de doenças, garantindo a segurança alimentar e a viabilidade das safras. Contudo, distinguir entre o uso adequado e o abusivo é um desafio constante, e o manejo inadequado ou excessivo dessas substâncias tem gerado um passivo ambiental e sanitário de proporções alarmantes. É neste contexto de tensão entre a necessidade produtiva e a preservação da saúde pública que se insere o debate sobre o monitoramento de resíduos de pesticidas de alta periculosidade onde também esta pesquisa se coloca.

Dentre as substâncias que encabeçam esse risco, destaca-se o Aldicarbe, um inseticida e nematicida pertencente à classe dos carbamatos. Conhecido popularmente no Brasil como "chumbinho", ele atua como um potente inibidor da enzima acetilcolinesterase, essencial para a transmissão de impulsos nervosos, causando paralisia muscular e respiratória. Sua toxicidade aguda extremamente elevada e persistência no ambiente e alimentos levou a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), em uma medida de proteção sanitária, a banir seu uso, comercialização e fabricação do Aldicarbe no território nacional em 2012, e sua presença clandestina no mercado passou a configurar crime contra saúde pública.

Nesse sentido, a detecção eficaz de contaminantes como o Aldicarbe, frequentemente presentes em baixas concentrações (partes por milhão ou bilhão), se faz imprescindível, mas impõe desafios significativos à química analítica moderna. As metodologias tradicionais, como a Cromatografia Líquida de Alta Performance (HPLC) e a Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas (GC-MS), embora precisas, apresentam limitações operacionais consideráveis: exigem equipamentos de alto custo, demandam etapas laboriosas de preparo de amostra, utilizam solventes orgânicos muitas vezes tóxicos e não permitem análises *in situ*. Diante dessas barreiras, torna-se importante o desenvolvimento de ferramentas analíticas

alternativas que combinem alta sensibilidade, seletividade molecular e rapidez de resposta.

Assim, as técnicas fotônicas emergem como soluções promissoras, com destaque para a Espectroscopia Raman Amplificada por Superfície (SERS – Surface-Enhanced Raman Spectroscopy). A espectroscopia Raman convencional fornece uma "impressão digital" vibracional única para cada molécula, baseada no espalhamento inelástico da luz, permitindo a identificação inequívoca de compostos químicos. No entanto, o sinal Raman é intrinsecamente fraco, o que limita sua aplicação para detecção de traços. A técnica SERS supera essa barreira física ao adsorver as moléculas de interesse sobre substratos metálicos nanoestruturados (geralmente ouro, prata ou cobre). A interação da radiação incidente com os elétrons livres da superfície metálica gera o fenômeno da Ressonância de Plasmons de Superfície Localizados (LSPR), criando regiões de intenso campo eletromagnético denominadas *hot spots*. Moléculas localizadas nesses pontos experimentam uma amplificação de sinal que pode chegar a fatores de 10^6 a 10^{10} , viabilizando a detecção de analitos em níveis de concentração extremamente reduzidos.

Apesar do potencial do SERS, a literatura científica ainda carece de estudos sistemáticos que caracterizem profundamente o comportamento espectroscópico do Aldicarbe sobre superfícies SERS-ativas. A maioria das investigações limita-se à detecção empírica, sem elucidar os mecanismos de adsorção ou as regras de seleção que governam a intensificação de bandas vibracionais específicas. Para preencher essa lacuna, é interessante integrar a abordagem experimental com a modelagem computacional avançada. A simulação teórica não serve apenas para corroborar dados experimentais, mas para fornecer uma compreensão das interações molécula-superfície, permitindo a atribuição precisa dos modos vibracionais e a distinção entre os efeitos de intensificação eletromagnética e química.

O presente trabalho propõe, portanto, uma caracterização do Aldicarbe por meio da técnica SERS, suportada por cálculos de estrutura eletrônica baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT). Para garantir a robustez metodológica, adotou-se uma estratégia de validação prévia utilizando o Azul de Metileno, uma molécula com propriedades espectroscópicas bem estabelecidas na literatura, como

sistema-modelo. A comparação entre os espectros teóricos e experimentais (Raman e SERS) do Azul de Metileno serviu para calibrar os parâmetros computacionais e validar a eficácia dos substratos nanoestruturados sintetizados, conferindo confiabilidade para a análise subsequente do Aldicarbe.

Dessa forma, a dissertação estrutura-se na convergência entre a síntese de nanomateriais, a espectroscopia avançada e a química quântica computacional. O objetivo não é apenas detectar a presença do Aldicarbe, mas elucidar sua "assinatura" espectral sob condições SERS, compreender a geometria de sua interação com nanopartículas metálicas e demonstrar a viabilidade de uma metodologia analítica que alia alta sensibilidade, especificidade molecular e rigor teórico. Esta contribuição visa fornecer bases científicas fundamentadas para o desenvolvimento futuro de sensores portáteis e eficientes, capazes de auxiliar no monitoramento ambiental e na fiscalização do uso ilegal deste agrotóxico no Brasil.

2 CONCEITOS GERAIS E REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Azul de Metileno

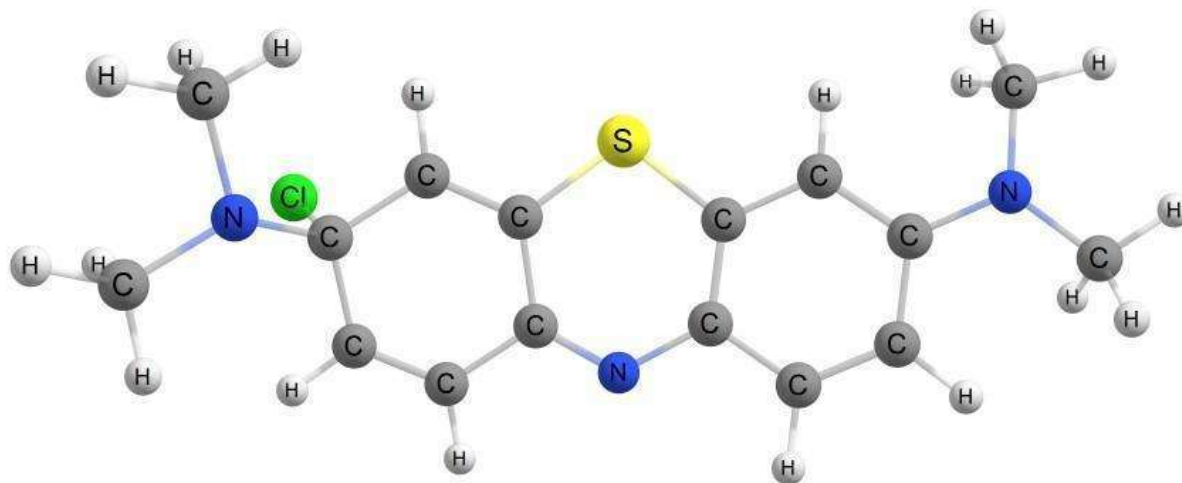
O azul de metileno é um composto orgânico amplamente empregado como molécula modelo em estudos espectroscópicos, especialmente em investigações que envolvem técnicas como Raman e SERS. Sua utilização recorrente na literatura científica está associada à sua estabilidade química, facilidade de preparo em solução e propriedades ópticas bem definidas, que favorecem a obtenção de espectros reprodutíveis.

Sua coloração azul intensa ocorre porque a substância absorve fótons com um comprimento de onda máximo de 664 nm, o que significa que ela interage preferencialmente com a luz na região do vermelho do espectro visível. Como resultado, a luz refletida pelo composto corresponde à faixa não absorvida, que se manifesta na cor azul.

Além disso, o azul de metileno apresenta boa solubilidade em água e em solventes orgânicos polares, como o etanol, o que amplia sua aplicabilidade em diferentes sistemas químicos e biológicos. Sua fórmula molecular, $C_{16}H_{18}ClN_3S$, evidencia a presença de heteroátomos, como nitrogênio e enxofre, que influenciam sua distribuição eletrônica e suas propriedades espectroscópicas.

A Figura 1 apresenta a estrutura química do azul de metileno, destacando o sistema aromático conjugado e os principais grupos funcionais. A análise estrutural da molécula é fundamental para a interpretação de seus modos vibracionais e para a correlação entre dados experimentais e resultados teóricos reportados na literatura.

Figura 1 - Estrutura química do Azul de Metileno.



Fonte: Autor (2025).

Em função dessas características, o azul de metileno é frequentemente utilizado como molécula sonda na avaliação de sistemas espectroscópicos, permitindo a identificação de bandas vibracionais características e a comparação entre diferentes condições experimentais. Além disso, sua aplicação em estudos que integram abordagens experimentais e teóricas contribui para a validação de modelos computacionais descritos na literatura.

2.2 Aldicarbe

2.2.1. Toxicidade

Conforme discutido anteriormente, o aldicarbe destaca-se entre os pesticidas carbamatos devido à sua elevada toxicidade. Do ponto de vista toxicológico, essa toxicidade está associada à inibição da acetilcolinesterase, comprometendo a transmissão de impulsos nervosos. No entanto, além do mecanismo de ação, aspectos relacionados à sua dinâmica no organismo e no ambiente são fundamentais para a compreensão de seus riscos.

No organismo humano, o aldicarbe apresenta uma meia-vida relativamente curta, sendo que entre 80% e 90% da dose ingerida pode ser excretada na urina em

até 24 horas. Apesar dessa rápida eliminação, seus efeitos agudos são severos, o que reforça seu potencial de risco mesmo em exposições de curta duração.

Em contraste, no ambiente, o comportamento do aldicarbe é significativamente mais persistente. Sua meia-vida no solo pode variar entre 9 e 60 dias, dependendo das condições ambientais, podendo alcançar períodos ainda mais longos em determinadas situações. Há relatos de detecção de resíduos no solo até 400 dias após a aplicação (Motas-Guzmán, 2003, *apud. Xavier et al.* 2007), o que evidencia sua permanência prolongada no ambiente.

Essa persistência amplia o risco de contaminação de águas subterrâneas e de exposição contínua de organismos não-alvo, incluindo seres humanos. Tais características reforçam a necessidade de monitoramento ambiental rigoroso, especialmente considerando a possibilidade de ocorrência de resíduos em concentrações menores.

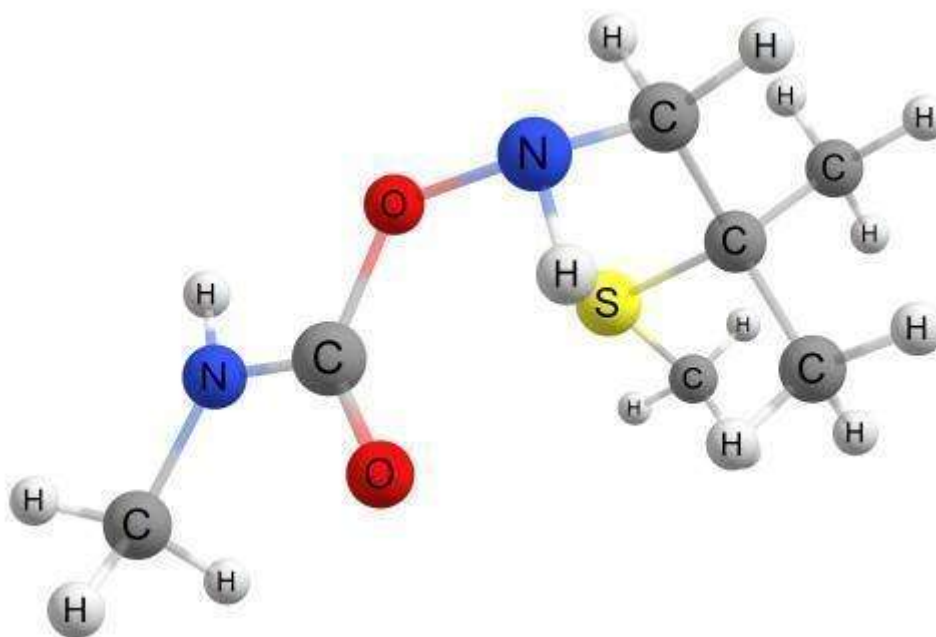
Embora o uso do aldicarbe tenha sido proibido no Brasil devido aos seus riscos à saúde pública, a ocorrência de comercialização ilegal ainda representa um desafio para a vigilância sanitária, o que torna ainda mais relevante o desenvolvimento de metodologias sensíveis para sua detecção.

2.2.2. Estrutura Química do Aldicarbe

O aldicarbe é quimicamente descrito como 2-metil-2-(metiltio) propionaldeído O-metilcarbamoiloxima, com fórmula molecular $C_7H_{14}N_2O_2S$ e massa molar de $190,27 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. A estrutura é composta por uma unidade propionaldeído ramificada, na qual o carbono α apresenta um substituinte metila e um grupo metiltio ($-S-CH_3$), enquanto o oxigênio da oxima ($-C=N-O-$) liga-se ao grupo carbamato ($-O-C(=O)-NH-CH_3$). Essa combinação de grupos funcionais confere ao composto sua capacidade de inibir reversivelmente a acetilcolinesterase e influencia sua solubilidade e persistência ambiental.

A Figura 2 mostra sua estrutura química, evidenciando a disposição de seus átomos e a presença de grupos funcionais que caracterizam a molécula. Essa representação é útil para visualizar sua composição e serve de base para análises posteriores envolvendo espectroscopia e modelagem computacional.

Figura 2 - Estrutura química do Aldicarbe.



Fonte: Autor (2025).

A análise estrutural do aldicarbe permite compreender a relação direta entre sua composição química e suas propriedades físico-químicas e biológicas. A presença simultânea de grupos carbamato, oxima e sulfeto contribui não apenas para sua atividade como inibidor da acetilcolinesterase, mas também para seu comportamento em diferentes matrizes ambientais, como solo e água. Além disso, essas características estruturais influenciam suas interações intermoleculares e sua resposta em técnicas analíticas, o que torna o conhecimento detalhado da molécula essencial para o desenvolvimento de métodos sensíveis e seletivos de detecção. Nesse sentido, entender a estrutura molecular do aldicarbe é essencial para a análise de seus modos vibracionais e de suas interações com superfícies metálicas, aspectos

que serão explorados nas técnicas de espectroscopia Raman e SERS nos tópicos seguintes.

2.3 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica óptica baseada no espalhamento inelástico da luz, amplamente empregada na análise da composição química e da estrutura molecular de diferentes materiais. Quando uma radiação monocromática incide sobre a amostra, a maior parte dos fótons é espalhada elasticamente, sem alteração de energia, caracterizando o espalhamento de Rayleigh. Contudo, uma pequena fração interage com os modos vibracionais das moléculas, resultando em variações de energia e, conseqüentemente, em deslocamentos de frequência na radiação espalhada, fenômeno conhecido como efeito Raman.

Esses deslocamentos estão diretamente relacionados às vibrações das ligações químicas, de modo que o espectro Raman obtido funciona como uma “impressão digital” molecular, permitindo a identificação de substâncias e a análise de seu ambiente estrutural. Dessa forma, a técnica se destaca na caracterização de compostos orgânicos e inorgânicos.

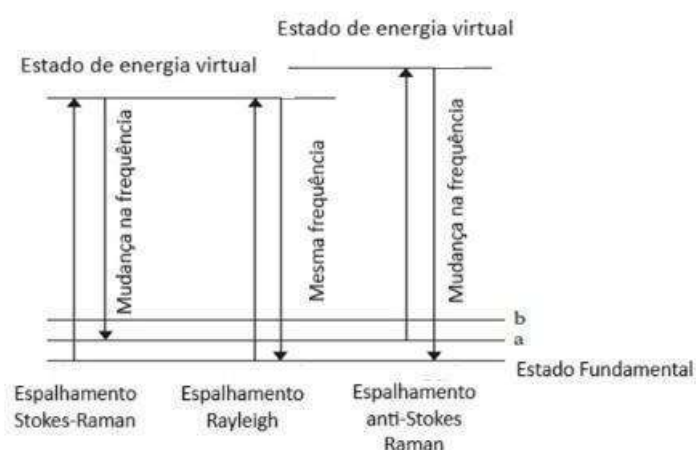
Os deslocamentos Raman podem ser classificados em dois principais tipos: Stokes e Anti-Stokes. No espalhamento Stokes, a molécula absorve energia da radiação incidente, resultando em emissão com menor energia (maior comprimento de onda). Já no Anti-Stokes, ocorre o processo inverso, com emissão de maior energia (menor comprimento de onda). Esses processos refletem diferentes estados energéticos das moléculas e são fundamentais para a interpretação dos espectros.

Além de sua alta especificidade, a espectroscopia Raman apresenta vantagens importantes, como a análise não destrutiva, a aplicabilidade em diferentes estados físicos e a necessidade mínima de preparo de amostras. Essas características tornam a técnica amplamente utilizada em áreas como química, física, biologia, ciência dos materiais e farmacologia.

Apesar dessas vantagens, a técnica apresenta limitações relacionadas à baixa intensidade do sinal Raman, o que pode dificultar a detecção de compostos em baixas concentrações. Nesse contexto, métodos baseados na intensificação do sinal, como o SERS, tornam-se particularmente relevantes, sendo discutidos a seguir.

A Figura 3 ilustra os níveis de energia envolvidos no processo de espalhamento Raman, evidenciando as transições associadas aos espalhamentos Rayleigh, Stokes e Anti-Stokes, fundamentais para a compreensão dos espectros obtidos.

Figura 3 - Diagrama de nível de energia.



Fonte: França (2018) (ADAPTADA).

2.4 SERS

A Espectroscopia Raman Amplificada por Superfície (SERS) é uma técnica altamente sensível que permite a detecção de substâncias em concentrações extremamente baixas, baseada na intensificação do sinal Raman quando moléculas estão adsorvidas em superfícies metálicas nanoestruturadas, como ouro, prata ou cobre.

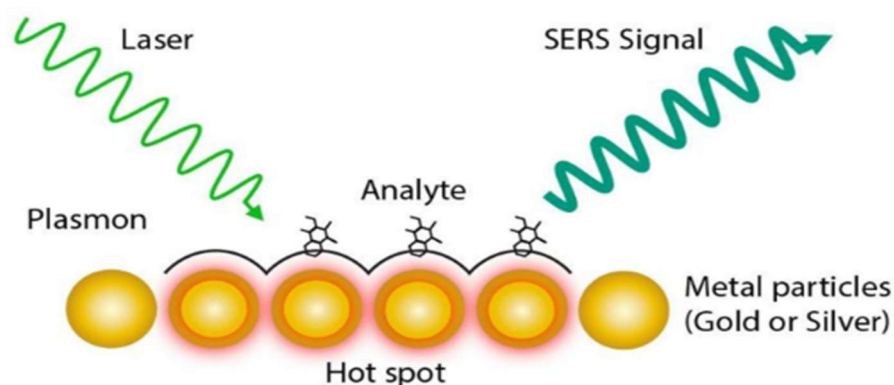
Os plasmons de superfície correspondem a oscilações coletivas dos elétrons de condução em metais, excitadas pela interação com campos eletromagnéticos externos (como luz do laser). Quando a radiação incidente atinge uma nanopartícula

metálica, sua energia é acoplada aos elétrons livres da superfície, gerando uma ressonância plasmônica. Esse fenômeno depende criticamente das propriedades ópticas do metal, do tamanho da nanopartícula e do comprimento de onda da luz utilizada.

Materiais como ouro, prata e cobre apresentam eficiência para esse efeito devido aos seus elétrons de condução móveis, que contribuem para a ocorrência da ressonância plasmônica. Quando a luz do laser apresenta frequência ressonante com o plasmon dipolar, a nanopartícula metálica irradia um campo eletromagnético intenso em regiões próximas à superfície, criando os denominados *hot spots* (pontos quentes). Nessas regiões, o fator de intensificação SERS pode alcançar valores na ordem de 10^{10} em relação ao espalhamento Raman convencional.

A Figura 4 ilustra o mecanismo SERS, demonstrando como a interação entre moléculas analito e superfícies metálicas nanoestruturadas resulta na intensificação do sinal Raman. O esquema apresenta a formação dos *hot spots* e os mecanismos eletromagnéticos e químicos responsáveis pelo incremento da intensidade espectroscópica. O mecanismo eletromagnético constitui o principal fator de intensificação, enquanto o componente químico decorre da interação direta entre a molécula e a superfície metálica. Este efeito químico promove transferência de carga e alterações na polarizabilidade molecular, resultando em modificações nas intensidades e frequências dos modos vibracionais detectados.

Figura 4 - Esquemática do mecanismo de espalhamento Raman aprimorado por superfície (SERS).



Fonte: Horiba (2022).

A técnica SERS tem sido aplicada na detecção de poluentes ambientais, incluindo resíduos de agrotóxicos conforme já explicitado anteriormente. Um exemplo relevante desse avanço é a tese de doutorado de Evandro Ivanov, publicada em 2019, intitulada *Detecção de pesticidas por SERS com nanopartículas de prata funcionalizadas*. O estudo abordou o uso da técnica SERS para a identificação de pesticidas em diferentes matrizes, evidenciando seu potencial analítico e reforçando sua aplicabilidade na área ambiental e agroquímica. Além da abordagem teórica, a pesquisa também apresenta experimentos práticos que demonstram a eficácia da técnica na detecção de pesticidas. No âmbito teórico, o autor destaca duas principais abordagens para a análise de analitos em meio a nanopartículas metálicas: a primeira consiste na medição direta da amostra do analito disperso em uma solução contendo as nanopartículas; e a segunda abordagem envolve a dispersão da amostra sobre uma lâmina de vidro, seguida da secagem à temperatura ambiente antes da medição. Embora o autor não aprofunde a comparação entre essas duas metodologias, ele ressalta que diversos fatores podem interferir na precisão das medições, tais como a habilidade do operador, as características do instrumento de medida e o preparo adequado da mistura de dispersão do analito.

Além desses fatores, quando a medição é realizada em amostras preparadas por deposição e posterior secagem da mistura de analito e nanopartículas no

substrato, é necessário considerar a possível heterogeneidade na deposição das nanopartículas, o que pode impactar a reprodutibilidade dos resultados. Dessa forma, a identificação e a compreensão dessas variáveis são fundamentais para a otimização dos experimentos, permitindo ajustes que aumentem a confiabilidade dos dados obtidos.

2.5 Ressonância Plasmônica

A ressonância plasmônica de superfície (SPR) é um fenômeno óptico característico de nanopartículas metálicas, responsável pela formação de bandas de absorção específicas. Esse efeito ocorre quando os elétrons de condução presentes na superfície das nanopartículas oscilam coletivamente em resposta ao campo elétrico oscilante da luz incidente. Essa oscilação coletiva é conhecida como plasmon de superfície. A frequência de ressonância do plasmon de superfície depende de vários fatores, como, por exemplo, composição química do metal e do meio em que se encontra; tamanho da nanopartícula; e sua morfologia, como forma esférica, cúbica ou em bastonete, que influencia diretamente o comportamento óptico dessas estruturas.

2.6 Modelagem Computacional

A modelagem computacional representa um campo interdisciplinar que combina modelos matemáticos com técnicas avançadas de computação para resolver problemas científicos complexos. Esse processo envolve o desenvolvimento de códigos computacionais avançados, visando uma compreensão aprofundada de fenômenos físicos e químicos, especialmente em escalas quânticas²⁵. A capacidade de simular sistemas moleculares permite explorar detalhadamente as propriedades e comportamentos de materiais em condições que seriam difíceis ou impossíveis de replicar experimentalmente.

Os métodos teóricos baseados na Mecânica Quântica são utilizados para calcular propriedades optoeletrônicas e determinar a estrutura conformacional das moléculas. Essas abordagens teóricas permitem uma análise detalhada das interações moleculares, o que é indispensável para entender os fenômenos químicos e físicos em diferentes escalas. Com o avanço tecnológico nos sistemas computacionais, que integram essas abordagens teóricas, tornou-se possível analisar princípios cada vez mais complexos, o que expande significativamente as fronteiras da pesquisa em ciência dos materiais.

Aplicada à ciência dos materiais, a modelagem computacional constitui uma abordagem metodológica que complementa técnicas experimentais de caracterização, proporcionando interpretações aprofundadas dos fenômenos físico-químicos associados a diferentes substâncias. Além disso, essas simulações permitem a previsão de propriedades de novos materiais antes mesmo de sua síntese, o que acelera o desenvolvimento de tecnologias inovadoras.

A compreensão dos conceitos da Mecânica Quântica e dos métodos utilizados para análise dessas estruturas, como a Equação de Schrödinger, a teoria funcional da densidade (DFT) e o método de Hartree-Fock, constituem requisitos para o desenvolvimento adequado da modelagem computacional. Nesse contexto, a Mecânica Quântica é a teoria fundamental que descreve o comportamento da matéria e da energia em escalas atômicas e subatômicas. Essa teoria estabelece que as partículas subatômicas, como elétrons e prótons, não possuem trajetórias bem definidas como na mecânica clássica, mas sim estados descritos por uma função de onda. A evolução e o comportamento desses sistemas quânticos são regidos pela Equação de Schrödinger, que pode ser escrita na forma independente do tempo como:

$$\hat{H}\Psi = \underline{E}\Psi \quad \text{Eq. (1)}$$

Onde \hat{H} é denominado operador Hamiltoniano, \underline{E} é a energia eletrônica total do sistema e Ψ é a função de onda, que depende das coordenadas espaciais e, em alguns casos, dos momentos dos elétrons, descrevendo a distribuição eletrônica do sistema.

Destaca-se que o Hamiltoniano para um sistema com N partículas interagentes é dado por:

$$H^{\wedge} = -\sum_{l=1}^M \frac{1}{2M_l} \nabla_l^2 + V(r_1, r_2, \dots, r_N) \quad \text{Eq. (2)}$$

Onde o primeiro termo representa a energia cinética das partículas e o segundo termo $V(r_1, r_2, \dots, r_N)$ corresponde à energia potencial devido às interações entre as partículas.

Essa equação é a base para o entendimento das propriedades eletrônicas dos átomos e moléculas, sendo utilizada em química quântica e física do estado sólido.

Resolver a equação de Schrödinger para sistemas complexos (como moléculas ou sólidos) apresenta alto grau de dificuldade devido ao grande número de partículas e interações envolvidas. Isso levou ao desenvolvimento de métodos aproximados, como a DFT. Ela é uma abordagem que simplifica o problema quântico de muitos corpos ao substituir a necessidade de trabalhar diretamente com a função de onda (ψ) por uma descrição baseada na densidade eletrônica (ρ). A densidade eletrônica é uma função que descreve a distribuição de elétrons no espaço e é mais simples de manipular matematicamente do que a função de onda.

Dessa forma, a DFT, formulada por Kohn e Sham, fundamenta-se na ideia de que um funcional de densidade eletrônica pode ser aplicado a sistemas de múltiplos elétrons interagindo. Isso envolve a introdução de um potencial local $V_{XC}(r)$, que abrange as interações de troca e correlação entre os elétrons, além de um potencial externo $V_{ext}(r)$ e o potencial de Coulomb $V_C(r)$ ³⁰.

Para resolver o problema, emprega-se a equação de Kohn-Sham, a qual determina os orbitais moleculares $\varphi_i(r)$ e suas energias correspondentes ε_i (equação 3).

$$\left(\frac{-1}{2} \nabla^2 + V_{ext}(r) + V_C(r) + V_{xc}(r) \right) \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r) \quad \text{Eq. (3)}$$

Esta abordagem permite calcular a densidade eletrônica do sistema, para a determinação de suas propriedades físicas e químicas. A DFT tem sido utilizada em química quântica e ciência dos materiais devido ao seu equilíbrio entre precisão e eficiência computacional, possibilitando o estudo de moléculas grandes e sólidos com custos computacionais viáveis.

Outro método para resolver a equação de Schrödinger para sistemas de muitos corpos, como átomos e moléculas, é o de Hartree-Fock, que, assim como o DFT, é um método aproximado que lida com a complexidade dos sistemas eletrônicos, mas difere fundamentalmente em suas variáveis principais e na maneira como trata as interações eletrônicas.

Diferentemente do método DFT, que usa a densidade eletrônica como variável fundamental em vez da função de onda, no método de Hartree-Fock, assume-se que a função de onda do sistema pode ser aproximada como um determinante de Slater, que é um produto antissimetrizado de funções de onda de um elétron (orbitais).

Desse modo, a equação de Schrödinger é resolvida iterativamente usando o operador de Fock, que inclui termos de energia cinética, potencial externo, interação Coulombiana e troca eletrônica, conforme a equação abaixo:

$$F\varphi_i = \varepsilon_i\varphi_i \quad \text{Eq. (4)}$$

Onde:

F é o operador de Fock, φ_i são os orbitais e ε_i são as energias dos orbitais.

O operador de Fock, por sua vez é definido como:

$$F^\wedge = H^\wedge + \sum_J (2J_J - K_J) \quad \text{Eq. (5)}$$

Onde:

H^\wedge é o operador Hamiltoniano de um único elétron (contendo energia cinética e potencial nuclear). J_J é o operador de Coulomb, que representa a repulsão elétrica entre elétrons. K_J é o operador de troca (exchange), que leva em conta o princípio de exclusão de Pauli.

Dessa forma, observa-se que ambos os métodos, tanto o DFT quanto o Hartree-Fock partem da mesma equação de Schrödinger para sistemas de muitos corpos:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext} + V_{ee} \quad \text{Eq. (6)}$$

O potencial externo é representado por V_{ext} , enquanto a interação entre os elétrons é denotada por V_{ee} . Enquanto o método de Hartree-Fock (HF) resolve a equação de Schrödinger diretamente para a função de onda, utilizando aproximações baseadas no determinante de Slater, a Teoria Funcional da Densidade (DFT) reformula o problema em termos da densidade eletrônica, o que simplifica matematicamente o cálculo.

A modelagem computacional tem se consolidado como ferramenta relevante na pesquisa e desenvolvimento de agroquímicos, possibilitando a concepção de pesticidas e herbicidas com maior eficiência e menor impacto ambiental. A aplicação desses métodos teóricos, baseados nos princípios da mecânica quântica e DFT permite abordar um dos desafios centrais da indústria agroquímica: o desenvolvimento de moléculas com seletividade específica para pragas e ervas daninhas, mantendo reduzida toxicidade para seres humanos e ecossistemas.

Um estudo realizado por Barbosa *et al.* (2020) utilizou a DFT para modelar interações moleculares de novos compostos à base de triazinas, um tipo de herbicida bastante utilizado na agricultura. Os cálculos teóricos permitiram prever quais modificações estruturais poderiam aumentar a eficiência da molécula-alvo e reduzir sua persistência no solo, evitando contaminação ambiental.

Além disso, a modelagem computacional também é aplicada na avaliação da toxicidade de novos pesticidas antes da realização de experimentos *in vivo*. Segundo Gomes *et al.* (2021), métodos baseados em mecânica quântica e dinâmica molecular foram usados para estudar como diferentes formulações de inseticidas interagem com enzimas essenciais dos insetos, permitindo projetar moléculas com maior seletividade e menor resistência adquirida por pragas.

Entre os diversos programas disponíveis para cálculos de estrutura eletrônica, o adotado nesta pesquisa, ORCA, se destaca por sua versatilidade e eficiência no estudo de sistemas moleculares de diferentes tamanhos e complexidades. Desenvolvido pelo grupo de Frank Neese, o ORCA é um pacote de química quântica bastante utilizado em pesquisas acadêmicas e industriais. Ele oferece suporte a métodos como Hartree-Fock, Teoria do Funcional da Densidade (DFT) e técnicas pós-

Hartree-Fock. Além disso, permite a inclusão de efeitos relativísticos e de solvatação, quando necessário. O programa conta com uma interface acessível, documentação detalhada e está em constante atualização, o que facilita sua adoção por pesquisadores de diferentes áreas da química computacional.

Um dos diferenciais do ORCA é a implementação de algoritmos que otimizam o tempo de cálculo, como o método RIJCOSX, que acelera a avaliação das integrais eletrônicas sem perda significativa de precisão. Isso é especialmente interessante em estudos envolvendo moléculas grandes ou sistemas contendo metais de transição, como é o caso de complexos com nanopartículas metálicas. O ORCA também oferece ferramentas para simulação de propriedades espectroscópicas, como espectros Raman, infravermelho e UV-vis, o que permite comparar diretamente resultados teóricos e experimentais. Essa integração facilita a validação de modelos computacionais e a interpretação de dados obtidos em laboratório.

No contexto deste trabalho, o ORCA foi utilizado para resolver as equações de Kohn-Sham da DFT e otimizar as geometrias moleculares das espécies estudadas, incluindo o azul de metileno e o aldicarbe. O uso de funcionais modernos, como o ω B97X-D4, aliado a bases de alta qualidade, permitem descrever com mais precisão as interações eletrônicas e as forças intermoleculares presentes nos sistemas analisados. Os cálculos vibracionais realizados no ORCA possibilitaram prever as frequências dos modos normais das moléculas, que foram comparadas aos dados experimentais para avaliar a confiabilidade do método adotado.

A literatura recente mostra que métodos de química quântica, em especial cálculos baseados em DFT têm sido empregados em estudos de espectroscopia vibracional de pesticidas e outros compostos de interesse ambiental, tanto para interpretar espectros Raman convencionais quanto para analisar sistemas mais complexos, como moléculas adsorvidas em superfícies metálicas. Há exemplos de simulações de espectros SERS de glifosato, clorpirifós e outros agroquímicos, mostrando que esses programas podem apoiar pesquisas voltadas ao monitoramento de contaminantes em diferentes matrizes.

A escolha do método DFT-D4 baseia-se em sua capacidade de descrever adequadamente interações de dispersão, relevantes para sistemas moleculares e suas interações com superfícies. Esse método incorpora correções empíricas que

aprimoram a descrição dessas interações, mantendo um bom equilíbrio entre custo computacional e precisão.

A aplicação de métodos de química computacional permite, portanto, uma compreensão detalhada das propriedades moleculares do aldicarbe, fornecendo suporte teórico para a análise espectroscópica apresentada neste trabalho.

2.7 Estado da Arte

Na literatura científica, a combinação de técnicas SERS com modelagem computacional tem sido empregada para detectar e caracterizar agroquímicos, fornecendo informações estruturais e permitindo a correlação entre dados experimentais e teóricos. Esta abordagem contribui para a interpretação dos espectros vibracionais e para o desenvolvimento de métodos analíticos mais precisos e seletivos para análise de pesticidas em matrizes complexas.

Apesar desse avanço, os estudos voltados especificamente à análise do aldicarbe ainda são limitados quando comparados a outros agroquímicos. As investigações existentes concentram-se, em sua maioria, na aplicação isolada de técnicas espectroscópicas, como Raman ou SERS, sem a integração com abordagens de modelagem computacional. Nesse sentido, observa-se uma lacuna na literatura quanto à abordagem combinada proposta neste trabalho. Diante disso, a revisão da literatura contempla também investigações envolvendo outros agroquímicos e metodologias semelhantes.

No estado da arte sobre o tema, a combinação de técnicas SERS com modelagem computacional tem se mostrado útil para analisar diversos agroquímicos, como o glifosato. Rozo *et al.* (2021) aplicaram a técnica em nanopilares de silício recobertos com prata para analisar o glifosato e seu metabólito, o ácido aminometilfosfônico (AMPA), aliados a simulações utilizando (DFT). O estudo demonstrou que a aplicação de SERS é vantajosa em relação a outras técnicas, como

a cromatografia, para a detecção e caracterização do glifosato, principalmente devido à alta sensibilidade e à capacidade de análise estrutural direta. Além disso, ela fornece informações vibracionais específicas, permitindo identificar não só a presença do glifosato, mas também sua conformação molecular e interações químicas com superfícies metálicas. Investigações combinadas com DFT, revelaram que o glifosato se adsorve à prata via grupos carboxílico e fosfato, enquanto seu metabólito AMPA interage por meio do nitrogênio. Essa capacidade de análise estrutural é limitada em técnicas cromatográficas, que se limitam à quantificação.

Outro aspecto positivo é a portabilidade e rapidez: o SERS pode ser adaptado para dispositivos compactos, ideal para análises *in situ*, enquanto a cromatografia depende de equipamentos laboratoriais de alto custo. A técnica também evita o uso de solventes orgânicos e etapas demoradas de preparo de amostras, reduzindo custos e riscos ambientais. Embora a cromatografia ofereça alta precisão, sua aplicação em monitoramento contínuo é limitada, tornando o SERS uma alternativa estratégica para fiscalização ambiental e agrícola.

Complementarmente, cálculos computacionais via DFT empregaram o funcional B3LYP com base 6-31G(d) para otimização geométrica das moléculas livres, enquanto o potencial de núcleo efetivo LANL2DZ foi utilizado para modelar a interação com clusters de prata (Ag₁₀). Essas simulações previram configurações de adsorção estáveis, como a ligação do GP via grupos carboxílico e fosfato, e do AMPA por meio do nitrogênio amina.

Os principais resultados do estudo revelaram que o glifosato apresenta uma forte interação com a superfície de prata, ocorrendo predominantemente por meio dos grupos carboxila e fosfato carboxila (-COOH) e fosfato (-PO₄) presentes em sua estrutura. Essa ligação é facilitada pela afinidade dos átomos de oxigênio desses grupos funcionais com a superfície metálica. Por outro lado, o metabólito AMPA interage principalmente através do grupo amina (-NH₂), formando uma ligação menos intensa em comparação ao glifosato, o que reflete diferenças no comportamento de adsorção entre as duas moléculas.

A análise comparativa entre os espectros Raman convencionais e os espectros SERS evidenciou que, quando adsorvidos na superfície de prata, certos modos vibracionais das moléculas foram significativamente amplificados. Essas alterações

espectrais confirmam a sensibilidade da técnica SERS para identificar mudanças estruturais provocadas pela adsorção.

No que diz respeito à detecção, foi possível observar que a intensidade dos sinais obtidos por SERS apresentou sensibilidade suficiente para acompanhar variações na concentração dos compostos analisados. Esse alto grau de sensibilidade permitiu identificar o metabólito AMPA mesmo quando presente em concentrações extremamente baixas.

Por fim, o estudo demonstrou que a combinação da espectroscopia SERS com cálculos de DFT permite a distinção e caracterização do glifosato e AMPA, e sugere a viabilidade do uso dessa abordagem para detectar resíduos desses compostos em matrizes ambientais como solos, alimentos e águas subterrâneas. Segundo os dados experimentais descritos no artigo em análise, verifica-se uma convergência significativa entre os resultados obtidos experimentalmente e aqueles previstos pelo modelo teórico, com a identificação de picos espectrais em regiões de frequência equivalentes. Esse padrão foi observado tanto para o glifosato quanto para seu metabólito AMPA, independentemente de estarem em sua forma pura ou adsorvidos em nanopartículas de prata (AgNPs). Tal correspondência torna válida a eficácia do modelo computacional empregado para a caracterização estrutural e identificação química dos compostos, reforçando a confiabilidade metodológica da abordagem teórico-experimental adotada no estudo.

No que tange à análise comparativa dos espectros, evidencia-se que a técnica SERS possibilita a detecção de bandas vibracionais adicionais, ausentes na espectroscopia Raman convencional. Esse fenômeno resulta da combinação de dois mecanismos fundamentais de intensificação intrínsecos ao SERS: o aprimoramento eletromagnético e o efeito químico. O aprimoramento eletromagnético decorre da amplificação do campo elétrico local em regiões de *hot spots*, formadas entre nanopartículas metálicas (como prata ou ouro). Já o efeito químico está relacionado a alterações na polarizabilidade molecular induzidas por interações específicas entre grupos funcionais das moléculas (como fosfato ou carboxila, no caso do glifosato, ou grupos nitrogenados e sulfidrila, no caso do aldicarbe) e a superfície das nanopartículas metálicas. Essas interações podem envolver a formação de complexos

de coordenação, transferência de carga e modificações na simetria vibracional, o que pode ativar modos originalmente inativos ou amplificar sinais de baixa intensidade no espectro Raman. Estudos recentes demonstram que, por meio dessas interações, o SERS permite não apenas identificar padrões espectrais já conhecidos, mas também revelar informações estruturais adicionais, fundamentais para a caracterização de compostos em matrizes complexas, como resíduos de pesticidas em alimentos e solos.

Esses mecanismos são discutidos na literatura especializada, sendo corroborados por diferentes abordagens experimentais e teóricas, como a combinação de SERS com modelagem computacional baseada em DFT, que tem permitido elucidar as interações molécula-superfície e validar a atribuição de bandas vibracionais observadas experimentalmente. Dessa forma, a integração dos mecanismos de intensificação eletromagnético e químico no SERS amplia a sensibilidade e seletividade da técnica para a detecção de traços de pesticidas e outros contaminantes ambientais.

A técnica demonstra potencial para confirmar padrões espectrais previamente estabelecidos e para revelar informações estruturais adicionais, como a presença de ligantes residuais ou alterações conformacionais induzidas pela adsorção. Esses achados corroboram estudos anteriores que destacam a sensibilidade do SERS na detecção de interações molécula-superfície em escala nanométrica, consolidando sua aplicabilidade em análises de complexos bioquímicos e ambientais.

Outro artigo que aborda o uso de técnicas de espectroscopia SERS em combinação com modelagem computacional é o de Ngo *et al.*, intitulado *SERS Spectra of the Pesticide Chlorpyrifos Adsorbed on Silver Nanosurface*. Nele, os autores analisam a interação do pesticida chlorpyrifos (CPF) com superfícies de nanopartículas de prata por meio da (SERS). O foco principal é compreender os mecanismos de adsorção do CPF na superfície metálica e como essa interação influencia o espectro Raman, combinando experimentos de SERS com cálculos de estrutura eletrônica baseados em (DFT).

A metodologia utilizada no referido estudo envolveu diversas etapas que permitiram uma análise detalhada do sistema. Inicialmente, o preparo das amostras e a caracterização do substrato de prata foram realizados, as nanopartículas de prata foram sintetizadas e submetidas a análises por microscopia eletrônica de varredura

(MEV) e difração de raios X (XRD), garantindo a avaliação de suas características morfológicas e estruturais; em seguida, o CPF foi adsorvido nas superfícies metálicas, sendo posteriormente submetido a análises espectroscópicas para verificar a interação entre o composto e o substrato.

Na etapa de espectroscopia Raman e SERS, foram coletados espectros normais de Raman do CPF puro, assim como espectros de SERS do CPF adsorvido em superfícies de prata. Esses espectros permitiram a identificação dos principais picos vibracionais, que foram comparados para compreender as mudanças na estrutura molecular do composto ao interagir com o substrato metálico. Essa comparação facilitou a compreensão das alterações vibracionais induzidas pela adsorção.

Por fim, foram realizados cálculos computacionais utilizando a teoria do funcional da densidade (DFT). Para simular a interação do CPF com a prata, foram modeladas nanopartículas de prata de tamanhos diferentes. Esses modelos permitiram analisar a adsorção do CPF com base na transferência de carga, na densidade de estados eletrônicos e na estrutura molecular otimizada, proporcionando uma compreensão aprofundada dos mecanismos de interação entre o composto e o substrato metálico.

O estudo revelou que o mecanismo de adsorção do CPF na superfície de prata ocorre principalmente através do átomo de enxofre (S) e do anel de piridina, formando uma ligação covalente do tipo $\text{Ag}\cdots\text{S}$, além de interações de Van der Waals. Essa interação específica entre o CPF e a prata é fundamental para a eficiência da técnica SERS na detecção do composto. Também foi observado que o aumento da concentração de CPF resulta em uma melhora significativa no sinal SERS, o que indica um efeito positivo na intensidade do espectro devido à transferência de elétrons para a superfície metálica, reforçando a sensibilidade do método.

Na análise vibracional foram identificados picos característicos do CPF no espectro SERS, destacando-se as bandas em 474 cm^{-1} , atribuída ao dobramento P-O-C, 632 cm^{-1} , referente ao esticamento P=S, e 1551 cm^{-1} , associada ao esticamento do anel peridíneo. Esses picos contribuem para a identificação precisa do CPF e demonstram a capacidade da técnica em captar as vibrações moleculares específicas

do composto quando adsorvido na prata. Complementando essa análise, os cálculos computacionais baseados em DFT confirmaram os modos vibracionais observados experimentalmente e as interações metal-ligante envolvidas. O complexo CPF-Ag₂₀, em particular, apresentou a configuração de adsorção mais estável, combinando ligações covalentes com interações mais fracas, o que reforça a robustez do sistema estudado. Por fim, os resultados obtidos têm aplicação direta no desenvolvimento de sensores portáteis baseados em SERS para a detecção rápida de pesticidas, como o CPF, em produtos agrícolas e no meio ambiente. Essa possibilidade abre caminho para métodos analíticos mais eficientes, sensíveis e práticos, capazes de monitorar contaminantes de forma ágil e precisa, contribuindo para a segurança alimentar e ambiental.

Da mesma forma, Rozo *et al.* (2021) exploraram a detecção e adsorção do herbicida glifosato (GP) e de seu metabólito, o ácido aminometilfosfônico (AMPA), em nanopilares de silício revestidos com prata, combinando SERS e cálculos DFT. Os resultados indicaram que o glifosato interage fortemente com a prata via grupos carboxila (-COOH) e fosfato (-PO₄), enquanto o AMPA se liga preferencialmente pelo grupo amina (-NH₂), formando interações mais fracas. O estudo revelou que a adsorção dos compostos segue um mecanismo de ligação cooperativa negativa, em que o aumento da concentração reduz a afinidade do pesticida pela superfície metálica. Além disso, foi demonstrado que a intensidade dos sinais SERS é diretamente proporcional à concentração do herbicida, permitindo a detecção de AMPA em níveis tão baixos quanto 10⁻⁹ M. Ambos os estudos destacam o potencial da SERS aliada à modelagem computacional para o desenvolvimento de sensores portáteis de alta sensibilidade, possibilitando aplicações no monitoramento ambiental e na segurança alimentar.

Nos últimos anos, a espectroscopia Raman tem sido cada vez mais utilizada para identificar e analisar pesticidas, dentre eles o aldicarbe. Um estudo recente trouxe novos dados ao apresentar espectros Raman desse composto. Os autores o analisaram em seu estado puro e em contato com materiais sintéticos preparados para interagir com essa molécula, o que permitiu observar como as vibrações do aldicarbe se comportam em diferentes situações.

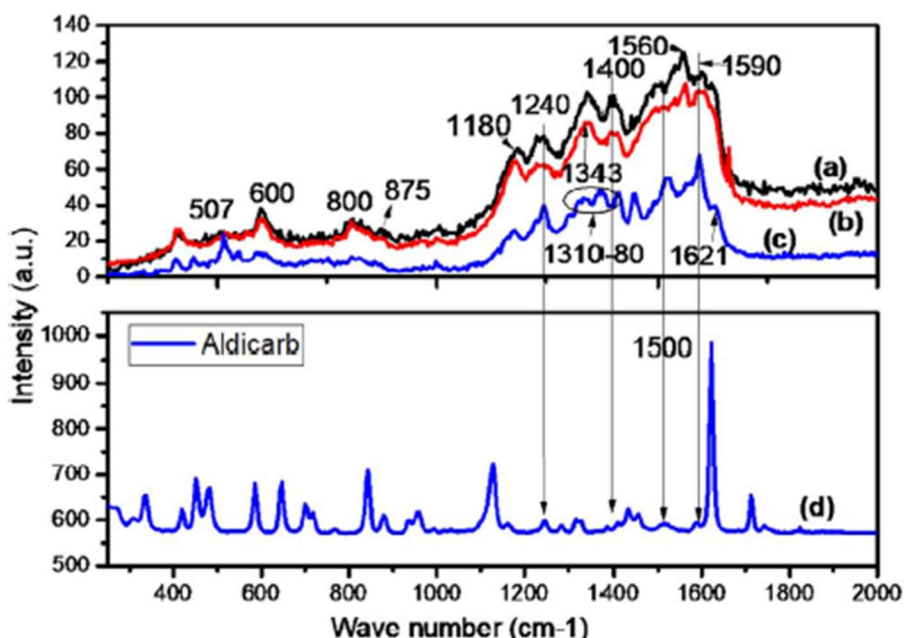
No artigo, algumas bandas vibracionais do aldicarbe foram identificadas nos espectros Raman, com destaque para as regiões de 1190 cm⁻¹ (deformação angular

do grupo C-N-C), 1450 cm^{-1} (estiramento simétrico de C=C) e 1580 cm^{-1} (estiramento assimétrico de C=N). Essas bandas funcionam como uma espécie de “assinatura” do aldicarbe, facilitando sua detecção mesmo quando está presente em misturas. O estudo observou também que, ao interagir com o material sintético, há um pequeno deslocamento nessas bandas, sugerindo que ocorre uma interação entre o pesticida e o material analisado.

A publicação desse estudo preenche uma lacuna na literatura, pois apresenta dados experimentais sobre os modos vibracionais do aldicarbe. Esses resultados podem ser utilizados em pesquisas que buscam desenvolver métodos de detecção do pesticida por espectroscopia Raman, além de apoiar o desenvolvimento de sensores para monitoramento ambiental e análise de alimentos.

A Figura 5 ilustra de forma clara as diferenças entre os espectros Raman do aldicarbe puro e do material sintético após a remoção do pesticida. No gráfico, observa-se que as bandas em 1190 cm^{-1} , 1450 cm^{-1} e 1580 cm^{-1} (presentes no aldicarbe puro) praticamente desaparecem no material sintético sem o pesticida, confirmando que essas vibrações são exclusivas do aldicarbe. Além disso, quando o aldicarbe está incorporado ao material, as bandas aparecem com pequenas alterações em suas posições, como no caso da banda de 1580 cm^{-1} , que passa a ser observada em 1575 cm^{-1} . Isso evidencia que ocorre uma interação entre o pesticida e o material analisado. Essa visualização gráfica reforça a ideia de que a espectroscopia Raman é uma ferramenta eficaz para monitorar a presença e a remoção do aldicarbe em sistemas complexos.

Figura 5 - Espectros Raman do aldicarbe puro e do material sintético após remoção do pesticida. As bandas características do aldicarbe (1190 cm^{-1} , 1450 cm^{-1} e 1580 cm^{-1}) desaparecem após a remoção, indicando a especificidade dessas vibrações para o composto.



Fonte: Souza (2024).

Zhang *et al.* (2020) dão destaque a uma investigação sobre a detecção de aldicarbe e clorpirifós em rações animais. No decurso da pesquisa, os autores empregaram nanopartículas de ouro para amplificar o sinal Raman do aldicarbe, o que possibilitou a identificação do composto mesmo em matrizes complexas, como a ração, em que existem diversos outros componentes que poderiam interferir na análise. As amostras de ração foram preparadas com diferentes concentrações de aldicarbe e, após a adição das nanopartículas, os espectros SERS obtidos permitiram observar bandas vibracionais características do pesticida, especialmente nas regiões de 650 cm^{-1} (deformação do anel C-S-C), 1040 cm^{-1} (estiramento simétrico de P-O-C) e 1580 cm^{-1} (vibrações do grupo C=N). Essas bandas foram utilizadas como marcadores para a presença do aldicarbe, mesmo em níveis baixos de contaminação.

3 METODOLOGIA

3.1 Metodologia Experimental

As análises de espectroscopia Raman foram conduzidas no Laboratório de Espectroscopia da Universidade Federal do Pampa (UNIPAMPA), campus Bagé, utilizando espectrômetros com comprimentos de onda de excitação de 532 nm, 785 nm e 1064 nm. Os espectros foram registrados na faixa de 200–4000 cm^{-1} , e a potência do laser foi ajustada de modo a evitar danos ou modificações na amostra.

O padrão químico empregado para validação inicial do modelo computacional e posterior aplicação à análise do aldicarbe foi o azul de metileno, adquirido da Sigma-Aldrich e utilizado sem purificação prévia, diluído em água deionizada na concentração de $10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Além da análise em solução, foram realizadas medidas de SERS com o azul de metileno adsorvido em nanopartículas de prata sintetizadas no laboratório.

A síntese das nanopartículas de prata (AgNPs) foi realizada por meio da redução de nitrato de prata com citrato de sódio, ambos adquiridos da Sigma-Aldrich. A metodologia foi adaptada dos trabalhos de Wang *et al.* (2014)⁵¹ e Hui Fang *et al.* (2015)⁵². Para isso, 250 mL de solução de AgNO_3 $0,002 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ foram aquecidos até ebulição sob agitação magnética, mantendo-se refluxo durante todo o processo. Após o início da ebulição, 10 mL de solução de citrato trissódico a 1% foram rapidamente adicionados como agente redutor e estabilizante, permanecendo o sistema sob refluxo por 1 hora. A formação do coloide amarelo-esverdeado ocorreu após aproximadamente 15 minutos, indicando a redução das espécies metálicas.

As nanopartículas sintetizadas foram caracterizadas por microscopia eletrônica de transmissão (MET), sendo comparadas com nanopartículas comerciais padrão (Sigma-Aldrich, 60–100 nm).

Adicionalmente, foram utilizadas nanopartículas de ouro comerciais, adquiridas da Sigma-Aldrich, previamente caracterizadas pelo fabricante quanto à morfologia e distribuição de tamanho, com diâmetro médio de aproximadamente 60 nm.

3.2 Metodologia Computacional

Na etapa computacional, o modelo molecular foi construído com o software Avogadro (v1.2), e os cálculos foram realizados utilizando o pacote ORCA (v6.0.0.1).

Para o azul de metileno, apesar da existência de graus de liberdade rotacional, a análise conformacional baseada na distribuição de Boltzmann indicou variação estrutural insignificante, justificando a utilização de um único confômero representativo.

Para a molécula de aldicarbe, utilizando o módulo GOAT do ORCA, foram identificados nove confômeros estáveis dentro de uma faixa de energia relativa de até 5 kcal·mol⁻¹. Estes confômeros foram reotimizados por meio da Teoria do Funcional da Densidade (DFT), no nível de teoria ω B97X-D4/def2-TZVP. As estruturas otimizadas não apresentaram frequências vibracionais imaginárias, confirmando sua natureza como mínimo de energia.

Para a modelagem computacional dos sistemas de interesse, foram empregados métodos capazes de descrever adequadamente as interações entre moléculas orgânicas e superfícies metálicas. Abordagens tradicionais, como o uso do funcional B3LYP combinado a conjuntos de base double-zeta, apresentam limitações na descrição dessas interações, especialmente no que se refere a efeitos de dispersão.

Neste trabalho, foi adotado o funcional range-separated ω B97X-D4, que incorpora correções de dispersão de quarta geração, permitindo uma descrição mais adequada de interações covalentes e não covalentes.

O conjunto de base def2-TZVP apresenta qualidade triple-zeta com funções de polarização, sendo adequado para a descrição de orbitais de valência e efeitos de correlação eletrônica.

Essa abordagem permite a obtenção de parâmetros estruturais e vibracionais com boa concordância com dados experimentais, contribuindo para a compreensão das interações molécula-superfície relevantes em sistemas SERS.

4 RESULTADOS

4.1 Validação do modelo computacional: Azul de Metileno

A etapa de validação do modelo computacional foi conduzida a partir da análise do azul de metileno, uma vez que é um corante com características físico-químicas muito bem estabelecidas na literatura. Inicialmente, foi realizada a construção da estrutura molecular em ambiente computacional, seguida da otimização geométrica por meio de cálculos de DFT, com o objetivo de obter uma configuração correspondente a um mínimo de energia. A ausência de frequências vibracionais negativas confirmou a estabilidade da geometria otimizada, indicando que a conformação obtida representa adequadamente o sistema em equilíbrio.

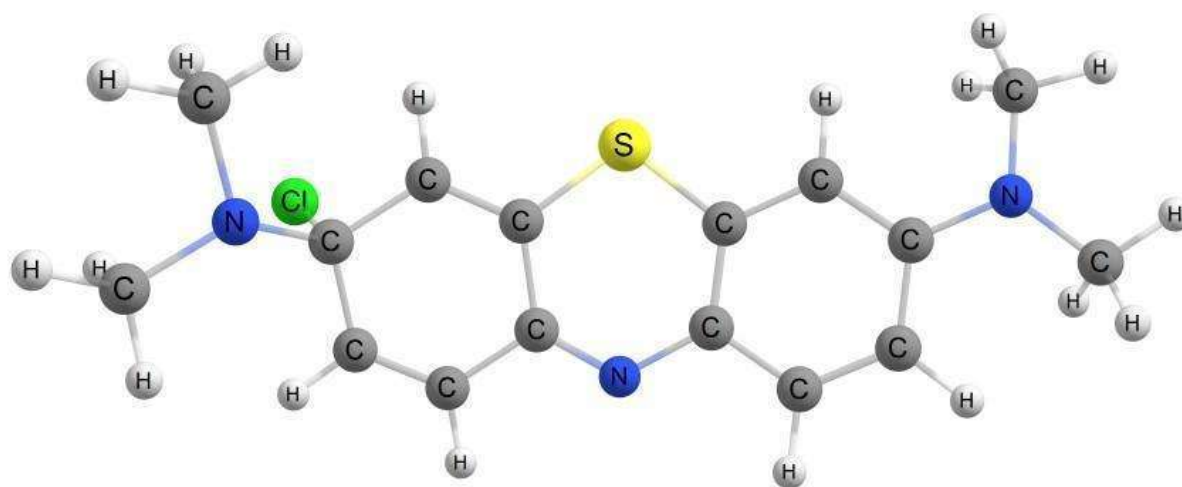
A estrutura molecular do azul de metileno foi construída em ambiente computacional e submetida à otimização geométrica por meio de cálculos de DFT. A busca conformacional global foi realizada empregando o algoritmo GOAT em conjunto com o método semiempírico GFN2-xTB, e a geometria resultante foi refinada no nível ω B97X-D4/def2-TZVP. A ausência de frequências vibracionais imaginárias confirmou que a geometria otimizada corresponde a um mínimo verdadeiro na superfície de energia potencial.

Para simular as condições experimentais da técnica SERS, foi construído um modelo de nanojunção no qual a molécula de azul de metileno é posicionada entre dois clusters metálicos de dez átomos cada, em uma geometria do tipo sanduíche que reproduz a configuração de um *hot spot* plasmônico (Figura 6). As geometrias dos complexos metais–molécula foram pré-otimizadas no nível PBEh-3c para preservar uma configuração fisicamente representativa da nanojunção, uma vez que a otimização livre tende a promover a coalescência artificial dos *clusters* em fase gasosa.

A Figura 6 apresenta a estrutura química do azul de metileno após otimização computacional. Essa imagem foi obtida a partir dos cálculos realizados com DFT,

utilizando o software ORCA, e ilustra a disposição espacial dos átomos e dos grupos funcionais da molécula em seu estado de menor energia. A representação otimizada serve como referência para as análises vibracionais subsequentes, permitindo a comparação direta entre os modos previstos teoricamente e os observados experimentalmente.

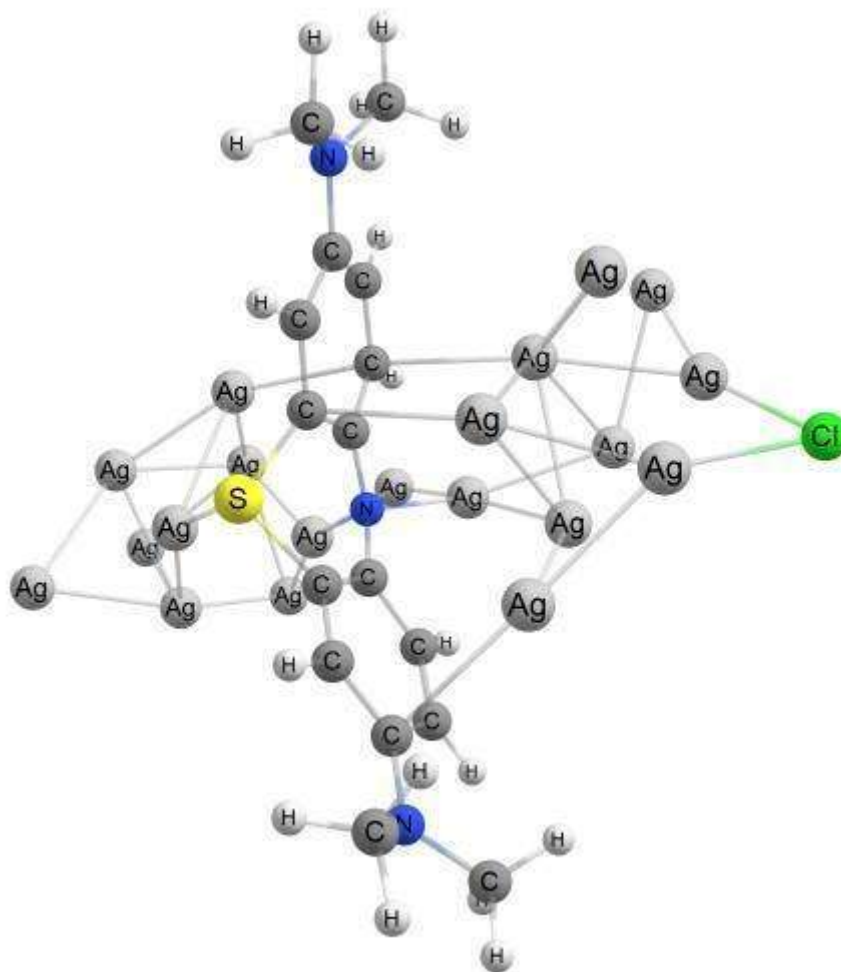
Figura 6 - Estrutura química do Azul de Metileno otimizada.



Fonte: Autor (2025).

Em seguida, foi realizado o mesmo procedimento para o azul de metileno adsorvido em nanopartículas de prata. A Figura 7 mostra a estrutura do azul de metileno adsorvida em superfície metálica, modelada computacionalmente com dois clusters de prata, cada um contendo 10 átomos com dois *clusters* de prata.

Figura 7 - Estrutura otimizada do complexo azul de metileno adsorvido em *clusters* de prata, representando a nanojunção utilizada nos cálculos de estrutura eletrônica.



Fonte: Autor (2025).

Esse modelo foi construído para simular de forma mais realística a interação entre a molécula e as nanopartículas de prata presentes nos experimentos SERS. A utilização de dois *clusters* de Ag₂₀ possibilita avaliar os efeitos da adsorção e da proximidade das superfícies metálicas sobre a geometria e os modos vibracionais do azul de metileno.

As simulações computacionais possibilitaram a identificação de diversos modos vibracionais característicos da molécula, com destaque para as vibrações associadas às ligações C–C dos anéis aromáticos, às ligações C–H (tanto nos anéis quanto nos grupos substituintes) e às ligações C–N, incluindo as estruturas do tipo C–N–C

presentes no sistema. A atribuição dessas bandas, apresentada na Tabela 1, foi realizada por comparação com dados reportados na literatura.

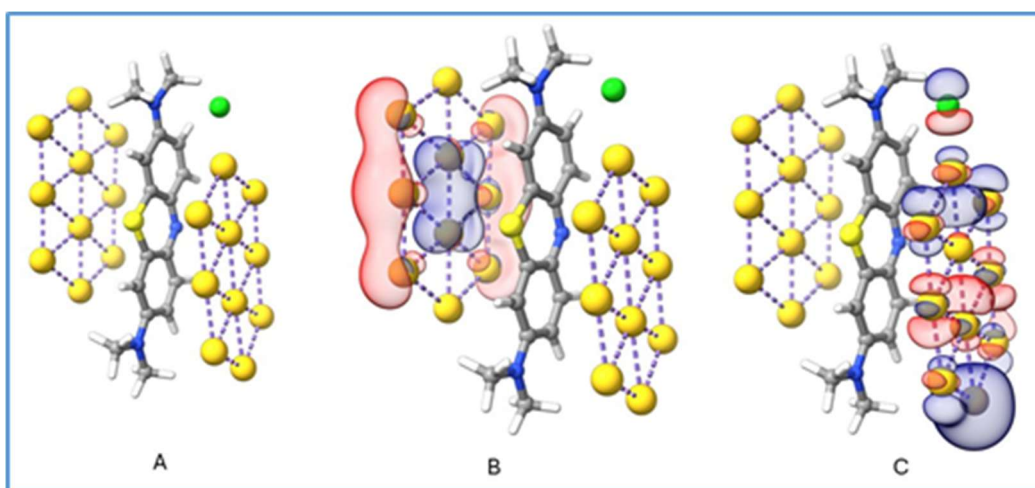
Tabela 1 - Comparação entre valores teóricos e experimentais do Azul de Metileno com Prata.

Ligação identificada	Teórico	Literatura
Estiramento das ligações dos carbonos dos anéis 1, 2 e 3.	1618	1625
Flexão das ligações de carbono e hidrogênio do anel 3.	1503	1496
Flexão das ligações de carbono e hidrogênio do anel 1.	1446	1444
Estiramento das ligações de carbono e nitrogênio dos anéis 1, 2 e 3.	1408	1392
Flexão das ligações de carbono e nitrogênio dos anéis 1, 2 e 3.	1363	1358
Flexão das ligações de carbono e hidrogênio dos anéis 1, 2 e 3.	1310	—
Flexão das ligações de carbono e hidrogênio do anel 3.	1158	1179
Flexão das ligações de carbono e hidrogênio do anel 1.	900	—
Estiramento das ligações de carbono e nitrogênio dos anéis 1, 2 e 3.	600	596
Estiramento das ligações de carbono e nitrogênio dos anéis 1, 2 e 3.	496	500
Estiramento das ligações de carbono e nitrogênio dos anéis 1, 2 e 3.	444	453

Fonte: Autor (2025).

Adicionalmente, foi realizada a análise do azul de metileno adsorvido em nanopartículas de ouro, seguindo procedimento análogo ao adotado para o sistema com prata. A estrutura otimizada do complexo metal–molécula foi obtida por cálculos computacionais, permitindo a avaliação da interação entre o corante e a superfície metálica. A configuração de adsorção observada e a geometria resultante contribuem para a validação do modelo proposto, além de possibilitar a comparação com o sistema baseado em prata. A Figura 8 ilustra o modelo de nanojunção do azul de metileno adsorvido em nanopartícula de ouro, bem como a distribuição dos orbitais moleculares de fronteira (HOMO e LUMO) do sistema.

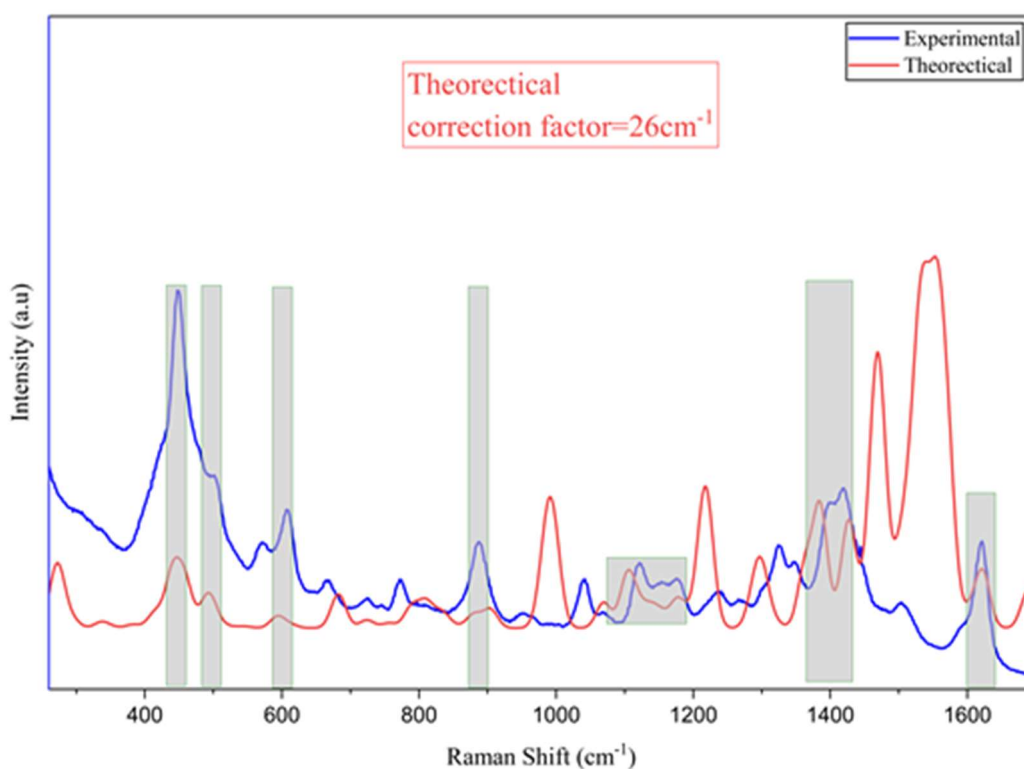
Figura 8 – Modelo de nanojunção Au_{10} –azul de metileno– Au_{10} : (A) estrutura do sistema; (B) HOMO; (C) LUMO, com distribuição dos orbitais nos clusters de ouro.



Fonte: Autor (2025).

A Figura 9 apresenta a comparação entre os espectros teórico e experimental (Raman convencional e SERS) do azul de metileno adsorvido em nanopartículas de ouro.

Figura 9 - Comparação teórico-experimental Raman convencional e SERS do Azul de Metileno adsorvido em nanopartículas de ouro.



Fonte: Autor (2025).

Com o intuito de aprimorar a correspondência entre os resultados teóricos e experimentais, foi adotado um procedimento de calibração das frequências vibracionais obtidas por cálculos computacionais. Tal abordagem se justifica pela conhecida discrepância sistemática entre valores teóricos e experimentais, inerente às aproximações dos métodos de cálculo utilizados.

Inicialmente, foi realizada a comparação entre os espectros teórico e experimental do azul de metileno em sua forma pura, para o qual se observa uma boa concordância entre as posições das bandas, com deslocamentos pouco significativos. Entretanto, ao considerar o sistema adsorvido em nanopartículas metálicas, verificou-se um deslocamento mais pronunciado das frequências vibracionais, especialmente no caso da prata, em que foi necessário aplicar um fator de correção da ordem de -50 cm^{-1} para alinhar adequadamente os picos teóricos aos experimentais.

Para o sistema envolvendo nanopartículas de ouro, observou-se um deslocamento intermediário, sendo adotado um fator de correção de -26 cm^{-1} . A aplicação desse fator permitiu ajustar as frequências teóricas, resultando em melhor concordância com os dados experimentais e possibilitando a correta atribuição das bandas vibracionais.

Esse procedimento de calibração, baseado na comparação entre resultados teóricos e experimentais de um sistema bem estabelecido na literatura, foi posteriormente utilizado como referência para a análise de sistemas de maior complexidade, como o aldicarbe.

A comparação entre os espectros teóricos e experimentais (Figura 9) demonstra boa concordância ao longo da faixa de 300 a 1800 cm^{-1} , após a aplicação de um fator de correção às frequências calculadas. Esse fator compensa erros sistemáticos intrínsecos ao nível de teoria empregado e pelo fato de o cálculo ser aplicado no vácuo, sem interação entre conjuntos moleculares. No espectro teórico, a banda mais intensa aparece em aproximadamente 1618 cm^{-1} , atribuída ao estiramento C–C nos anéis aromáticos, enquanto nos espectros experimentais essa mesma banda é observada com leve deslocamento para cerca de 1622 cm^{-1} no SERS.

Os resultados experimentais identificaram picos específicos tanto para o azul de metileno puro quanto para o azul de metileno adsorvido em nanopartículas metálicas, conforme apresentado na Tabela 2. Estes dados foram obtidos por meio da espectroscopia Raman convencional e utilizando SERS.

Tabela 2 - Modos vibracionais experimentais identificados no azul de metileno no Raman e SERS experimental 532 nm.

Ligação identificada	Raman 532 nm	SERS 532 nm
Estiramento das ligações dos carbonos dos anéis 1, 2 e 3.	1618	1622
Flexão das ligações de carbono e hidrogênio do anel 1.	1437	1437
Flexão das ligações de carbono e nitrogênio do anel 3.	1393	1393
Flexão das ligações de carbono e hidrogênio do anel 3.	1153	1153
Estiramento das ligações de carbono e nitrogênio do anel 1.	1072	1072
Flexão das ligações de carbono e hidrogênio do anel 1.	1038	1036
Flexão das ligações de carbono e hidrogênio do anel 1.	899	885
Estiramento das ligações de carbono e nitrogênio do anel 3.	770	769
Estiramento das ligações de carbono e nitrogênio do anel 1.	672	669
Estiramento das ligações de carbono e nitrogênio do anel 3.	501	501
Estiramento das ligações de carbono e nitrogênio do anel 3.	452	446

Fonte: Autor (2025).

A análise comparativa entre os espectros do MeB Puro e do MeB+Au evidencia que os principais modos vibracionais do azul de metileno são preservados, tanto na substância pura quanto na adsorvida com nanopartículas metálicas, conforme observado na Tabela 1, com correspondência direta entre as bandas identificadas. Os valores de deslocamento Raman apresentam apenas pequenas variações entre os dois espectros, indicando que a estrutura vibracional da molécula permanece essencialmente inalterada após a adsorção na superfície metálica.

Nesse contexto, a principal contribuição da técnica SERS está associada à intensificação seletiva de bandas vibracionais, resultando em melhorias na relação sinal-ruído e na definição espectral. Esse comportamento possibilita a observação mais clara de determinadas vibrações moleculares, especialmente aquelas de menor intensidade no espectro Raman convencional.

A comparação entre os valores teóricos e experimentais revelou uma convergência significativa, evidenciando a confiabilidade do modelo computacional empregado. No espectro teórico do azul de metileno puro, foram observadas vibrações intensas na região de 1618 cm^{-1} , atribuídas às ligações C-C dos anéis 1, 2 e 3. Essa mesma banda aparece nos espectros experimentais tanto em Raman convencional (1618 cm^{-1}) quanto em SERS (1622 cm^{-1}), confirmando a precisão da modelagem teórica.

O SERS permitiu observar bandas adicionais não visíveis na espectroscopia Raman convencional, como o modo vibracional em 1300 cm^{-1} , identificado unicamente no espectro SERS. Este comportamento está relacionado à amplificação do sinal promovida pelas nanopartículas de prata, que intensificam a resposta óptica de certos modos vibracionais.

Dessa forma, os resultados aqui apresentados confirmam que o modelo computacional é capaz de prever com alta fidelidade os modos vibracionais do azul de metileno, tanto em sua forma pura quanto adsorvido em nanopartículas metálicas. Essa validação, portanto, estabelece uma base sólida para sua aplicação na análise do aldicarbe, garantindo confiabilidade nas interpretações espectroscópicas futuras.

4.2 Aldicarbe

Validado o modelo computacional, a mesma abordagem integrada — combinando espectroscopia Raman/SERS e cálculos DFT — foi aplicada ao estudo do agroquímico aldicarbe. Foram obtidos espectros Raman do composto em sua forma isolada e espectros SERS após adsorção em nanopartículas de prata e de ouro.

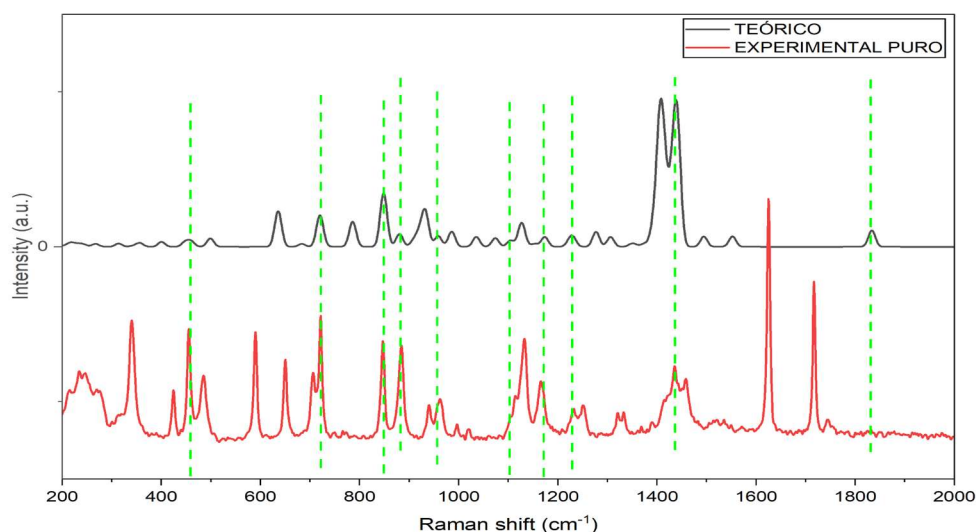
Os cálculos teóricos foram empregados para a determinação dos modos vibracionais e para a atribuição das bandas observadas nos espectros experimentais.

4.2.1 Aldicarbe isolado

Entre as bandas observadas no espectro Raman do aldicarbe puro, destacam-se modos vibracionais associados às principais ligações da molécula, incluindo contribuições relacionadas a estiramentos e deformações envolvendo ligações C–H, C–N, C=O e S–C.

Na comparação entre os espectros Raman experimentais e os resultados teóricos obtidos, observa-se uma correspondência consistente entre as principais bandas ao longo da região espectral analisada, conforme ilustrado na Figura 10. A sobreposição entre os dados experimentais e simulados permite a identificação das bandas vibracionais do aldicarbe em seu estado isolado, bem como a atribuição dos respectivos modos vibracionais.

Figura 10 – Comparação dos Espectros Raman Experimental E Teórico Do Aldicarbe Isolado



Fonte: Autor (2025).

A Tabela 3 sintetiza a atribuição dos principais modos vibracionais do aldicarbe puro, apresentando a comparação entre os valores experimentais e teóricos. A concordância observada reforça a consistência do modelo adotado para a descrição do comportamento vibracional da molécula em sua forma isolada.

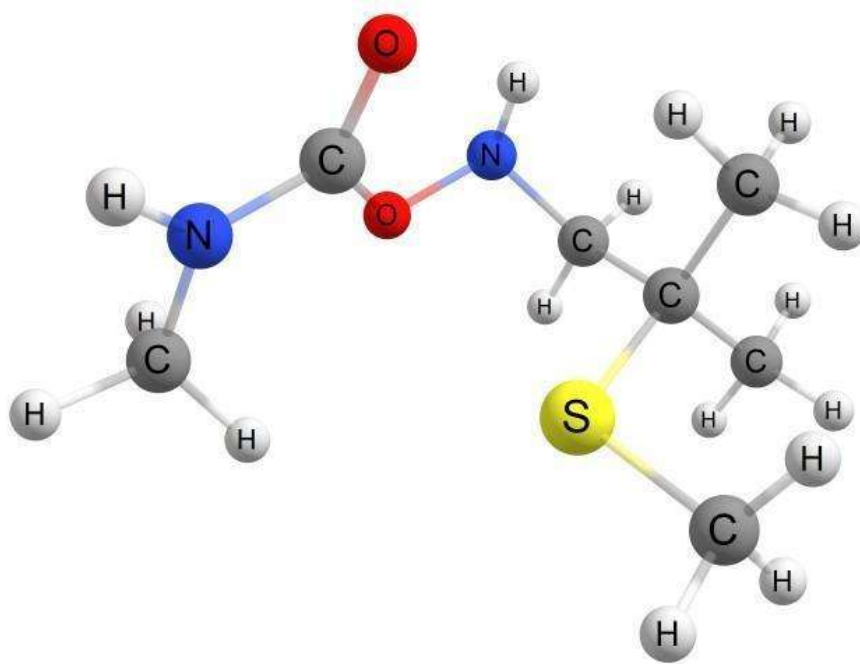
Tabela 3 – Comparação das principais bandas vibracionais do Aldicarbe Puro.

Ligação identificada	Teórico	Experimental
Estiramento da ligação C=O	1835	1830
Flexão da ligação C-N	1550	1536
Flexão da ligação C-H do metil	1440	1435
Flexão da ligação C-H do metil	1410	1460
Flexão da ligação N-H do metil	1310	1327
Estiramento da ligação N-O-C	1227	1232
Flexão da ligação C-H	1174	1172
Estiramento da ligação C-C	1121	1132
Estiramento da ligação N-O-C	1075	1113
Flexão da ligação C-H	878	875
Estiramento da ligação N-O	848	845
Flexão da ligação C-S	635	654
Flexão da ligação C-H	501	486
Flexão da ligação C-NI	457	455

Fonte: Autor (2025).

A Figura 11 ilustra a estrutura química do aldicarbe puro, destacando os grupos funcionais e ligações que influenciam diretamente os padrões vibracionais obtidos nos espectros Raman.

Figura 11 - Estrutura química do Aldicarbe.



Fonte: Autor (2025).

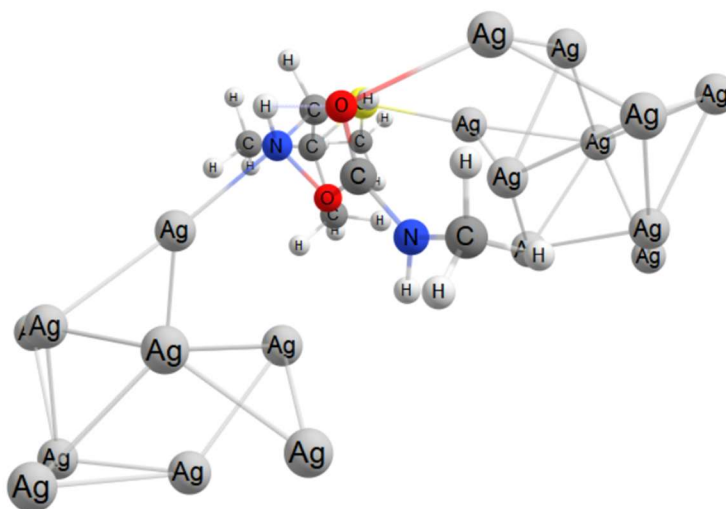
Após a comparação entre os espectros do aldicarbe puro experimental e o espectro teórico obtido por meio da modelagem DFT, verificou-se uma boa correspondência entre as bandas principais, conforme ilustrado na Figura 10. De modo geral, observou-se a presença de diversas bandas bem definidas, associadas a diferentes modos de vibração molecular. Entre elas, destacam-se aquelas relacionadas a estiramentos e flexões envolvendo ligações do tipo C–H, C–N, C=O e S–C, além de vibrações atribuídas aos grupos funcionais característicos do composto.

4.2.2 Aldicarbe adsorvido em nanopartículas de prata

A adsorção do aldicarbe em nanopartículas de prata resultou em alterações perceptíveis no perfil espectral quando comparado ao composto em sua forma pura.

A Figura 12 apresenta a geometria otimizada do sistema aldicarbe–Ag₁₀, modelado a partir de *clusters* metálicos representativos da superfície ativa. Nesse modelo, a molécula de aldicarbe é posicionada entre dois *clusters* de dez átomos de prata, formando uma nanojunção que reproduz a configuração de um *hot spot* plasmônico, região de confinamento eletromagnético entre nanopartículas onde ocorre a máxima amplificação do sinal SERS.

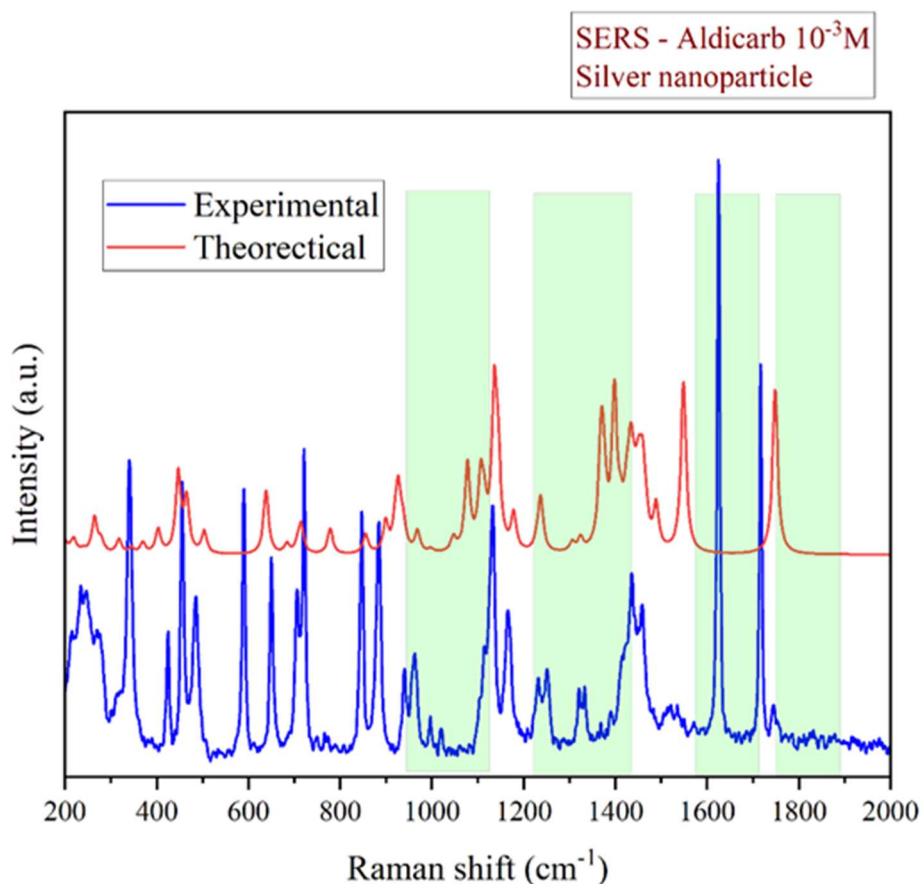
Figura 12 - Estrutura otimizada do complexo aldicarbe adsorvido em clusters de prata (modelo Ag₁₀–ALD–Ag₁₀).



Fonte: Autor (2025).

Após a comparação entre os espectros SERS experimentais e os resultados teóricos obtidos a partir das simulações com clusters de prata, verifica-se uma boa concordância nas principais regiões espectrais, conforme ilustrado na Figura 13. As bandas características do aldicarbe permanecem identificáveis, indicando que a estrutura molecular é preservada após a adsorção.

Figura 13 - Comparação dos espectros SERS experimental e teórico do aldicarbo adsorvido em nanopartículas de prata.



Fonte: Autor (2025).

Em relação ao espectro do composto puro, observam-se modificações no perfil espectral, com intensificação seletiva de determinadas bandas, pequenos deslocamentos de frequência e maior evidência de modos anteriormente pouco intensos. Essas variações são compatíveis com a alteração da polarizabilidade molecular induzida pela interação com a superfície metálica.

A análise conjunta dos resultados experimentais e teóricos indica que essas modificações estão associadas, principalmente, a regiões da molécula contendo heteroátomos, como enxofre, oxigênio e nitrogênio, que apresentam maior afinidade de interação com o substrato metálico.

A Tabela 4 apresenta a comparação entre os valores teóricos corrigidos e experimentais para o aldicarbe adsorvido em prata, com a atribuição dos modos correspondentes. Os desvios entre valores calculados e experimentais são relativamente pequenos, evidenciando a adequação do fator de correção e a consistência do modelo teórico.

Tabela 4 - Atribuição das principais bandas vibracionais do aldicarbe adsorvido com nanopartículas de prata.

Ligação identificada	Teórico	Experimental
Estiramento da ligação C=O	1751	1743
Flexão da ligação C-N	1590	1550
Flexão da ligação C-H do metil	1455	1465
Flexão da ligação C-H do metil	1430	1440
Flexão da ligação C-H do metil	1390	1400
Flexão da ligação C-H	1370	1387
Flexão da ligação C-H	1325	1334
Estiramento da ligação N-O-C	1235	1250
Flexão da ligação C-H	970	996
Estiramento da ligação N-O-C	923	937
Flexão da ligação N-C	900	884
Estiramento da ligação N-O	848	846
Estiramento da ligação C-S	709	710
Flexão da ligação C-H	640	650
Estiramento da ligação N-O-C	465	486
Flexão da ligação C-N	445	450

Fonte: Autor (2025).

Durante a análise dos espectros SERS obtidos com nanopartículas de prata, também foram identificadas bandas adicionais não atribuídas diretamente ao aldicarbe, mas associadas ao citrato residual proveniente do processo de síntese das AgNPs. Diante deste cenário, optou-se pela realização de novos experimentos

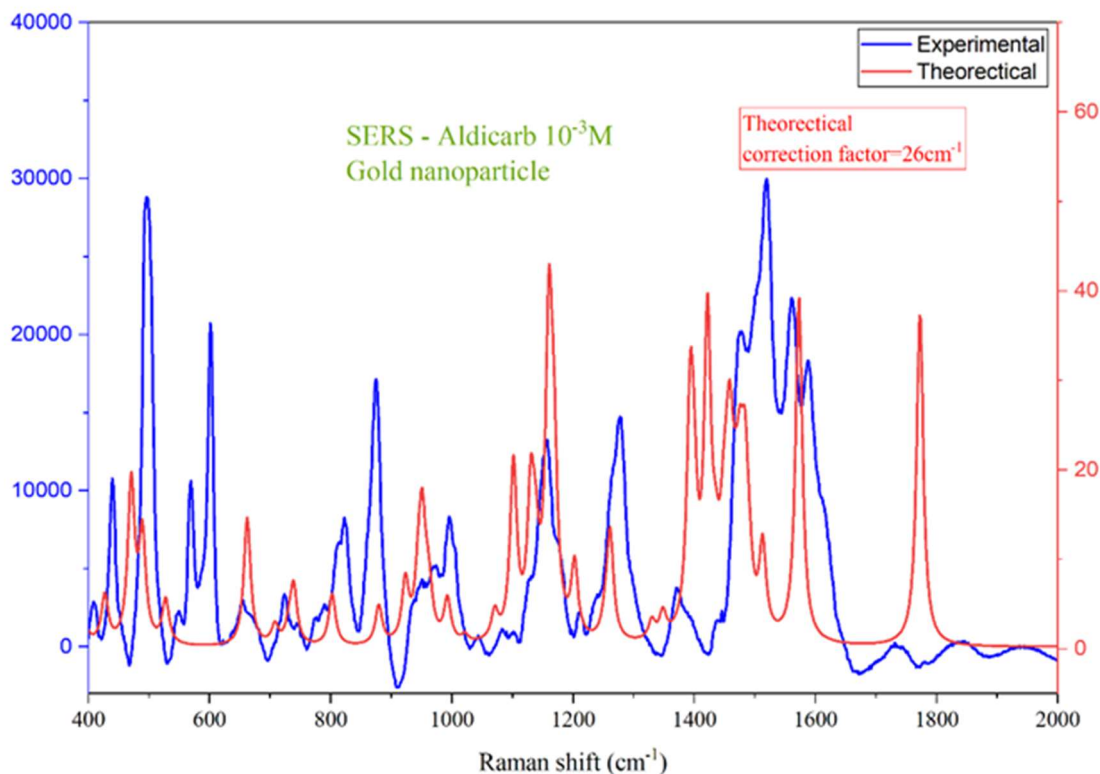
utilizando nanopartículas de ouro, que não empregam citrato como agente redutor nas condições adotadas. Adicionalmente, novos cálculos teóricos foram conduzidos considerando a adsorção do aldicarbe em clusters de ouro, permitindo uma comparação teórico-experimental mais direta e com menor interferência espectral.

4.2.3 Aldicarbe adsorvido em nanopartículas de ouro

Para a comparação entre os espectros teóricos e experimentais do sistema adsorvido em nanopartículas de ouro, foi aplicado um fator de correção de -26 cm^{-1} s frequências calculadas. Esse ajuste foi definido a partir do deslocamento sistemático observado para esse sistema, permitindo uma melhor concordância entre os espectros simulados e experimentais.

A Figura 14 apresenta os espectros SERS experimental e teórico do aldicarbe adsorvido em nanopartículas de ouro. A substituição do substrato de prata por ouro resultou em espectros significativamente mais limpos, com ausência das bandas associadas ao citrato. Essa melhoria permitiu a identificação mais precisa das vibrações características do aldicarbe e uma comparação teórico-experimental mais direta.

Figura 14 - Comparação dos espectros SERS experimental e teórico do aldicarbe adsorvido em nanopartículas de ouro.



Fonte: Autor (2025).

A Tabela 5 apresenta a comparação entre os valores teóricos, corrigidos pelo fator de -26 cm^{-1} , e os valores experimentais para o aldicarbe adsorvido em nanopartículas de ouro, juntamente com a atribuição dos principais modos vibracionais. Observa-se, de modo geral, uma boa concordância entre as frequências ao longo da região espectral analisada, com desvios reduzidos e consistentes com o comportamento previamente discutido. As bandas associadas a estiramentos e deformações envolvendo ligações C–H, C–N, C–O, C=O e C–S permanecem bem definidas, evidenciando a preservação das características vibracionais da molécula após a adsorção. Esses resultados corroboram a análise apresentada na Figura 14, reforçando a adequação do fator de correção aplicado e a consistência do modelo teórico na descrição do sistema. Em conjunto, a ausência de interferências espectrais e a boa concordância teórico-experimental permitem uma atribuição mais confiável dos modos vibracionais quando comparado ao sistema com nanopartículas de prata.

Tabela 5 - Atribuição Das Principais Bandas Vibracionais Do Aldicarbe Adsorvido Com Nanopartículas De Ouro.

Ligação identificada	Teórico	Experimental
Estiramento da ligação C=O	1775	1781
Flexão da ligação C-N	1575	1585
Flexão da ligação C-H do metil	1515	1515
Flexão da ligação C-H do metil	1475	1475
Flexão da ligação C-H do metil	1390	1370
Flexão da ligação C-H	1330	1334
Flexão da ligação C-H	1260	1275
Estiramento da ligação N-O-C	1200	1215
Flexão da ligação C-H	1160	1158
Estiramento da ligação N-O-C	1100	1100
Flexão da ligação N-C	990	972
Estiramento da ligação N-O	880	875
Estiramento da ligação C-S	800	825
Estiramento da ligação C-S	735	723
Flexão da ligação C-H	664	652
Flexão da ligação C-H	530	550
Estiramento da ligação N-O-C	485	490
Flexão da ligação C-N	425	439

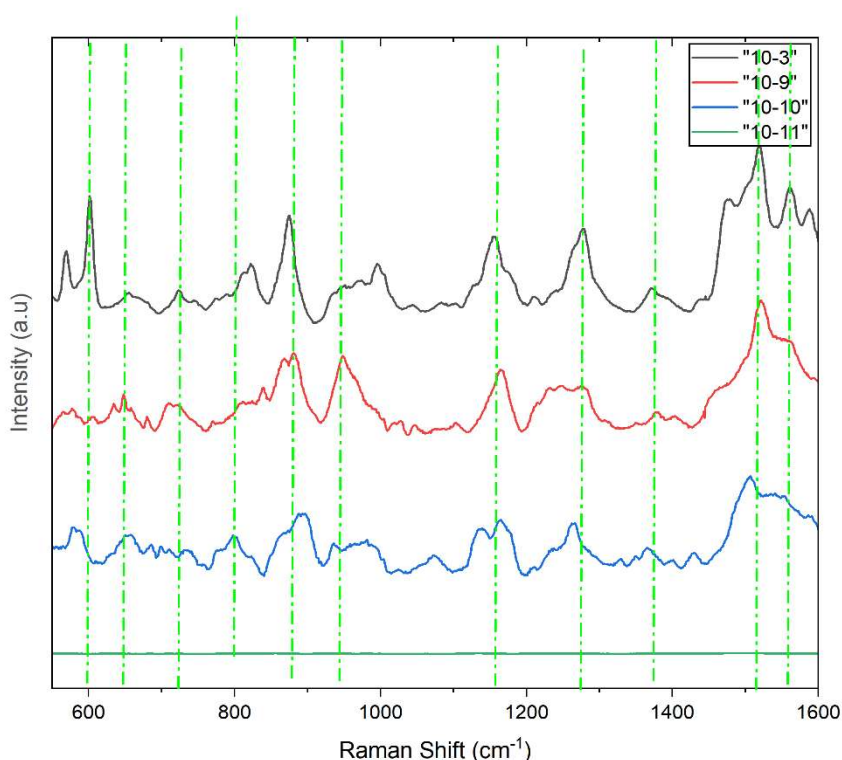
Fonte: Autor (2025).

4.2.4 Análise vibracional do Aldicarbe em diferentes concentrações

Foram realizados experimentos SERS com soluções de Aldicarbe em diferentes concentrações, com o objetivo de avaliar até que nível de diluição o composto ainda pode ser identificado por meio da técnica, Optou-se por utilizar os resultados obtidos com nanopartículas de ouro, nos quais se observou melhor definição das bandas características do Aldicarbe, permitindo uma análise mais confiável ao longo da série de diluições.

Conforme apresentado na Figura 15, as principais bandas vibracionais do Aldicarbe permanecem detectáveis mesmo com a redução progressiva da concentração, sendo observadas até a ordem de $10^{-10} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. A preservação dessas bandas ao longo da série de diluições evidencia a elevada sensibilidade do substrato SERS baseado em nanopartículas de ouro, demonstrando sua aplicabilidade na detecção de baixíssimas concentrações do pesticida.

Figura 15 - Espectros SERS do Aldicarbe em diferentes concentrações (10^{-3} a $10^{-11} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) utilizando nanopartículas de ouro como substrato.



Fonte: Autor (2025).

A análise conjunta dos espectros obtidos ao longo do estudo evidencia a recorrência de bandas bem definidas em regiões específicas do espectro, associadas

a modos vibracionais característicos do aldicarbe. Destaca-se, inicialmente, a presença de bandas na região próxima de $680\text{--}700\text{ cm}^{-1}$, atribuídas a vibrações envolvendo a ligação C–S, que se mantêm evidentes em todas as condições analisadas. Na região intermediária, em torno de $1100\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$, observam-se contribuições associadas a modos envolvendo a ligação N–O–C, enquanto na região próxima de $1500\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$, destacam-se vibrações atribuídas à deformação da ligação C–N. Esses modos aparecem de forma consistente tanto nos espectros experimentais quanto nos resultados teóricos.

A persistência dessas bandas ao longo das diferentes condições experimentais indica que tais modos estão diretamente associados ao núcleo estrutural da molécula. Mesmo na presença de alterações no perfil espectral, como intensificação seletiva ou pequenas variações de frequência, essas bandas permanecem identificáveis, o que permite sua utilização como referência para a identificação do composto.

A concordância observada entre os espectros experimentais e os resultados teóricos, associada à identificação consistente desses modos vibracionais, permite estabelecer um conjunto de bandas características do aldicarbe. A detecção dessas bandas em diferentes condições experimentais, incluindo baixas concentrações no contexto SERS, evidencia a robustez da abordagem empregada e reforça a aplicabilidade da técnica na identificação do composto.

4.3 Análise teórica da interação molécula-metal

Os cálculos teóricos realizados ao longo deste trabalho permitiram não apenas a atribuição dos modos vibracionais, mas também a investigação dos mecanismos de interação entre o aldicarbe e as superfícies metálicas responsáveis pela intensificação SERS. Esta seção apresenta uma análise dos aspectos estruturais e eletrônicos dessa interação.

4.3.1 Efeitos da adsorção sobre as frequências e intensidades vibracionais

A Tabela 6 apresenta a comparação entre as frequências vibracionais e atividades Raman calculadas para o aldicarbe isolado e para o complexo adsorvido na nanojunção metálica. Essa comparação quantifica os efeitos da adsorção sobre o comportamento vibracional da molécula.

Tabela 06: Comparação de frequências vibracionais calculadas (cm^{-1}) e atividades Raman para modos-chave do aldicarbe isolado em função do complexo adsorvido.

Atribuição proposta	ν_{isolado}	ν_{Complexo}	$\Delta\nu$	Razão de atividade (Complexo/Isolado)
N–H Stretch	3681.1	3591.3	-89.8	~14.1
C=O Stretch	1822.6	1798.3	-24.3	~5.9
C=N Stretch / Skeletal	1590.9	1598.5	+7.6	~10.8
C–S Stretch / Skeletal	683.2	688.1	+4.9	~1.2

Fonte: Autor (2025).

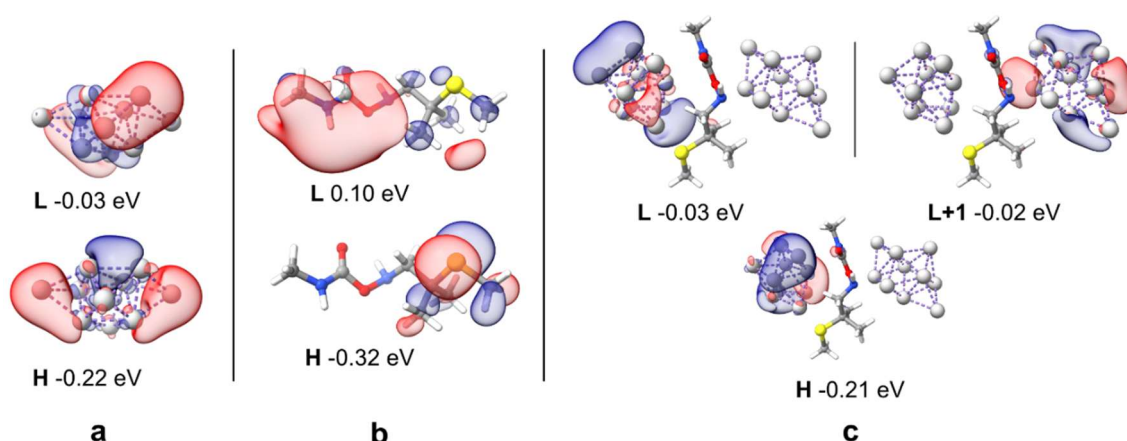
Os resultados indicam que os modos vibracionais envolvendo ligações diretamente participantes da interação com a superfície metálica apresentam as maiores alterações. O estiramento N–H exibe o maior deslocamento de frequência ($\Delta\nu = -89,8 \text{ cm}^{-1}$) e a maior intensificação da atividade Raman (fator ~14), seguido pelo estiramento C=O ($\Delta\nu = -24,3 \text{ cm}^{-1}$; fator ~5,9) e pelo modo C=N/esquelético (fator ~10,8). Os deslocamentos para frequências mais baixas red shifts nos estiramentos N–H e C=O são indicativos do enfraquecimento dessas ligações por transferência de densidade eletrônica para o metal. Em contrapartida, o modo C–S apresenta alterações modestas tanto em frequência ($\Delta\nu = +4,9 \text{ cm}^{-1}$) quanto em intensidade (fator ~1,2), sugerindo que, embora o enxofre constitua um sítio de ancoragem preferencial, a ligação C–S propriamente dita é menos perturbada pela adsorção.

De modo complementar, regiões de baixa frequência que são pouco expressivas para a molécula isolada passam a apresentar contribuições mais significativas no sistema adsorvido, o que está associado à formação de modos vibracionais envolvendo diretamente a interface molécula–metal.

4.3.2 Análise dos orbitais de fronteira e mecanismo de intensificação química

Para elucidar o mecanismo de intensificação química (CM), foram analisados os orbitais moleculares de fronteira (FMOs) do sistema, conforme apresentado na Figura 16. A análise foi conduzida para três configurações: o cluster Ag_{10} isolado, o aldicarbe isolado e o complexo Ag_{10} -ALD- Ag_{10} .

Figura 16: Orbitais moleculares de fronteira (FMOs) para as geometrias otimizadas: (a) HOMO e LUMO do *cluster* Ag_{10} isolado; (b) HOMO e LUMO do aldicarbe isolado; (c) HOMO, LUMO e LUMO+1 do complexo Ag_{10} -ALD- Ag_{10} otimizado. Valor de isosuperfície = 0,03 u.a. Energias em eV.



Fonte: Autor (2025).

A análise dos FMOs revela que, no complexo adsorvido, tanto o HOMO quanto o LUMO se localizam predominantemente nos fragmentos metálicos, com contribuição negligível da molécula de aldicarbe. Essa redistribuição orbital indica que a nanojunção adquire caráter eletrônico marcadamente metálico após a adsorção. O HOMO concentra-se preferencialmente no cluster Ag_{10} coordenado ao átomo de enxofre do aldicarbe, com a densidade orbital estendendo-se ao longo da ligação Ag-S, o que identifica o grupo tioéter como o sítio primário de acoplamento eletrônico metal-molécula.

O gap HOMO–LUMO do complexo $\text{Ag}_{10}\text{–ALD–Ag}_{10}$ é de 4,90 eV, praticamente idêntico ao do cluster Ag_{10} isolado (4,97 eV) e muito inferior ao do aldicarbe livre (11,35 eV). Isso confirma que a estrutura eletrônica de fronteira do sistema adsorvido é governada por estados derivados do metal. Essa configuração gera estados metálicos próximos ao nível de Fermi, abrindo caminhos de transferência de carga entre o metal e o analito — condição associada ao mecanismo de intensificação química no SERS, que eleva a seção de choque Raman além da contribuição puramente eletromagnética.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O presente trabalho teve como objetivo a detecção do pesticida aldicarbe por meio da aplicação integrada de espectroscopia Raman, SERS e modelagem computacional baseada em DFT. A validação metodológica, conduzida com o azul de metileno, estabeleceu a confiabilidade do protocolo teórico-experimental, permitindo sua extensão ao sistema de interesse.

A aplicação da metodologia ao aldicarbe demonstrou a capacidade da técnica em identificar suas principais assinaturas vibracionais — $\delta(\text{C-S})$ em $\sim 688 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{N-O-C})$ em $\sim 1135 \text{ cm}^{-1}$ e $\delta(\text{C-N})$ em $\sim 1575 \text{ cm}^{-1}$ — tanto na forma pura quanto adsorvida em nanopartículas metálicas. A utilização de nanopartículas de ouro como substrato SERS mostrou-se particularmente vantajosa, eliminando as interferências espectrais do citrato observadas com nanopartículas de prata e permitindo a detecção do aldicarbe em concentrações da ordem de $10^{-10} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

No âmbito teórico, a análise dos orbitais de fronteira e das frequências vibracionais do complexo adsorvido permitiu identificar o grupo tioéter (ligação Ag-S) como o sítio primário de ancoragem do aldicarbe na superfície metálica e evidenciar a atuação cooperativa dos mecanismos eletromagnético e químico na intensificação SERS. A concordância consistente entre os espectros calculados e experimentais ao longo de todo o estudo reforça a validade do modelo de nanojunção empregado.

Os resultados demonstram que a abordagem integrada de espectroscopia SERS e modelagem computacional constitui uma ferramenta promissora para a detecção de pesticidas de alta toxicidade. Como perspectivas futuras, destacam-se: a expansão dos estudos para diferentes matrizes ambientais e alimentares; a investigação de outros pesticidas da classe dos carbamatos; o refinamento dos modelos teóricos com a inclusão de efeitos de solvente; e o desenvolvimento de substratos SERS otimizados para aplicações de monitoramento em campo.

Em articulação com os resultados obtidos, adiante, nos apêndices, as produções científicas associadas à pesquisa e à presente dissertação são apresentadas integralmente, como forma de complementar e ilustrar as discussões desenvolvidas.

REFERÊNCIAS

ANVISA retira agrotóxico utilizado como chumbinho do mercado. **O Eco**, [S. l.], 2012. Disponível em: <https://oeco.org.br/noticias/26625-anvisa-retira-agrotoxico-utilizado-como-chumbinho-do-mercado/>. Acesso em: 06 fev. 2025.

ANVISA. AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. **Agrotóxico utilizado como chumbinho é retirado do mercado brasileiro**. Disponível em: https://antigo.anvisa.gov.br/resultado-de-busca?p_p_id=101&p_p_lifecycle=0&p_p_s>Anvisa Acesso em 10 jan. 2025.

BANNWARTH, C.; EHLERT, S.; GRIMME, S. GFN2-xTB—An Accurate and Broadly Parametrized Self-Consistent Tight-Binding Quantum Chemical Method with Multipole Electrostatics and Density-Dependent Dispersion Contributions. **Journal of Chemical Theory and Computation**, [S. l.], v. 15, n. 3, p. 1652-1671, mar. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.8b01176>. Acesso em: 8 mar. 2026.

BARBOSA, T. F.; SILVA, R. M.; SOUZA, A. P. Computational modeling of triazine-based herbicides: A density functional theory approach. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 68, 2020.

BARHOUMI, A. *et al.* Surface-enhanced Raman spectroscopy of DNA tethered to gold nanoshells. **Nano Letters**, Washington, v. 6, n. 10, p. 5384-5606, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ja800023j>. Acesso em 24 maio 2024.

BRASIL. Câmara dos Deputados. Comissão aprova projeto que proíbe o uso do chumbinho em todo o território nacional. **Portal da Câmara dos Deputados**, Brasília, DF, 22 jan. 2025. Disponível em: <https://www.camara.leg.br/noticias/1127818-comissao-aprova-projeto-que-proibe-o-uso-do-chumbinho-em-todo-o-territorio-nacional/>. Acesso em: 06 fev. 2025.

CALDEWEYHER, E. *et al.* A generally applicable atomic-charge dependent London dispersion correction. **The Journal of Chemical Physics**, [S. l.], v. 150, n. 15, p. 154122, abr. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.5090222>. Acesso em 10 jun. 2025.

CALDEWEYHER, E. *et al.* A generally applicable atomic-charge dependent London dispersion correction. **The Journal of Chemical Physics**, [S. l.], v. 150, n. 15, p. 154122, abr. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.5090222>. Acesso em: 9 abr. 2025.

CALDEWEYHER, E.; BANNWARTH, C.; GRIMME, S. Extension of the D3 dispersion coefficient model. **The Journal of Chemical Physics**, [S. l.], v. 147, n. 3, p. 034112, jul. 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.4993215>. Acesso em 10 jun. 2025.

CAMPANHOLA, Clayton; BETTIOL, Wagner. Panorama sobre o uso de agrotóxicos no Brasil. In: CAMPANHOLA, Clayton; BETTIOL, Wagner (Ed.). **Métodos alternativos de controle fitossanitário**. Jaguariúna, SP: Embrapa Meio Ambiente, 2003. 279 p. 13-51. Disponível em: <http://www.alice.cnptia.embrapa.br/alice/handle/doc/11706>. Acesso em 30 abr. 2025.

CHAI, Jeng-Da; HEAD-GORDON, Martin. Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom–atom dispersion corrections. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Cambridge, v. 10, n. 44, p. 6615-6620, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/B810189B>. Acesso em 14 mar. 2025.

CHAI, Jeng-Da; HEAD-GORDON, Martin. Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom–atom dispersion corrections. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Cambridge, v. 10, n. 44, p. 6615-6620, nov. 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/B810189B>. Acesso em: 09 maio. 2025.

CONFEDERAÇÃO DA AGRICULTURA E PECUÁRIA DO BRASIL (CNA). **Comunicado técnico: PIB brasileiro fecha 2024 com alta de 3,4%; agropecuária registra queda em razão de adversidades climáticas**. Brasília, DF: CNA, 2025. Disponível em: <https://www.cnabrazil.org.br/publicacoes/pib-brasileiro-fecha-2024-com-alta-de-3-4-agropecuaria-registra-queda-em-razao-de-adversidades-climaticas>. Acesso em 11 mar. 2025.

CUI, Lin; WU, Jin; JU, Huangxian. Electrochemical sensing of hydrogen peroxide based on horseradish peroxidase immobilized on DNA–Au nanoparticles modified gold electrode. **Analytical Chemistry**, [s.l.] v. 86, n. 2, p. 1030-1037, 2014.

CURTAROLO, Stefano *et al.* The high-throughput highway to computational materials design. **Nature Materials**, [S. l.], v. 12, n. 3, p. 191-201, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/nmat3568>. Acesso em: 19 abr. 2025.

DUKE, S. O.; POWLES, S. B. Glyphosate: a once-in-a-century herbicide. **Pest Management Science**, [S. l.], v. 64, n. 4, p. 319-325, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/ps.1518>. Acesso em: 4 abr. 2025.

DYBDAL, Ingrid. **Hartree-Fock and Density Functional Theory methods for Molecular Geometry Optimization**. 2023. 68 f. Dissertação (Mestrado em Química) – University of Oslo, Oslo, 2023. Disponível em: <https://hdl.handle.net/11250/3071428>. Acesso em: 04 abr. 2025.

FELIX, A. A.; OLIVEIRA, B. B. **Vinte anos de efeito SERS: avanços e aplicações**. Química Nova, São Paulo, nov./dez. 2012.

FRANÇA, Adriana S.; NOLLET, Leo M. L. (Ed.). **Spectroscopic Methods in Food Analysis**. Boca Raton: CRC Press, 2018. ISBN 978-1-4987-5461-3.

GOERIGK, Lars; NAJIBI, Armin. B97M-V, B97M-D3BJ, B97M-D4, ω B97X-V, ω B97X-D3, ω B97X-D4, ω B97M-V, ω B97M-D3BJ, and ω B97M-D4: A comprehensive electronic-structure benchmark of 200 density functional theory methods. **Journal of Computational Chemistry**, Hoboken, v. 41, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/jcc.26411>. Acesso em 20 fev. 2025.

GOMES, L. C.; FERREIRA, R. S.; LIMA, M. P. Molecular dynamics and quantum chemistry for agrochemical development: A case study on insecticide-target interactions. **Pest Management Science**, v. 77, 2021.

GRASSECHI, Daniel; SANTOS, Diego P. dos. Nanomateriais plasmônicos: parte I. Fundamentos da espectroscopia de nanopartículas e sua relação com o efeito SERS. **Química Nova**, v. 43, n. 10, p. 1463-1481, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170621>. Acesso em 8 fev. 2025.

GRIMME, S. A general quantum mechanically derived force field (QMDF) for molecules and condensed phase simulations. **Accounts of Chemical Research**, v. 50, n. 1, p. 95-105, 2017. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ct500573f>. Acesso em 15 de mar. 2025.

GRIMME, Stefan *et al.* A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. **The Journal of Chemical Physics**, [S. l.], v. 132, n. 15, p. 154104, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.3382344>. Acesso em: 6 abr. 2025

GRIMME, Stefan *et al.* Dispersion corrections to density functional theory: ultra-fast approximation (Electronic Supplementary Information). **Chemical Reviews**, [S. l.], v. 116, n. 9, p. 5105-5154, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00533>. Acesso em: 6 abr. 2025

HEAD-GORDON, Martin. Quantum Chemistry and Molecular Processes. **Journal of Physical Chemistry**, [S. l.], v. 100, n. 31, p. 13213-13225, 1996. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp953665%2B>. Acesso em: 8 maio. 2025.

HOHENBERG, Pierre; KOHN, Walter. Inhomogeneous electron gas. **Physical Review**, [S. l.], v. 136, n. 3B, p. B864-B871, nov. 1964. Disponível em: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>. Acesso em: 18 fev. de 2025.

ISRAELSEN, Nathan D.; HANSON, Cynthia; VARGIS, Elizabeth. Nanoparticle properties and synthesis effects on surface-enhanced Raman scattering enhancement factor: an introduction. **The Scientific World Journal**, [s.l.] v. 2015, p. 1-12, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1155/2015/124582>. Acesso em 8 fev. 2025.

IVANOV, Evandro. **Deteção de pesticidas por Espectroscopia Raman Intensificada por Superfície (SERS) com nanopartículas de prata funcionalizadas**. Orientador: Paola Corio. 2019. 207 p. Tese doutorado (Programa de Pós-graduação em Química - Universidade de São Paulo, Instituto de Química,

São Paulo, 2019. Disponível em:

<https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/46/46136/tde-09032020-143258/pt-br.php>

Acesso em 14 mar. 2025.

JENSEN, Lasse; AIKENS, Christine M.; SCHATZ, George C. Electronic structure methods for studying surface-enhanced Raman scattering. **Chemical Society Reviews**, [S. l.], v. 37, n. 5, p. 1061-1073, 2008. Disponível em:

<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2008/cs/b706023h>. Acesso em: 8 jun.

2025.

LANGER, Judith *et al.* Present and future of surface-enhanced Raman scattering.

ACS Nano, [S. l.], v. 14, n. 1, p. 28-117, jan. 2020. Disponível em:

<https://doi.org/10.1021/acsnano.9b04224>. Acesso em: 18 maio. 2025.

LEACH, A. R. **Molecular Modelling: Principles and Applications**. 2. ed. Harlow: Prentice Hall, 2001.

LEEUWEN, Robert van. **Kohn-Sham potentials in density functional theory**.

1994. 149 f. Tese (Doutorado em Física) – Vrije Universiteit, Amsterdam, 1994.

Disponível em: vu.nl. Acesso em: 28 abr. 2025.

LI, M. *et al.* Review of surface-enhanced Raman spectroscopic (SERS) detection of pesticides in food and agricultural environment. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, [s.l.] v. 135. fev. 2021. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/journal/trac-trends-in-analytical-chemistry/vol/135/supl/C>. Acesso em 20 jan. 2025.

LIN-VIEN, D. *et al.* **The handbook of infrared and Raman characteristic frequencies of organic molecules**. San Diego: Academic Press, 1991.

LOMBARDI, John R.; BIRKE, Ronald L. Theory of surface-enhanced Raman scattering in semiconductors. **The Journal of Physical Chemistry C**, [S. l.], v. 112, n. 14, p. 5605-5617, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jp800167v>.

Acesso em: 18 abr. 2025.

MORTON, S. M.; JENSEN, L. Understanding the molecule–surface chemical coupling in SERS. **Journal of the American Chemical Society**, [S. l.], v. 131, n. 11, p. 4090-4098, mar. 2009. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja809143c>.

Acesso em: 24 mar. 2025.

MOSKOVITS, Martin. Surface-enhanced Raman spectroscopy: a brief retrospective. **Journal of Raman Spectroscopy**, [s.l.] v. 36, n. 6-7, p. 485-496, 2005. Disponível em:

<https://doi.org/10.1002/jrs.1362>. Acesso em 06 fev. 2025.

NEESE, Frank. Software update: the ORCA program system—version 6.0. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science**, v. 15, 2025.

Disponível em: <https://doi.org/10.1002/wcms.70019>. Acesso em 17 jun. 2025.

NEESE, F. Software update: the ORCA program system, version 6.0. **WIREs Comput. Molec. Sci.**, [s.l.] vol. 15, no. 1. p. e70019, 2025. Disponível em:

<https://doi.org/10.1002/wcms.70019>. Acesso em 18 jun. 2025.

NETTO-FERREIRA, J. C. Reações catalíticas empregando o efeito plasmônico de nanopartículas metálicas suportadas. **Revista Virtual de Química**, [s.l.] v. 7, n. 1, p. 165-217, 2015. Disponível em: DOI: [10.5935/1984-6835.20150010](https://doi.org/10.5935/1984-6835.20150010). Acesso em 14 mar. 2025.

NGO, H. T. T. *et al.* SERS spectra of the pesticide chlorpyrifos adsorbed on silver nanosurface: The Ag₂₀ cluster model. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, [S. l.], v. 228, p. 117812, mar. 2020. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpcc.0c06078>. Acesso em: 9 ago. 2025.

OTTO, Andreas. The electromagnetic nature of surface-enhanced Raman scattering. **Journal of Raman Spectroscopy**, [S. l.], v. 33, n. 8, p. 593-598, 2002. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/jrs.894>. Acesso em: 8 abr. 2025.

PARR, R. G.; YANG, W. **Density-functional theory of atoms and molecules**. Oxford: Oxford University Press, 1989.

PAYNE, M. C. *et al.* Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. **Reviews of Modern Physics** [S. l.], v. 64, n. 4, p. 1045-1097, out. 1992. Disponível em: <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.64.1045>. Acesso em: 8 maio. 2025.

PILOT, Roberto *et al.* A review on surface-enhanced Raman scattering. **Biosensors**, [s.l.] v. 9, n. 2, p. 57, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/bios9020057>. Acesso em 8 abr. 2025.

ROZO, Ciro; WU, Kaiyu; RINDZEVICIUS, Tomas; BOISEN, Anja; CASTILLO, John J. Surface-enhanced Raman Spectroscopy and Density Functional Theory Study of Glyphosate and Aminomethylphosphonic Acid Using Silver Capped Silicon Nanopillars. **Universitas Scientiarum**, v. 26, n. 1, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.11144/Javeriana.SC26-1.srsa>. Acesso em 27 jul. 2025.

SALINAS Tavira, César. **Evaluación del efecto SERS en azul de metileno y hemoglobina**. Orientador: Enrique Viguera Santiago. Tese (Graduação em Bacharelado em Químico Farmacêutico Biólogo) – Faculdade de Química, Universidad Autónoma del Estado de México, Toluca de Lerdo, México, 2020. Disponível em: <http://hdl.handle.net/20.500.11799/109940>. Acesso em: 13 abr. 2025.

SANT'ANA, A. C.; CORIO, P.; TEMPERINI, M. L. A. O efeito SERS na análise de traços: o papel das superfícies nanoestruturadas. **Química Nova**, São Paulo, v. 29, n. 4, p. 805-811, 2006. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/hspSLGJKjLVwhPSFDVBmR3t/?format=pdf&lang=pt>. Acesso em: 22 abr. 2025.

SCHLÜCKER, Sebastian. Surface-enhanced Raman spectroscopy: concepts and chemical applications. **Angewandte Chemie International Edition**, [S. l.], v. 53, n.

19, p. 4756-4795, maio 2014. Disponível em:

<https://doi.org/10.1002/anie.201205748>. Acesso em: 20 abr. 2025.

SILVA, João A.; SOUZA, Maria B. Análise espectroscópica Raman do aldicarbe em materiais sintéticos. **Brazilian Journal of Analytical Chemistry**, São Paulo, v. 11, n. 43, p.142-155, 2024. Disponível em: <https://www.brjac.com.br/download-issues.php>. Acesso em 17 mar. 2025.

SILVA, M. A.; OLIVEIRA, M. F. Aplicação do método de Hartree-Fock na química quântica. **Revista Brasileira de Ensino de Química**, [S. l.], v. 11, n. 2, p. 7-18, 2020. Disponível em: <https://pt.scribd.com/document/422946152/Revista-de-Quimica>. Acesso em: 18 abr. 2025.

SKOOG, Douglas A.; LEARY, James J. **Princípios de análise instrumental**. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

SOUZA, Bernardo de. GOAT: A Global Optimization Algorithm for Molecules and Atomic Clusters. **Angewandte Chemie International Edition**, [S. l.], v. 64, n. 18, p. e202500393, 2025. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/anie.202500393>. Acesso em: 2 abr. 2025.

SZABO, A.; OSTLUND, N. S. **Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory**. Mineola. Dover Publications, 1996.

VALLES-SÁNCHEZ, A. *et al.* Métodos y usos de la química computacional. **Revista Científica de la Universidad Autónoma de Coahuila**, [S. l.], v. 6, n. 11, p. 16-21, 2014. Disponível em: uadec.mx. Acesso em: 28 abr. 2025.

VALLEY, N. *et al.* A look at the origin and magnitude of the chemical contribution to the enhancement mechanism of surface-enhanced Raman scattering (SERS). **The Journal of Physical Chemistry Letters**, [S. l.], v. 4, n. 16, p. 2572-2577, 2013. Disponível em: Acesso em: 28 abr. 2025.

WAINWRIGHT, M. CROSSLEY, KB. Methylene blue—a therapeutic dye for all seasons? **Journal of Chemotherapy**, v. 14, n. 5, p. 431-443, 2002. Disponível em: <https://doi.org/10.1179/joc.2002.14.5.431>. Acesso em: 13 abr. 2025.

WEIGEND, F.; AHLRICHS, R. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: design and assessment of accuracy. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Cambridge v. 7, n. 18, p. 3297-3305, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/B508541A>. Acesso em 27 mar. 2025.

WEIGEND, Florian; AHLRICHS, Reinhart. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: design and assessment of accuracy. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Cambridge, v. 7, n. 18, p. 3297-3305, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/B508541A>. Acesso em: 28 abr. 2025.

XAVIER, F. G.; RIGHI, D. A.; SPINOSA, H. de S. **Toxicologia do praguicida aldcarb (“chumbinho”): aspectos gerais, clínicos e terapêuticos em cães e**

gatos. *Ciência Rural*, Santa Maria, v. 37, n. 4. 2007. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/262717895_Toxicologia_do_praguicida_aldicarb_chumbinho_aspectos_gerais_clinicos_e_terapeuticos_em_caes_e_gatos. Acesso em 15 jan. 2025.

ZHANG, X. *et al.* Research progress of SERS-assisted multimodal biosensing toward food hazard factors. **Analytical Methods**, [s.l.], v. 17, n. 16 p. 3083–3110, 2025. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2025/ay/d5ay00292c#:~:text=Abstract,multimodal%20biosensors%20based%20on%20SERS>. Acesso em 27 maio 2025.

ZHANG, Y. *et al.* Sensitive SERS Characterization and Analysis of Chlorpyrifos and Aldicarb Residues in Animal Feed using Gold Nanoparticles. **Journal of Regulatory Science**, College Station, v. 8, n. 1, p. 1-11, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.21423/jrs-v08lee>. Acesso em 23 maio 2025.

ZHAO, Wen; XU, Jingjing; ZHANG, Shusheng. Electrochemical sensors based on graphene-modified electrodes. **Biosensors and Bioelectronics**, [S. l.], v. 70, p. 222-231, ago. 2015. Disponível em: Acesso em: 8 abr. 2025

APÊNDICE A - XXVII Congresso Nacional de Criminalística 2024.

O presente artigo foi submetido e apresentado no XXVII Congresso Nacional de Criminalística, realizado em 2024, no estado do Maranhão, reunindo profissionais da área de perícia criminal. O trabalho foi apresentado na modalidade oral e posteriormente publicado nos anais do evento, por meio da Revista Brasileira de Criminalística, edição de 2025.

Identificação de tintas automotivas por espectroscopia Raman para perícia forense em acidentes de trânsito

H.J.S. Graves ^{a b, *}, E.C. Moreira ^b

^a Departamento de Perícias do Interior, Instituto Geral de Perícias do Rio Grande do Sul, Bagé (RS), Brasil

^b Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia dos materiais, Universidade Federal do Pampa, Bagé (RS), Brasil

*Endereço de e-mail para correspondência: harvey-graves@igp.rs.gov.br com Tel.: +55-91-98563-0333

Keywords: Acidente de trânsito; Espectroscopia Raman; Análise de tintas veiculares;

1. INTRODUÇÃO

Um tema recorrente e de grande relevância social no âmbito das ciências forenses são os acidentes automobilísticos. Nesses casos, uma análise minuciosa das evidências é fundamental para elucidar os fatos, caracterizar a dinâmica do acidente e identificar os veículos envolvidos.

Em situações ideais, o local do acidente é devidamente isolado e os envolvidos permanecem na cena até a conclusão dos trabalhos periciais, proporcionando um cenário perfeito para a perícia criminal. No entanto, uma problemática surge quando um dos veículos evade do local da colisão, não deixando vestígios macroscópicos suficientes para uma interpretação adequada.

Nessas circunstâncias, uma análise microscópica torna-se necessária com vista a fornecer informações relevantes para identificar o veículo envolvido no acidente investigado. Nesse contexto, a espectroscopia Raman apresenta um potencial promissor para solucionar essa questão, por meio da análise de fragmentos de tinta encontrados no local. Isso se deve ao fato de que os espectros Raman das tintas automotivas podem variar de acordo com o fabricante, o modelo e o ano de produção do veículo [1].

O presente trabalho relata um estudo de caso envolvendo a análise espectroscópica de vestígios de tintas automotivas coletados após uma colisão frontal entre dois veículos na cidade de Bagé/RS: um Volkswagen Gol, ano 2020/2021, de cor branca, e um Renault Logan, ano 2012/2013, de cor preta.

Com a identificação dos veículos envolvidos no acidente, foram obtidas amostras de fragmentos das tintas de ambos os automóveis. Essas amostras foram submetidas à análise por espectroscopia Raman e os espectros resultantes foram comparados com os de tintas de referência fornecidas pelo fabricante. Foram analisadas tanto a tinta correspondente à cor original do veículo quanto uma tinta de tonalidade branca distinta, visando estabelecer similaridades e diferenças entre os espectros. O estudo avalia a viabilidade da técnica de espectroscopia Raman para a identificação e discriminação de tintas automotivas com base em seus espectros característicos. A confirmação dessa possibilidade permite, em situações futuras em que apenas fragmentos de tinta estejam disponíveis na cena do acidente, sem a presença dos veículos, inferir as marcas e modelos envolvidos a partir da análise espectroscópica desses vestígios.

2. OBJETIVO

2.1. Objetivo geral

Identificar os espectros Raman característicos de diferentes tipos e apresentações de tintas automotivas aplicadas no veículo, in natura e sobrepostas, visando estabelecer bandas espectrais comuns e distintas entre os pigmentos analisados.

2.2. Objetivos específicos

Coletar e analisar por espectroscopia Raman amostras de fragmentos de tinta provenientes dos veículos envolvidos no acidente em estudo e gerar seus respectivos espectros.

Obter e caracterizar espectroscopicamente amostras de tintas de referência fornecidas pelo fabricante automotivo. Realizar uma análise comparativa entre os espectros das diferentes amostras e identificar similaridades e diferenças em termos de posição e intensidade de bandas Raman. Fazer o comparativo das amostras analisadas e determinar as semelhanças e diferenças existente entre elas;

3. METODOLOGIA

3.1. Amostras

Foram coletadas amostras de fragmentos de tinta provenientes de dois veículos envolvidos em um acidente de trânsito na cidade de Bagé/RS: um Volkswagen Gol, ano 2020/2021, de cor branca, e um Renault Logan, ano 2012/2013, de cor preta. Adicionalmente, foram obtidas junto à concessionária Volkswagen duas amostras de referência de tintas brancas: "Branco Cristal", utilizada no modelo Gol, e "Branco Puro", empregada em outros modelos da marca.

3.2. Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica fotônica baseada no espalhamento inelástico da luz que permite a identificação da composição química e estrutura molecular de materiais. Quando a radiação eletromagnética monocromática interage com a amostra, uma pequena fração dos fótons incidentes é espalhada em frequências diferentes da original devido à interação com os modos vibracionais das moléculas. Esse deslocamento de frequência, denominado deslocamento Raman, fornece informações sobre a identidade química e o ambiente estrutural das espécies presentes na amostra [2]. As análises por espectroscopia Raman foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia

da Universidade Federal do Pampa (UNIPAMPA), campus Bagé. Foram utilizados três espectrômetros Raman, com diferentes comprimentos de onda de excitação: 532 nm, 785 nm e 1064 nm. As medidas foram realizadas diretamente sobre os fragmentos de tinta, sem necessidade de preparação prévia das amostras. Os espectros Raman foram obtidos na região de 200 a 3500 cm^{-1} , para o FT-Raman 1064nm com resolução espectral de 4 cm^{-1} . Para as medidas microraman de 532nm e 785nm, os espectros foram obtidos entre 200 e 2000 cm^{-1} . A potência do laser na amostra foi ajustada para evitar danos ou alterações no material.

3. RESULTADOS

Os espectros Raman obtidos para as diferentes amostras de tinta branca são apresentados nas Figuras 1 a 3. Na região espectral analisada, foram observadas diversas bandas características, que fornecem informações sobre a composição química dos materiais. Para a amostra de tinta "Branco Puro", analisada com excitação em 532 nm (Fig. 1), além de bandas comuns às demais amostras, foram identificados picos específicos em 1340 cm^{-1} , 1390 cm^{-1} e 1525 cm^{-1} , que a distinguem da tinta "Branco Cristal". Esses picos podem estar associados a componentes particulares da formulação do "Branco Puro", como pigmentos ou aditivos.

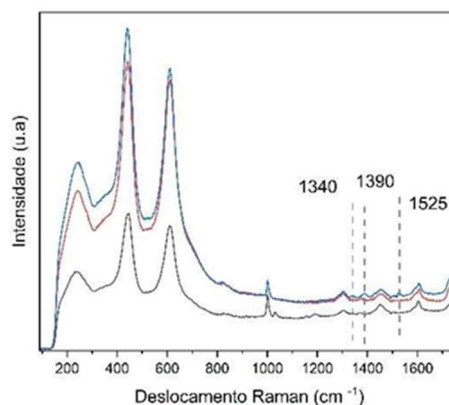


Figura 1. Espectros gerados no Raman 532 nm no qual a linha azul representa o branco puro depositado na lâmina, a linha vermelha representa o branco cristal depositado na lâmina e a linha preta representa o branco cristal extraído diretamente do veículo.

Na análise com excitação em 785 nm (Fig. 2), ambas as tintas apresentaram picos coincidentes, provavelmente relacionados a elementos comuns de suas composições, como resinas poliméricas, solventes e outros aditivos. No entanto, um pico característico em 1450 cm^{-1} foi observado apenas para a tinta "Branco Cristal", tanto na amostra aplicada sobre lâmina de vidro quanto naquela extraída diretamente da lataria do veículo. Essa banda diferencia o "Branco Cristal" do "Branco Puro" e é atribuído a um componente específica do TiO_2 presente nessa formulação [3,4].

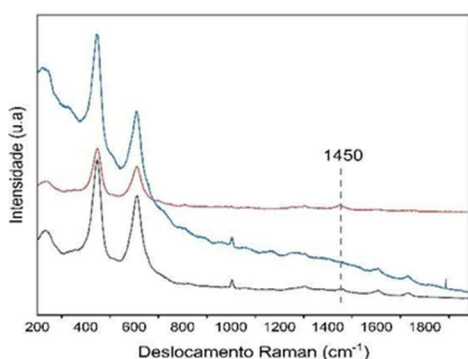


Figura 2. Espectros gerados no Raman 785 nm no qual a linha azul representa o branco puro depositado na lâmina, a linha vermelha representa o branco cristal depositado na lâmina e a linha preta representa o branco cristal extraído diretamente do veículo.

Nos espectros obtidos com excitação em 1064 nm (Fig. 3), não foram identificadas bandas exclusivas de um determinado tipo de tinta. Porém, novos picos comuns a todas as amostras foram detectados em 2930 cm^{-1} , 3100 cm^{-1} e 3230 cm^{-1} . Essas bandas podem estar relacionadas a modos vibracionais de grupos funcionais presentes em componentes orgânicos das tintas, como estiramentos C-H de hidrocarbonetos alifáticos ou aromáticos.

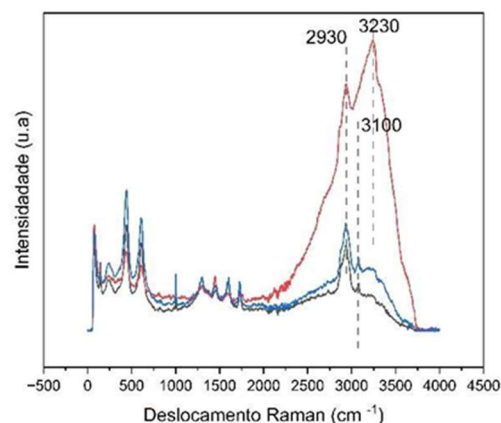


Figura 3. Espectros gerados no Raman 1064 nm no qual a linha azul representa o branco puro depositado na lâmina, a linha vermelha representa o branco cristal depositado na lâmina e a linha preta representa o branco cristal extraído diretamente do veículo.

4. CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos, é possível inferir o grande potencial da espectroscopia Raman para a identificação de veículos envolvidos em acidentes de trânsito no âmbito das ciências forenses. Embora o presente estudo seja um relato de caso com uma amostragem limitada, envolvendo apenas duas tonalidades de tinta branca (Branco Cristal e Branco Puro), os resultados são promissores. Além de bandas espectrais comuns, foram observadas bandas características específicas para cada tonalidade, demonstrando a capacidade da técnica em diferenciar tintas automotivas de cores similares. Este trabalho representa o ponto de partida de uma linha de pesquisa que pode ser expandida e aprimorada em diversas direções. A constatação de diferenças espectrais entre as tintas é apenas o primeiro passo. Estudos futuros devem focar na identificação e atribuição química das bandas observadas, bem como na criação de um banco de dados espectral de referência para tintas automotivas, visando aplicações forenses. No caso em estudo, foram identificadas bandas comuns a ambas as tintas brancas analisadas, alguns dos quais atribuídos a componentes já reportados na literatura, como o dióxido de titânio (picos em 445 cm^{-1} e 610 cm^{-1}). Os resultados obtidos evidenciam o potencial da espectroscopia Raman como ferramenta para a perícia forense de acidentes de trânsito envolvendo a identificação de fragmentos de tinta automotiva. A continuidade e expansão dessa linha de pesquisa poderá fornecer subsídios científicos importantes para a elucidação desse tipo de ocorrência.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Universidade Federal do Pampa, ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais, ao Instituto Geral de Perícias do Rio Grande do Sul, à concessionária Volkswagen de Bagé/RS, ao CNPq (processo 406311/2023-4) e ao INCT-NAMITEC (CNPq nº 406193/2022-3) pelo apoio e suporte fundamentais para a realização deste trabalho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] L. Lei, G. Massonnet, Forensic analysis of white automotive paint of same manufacturer with Raman spectroscopy and chemometrics *J Raman Spectrosc* 2023. [2] K.B Ferreira, A.G.G Oliveira J.A Gomes Espectroscopia Raman de tintas automotivas: análise forense de variabilidade e qualidade espectral, *Spectroscopia Letters*, 2017.
- [3] S.W. Lobo. Confronto de tintas automotivas por espectroscopia VIS-NIR e Espectroscopia de Raios-X por Dispersão de Energia. Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, Universidade de Brasília (2018).
- [4] L. Lei, G. Massonnet, Análise forense de tintas automotivas por espectroscopia Raman. *JRaman Spectrosc* 2005.

APÊNDICE B - Conferência de Fotônica IEEE de 2025, IPC 2025

O presente artigo foi submetido à IEEE Photonics Conference (IPC 2025), evento internacional de destaque na área de fotônica, realizado em 2025, em Singapura. O trabalho foi desenvolvido em colaboração com o orientador desta pesquisa, tendo sido apresentado por este na modalidade oral.

SERS and Advanced Computational Chemistry Integration for Ultrasensitive Agrochemical Detection

H. J. S. Graves¹, H.C. S. Junior², A.R. Hirdes¹ and E.C. Moreira¹

1. PPCEM, Federal University of Pampa, Campus Bage, Bage – RS, ZIP CODE96413-172, Brazil
2. Department of Fundamental Chemistry – IQ/UFRRJ, BR-465 Highway, Km 7, Seropédica, Rio de Janeiro, Brazil ZIP Code: 23897-000 eduardomoreira@unipampa.edu.br

Abstract— This study presents an integrated nanophotoniccomputational approach for agrochemical detection using plasmonic silver nanoparticle-based SERS. Spectral analysis and density-functional calculations reveal localized surface plasmon resonance mechanisms, demonstrating potential for ultrasensitive optical sensing at ppm concentrations with applications in environmental monitoring and food safety.

Keywords — SERS; Nanoparticles; Computational Chemistry; Environmental Monitoring.

I. INTRODUCTION

Surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) represents a powerful nanophotonic technique capable of ultrasensitive detection of molecules adsorbed on plasmonic nanostructured substrates. SERS offers advantages over conventional spectroscopic methods, including increased sensitivity, specificity, and the potential for rapid in situ analysis [1]. Recent advances in nanofabrication and computational chemistry have further expanded the capabilities and applications of SERS, particularly in environmental monitoring and food safety [2,3]. The detection and quantification of agrochemicals has demanded special attention due to their widespread use, acute toxicity,

environmental persistence and bioaccumulation potential, as they represent significant risks to human health and ecosystems, requiring sensitive, reliable and low-cost detection methods. Aldicarb, a systemic carbamate insecticide, exhibits high acute toxicity by reversible cholinesterase inhibition, eliciting severe cholinergic symptoms even at low exposure levels; despite rapid metabolic elimination within 24 h, its environmental half-life in soil can exceed 500 days, heightening risks of groundwater contamination and chronic exposure [4]. Metallic nanoparticles, especially silver and gold, have been extensively employed as substrates for SERS owing to their remarkable plasmonic properties and straightforward synthesis methods. However, analyzing SERS spectra remains challenging due to frequent discrepancies in interpreting vibrational modes when comparing bulk samples to SERSactive substrates. To address these challenges, integrating experimental SERS measurements with advanced computational chemistry techniques has emerged as a powerful approach to elucidate molecule-metal interactions and the underlying enhancement mechanisms [5,6]. This work integrates experimental plasmonics with advanced computational photonics to elucidate light–matter interactions in silver nanoparticle–

based sensors for detecting the agrochemical aldicarb at parts-per-million concentrations

II. METHODS

A. Experimental

Silver nitrate (AgNO_3 , analytical grade), trisodium citrate ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, analytical grade), reference silver nanoparticles (20, 50, 60 nm), and aldicarb ($\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$, 99.9% purity) were purchased from Sigma-Aldrich and used without further purification. Silver nanoparticles were synthesized by reducing 90 mg AgNO_3 in 250 mL deionized water (Quimis Q342 system) with 10 mL of 1% trisodium citrate solution under reflux conditions with constant stirring for 1 h. SERS samples were prepared by depositing 30 μL of silver nanoparticle suspension and 10 μL of 10^{-4} M aldicarb solution (~ 19 ppm) onto clean glass slides. Raman spectra were acquired at room temperature using a B&W Tek micropositioning system with an Andor Shamrock 303i monochromator. A 40X objective lens focused the 532 nm excitation laser (5% power) onto the sample, with spectra collected in backscattered configuration using 60 second integration time.

A. Computational

Computational studies were performed to elucidate molecule-metal interactions and enhancement mechanisms. Theoretical Raman spectra were calculated using the $\omega\text{B97M-V/def2-TZVP}$ level of theory, which incorporates nonlocal VV10 corrections. Electronic structure calculations were conducted at the coupled-cluster level with single, double, and perturbative triple excitations [CCSD(T)]. Intermolecular interactions were analyzed using the Local Energy Decomposition (LED) method, enabling decomposition of interaction energies into physically meaningful components. All calculations were performed using ORCA v6.0.1 [7,8].

III. RESULTS AND DISCUSSION

UV-Vis spectroscopy analysis of the synthesized silver nanoparticles, not shown here, revealed a characteristic absorption peak centered at approximately 420 nm, indicative of the localized surface plasmon resonance (LSPR) phenomenon associated with nanoscale silver. The micrograph of

transmission electron microscopy (TEM), not shown here, reveals a heterogeneous population of nanostructures exhibiting both quasi-spherical and rod-shaped morphologies. The quasispherical nanoparticles display diameters ranging from approximately 20-50 nm with varied degrees of polydispersity. The rod-shaped nanostructures present lengths of 100-200 nm with aspect ratios between 5:1 and 10:1.

Figure 1 presents theoretical (a) and experimental (b) SERS spectra of aldicarb from 300 to 1800 cm^{-1} . The experimental spectrum displays vibrational modes that closely match DFT predictions. Key assignments are CH_3 C–C bending (340 cm^{-1}), oxime H–N bending (448 cm^{-1}), C–S stretching (730 cm^{-1}), N–C/N–O stretching (810 cm^{-1}), CH_3 –S C–H bending (917 cm^{-1}), CH_3 C–C bending (1176 cm^{-1}), N–C/C– CH_3 stretching (1293 cm^{-1}), and N–H bending (1534 cm^{-1}). Green dashed lines link corresponding peaks, confirming excellent agreement in Raman shifts between theoretical and experimental SERS.

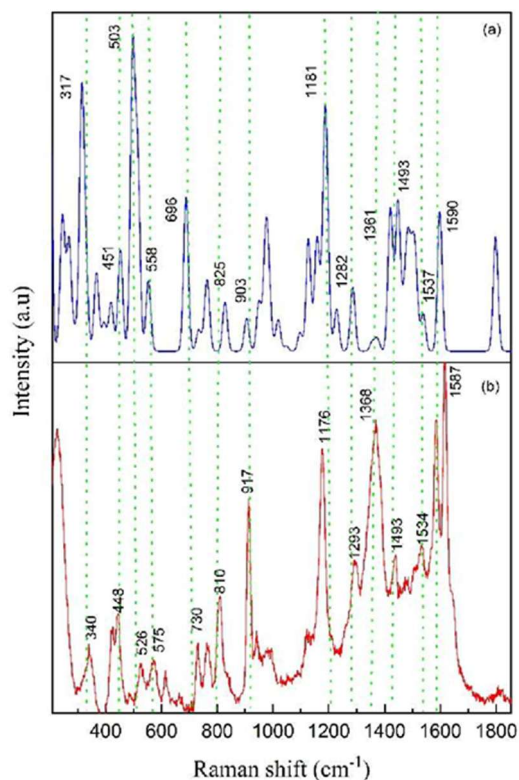


Fig. 1 - Theoretical (a) and experimental (b) SERS spectra of aldicarb in the 300-1800 cm^{-1} range.

Fig.2 shows the density-functional calculations at the ω B97M-V/def2-TZVP level and reveal that, when aldicarb is clamped between two Ag₁₀ nanoclusters, both the highest-occupied (HOMO) and lowest-unoccupied (LUMO) Kohn–Sham orbitals are predominantly localized on the metallic fragments, with minimal electronic density on the organic π system. The calculated HOMO–LUMO energy gap of approximately 4.8 eV positions the first metal-to-molecule charge-transfer transition in the deep ultraviolet region (\approx 260 nm), well beyond the spectral range of visible lasers typically employed in spectroscopic experiments. The significant SERS observed for aldicarb can therefore be attributed primarily to the electromagnetic enhancement mechanism: the sub-nanometer junction between the paired silver nanoclusters supports a localized surface plasmon resonance that amplifies both incident and scattered electromagnetic fields by several orders of magnitude. Any contribution from chemical enhancement mechanisms (via charge-transfer) would only become significant under far-UV excitation approaching the 4.8 eV threshold, rendering it negligible at conventional Raman excitation wavelengths (532–785 nm).

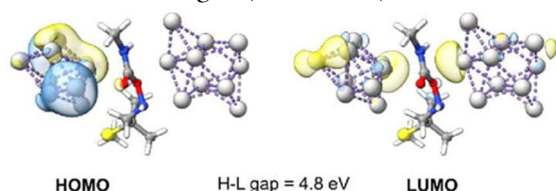


Fig.2- Frontier molecular orbital visualization of aldicarb between silver nanoclusters. Left: HOMO; Right: LUMO (H-L gap = 4.8 eV). Isosurfaces show orbital localization predominantly on silver nanoclusters (gray spheres) with minimal presence on the central aldicarb molecule. Yellow and blue regions represent positive and negative orbital phases, respectively.

IV. CONCLUSION

This integrated SERS system demonstrates successful detection of aldicarb at ppm levels. Computational analysis confirms electromagnetic enhancement dominates, with negligible charge-transfer contribution at conventional excitation wavelengths. This fundamental understanding enables rational design of optimized SERS substrates for practical environmental and food safety applications

ACKNOWLEDGMENT

The authors acknowledge the financial support of INCTNAMITEC - CNPq Project 406193/2022-3, CNPq Project 406311/2023-4, Manna Team and CENAPAD-SP.

REFERENCES

- [1] H. S. Bahlol, J. Li, J. Deng, M. F. Foda, and H. Han, "Recent progress in nanomaterial-based surface-enhanced Raman spectroscopy for food safety detection," *Nanomaterials* (Basel). 2024.
- [2] X. Xie, H. Pu, and D. W. Sun, "Recent advances in nanofabrication techniques for SERS substrates and their applications in food safety analysis," *Crit. rev. food sci. nutr.* 2018.
- [3] Y. Ejorh, W. Ilsley, and B. Ooi, "Elucidating the chemisorption phenomena in SERS studies via computational modeling," *Opt. Photonics J.* 2018.
- [4] World Health Organization (WHO), *Environmental Health Criteria 121: Aldicarb*, Geneva, Switzerland: WHO, 1991.
- [5] A. Boto, R. Esteban, B. Candelas, and J. Aizpurua, "Theoretical procedure for precise evaluation of chemical enhancement in molecular surface-enhanced Raman scattering," *J. Phys. Chem. C.* 2024.
- [6] C. Puente, N. Pineda Aguilar, I. Gómez, and I. López, "Morphology effect of photoconverted silver nanoparticles on the performance of surface-enhanced Raman spectroscopy substrates," *ACS Omega.* 2023.
- [7] F. Neese, "Software update: The ORCA program system—Version 6.0," *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* 2025.
- [8] N. Mardirossian and M. Head-Gordon, " ω B97M-V: A combinatorially optimized, range-separated hybrid, meta-GGA density functional with VV10 nonlocal correlation," *J. Chem. Phys.* 2016.

311/2023-4, Manna Team and CENAPAD-SP

APÊNDICE C - SEMINATEC 2026.

O presente artigo foi submetido ao SEMINATEC 2026, evento científico voltado à área de microeletrônica e materiais avançados, promovido no âmbito do INCT NAMITEC. O trabalho foi desenvolvido em colaboração com o orientador desta pesquisa e outro mestrando, tendo sido apresentado no evento.

Integrated Plasmonic Sensing and Quantum-Chemical Characterization on Si-Supported Au Nanoparticles

Abstract— This study presents an integrated nanophotonic computational approach for the spectroscopic characterization of methylene blue (MeB) adsorbed on gold nanoparticle substrates. Experimental SERS measurements were performed by depositing spherical AuNPs onto clean silicon wafer substrates, and advanced electronic-structure calculations were employed to assign vibrational modes and elucidate the underlying enhancement mechanisms. The theoretical spectra show strong agreement with experiment across the 300–1800 cm^{-1} range. Frontier orbital analysis of the Au_{10} -MeB- Au_{10} junction reveals a HOMO-LUMO gap of 2.18 eV, within the visible excitation window, suggesting that electromagnetic and chemical enhancement mechanisms act cooperatively in the observed SERS response.

Keywords — SERS; Gold Nanoparticles; Silicon substrate, Computational Chemistry.

I. INTRODUCTION

Surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) is a powerful nanophotonic technique for ultrasensitive detection of molecules adsorbed on plasmonic substrates, offering increased sensitivity, specificity, and potential for rapid in situ analysis [1,2]. Methylene blue (MeB), a phenothiazine cationic dye and persistent aquatic contaminant, requires sensitive and reliable detection methods. Gold nanoparticles (AuNPs) have been widely employed as SERS substrates owing to their tunable plasmonic properties and chemical stability. However, interpreting SERS spectra remains challenging due to the complex interplay between electromagnetic and chemical enhancement mechanisms. This work combines experimental SERS measurements with density-functional theory (DFT) calculations to characterize the plasmonic

response of MeB on AuNP substrates and identify the dominant enhancement mechanisms operative under visible excitation.

II. METHODS

A. Experimental

Gold nanoparticles (AuNPs, spherical, 60 nm) and methylene blue (MeB, $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{SCl}$) were purchased from Sigma-Aldrich and used without further purification. SERS samples were prepared by depositing 30 μL of gold nanoparticle suspension and 10 μL of 10^{-4} M methylene blue solution (~32 ppm) onto clean silicon wafer substrates. Raman and SERS spectra were acquired at room temperature using a BWTek Confocal Voyage Raman microscope system. A 50X objective lens was used to focus the 785 nm CleanLaze excitation laser onto the sample surface, operating at 20% of the total laser power (15 mW), delivering approximately 3 mW at the sample. Spectra were collected in backscattered configuration with a spectral resolution of 3 cm^{-1} and an integration time of 30 s per spectrum.

B. Computational

All electronic-structure calculations were carried out using the ORCA quantum chemistry package v6.1.1 [4]. Initial molecular geometries for isolated methylene blue and metal-molecule complexes were generated through a global conformational search employing the GOAT [5] algorithm in conjunction with the GFN2-xTB [6] semiempirical method. Au_{10} -MeB- Au_{10} junction geometries were pre-optimized at the PBEh-3c [7] level to preserve a physically meaningful hot-spot configuration, since unconstrained optimization leads to artificial coalescence of the metal clusters in vacuo. Vibrational frequencies and Raman activities were computed at the $\omega\text{B97X-D4/def2-TZVP}$ level [8] in the gas phase, with

effective core potentials from the def2 family providing an implicit treatment of scalar relativistic effects for Au [9].

III. RESULTS AND DISCUSSION

The AuNP substrates exhibited a localized surface plasmon resonance (LSPR) near 524–535 nm [2], consistent with the 785 nm excitation employed in this work. The Au₁₀–MeB–Au₁₀ junction model employed in the electronic-structure calculations is shown in Fig. 1A. Two planar gold clusters of ten atoms each are positioned on opposing faces of the methylene blue molecule in a face-to-face sandwich geometry designed to emulate a SERS hot-spot, where the analyte is confined within the nanogap between two metallic nanostructures.

When methylene blue is clamped between two Au₁₀ nanoclusters, both the HOMO and LUMO become predominantly localized on the metallic fragments (Fig. 1B and 1C), indicating that the complex acquires a markedly metallic character. This orbital redistribution is accompanied by a significant reduction in the HOMO–LUMO gap to approximately 2.18 eV, reflecting strong electronic coupling at the nanojunction interface and a dominant metal contribution to the frontier orbitals. The resulting charge-transfer transition at ≈ 569 nm falls within the spectral range of conventional Raman excitation sources, suggesting a resonance Raman contribution to the observed SERS enhancement. To validate the theoretical model, the simulated Raman spectrum was compared with the experimental SERS spectrum, as shown in Fig. 2.

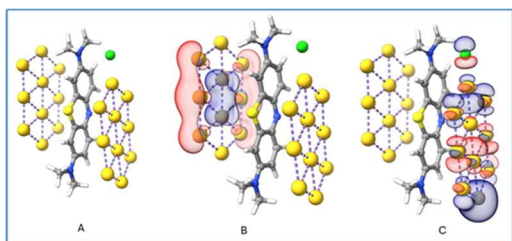


Figure 1 (A) Au₁₀–MeB–Au₁₀ junction model used as SERS hot-spot. (B) HOMO and (C) LUMO frontier molecular orbitals of the Au₁₀–MeB–Au₁₀ junction; H–L gap = 2.18 eV. Isosurfaces show orbital localization predominantly on gold nanoclusters (yellow spheres). Yellow and blue regions represent positive and negative orbital phases, respectively.

Theoretical and experimental SERS spectra of MeB in the 300 to 1800 cm⁻¹ range are shown in Fig. 2, after applying a uniform frequency correction factor of -26 cm⁻¹ to the calculated values. Both spectra exhibit strong agreement, with key MeB bands consistently reproduced: C–N–C skeletal deformations at ~ 445 and ~ 501 cm⁻¹, C–H out-of-

plane bending at ~ 890 cm⁻¹, and the characteristic C–C ring stretching at ~ 1624 cm⁻¹. Shaded regions highlight the bands of closest correspondence between theory and experiment.

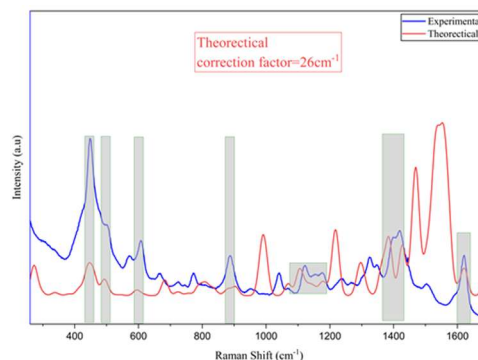


Figure 2–Theoretical (a) and experimental (b) SERS spectra of MeB in the 300–1800 cm⁻¹ range (correction factor -26 cm⁻¹). Shaded regions indicate bands of closest correspondence between theory and experiment.

The significant SERS response observed for methylene blue is primarily attributed to electromagnetic enhancement: the sub-nanometer junction between the paired gold nanoclusters supports a localized surface plasmon resonance that amplifies both incident and scattered electromagnetic fields by several orders of magnitude. Unlike non-resonant analytes, for which electromagnetic enhancement dominates exclusively, MeB may additionally benefit from a resonance Raman contribution arising from the near-coincidence of the charge-transfer threshold (≈ 569 nm) with conventional Raman excitation sources (532–785 nm) – a condition expected to further amplify the Raman cross-section and contribute to the enhanced spectral intensities observed experimentally.

IV. CONCLUSION

This integrated SERS system demonstrates successful detection of MeB at ppm levels. Computational analysis confirms electromagnetic enhancement dominates, with negligible charge-transfer contribution at conventional excitation wavelengths. The mechanistic understanding provides a rational basis for the design of optimized plasmonic substrates targeting resonant analytes in environmental and sensing applications.

ACKNOWLEDGMENT

The authors acknowledge the financial support of INCT-NAMITEC - CNPq Project 406193/2022-3, CNPq Project 406311/2023-4, Manna Team and the authors would also like to thank the National Laboratory for Scientific Computing (LNCC/MCTI, Brazil) for providing HPC resources of the SDumont supercomputer, which have contributed to the research results reported within this paper. URL:<http://sdumont.lncc.br>.

REFERENCES

- [1] H. S. Bahlol, J. Li, J. Deng, M. F. Foda, and H. Han, "Recent progress in nanomaterial-based surface-enhanced Raman spectroscopy for food safety detection," *Nanomaterials* (Basel). 2024.
- [2] V. Semwal, O. R. Jensen, O. Bang, and J. Janting, "Investigation of Performance Parameters of Spherical Gold Nanoparticles in Localized Surface Plasmon Resonance Biosensing," *Micromachines*, vol. 14, no. 9, p. 1717, 2023. DOI: 10.3390/mi14091717
- [3] C. Puente, N. Pineda Aguilar, I. Gómez, and I. López, "Morphology effect of photoconverted silver nanoparticles on the performance of surface-enhanced Raman spectroscopy substrates," *ACS Omega*. 2023.
- [4] F. Neese, "Software update: The ORCA program system—Version 6.0," *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.*, vol. 15, e70019, 2025. DOI: 10.1002/wcms.70019
- [5] B. de Souza, "GOAT: A Global Optimization Algorithm for Molecules and Atomic Clusters," *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 64, e202500393, 2025. DOI: 10.1002/anie.202500393
- [6] C. Bannwarth, S. Ehlert, and S. Grimme, "GFN2-xTB—An Accurate and Broadly Parametrized Self-Consistent Tight-Binding Quantum Chemical Method," *J. Chem. Theory Comput.*, vol. 15, pp. 1652–1671, 2019. DOI: 10.1021/acs.jctc.8b01176
- [7] S. Grimme, J. G. Brandenburg, C. Bannwarth, and A. Hansen, "Consistent structures and interactions by density functional theory with small atomic orbital basis sets," *J. Chem. Phys.*, vol. 143, p. 054107, 2015. DOI: 10.1063/1.4927476
- [8] N. Mardirossian and M. Head-Gordon, "ωB97X-V: A 10-parameter, range-separated hybrid, generalized gradient approximation density functional," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, pp. 9904–9924, 2014. DOI: 10.1039/C3CP54374A
- [9] F. Weigend and R. Ahlrichs, "Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 7, pp. 3297–3305, 2005. DOI: 10.1039/B508541

APÊNDICE D - SBMicro 2026 (submetido).

O presente artigo foi submetido ao SBMicro 2026, um dos principais eventos da área de microeletrônica e sistemas integrados no Brasil, com realização prevista para agosto de 2026. O trabalho encontra-se em processo de avaliação.

SERS Detection of Agrochemical on Si-Supported AgNPs with Quantum-Chemical Plasmonic Enhancement Analysis

Y.C.Silva¹, H.C.S. Junior², H.J.S.Graves¹ and E.C. Moreira¹, Member, IEEE

1. PPCEM, Federal University of Pampa, Campus Bage, Bage – RS, 96413-172, Brazil 2. UFRRJ, BR-465 Highway, Km 7, Rio de Janeiro, Brazil, 23897-000
eduardomoreira@unipampa.edu.br

Abstract— An integrated experimental and computational study of aldicarb (ALD) detection by surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) is reported. Citrate-reduced silver nanoparticles (AgNPs) were deposited onto silicon wafer substrates and characterized by UV-Vis spectroscopy, Mie scattering simulations, and transmission electron microscopy (TEM), which revealed a bimodal population of quasi-spherical particles (mean diameter 46 ± 19 nm) and nanorods. SERS spectra acquired under 532 nm excitation were interpreted through density-functional theory (DFT) calculations on an Ag₁₀-ALD-Ag₁₀ nanojunction model at the ω B97X-D4/def2-TZVP level. After application of a uniform scaling correction, the calculated spectrum reproduces the experimental band pattern across the 400–1650 cm⁻¹ range; three diagnostically significant modes — $\delta(\text{C-S})$ at 688 cm⁻¹, $\nu(\text{N-O-C})$ at 1135 cm⁻¹, and $\delta(\text{C-N})$ at 1575 cm⁻¹ — are unambiguously assigned to the core chemical framework of aldicarb. Frontier orbital analysis shows that the HOMO-LUMO gap of the junction (4.90 eV) mirrors that of the isolated Ag₁₀ cluster (4.97 eV) rather than free aldicarb (11.35 eV), indicating that the nanojunction electronic structure is governed by metal-derived states. The resulting charge-transfer pathways at the Ag-S interface are identified as a cooperative component of the chemical enhancement mechanism, complementing the dominant electromagnetic contribution. These results establish a DFT-validated spectral reference for carbamate detection on Si-supported plasmonic substrates.

Keywords—SERS, Silver Nanoparticles, Silicon Substrate, Aldicarb, Computational Chemistry.

The widespread use of agrochemicals in modern agriculture is essential for crop protection and productivity enhancement; however, many of these compounds exhibit significant toxicity toward humans and non-target organisms, and contribute to contamination of soil, water resources, and vegetation. Among the most hazardous agrochemicals is aldicarb, a carbamate-class insecticide and nematocide known for its high acute toxicity and environmental persistence [1]. These characteristics underscore the critical need for sensitive and selective analytical methods for monitoring aldicarb residues in food and environmental matrices.

Conventional determination of aldicarb relies on chromatographic techniques coupled to mass spectrometry (HPLC-MS, GC-MS), which, despite their accuracy, demand extensive sample preparation and laboratory infrastructure that are incompatible with field deployment. Surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) addresses these constraints directly: the technique yields a molecular fingerprint at trace concentrations with minimal sample handling and has been applied to aldicarb detection across several substrate platforms [1].

SERS amplifies the Raman cross-section of molecules adsorbed on nanostructured metallic surfaces by factors ranging from 10⁶ to 10¹¹, enabling detection down to the single-molecule level. Two mechanistic contributions are recognized [2]: electromagnetic (EM) enhancement, which arises when the incident frequency resonates with the LSPR of the substrate and concentrates the optical field within sub-nanometer gaps between nanostructures; and chemical (CM) enhancement, in which hybridization between metal and adsorbate electronic states opens charge-transfer excitation pathways that raise the effective Raman cross-section beyond what the EM field alone predicts. The EM contribution dominates in most colloidal

I. INTRODUCTION

and nanostructured substrates, but the CM contribution becomes operative when the analyte binds directly to the metal surface and the resulting junction exhibits frontier orbitals near the excitation energy [3].

This work reports an integrated experimental and computational study of aldicarb detection by SERS on citrate-reduced AgNPs deposited onto silicon substrates. Nanoparticle dimensions were estimated from Mie scattering simulations and confirmed by TEM. Vibrational assignments were established through DFT calculations on an Ag₁₀-ALD-Ag₁₀ nanojunction model, and frontier orbital analysis was used to assess the relative contributions of EM and CM enhancement to the observed SERS response.

II. METHODS

A. Experimental

The authors acknowledge financial support from INCT-NAMITEC (CNPq 406193/2022-3), CNPq 406311/2023-4/303883/2025-1, and Manna Team.

All chemicals used in this study were of analytical grade. Silver nitrate (AgNO₃) and tribasic sodium citrate (Na₃C₆H₅O₇) were purchased from Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA) and used without further purification. Silver nanoparticles (AgNPs) of 10, 20, and 40 nm nominal diameters were also obtained from Sigma-Aldrich and employed as size-reference standards.

Aldicarb (C₇H₁₄N₂O₂S, 99.9% purity) was likewise sourced from Sigma-Aldrich. All solutions were prepared using deionized water (resistivity \geq 18.2 M Ω -cm) obtained from a reverse osmosis deionization system (Quimis, model Q342). Silver nanoparticles were synthesized by the reduction of a 250 mL aqueous solution containing 90 mg of AgNO₃ using a 1% Na₃C₆H₅O₇ (sodium citrate) solution. The reduction of AgNO₃ by sodium citrate was carried out under boiling conditions in a reflux system with constant stirring. In the described reaction system, 10 mL of 1% Na₃C₆H₅O₇ solution was rapidly injected into the boiling solution, and reflux was maintained for 1 h. The formation of a yellow-greenish colloid confirmed the successful synthesis of silver nanoparticles. The resulting colloidal solution was subsequently cooled to room temperature. The synthesis procedure was adapted from [4, 5]. SERS samples were prepared by depositing 30 μ L of silver nanoparticle suspension and 10 μ L of 10⁻⁴ M aldicarb (~19 ppm) onto clean silicon wafer substrates. Raman spectra of aldicarb were acquired at room temperature using a

B&W Tek micropositioning system coupled to an Andor Shamrock 303i monochromator. A microscope equipped with a 40 \times objective lens was employed to focus the 532 nm excitation laser beam onto the sample and to collect the backscattered Raman signal. The laser excitation power was set to 8%, and all spectra were acquired with an integration time of 100 s. Micrographs were taken using a 120 keV Transmission Electron Microscope, Jeol, JEM-1400. The plasmonic absorption spectra of the silver colloidal solutions were acquired by UV-Vis spectroscopy using a Shimadzu UV-1800 spectrophotometer in scanning mode over the 200–800 nm range. All measurements were performed at room temperature in quartz cuvettes (10 mm optical path) with distilled water as the reference baseline.

B. Computational

All electronic-structure calculations were carried out using the ORCA quantum chemistry package (v6.1.1) [6]. Initial molecular geometries for isolated Aldicarb and metal-molecule complexes were generated through a global conformational search employing the GOAT [7] algorithm in conjunction with the GFN2-xTB [8] semiempirical method. The GFN2-xTB Hamiltonian offers a favorable balance between chemical accuracy and computational throughput, enabling exhaustive sampling of conformational space at a fraction of the cost of a full DFT treatment; a practical requirement when the system already contains twenty heavy-metal atoms. Ag₁₀-ALD-Ag₁₀ junction geometries were pre-optimized at the PBEh-3c [9] composite level, which incorporates geometrical counterpoise and short-range basis-set incompleteness corrections, to preserve a physically meaningful hot-spot configuration; without such constraints, unconstrained optimization drives the two metal clusters into artificial coalescence in the gas phase. Vibrational frequencies and Raman activities were computed at the ω B97X-D4/def2-TZVP level [10] in the gas phase, with effective core potentials from the def2 family providing an implicit treatment of scalar relativistic effects for Ag, replacing the 28 innermost core electrons of each Ag center by a pseudopotential and thereby reducing the electronic problem to the 19 chemically relevant valence electrons per silver atom. This approximation, standard in relativistic quantum chemistry of transition metals, lowers the computational cost of each frequency calculation by roughly an order of magnitude while preserving the accuracy of the valence electronic structure [11].

Nanoparticle diameters were estimated from a Mie scattering model implemented in Python using the miepython library [12], which solves Maxwell's equations analytically for isolated spherical particles. The extinction efficiency is given by (1):

$$Q_{\text{ext}} = \frac{2}{x^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \text{Re}(a_n + b_n) \quad (1)$$

where a_n and b_n are the Mie scattering coefficients derived from

Riccati-Bessel functions, $x = 2 \frac{\pi n_m R}{\lambda}$ is the dimensionless

size parameter, and $m = n_p/n_m$ is the relative refractive index between the nanoparticle and the surrounding medium (nm) [13]. Silver optical constants were interpolated via cubic spline [14].

III. RESULTS AND DISCUSSION

The Mie-based computational model was validated by comparing theoretical surface plasmon resonance (SPR) peak wavelength predictions with experimental UV-Vis spectra of commercially available silver nanoparticle standards of certified diameters: 10 ± 4 nm, 20 ± 4 nm, and 40 ± 4 nm (Sigma-Aldrich). In Fig. 1a–b, the blue and green curves are the experimental UV-Vis absorption spectra, while the solid red and dashed black vertical lines mark the Mie-predicted and experimentally measured SPR peak positions, respectively. The predicted and measured peak wavelengths agree to within 0.92%, 2.54%, and 10.63% for the 10, 20, and 40 nm standards, with a mean relative error of 4.68%. Applied to the synthesized colloid (Fig. 1a), the model places the mean particle diameter in the 30–33 nm range [15].

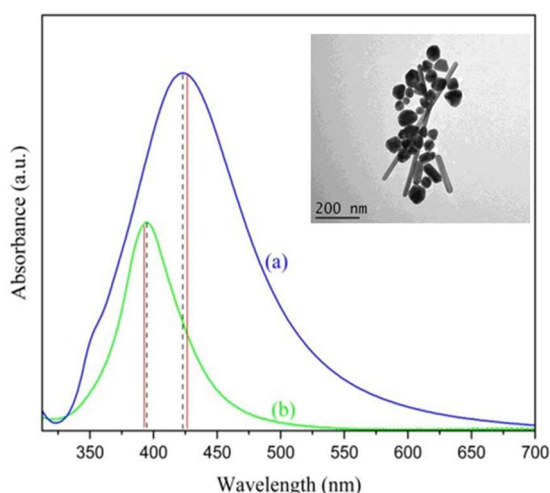


Fig. 1 - UV-Vis characterization of citrate-reduced AgNPs. (a) Experimental absorption spectrum of the synthesized colloid; the solid red line marks the Mie-predicted SPR peak. (b) Experimental absorption spectrum of the 10 nm certified standard (green); solid red and dashed black lines indicate the theoretical and

experimental SPR peak positions, respectively. Inset: TEM micrograph of the synthesized AgNPs.

TEM analysis (Fig. 1, inset) revealed a bimodal morphological population among the 135 particles examined across three independent micrographs. The dominant fraction comprised 101 quasi-spherical particles with a mean equivalent diameter of 46.1 ± 18.6 nm (95% CI: 42.5–49.8 nm; CV = 40%). The remaining 34 particles were nanorods with mean length

55.3 ± 22.4 nm, mean width 24.7 ± 11.5 nm, and aspect ratio 2.32 ± 0.44 . Both size distributions conform to normality (Shapiro-Wilk: $p = 0.509$ and $p = 0.942$, respectively). The nanorod fraction (~25% of particles by count) reflects the anisotropic growth expected under the rapid boiling-temperature reduction conditions of the citrate protocol. The offset between the Mie estimate (30–33 nm) and the TEM mean (46.1 ± 18.6 nm) originates in the assumptions underlying Mie theory, which is strictly valid for isolated, homogeneous spheres. The nanorod population contributes longitudinal and transverse plasmonic resonances to the experimental extinction profile, causing the spherical Mie model to yield an effective diameter smaller than the true ensemble mean. The Mie estimate should therefore be taken as a lower bound rather than an absolute size assignment; for this morphologically heterogeneous suspension, TEM remains the more reliable size descriptor.

To complement the plasmonic characterization, quantumchemical calculations were performed to access the electronic structure and vibrational properties of aldicarb at the metal–molecule interface. The Ag_{10} -ALD- Ag_{10} junction model employed in these calculations is shown in Fig. 2. Two ten-atom silver clusters are positioned on opposite sides of the aldicarb molecule, forming a confined nanogap geometry that mimics a plasmonically active SERS hot spot, where the analyte interacts simultaneously with both metallic domains.

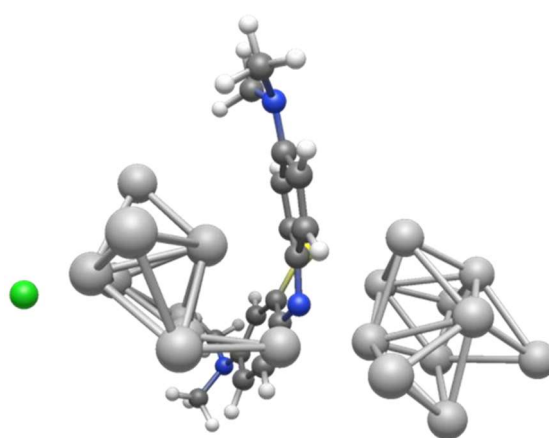


Fig. 2 - Optimized Ag_{10} -aldicarb- Ag_{10} junction model used in the electronic structure calculations, showing the aldicarb molecule confined between two silver clusters.

The computational protocol was benchmarked against the well-established SERS spectrum of methylene blue (MeB) employed as a spectral probe (data not shown), yielding excellent agreement between calculated and experimental vibrational frequencies after application of a uniform scaling factor of -50 cm^{-1} . This correction, which accounts for systematic anharmonicity errors intrinsic to the level of theory employed, was subsequently applied without modification to the ALD calculations, given that both systems share the same theoretical framework and physical model. The experimental and theoretical SERS spectra of aldicarb over the $400\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$ range are shown in Fig. 3. The experimental spectrum (Fig. 3a) displays the characteristic Si substrate phonon mode at 520 cm^{-1} , along with additional background contributions from the silver nanoparticle substrate (marked with asterisks). Despite these spectral contributions, the molecular fingerprint of aldicarb is clearly resolved. The scaled theoretical spectrum (Fig. 3b) reproduces the experimental band pattern with high fidelity, with three diagnostically significant modes unambiguously assigned: $\delta(\text{C-S})$ at 688 cm^{-1} , $\nu(\text{N-O-C})$ at 1135 cm^{-1} , and $\delta(\text{C-N})$ at 1575 cm^{-1} — vibrational signatures that are directly associated with the core chemical framework of aldicarb and thus serve as reliable spectroscopic markers for its identification.

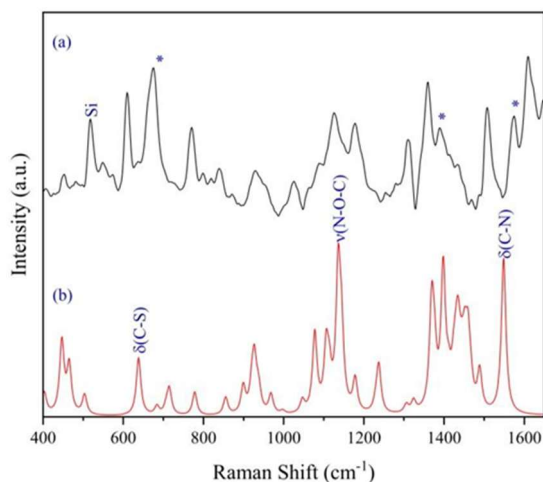


Fig. 3 - Experimental (a) and Theoretical (b) SERS spectra of Aldicarb in the $400\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$ range.

To further elucidate the chemical enhancement mechanism operative in the $\text{Ag}_{10}\text{--ALD--Ag}_{10}$ junction, the frontier molecular orbitals of the optimized complex were examined (Fig. 4). When aldicarb bridges the two silver nanoclusters, both the HOMO and LUMO become predominantly localized on the metallic fragments, with negligible contribution from the molecular backbone of the analyte.

This orbital redistribution is a hallmark of strong electronic coupling at the metal–molecule interface and indicates that the junction acquires a markedly metallic electronic character upon adsorption. The HOMO (Fig. 4a) is predominantly localized on the Ag_{10} cluster coordinated to the sulfur atom of aldicarb, with orbital density extending over the Ag–S bond; the thioether group thus constitutes the primary site of metal–molecule electronic coupling. The LUMO (Fig. 4b) is likewise confined predominantly to the same silver cluster, with minor density extending toward the second cluster, corresponding mostly to a local metal-centered excitation with non-negligible charge transfer. Several low-lying unoccupied orbitals occur in close energetic proximity to the LUMO, among them states localized on the second Ag_{10} cluster near the nitrogen terminus of the molecule, and both metallic domains therefore contribute to the low-energy electronic landscape of the junction.

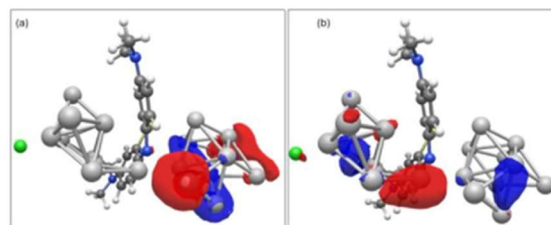


Fig. 4 - Frontier molecular orbitals of the $\text{Ag}_{10}\text{--ALD--Ag}_{10}$ junction. (a) HOMO and (b) LUMO isosurfaces, showing orbital density predominantly localized on the silver nanoclusters with negligible contribution from the aldicarb backbone. Red and blue regions represent positive and negative orbital phases, respectively.

The HOMO–LUMO gap of the $\text{Ag}_{10}\text{--ALD--Ag}_{10}$ complex is 4.90 eV , essentially matching that of the isolated Ag_{10} cluster (4.97 eV) and far below the gap of free aldicarb (11.35 eV). The frontier electronic structure of the adsorbed system is therefore governed by metal-derived states, with negligible contribution from the intrinsic molecular orbitals of the pesticide. This dense manifold of silver-localized states near the Fermi level opens charge-transfer pathways between the metal and the adsorbate, a condition associated with the chemical enhancement

mechanism in SERS that raises the Raman cross-section beyond the electromagnetic contribution.

IV. CONCLUSION

The SERS fingerprint of aldicarb on citrate-reduced AgNPs deposited on Si substrates is experimentally resolved and quantitatively reproduced by DFT calculations on the Ag₁₀-ALD-Ag₁₀ nanojunction model, establishing a validated spectral reference for carbamate detection and demonstrating that first-principles simulation can guide the interpretation of plasmonic sensing interfaces on silicon substrates. The HOMO-LUMO gap of the adsorbed complex (4.90 eV) mirrors that of the bare Ag₁₀ cluster rather than free aldicarb (11.35 eV), confirming that the nanojunction electronic structure is governed by metal-derived states; the dominant metal-molecule coupling localizes at the Ag-S bond and identifies charge-transfer excitations as a cooperative component of the chemical enhancement that complements the dominant electromagnetic mechanism. The convergent optical, morphological, and quantum-chemical characterization supports the use of Si-supported AgNP films as SERS-active transducers for carbamate pesticide detection — a platform whose fabrication on silicon wafers is inherently compatible with thin-film deposition processes used in microfabrication.

ACKNOWLEDGMENT

The authors thank the National Laboratory for Scientific Computing (LNCC/MCTI, Brazil) for providing HPC resources of the SDumont supercomputer, which contributed to the research results reported in this paper.

REFERENCES

- [1] Y. Huang, Y. Luo, X. Zhang, S. Li, and M. Liu, "Regenerable AgNPs/CdSNWs/Nanofilm as SERS substrates for sensitive detection of carbamate pesticides," *Food Chem.*, 2025. DOI: 10.1016/j.foodchem.2025.142919.
- [2] E. C. Le Ru and P. G. Etchegoin, *Principles of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy*. Amsterdam: Elsevier, 2009.
- [3] N. Valley, N. Greeneltch, R. P. Van Duyne, and G. C. Schatz, "A look at the origin and magnitude of the chemical contribution to the enhancement mechanism of surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS): theory and experiment," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 4, pp. 2599–2604, 2013. DOI: 10.1021/jz4012383
- [4] J. Wang, L. Yang, B. Liu, H. Jiang, R. Liu, J. Yang, G. Han, Q. Mei, and Z. Zhang, "Inkjet-printed silver nanoparticle paper detects airborne species from crystalline explosives and their ultratrace residues in open environment," *Anal. Chem.*, vol. 86, no. 7, pp. 3338–3345, 2014. DOI: 10.1021/ac403409q
- [5] H. Fang, X. Zhang, S. J. Zhang, L. Liu, Y. M. Zhao, and H. J. Xu, "Ultrasensitive and quantitative detection of paraquat on fruits skins via surface-enhanced Raman spectroscopy," *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 213, pp. 452–456, 2015. DOI: 10.1016/j.snb.2015.02.121
- [6] F. Neese, "Software update: The ORCA program system—Version 6.0," *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.*, vol. 15, e70019, 2025. DOI: 10.1002/wcms.70019
- [7] B. de Souza, "GOAT: a global optimization algorithm for molecules and atomic clusters," *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 64, e202500393, 2025. DOI: 10.1002/anie.202500393
- [8] C. Bannwarth, S. Ehlert, and S. Grimme, "GFN2-xTB—An accurate and broadly parametrized self-consistent tight-binding quantum chemical method," *J. Chem. Theory Comput.*, vol. 15, pp. 1652–1671, 2019. DOI: 10.1021/acs.jctc.8b01176
- [9] S. Grimme, J. G. Brandenburg, C. Bannwarth, and A. Hansen, "Consistent structures and interactions by density functional theory with small atomic orbital basis sets," *J. Chem. Phys.*, vol. 143, p. 054107, 2015. DOI: 10.1063/1.4927476
- [10] E. Caldeweyher, S. Ehlert, A. Hansen, H. Neugebauer, S. Spicher, C. Bannwarth, and S. Grimme, "A generally applicable atomic-charge dependent London dispersion correction," *J. Chem. Phys.*, vol. 150, p. 154122, 2019. DOI: 10.1063/1.5090222
- [11] F. Weigend and R. Ahlrichs, "Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 7, pp. 3297–3305, 2005. DOI: 10.1039/B508541A
- [12] S. Prah, "miepython, v2.5.4," Zenodo, 2024. [Online]. Available: <https://doi.org/10.5281/zenodo.7949263>
- [13] C. F. Bohren and D. R. Huffman, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. Weinheim: Wiley-VCH, 2008.
- [14] P. Virtanen, R. Gommers, T. E. Oliphant et al., "SciPy 1.0: fundamental algorithms for scientific computing in Python," *Nat. Methods*, vol. 17, pp. 261–272, 2020. DOI: 10.1038/s41592-019-0686-2
- [15] D. Paramelle et al., "A rapid method to estimate the concentration of citrate capped silver nanoparticles from UV-visible light spectra," *Analyst*, vol. 139, no. 19, pp. 4855–4861, 2014. DOI: 10.1039/C4AN00978A