

**UNIVERSIDADE FEDERAL DA GRANDE DOURADOS
UFGD
MESTRADO EM QUÍMICA**

**Camada de conversão e filmes híbridos de TEOS - GPTMS
aditivados com íons cério como pré – tratamentos protetores
contra corrosão do cobre.**

**Eduardo dos Santos Freitas Cardoso
Dissertação de Mestrado**

Orientadora: Patrícia Hatsue Suegama

**DOURADOS – MS
2014**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DA GRANDE DOURADOS
UFGD
MESTRADO EM QUÍMICA**

**Camada de conversão e filmes híbridos de TEOS - GPTMS
aditivados com íons cério como pré - tratamentos protetores
contra corrosão do cobre.**

**“Dissertação apresentada ao programa de pós-
graduação em Química, da Universidade Federal
da Grande Dourados, como parte das exigências
para obtenção do título de Mestre em Química”.**

**Eduardo dos Santos Freitas Cardoso
Orientadora: Patrícia Hatsue Suegama**

**DOURADOS – MS
2014**

DADOS CURRICULARES

Eduardo dos Santos Freitas Cardoso

1. DADOS PESSOAIS

Nascimento: 30 de Novembro de 1982

Nacionalidade: Brasileiro

Naturalidade: Naviraí - MS

Estado Civil: Solteiro

Filiação: Nivaldo de Freitas Cardoso e Miralva Rosa dos Santos Cardoso

Endereço: Rua Cider Cersozimo de Souza, 1342, Bairro Jardim Climax, Dourados - MS

E-mail: eduardosafreca@hotmail.com

2. FORMAÇÃO ACADÊMICA

2.1 Licenciatura Plena em Química

Universidade Estadual do Mato Grosso do Sul - Concluído em Dezembro de 2012.

3. PRODUÇÃO CIENTÍFICA NO PERÍODO.

Participação em eventos.

1. II Simposio de Nanomateriais do Centro – Oeste (SINACO). COMPARAÇÃO DO EFEITO DA CAMADA DE CONVERSÃO DE CÉRIO E DE UM FILME NANOESTRUTURADO NA PROTEÇÃO CONTRA CORROSÃO DO COBRE. 2013.

2. XII Encontro da sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais (SBP Mat). Electrochemical study of the influence of the cerium (IV) íons in a TEOS - GPTMS film deposited on copper. 2013.

3. XI Encontro da sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais (SBP Mat). (PS-E2) Study of the influence of MPTS concentration on TEOS/MPTS hibrid coating on WE54 in NaCl solution 0.1 mol L⁻¹. 2012.

Apresentações de Trabalho

1. Trabalho apresentado na forma de pôster no II Simposio de Nanomateriais do Centro – Oeste CARDOSO, E. S. F. ; SUEGAMA, P. H. . INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE Ce³ EM FILMES NANOESTRUTURADOS. 2013.

2. Trabalho apresentado na forma oral no II Simposio de Nanomateriais do Centro – Oeste (SINACO). CARDOSO, E. S. F. ; SUEGAMA, P. H. . COMPARAÇÃO DO EFEITO

DA CAMADA DE CONVERSÃO DE CÉRIO E DE UM FILME NANOESTRUTURADO NA PROTEÇÃO CONTRA CORROSÃO DO COBRE. 2013.

3. Trabalho apresentado na forma de pôster no XII Encontro da SBP Mat. CARDOSO, E. S. F. ; SUEGAMA, P. H. ; MELO, H. G. Electrochemical study of the influence of the cerium (IV) ions in a TEOS - GPTMS film deposited on copper.. 2013.

4. Trabalho apresentado na forma de pôster no II Simposio de Nanomateriais do Centro – Oeste CARDOSO, E. S. F. ; PERES, R. N. ; SUEGAMA, P. H. ; ARAUJO, J. S. . ESTUDO ELETROQUÍMICO DA INFLUÊNCIA DE NANOPARTÍCULAS DE SIO₂ NA LIGA AZ31. 2013.

5. Trabalho apresentado na forma de pôster no II Simposio de Nanomateriais do Centro – Oeste LARANJEIRA, G. B. ; CARDOSO, E. S. F. ; SUEGAMA, P. H. . FILMES HÍBRIDOS DE TEOS / GPTMS MODIFICADOS COM NANOPARTÍCULA SIO₂ PARA PROTEÇÃO CONTRA A CORROSÃO DO COBRE. 2013. (Apresentação de Trabalho/Simpósio).

6. Trabalho apresentado na forma de pôster no XI Encontro da SBP Mat PERES, R. N. ; CARDOSO, E. S. F. ; SUEGAMA, P. H. . Study of the influence of MPTS concentration on TEOS/MPTS hybrid coating on WE54 in solution 0.1 mol L⁻¹.. 2012.

**Esta é a geração daqueles que te
buscam, daqueles que buscam
a tua face ó DEUS de Jacó.**

Salmos 24:6

DEDICATÓRIA.

À minha família, pelo apoio incondicional.

AGRADECIMENTO

A Deus por me amparar nos momentos difíceis, me dar força interior para superar as dificuldades, mostrar os caminhos nas horas incertas e me suprir em todas as minhas necessidades.

À minha família, a qual amo muito, pelo carinho, paciência e incentivo.

À minha orientadora à Prof^a. Dr^a. Patrícia Hatsue Suegama, por acreditar em mim, e me mostrar o caminho da ciência, fazer parte da minha vida nos momentos bons e ruins.

A todo o corpo docente do programa de pós.

A todos os funcionários que sempre me agradeceram com um ótimo 'bom dia', e quando precisei fui sempre muito bem atendido.

Aos amigos e colegas de trabalho que fizeram parte de momentos de luta e alegria sempre me ajudando e incentivando neste período, Geziel, Fernando, Haroldo, Riberto, Bruna, Jader, Everton, Guilherme, Vinícius, Marcos, Gelson Tiago, Neimar, Robson, Eric, Cícera, Teresa, Alessandra, Lis, Rafael Ciola, Marcos Aurélio e Jamerson, todas são pessoas especiais que tive a oportunidade de conhecer, e que me proporcionaram bons momentos, nos trabalhos no laboratório, nos congressos e nas confraternizações.

A todos muito obrigado.

RESUMO.

O objetivo deste trabalho foi avaliar a resistência contra a corrosão fornecida pela camada de conversão e pelos revestimentos híbridos dopados com diferentes concentrações de íons de cério (III) ou (IV) ao cobre eletrolítico. Foram realizadas medidas de potencial de circuito aberto (E_{CA}), polarização potenciodinâmica e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) utilizando uma célula eletroquímica composta por três eletrodos, sendo Ag|AgCl|KCl_(3M) o eletrodo de referência acoplado a um capilar de Luggin - Haber, o eletrodo auxiliar uma espiral de platina e como eletrodo de trabalho o cobre (revestido ou não). As amostras revestida com a camada de conversão apresentaram resultados eletroquímicos muito similares ao cobre. Os revestimentos híbridos a base de tetraetóxisilano TEOS/ 3-Glicidoxipropiltrimetoxissilano (GPTMS) apresentaram valores de E_{CA} superior ao substrato, menores densidades de corrente nas medidas de polarização e maiores valores de impedância total indicando proteção do cobre contra a corrosão. Já os revestimentos TEOS/GPTMS dopados com íons cério apresentam melhora na proteção fornecida ao cobre, em relação aos revestimentos não dopados. Os resultados mostraram que a quantidade de íons adicionados na solução precursora têm influência no comportamento eletroquímico. Entre as amostras testadas, as amostras que forneceram maior resistência contra a corrosão foram a de 500 ppm de íons de cério (IV) e 300 ppm de íons de cério (III). As imagens de AFM indicaram que, a adição de cério modifica a morfologia das superfícies.

ABSTRACT.

The objective of this study was to evaluate the corrosion resistance provided by the conversion layer and the hybrid coatings doped with different concentrations of ions of cerium (III) or (IV) the electrolytic copper . Measures open circuit potential (E_{CA}) , potentiodynamic polarization and Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) measurements were performed using an electrochemical cell consisting of three electrodes and Ag|AgCl|KCl (3M) reference electrode coupled to a Luggin capillary - Haber , the auxiliary electrode and a spiral platinum working electrode copper (coated or uncoated). Samples coated with the conversion coating showed very simular copper electrochemical results. The hybrid base of tetraethoxysilane TEOS / 3- Glycidoxypropyl trimethoxysilane (GPTMS) coatings showed values higher than the E_{CA} substrate , lower current densities in the measurements of polarization and higher values indicating the total impedance protection against corrosion of copper. Have the TEOS / GPTMS coatings doped with cerium ions present enhanced protection provided to copper, compared to undoped coatings. The results showed that the amount of added ions in the precursor solution have an influence on the electrochemical behavior. Among the tested samples, samples that gave greater corrosion resistance were 500ppm ions of cerium (IV) ions and 300 ppm of cerium (III). The AFM image showed that the addition of cerium modifies the morphology of the surfaces.

LISTA DE TABELAS:

Tabela 1	Condições para obtenção da camada de conversão.	29
Tabela 2	Condições de obtenção dos filmes híbridos de TEOS/GPTMS.	30
Tabela 3	Valores dos ajustes do circuito elétrico equivalente realizado com os circuitos apresentados na Figura 3, para as amostras Cu em solução de NaCl 3,5%. Os erros estimados de cada elemento são dados em parênteses.	35
Tabela 4	Valores de Zreal na frequência 15 mHz em diversos tempos de imersão para as amostras revestidas com camada de conversão.	37
Tabela 5	Valores de ECA obtidos para as amostras Cu, 3CC, 5CC, 7CC e 9CC, após 1 h de imersão 3,5% NaCl.	42
Tabela 6	Valores de ECA obtidos para as amostras Cu, CuTG, 3Ce3, 5Ce3 e 7Ce3 amostras com filmes a base de TEOS/GPTMS dopados com Ce(III) , após 1 h de imersão 3,5% NaCl.	43
Tabela 7	Valores dos ajustes do circuito elétrico equivalente realizado com os circuitos apresentados na Figura 13, para a amostra CuTG em solução de NaCl 3,5%. Os erros estimados de cada elemento são dados em parênteses.	46
Tabela 8	Valores dos ajustes do circuito elétrico equivalente realizado com os circuitos apresentados na Figura 2A, para a amostra 3Ce3 com 300 ppm de Ce(III) em solução de NaCl 3,5%. Os erros estimados de cada elemento são dados em parênteses.	50
Tabela 9	Valores dos ajustes do circuito elétrico equivalente realizado com os circuitos apresentados na Figura 2A, para a amostra 5Ce3 com 500 ppm de Ce(III) em solução de NaCl 3,5%. Os erros estimados de cada elemento são dados em parênteses.	54
Tabela 10	Valores dos ajustes do circuito elétrico equivalente realizado com os circuitos apresentados na Figura 2C, para a amostra 7Ce3 com 700 ppm de Ce(III) em solução de NaCl 3,5%. Os erros estimados de cada elemento são dados em parênteses.	57
Tabela 11	Valores de ECA obtidos para as amostras (Cu, CuTG, 3Ce4, 5Ce4 e 7Ce4), com filmes a base de TEOS/GPTMS dopados com Ce+4, após 1 h de imersão 3,5% NaCl.	58
Tabela 12	Valores dos ajustes do circuito elétrico equivalente realizado com os circuitos apresentados na Figura 24, para a amostra 3Ce4 com 300 ppm de	

Ce(IV) em solução de NaCl 3,5%. Os erros estimados de cada elemento são dados em parênteses. 63

Tabela 13 Valores dos ajustes do circuito elétrico equivalente realizado com os circuitos apresentados na Figura 30, para a amostra 5Ce4 com 500 ppm de Ce(IV) em solução de NaCl 3,5%. Os erros estimados de cada elemento são dados em parênteses. 66

Tabela 14 Valores dos ajustes do circuito elétrico equivalente realizado com os circuitos apresentados na Figura 31, para a amostra 7Ce4 com 700 ppm de Ce(IV) em solução de NaCl 3,5%. Os erros estimados de cada elemento são dados em parênteses. 70

LISTA DE FIGURAS:

Figura 1	Representação genérica do Diagrama Nyquist em sistema metal/solução.	27
Figura 2	Representação genérica dos Diagramas de Bode, em sistema metal/solução.	27
Figura 3	Imagem da célula eletroquímica contendo os três eletrodos.	31
Figura 4	Diagramas de impedância (A), Nyquist e (B) Bode $-\phi$ versus $\log(f)$ (símbolos), e circuito elétrico equivalente ajustado (linha sólida), para amostra de Cu, variando-se os tempos de imersão, em solução de NaCl 3,5%.	32
Figura 5	Representação do circuito equivalente utilizado para modelar o comportamento da impedância substrato cobre (A) para 1 hora e (B) a partir de 24 a 144 h de imersão em NaCl 3,5%.	34
Figura 6	Diagramas de impedância (A) Bode $-\phi$ versus $\log(f)$ para amostra Cu, variando o tempo de imersão de 1 – 312 h, em solução de NaCl 3,5%.	35
Figura 7	Imagem da amostra Cu, após 312 horas de imersão em NaCl 3,5%.	36
Figura 8	Micrografias por microscopia eletrônica de varredura (MEV) de amostra revestida com camada de conversão [26].	37
Figura 9	Diagramas de impedância (A) Nyquist e (B) Bode $-\phi$ versus $\log(f)$ para amostra 3CC, variando o tempo de imersão, em solução de NaCl 3,5%.	38
Figura 10	Diagramas de impedância (A) Nyquist e (B) Bode $-\phi$ versus $\log(f)$ para amostra 5CC, variando o tempo de imersão, em solução de NaCl 3,5%.	39
Figura 11	Diagramas de impedância (A) Nyquist e (B) Bode $-\phi$ versus $\log(f)$ para amostra 7CC, variando o tempo de imersão, em solução de NaCl 3,5%	40
Figura 12	Diagramas de impedância (A) Nyquist e (B) Bode $-\phi$ versus $\log(f)$ para amostra 9CC, variando o tempo de imersão, em solução de NaCl 3,5%.	41
Figura 13	Gráfico do potencial de circuito aberto para as amostras Cu, CuTG, 3Ce3, 5Ce3 e 7Ce3, variando o tempo de imersão, em solução de NaCl 3,5%.	43
Figura 14	Imagem do eletrodo de trabalho (amostra CuTG), após (A) 1 h e (B) 144 h de imersão em NaCl 3,5%.	44
Figura 15	Diagramas de impedância (A) Nyquist e (B) Bode $-\phi$ versus $\log(f)$ (símbolos), e circuito elétrico equivalente ajustado (linha sólida), para amostra CuTG, variando-se os tempos de imersão, em solução de NaCl 3,5%.	44

Figura 16	Representação do circuito equivalente utilizado para modelar o comportamento da impedância da amostra CuTG (A) 1 e 24 h (B) de 48 a 72 h (C) 96 a 120 h de imersão em NaCl 3,5%.	46
Figura 17	Diagramas de impedância (A) Nyquist e (B) Bode $-\phi$ versus $\log(f)$ (símbolos), e circuito elétrico equivalente ajustado (linha sólida), para amostra 3Ce3, variando-se os tempos de imersão, em solução de NaCl 3,5%.	48
Figura 18	MEV amostra 3Ce3 (A) não atacada (B) atacada.	49
Figura 19	Representação do circuito equivalente utilizado para modelar o comportamento da impedância da amostra 3Ce3 (A) para o período de 1 a 192 h e (B) para a partir 216 h de imersão em NaCl 3,5%.	50
Figura 20	Imagem do eletrodo de trabalho (amostra 5Ce3), após 48 horas de imersão em solução de NaCl 3,5%.	51
Figura 21	Diagramas de impedância (A) Nyquist e (B) Bode $-\phi$ versus $\log(f)$ (símbolos), e circuito elétrico equivalente ajustado (linha sólida), para amostra 5Ce3, variando-se os tempos de imersão, em solução de NaCl 3,5%.	52
Figura 22	Representação do circuito equivalente utilizado para modelar o comportamento da impedância da amostra 5Ce3 para o período de a partir de 1 h (A) para a partir de 24 até 168 h (B).	53
Figura 23	Diagramas de impedância (A) Nyquist e (B) Bode $-\phi$ versus $\log(f)$ (símbolos), e circuito elétrico equivalente ajustado (linha sólida), para amostra 7Ce3, variando-se os tempos de imersão, em solução de NaCl 3,5%.	55
Figura 24	Representação do circuito equivalente utilizado para modelar o comportamento da impedância da amostra 7Ce3 para o período de a partir de 1 h (A) para a partir de 24 a 48 h (B), para o tempo de 72 h (C) e a partir de 96 até 144 h (D).	56
Figura 25	Diagramas de impedância (A) Nyquist e (B) Bode $-\phi$ versus $\log(f)$ (símbolos), e circuito elétrico equivalente ajustado (linha sólida), para as amostras Cu, CuTG, 3Ce3, 5Ce3 e 7Ce3, após 144 horas de imersão, em solução de NaCl 3,5%.	58

Figura 26	Curvas sobrepotencial, para as amostras Cu, CuTG, 3Ce3, 5Ce3 e 7Ce3 obtido com taxa de varredura de 0,16 mV s ⁻¹ em solução de NaCl 3,5%.	59
Figura 27	Imagem da amostra 3Ce4 após 144 horas de imersão em NaCl 3,5%.	61
Figura 28	Diagramas de impedância (A) Nyquist e (B) Bode $-\phi$ versus $\log(f)$ (símbolos), e circuito elétrico equivalente ajustado (linha sólida), para amostra 3Ce4, variando-se os tempos de imersão, em solução de NaCl 3,5%.	61
Figura 29	Representação do circuito equivalente utilizado para modelar o comportamento da impedância da amostra 3Ce4 (A) para o período de 1 h, (B) 24 h, (C) 48 h e (D) para 72 a 144 h de imersão em NaCl 3,5%.	63
Figura 30	Diagramas de impedância (A) Nyquist e (B) Bode $-\phi$ versus $\log(f)$ (símbolos), e circuito elétrico equivalente ajustado (linha sólida), para amostra 5Ce4, variando-se os tempos de imersão, em solução de NaCl 3,5%.	64
Figura 31	Imagem do eletrodo de trabalho 5Ce4 com 144 horas de imersão em solução de NaCl 3,5%.	65
Figura 32	Representação do circuito equivalente utilizado para modelar o comportamento da impedância da amostra 5Ce4 (A) para o período de 1 a 96 h e (B) para tempo a partir de 144 h de imersão em NaCl 3,5%.	66
Figura 33	Imagem de microscopia eletrônica de varredura da amostra 5Ce4 e mapeamento por EDS (A) antes e (B) após 144 h de imersão em solução em NaCl 3,5%.	67
Figura 34	Diagramas de impedância (A) Nyquist e (B) Bode $-\phi$ versus $\log(f)$ (símbolos), e circuito elétrico equivalente ajustado (linha sólida), para amostra 7Ce4, variando-se os tempos de imersão, em solução de NaCl 3,5%.	68
Figura 35	Representação do circuito equivalente utilizado para modelar o comportamento da impedância da amostra 3Ce4 (A) para o período de 1 h e (B) para a partir 24 e 48 h (C) 72 h e (D) para 144 h de imersão em NaCl 3,5%.	70
Figura 36	Diagramas de impedância (A) Nyquist e (B) Bode $-\phi$ versus $\log(f)$ (símbolos), e circuito elétrico equivalente ajustado (linha sólida), para as	

	amostras Cu, CuTG, 3Ce4, 5Ce4 e 7Ce4, com 1 h de imersão, em solução de NaCl 3,5%.	71
Figura 37	Diagramas de impedância (A) Nyquist e (B) Bode $-\phi$ versus $\log(f)$ (símbolos), e circuito elétrico equivalente ajustado (linha sólida), para as amostras Cu, CuTG, 3Ce4, 5Ce4 e 7Ce4, após 96 h de imersão, em solução de NaCl 3,5%.	72
Figura 38	Curvas sobrepotencial, para as amostras Cu, CuTG, 3Ce4, 5Ce4 e 7Ce4, obtido com taxa de varredura de 0.16 mV/s-1 em 3.5% NaCl solução.	74
Figura 39	Imagens de AFM para a amostra antes do ataque com eletrólito NaCl 3,5%.	75
Figura 40	Representação do circuito equivalente utilizado para modelar o comportamento da impedância das amostra dopadas com íons de Ce(III) com três sub circuitos (A) e para após o rompimento do filme (B).	76
Figura 41	Imagens de AFM amostras (A) amostra 3Ce3, (B) amostra 3Ce3 atacada, (C) amostra 5Ce3, (D) amostra 5Ce3 atacada, (E) amostra 7Ce3 e (F) amostra 7Ce3 atacada.	77
Figura 42	Imagens de AFM amostras (A) amostra 3Ce4, (B) amostra 3Ce4 atacada, (C) amostra 5Ce4, (D) amostra 5Ce4 atacada, (E) amostra 7Ce4 e (F) amostra 7Ce4 atacada.	80

LISTA DE EQUAÇÕES:

Equação 1	33
Equação 2	34

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

TEOS	Tetraetóxisilano
GPTMS	3–Glicidoxipropiltrimetoxissilano
AFM	Microscopia de Força Atômica
EDS	Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-X
EIS	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
E_{CA}	Potencial de Circuito Aberto
CPE	Elemento de Fase Constante
C	Capacitor
R	Resistor
Z_{imag}	Componente Imaginário da Impedância
Z_{real}	Componente Real da Impedância
f	Frequência
Hz	Hertz
I	Corrente
V	Volt
$mol\ L^{-1}$	Concentração molar
Ce(III)	Nitrato de Cério (III) (Ce(NO ₃) ₃)
Ce(IV)	Nitrato de Amônio Cérico (IV) ((NH ₄) ₂ Ce(NO ₃) ₆)
h	Hora
RMN ²⁹ Si	Ressonância Magnética Nuclear silício 29
rms	Valor quadrático médio
A	Amperes
cm ²	Centímetro quadrado
Ω	Ohm
MEV	Microscópio eletrônico de varredura
K	Quilo (10 ³)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.	20
2	REVISÃO DE LITERATURA.	21
2.1	Camada de conversão com íons de cério (III).	21
2.2	Híbridos.	22
2.3	Cério.	23
2.4	Microscópio de força atômica.	25
2.5	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS).	26
2.6	Polarização.	28
3	OBJETIVOS.	29
4	EXPERIMENTAL.	29
4.1	Preparo do substrato.	29
4.2	Preparo da camada de conversão e do filme híbrido TEOS/GPTMS.	29
4.2.1	Camada de conversão.	29
4.2.2	Filmes híbridos TEOS/GPTMS.	30
4.3	Técnicas eletroquímicas.	30
4.3.1	Célula eletroquímica.	30
4.3.2	Potencial de circuito aberto, Polarização potenciodinâmica e Espectroscopia de impedância eletroquímica.	31
5	Resultado e discussões.	32
5.1	Amostra Cu.	32
5.2	Camada de conversão.	36
5.2.1	Amostras 3CC, 5CC, 7CC e 9CC.	36
5.3	ECA para as amostras Cu, 3CC, 5CC, 7CC e 9CC.	42
5.4	ECA para as amostras Cu, CuTG, 3Ce3, 5Ce3 e 7Ce3	42
5.5	Amostra CuTG.	43
5.6	Amostras 3Ce3, 5Ce3 e 7Ce3.	47
5.6.1	Amostra 3Ce3.	47
5.6.2	Amostra 5Ce3.	51
5.6.3	Amostra 7Ce3.	54
5.7	Polarização potenciodinâmica para as amostras Cu, CuTG, 3Ce3, 5Ce3 e 7Ce3.	59

5.8	Comparativos de ECA entre as amostras Cu, CuTG, 3Ce4, 5Ce4 e 7Ce4.	59
5.9	Amostras 3Ce4, 5Ce4 e 7Ce4.	60
5.9.1	Amostra 3Ce4.	60
5.9.2	Amostra 5Ce4.	64
5.9.3	Amostra 7Ce4.	68
5.10	Polarização potenciodinâmica para as amostras Cu, CuTG, 3Ce4, 5Ce4 e 7Ce4.	73
6	MICROSCOPIA DE AFM.	75
6.1	Amostra CuTG.	75
6.2	Amostras dopados com íons de Ce(III).	75
6.3	Amostras dopados com íons de Ce(IV).	80
7	CONCLUSÕES.	84
8	PERSPECTIVAS FUTURAS.	85
9	REFERÊNCIAS.	86

1. INTRODUÇÃO

O cobre é um metal que combina funcionalidade mecânica, condutividade térmica e elétrica, além de apresentar resistência a corrosão [1]. Possui várias aplicações, desde placas solares, tubulações, eletrodomésticos e ornamentação [2]. O cobre quando exposto a condições que favoreça a sua corrosão observa-se, a formação de uma camada protetora de produto de corrosão (patina), reduz ligeiramente o ataque ao metal, proporcionando resistência à corrosão. No entanto esta camada sobre a superfície não é homogênea, e apresenta falhas durante sua extensão, o que permite o acesso de espécies agressivas (Cl^- , O_2 e H_2O) até o substrato. Os métodos mais empregados, na proteção contra corrosão metálica, geralmente são: uso de elementos de liga, que fornecem resistência à corrosão, estes são adicionados à liga metálica no seu processo de fabricação; uso de inibidores aquosos, substâncias que adsorvem fortemente a superfície do metal, impedindo a reação com o agente oxidante; e o uso de revestimentos com o objetivo de fornecer proteção ao substrato, sendo este o mais utilizado para o cobre [3,4]. Revestimentos a base de cromo são uma das formas de proteção utilizadas para o cobre, no entanto, sua deposição modifica sua aparência natural. Também recentes políticas ambientais vêm restringindo o uso do cromo, por ser prejudicial à saúde humana e ao meio-ambiente.

Uma nova classe de revestimentos, chamados de híbridos (orgânico-inorgânico), vem sendo estudada para atuar na proteção contra corrosão de vários metais, inclusive o cobre [5,6]. Híbridos orgânico-inorgânico, são materiais obtidos pelo processo sol-gel, constituídos pelos componentes orgânico e inorgânico, formando um único material. Combinam a estabilidade térmica e química dos materiais cerâmicos, com a processabilidade e a flexibilidade dos compostos e polímeros orgânicos [7].

Estudos [8,9] mostraram que a proteção fornecida pelos revestimentos híbridos, pode ser aumentada, com o uso de aditivos ou modificadores em especial íons Cério, durante a obtenção da solução precursora. Estes íons atuam aumentando a reticulação do filme (número de ligações siloxano), formando uma barreira mais densa e efetiva do filme híbrido sobre o metal, o que proporciona uma maior proteção à corrosão. Suegama *et al.*[10] em estudo com filmes híbridos dopados com Ce(IV) observou uma melhora nas propriedades protetoras dos filmes dopados com Ce(IV). Então, neste trabalho buscou-se estudar o efeito de íons cério adicionado a um filme a base de tetraetóxissilano (TEOS) e 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano (GPTMS) para protetores contra a corrosão do cobre.

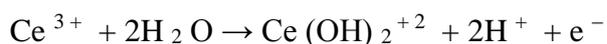
Ferreira *et al.*[11], propõe que a adição de íons de cério (IV) proporciona a formação de um complexo com grupos R-OH levando em uma etapa seguinte, a formação de compostos radicalares que podem reagir rapidamente levando a formação de um número maior de ligações siloxano. Formando um filme mais reticulado e denso fornecendo uma superfície mais resistiva. A proteção fornecida pelo híbrido dopado com Ce(III) pode ser atribuída a formação de uma mistura de óxidos de cério que se formam com o aumento do tempo de imersão, no entanto a camada tem efeito barreira temporário desta forma o eletrólito pode atingir o substrato em região sem filme híbrido e com ausência da camada formada pela mistura de óxidos de cério. Shi *et al.* [12] estudando filmes a base de tetrametoxissilano TMOS e GPTMS dopados com Ce(III) verificou que a precipitação de hidróxido de cério ocorre devido a reação anódica e favorece a formação que a mistura de óxidos/hidróxidos de cério migram para outras regiões da superfície metálica inibindo a corrosão. A melhora nas propriedades dos filmes híbridos dopados não está ligada somente no aumento da resistência contra corrosão, estudos termogravimétricos descritos a seguir indicam resultados satisfatórios quando os híbridos são modificados.

2. REVISÃO DE LITERATURA

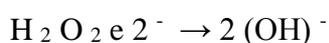
2.1 Camada de conversão com íons de cério (III)..

A camada de conversão ocorre devido uma reação espontanea dos oxidos e hidroxidos de cério sobre a superficie do cobre formando uma barreira, em seu preparo, o H_2O_2 é um oxidante forte, a sua adição na solução de nitrato de Ce não só provoca a oxidação do Ce^{3+} a Ce^{4+} , mas também segundo Lee et al.[13] a diminui o valor de pH da solução (reações (1) , (2) e (3)) [14].

Reação 1

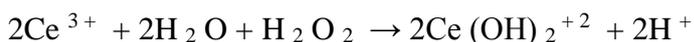


Reação 2



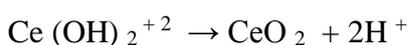
(1) + (2):

Reação 3



Quando o substrato cobre está imerso no $\text{Ce}/\text{H}_2\text{O}_2$ solução de conversão, ocorre a redução dos protões ocorre numa solução ácida. Esta descarga de hidrogénio provoca um aumento do pH na interface entre o cobre e a solução. Uma vez que o pH interfacial é suficientemente elevada, o $\text{Ce}(\text{OH})_2^{+2}$ irá precipitar como CeO_2 (reação (4)) [14].

Reação 4

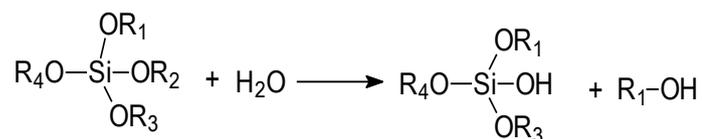


Portanto, a força motriz para a precipitação de revestimentos de conversão de Ce é o aumento do pH interfacial, que resulta a partir de reações de redução na interface entre o substrato e a solução de conversão. Como resultado, uma completa CeO_2 camada de óxido é formada no topo do / camada óxido de cobre.

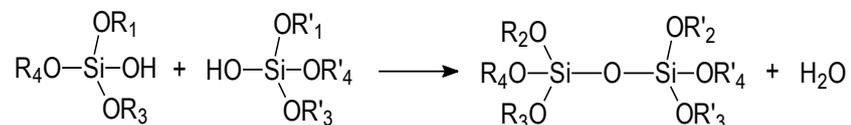
2.2 Híbridos.

Híbridos são compostos orgânico-inorgânicos que podem ser adquiridos pelo processo *sol gel*, apresentam boa estabilidade química, térmica e um amplo ramo de aplicações. Os híbridos foram pela primeira vez aplicados sobre vidros como agentes de acoplamento [15], formando uma rede densa e compacta sobre toda a superfície, ampliou-se sua aplicação para revestir metais, fornecendo assim, proteção barreira contra umidade e maresia. A proteção fornecida pelo filme híbrido ocorre devido à formação de uma barreira física formada por uma camada depositada sobre o substrato, impedindo o contato do metal com o meio. A obtenção do híbrido consiste em um processo contendo duas etapas onde ocorrem reações de hidrólise e condensação dos precursores.

Na presença de água as moléculas do precursor $\text{R}_1\text{-Si}(\text{OR})_3$ são hidrolisadas e convertidas a grupos silanol $\text{R}_1\text{-Si}(\text{OH})_3$ [15].



Na segunda reação, ocorre a condensação dos precursores, formando grupos siloxano (Si-O-Si) de acordo com a reação:



Na obtenção dos híbridos, a quantidade dos precursores, temperatura, tempo da síntese, pH do meio, tipo de catalisador, são variáveis que determinam as características finais do material [16], influenciando diretamente na porcentagem de hidrólise, condensação de grupos reativos, densidade de reticulação e homogeneidade do produto final onde também aditivos como exemplo íons cério, íons lantânios, nanopartículas de sílica, titânia podem ser utilizados para melhorar o processo e obter produtos com melhores propriedades.

2.3 Cério.

O cério é um elemento da série dos lantanídeos de número atômico 58 e massa atômica 140,11 u e pode ser encontrado em dois estados de oxidação Ce (+3 e +4). Uma das utilizações do Ce(IV) está em reações de polimerização redox, método bastante utilizado para obtenção de copolímeros e com grande importância industrial [17]. Na polimerização redox o agente oxidante Ce(IV) forma inicialmente um complexo com moléculas orgânicas, que em seguida se decompõe unimolecularmente produzindo radicais livres que iniciam a polimerização [9]. Algumas das características destas reações é que elas podem ser feitas em solução aquosa, temperaturas baixas e pode ser controlada variando a quantidade de íon do metal [17].

O Ce(IV), principalmente em meio ácido, atua como bom agente oxidante e pode reagir durante a polimerização com álcool, ácidos orgânicos, aminas entre outros compostos [17]. Nagarajan *et al.* [9] estudou possível mecanismo para a polimerização do radical vinil, demonstrando o efeito do Ce(IV) nas reações de polimerização redox. Onde o Ce(IV) primeiramente reage com o agente redutor (R), formando o complexo de

cério/agente redutor, e logo o complexo se decompõe, gerando o radical (R*) que inicia a polimerização:



A Reação do radical com o Ce(IV) forma produtos de oxidação:



Em seguida temos o início da polimerização por reação do radical livre com o monômero:



Temos a propagação:



E terminação mútua:



Também pode ocorrer terminação por efeito do Cério:



Suegama *et al.* [10], em um estudo usando RMN ²⁹Si, averiguou que filmes dopados com Ce(IV) apresentaram maior intensidade de bandas de ressonância T3 (Si(OSi)3R') e Q4 (Si(OSi)₄) que são associadas as estruturas com maior quantidade de ligações siloxano, o que indica que os íons cério tem influência no aumento da condensação dos grupos silanois, formando filmes com ligações siloxanos, que poderiam fornecer melhor proteção.

Hinton *et al.*[18] foi um dos primeiros trabalhos a investigar o uso de Ce(III) sobre materiais como forma de proteção contra corrosão, pela formação de uma barreira chamada de camada de conversão (reação espontânea formada na superfície do metal pela mistura de óxidos, no caso, Ce(III) e Ce(IV)). O estudo consistiu na imersão do substrato em solução de cloreto de Ce(III) por cinco dias, apesar dos resultados positivos a demora do processo não trouxe grandes perspectivas em aplicações industriais. Wilson *et al.*[19]

patenteou um método que utiliza peróxido de hidrogênio na solução de cloreto de cério para aumentar o pH da solução, favorecendo a precipitação de óxidos/hidróxidos de cério formando uma barreira passiva sobre o metal apresentando resultados significativos de proteção. Campestrini *et al.* [20] estudou o efeito de camadas de conversão de cério com peróxido em meio ácido em ligas de alumínio. As imagens de microscopia mostram uma superfície recoberta com uma camada de material com aspecto de “barro rachado” característica comum de camadas de conversão. Medidas eletroquímicas indicaram que as amostras revestidas apresentam melhor resistência à corrosão, a formação da camada de Ce(III) sobre a superfície atua como barreira passiva sobre o metal fornecendo um aumento na resistência a corrosão.

A adição do Ce(IV) melhora as propriedades barreira do filme híbrido, devido ao aumento da formação de ligações siloxano (Si-O-Si), proporcionando a formação de um revestimento mais denso e reticulado, que bloqueia de forma efetiva à superfície, diminuindo a velocidade com que o eletrólito atinge o substrato [21]. O Ce(IV) durante a obtenção do híbrido, atua formando um complexo com moléculas orgânicas da solução, geralmente grupos silanol dos precursores, que encontram-se hidrolisados. Esse complexo formado decompõe-se unimolecularmente, produzindo radicais livres que iniciam a polimerização, formando cadeias contendo ligação siloxano (Si-O-Si) [22]. A melhora do desempenho, dos revestimentos híbridos, devido a adição de íons Ce(IV) na solução precursora, é relatada em trabalhos, sendo também atribuída ao aumento da reticulação da estrutura siloxano [5,21,23].

2.4 Microscópio de força atômica

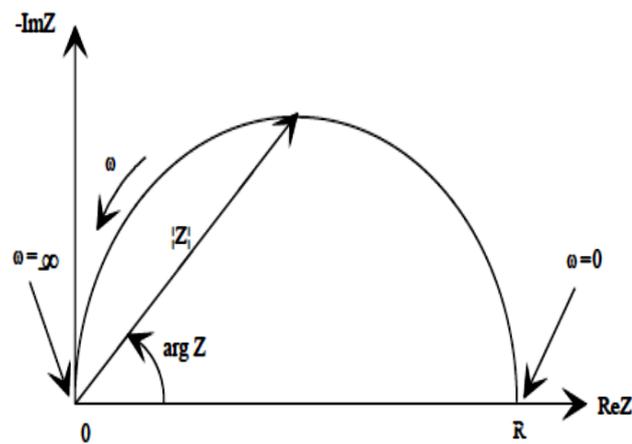
A Microscopia de Força Atômica (AFM) é uma técnica onde a uma interação entre uma sonda muito sensível (ponteira) e a superfície de um material [24], produzindo uma imagem de resolução muito elevada podendo atingir até nanômetros dependendo do método utilizado e tipo de ponteira [25]. E as imagens microscopia de força atômica foram adquiridas em uma AFM 5500 – Agilent operando em modo de fase [26] da imagens em ar Cantilever de Si foi utilizado como nanosensor com pressão de 50 N/m e frequência de ressonância nominal de 291 kHz. A frequência de operação foi de 5% menor que a ressonância. Unidade de Amplitude foi de 300 mV e ponto de operação de 214 mV.

2.5 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS).

A Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) tem sido uma técnica muito utilizada para análise de processo eletroquímicos,[27–32] é vista como uma ótima ferramenta para investigar as propriedades de proteção de diferentes revestimentos orgânicos sobre metais. A EIS consiste em uma aplicação de um potencial de corrente alternada com diferentes valores de frequência sobre a interface a ser estudada e como resposta, a mudança de fase e amplitude, ou a parte real e imaginária da corrente naquela frequência é medida a aplicação da técnica consiste em impor uma pequena excitação de sinal senoidal, geralmente de 5 a 20 mV de amplitude e analisar a relaxação por meio da resposta de corrente fornecida por uma interface eletroquímica. Esta técnica é um método eficiente na caracterização de muitas propriedades elétricas dos materiais e suas interfaces com eletrodos eletronicamente condutores, permite ainda obter informações sobre as propriedades do sistema metal/ revestimento orgânico como defeitos, reatividade da interface, adesão e porosidade[10,33,34].

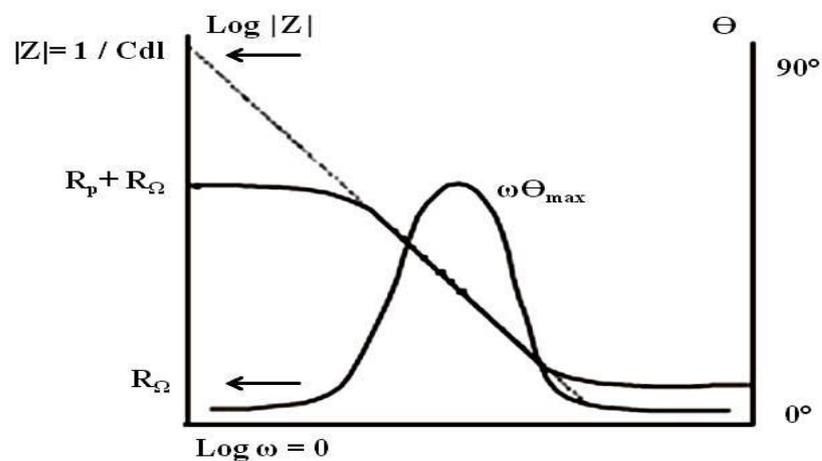
Os diagramas empregados, para a interpretação dos dados de impedância são os de Nyquist (Figura 1 A), e os de Bode (Figura 1 B). O diagrama de Nyquist é composto no eixo X de uma parte real e no Y de uma parte imaginária. Cada ponto nesse diagrama é referente a uma frequência, do lado esquerdo do gráfico temos os pontos em alta frequência, onde o intercepto com o eixo X fornece a resistência do eletrólito, à direita temos as baixas frequências, onde o intercepto com o eixo X fornece a resistência de polarização. No diagrama de Nyquist a impedância pode ser representada como um vetor de $|Z|$, o ângulo formado por este vetor e o eixo X é conhecido como ângulo de fase (θ)[35].

Figura 1 - Representação genérica do Diagrama Nyquist em sistema metal/solução[36].



O diagrama de Bode tem duas representações, uma delas é dada pelo valor do log da frequência em X e ângulo de fase (θ) em Y, a segunda pelo log da frequência em X e $|Z|$ em Y. Os diagramas de Bode utilizam uma escala logarítmica para a frequência, o que é importante para o estudo de processos que podem ocorrer em diferentes faixas de frequência. Com os dados obtidos por EIS, podemos ajustar e caracterizar o sistema em estudo como um circuito elétrico, onde elementos como indutores, resistores, capacitores, representam diferentes fenômenos eletroquímicos que acontecem na interface eletrólito/eletródo de trabalho. Dessa forma é possível determinar parâmetros como resistência do eletrólito, valores de capacitância entre outros dados[24,37].

Figura 2 - Representação genérica dos Diagramas de Bode, em sistema metal/solução[36].



2.6 Polarização.

A polarização linear ou potenciodinâmica é a técnica usada para determinar a resistência à polarização onde a taxa de corrosão é relatada quantitativamente. A corrente é medida em função do sobrepotencial, nas vizinhanças do potencial de corrosão. Os valores do potencial e da corrente são então plotados em um gráfico. A resistência à polarização é a inclinação da curva no potencial de corrosão[38].

Se $\eta > 0$ tem-se uma polarização anódica e se $\eta < 0$ tem-se polarização catódica.

$$\eta = E_p - E_{oc}$$

As curvas de polarização são adquiridas impondo ao sistema um sobrepotencial por meio de um potenciostato e representada graficamente, geralmente, em um diagrama de potencial em função da densidade de corrente[39].

No modo potenciodinâmico do ensaio de polarização varia-se continuamente o potencial do eletrodo dependendo diretamente da velocidade de varrimento e registra-se a variação de Δi no sistema[40]. Trata-se de uma técnica destrutiva, pois o mesmo polariza as amostras, favorecendo reações catódicas ou anódicas em sua superfície e alterando sua estrutura[41]

3. OBJETIVOS

Avaliar a resistência à corrosão da camada de conversão e dos filmes híbridos a base de TEOS/GPTMS dopado com íons de cério (III) ou (IV) na proteção do cobre em meio de NaCl 3,5% mol L⁻¹.

4. EXPERIMENTAL

4.1 Preparo do substrato.

Utilizou-se como substrato metálico, o cobre com 99,99% de pureza, com área de aproximadamente (2,00 cm x 2,00 cm). Inicialmente as amostras foram polidas, com lixas de carboneto de silício, com granulometria de 320, 600 e 1200, lavadas com água destilada e secas em jato de ar. Em seguida imersas em banho de álcool etílico, e levadas ao ultrassom durante 10 minutos, sendo retiradas e secas em jato de ar, fornecendo assim uma superfície mais uniforme e limpa, adequada para deposição dos filmes.

4.2 Preparo da camada de conversão e do filme híbrido TEOS/GPTMS.

4.2.1 Camada de conversão.

Foi preparado uma solução de água (H₂O) / peróxido de hidrogênio (H₂O₂), sendo a solução com o pH 2, controlada com ácido nítrico HNO₃, modificada em diferentes concentrações de íons de Ce(III), sendo de 300, 500, 700 e 900ppm conforme a Tabela 1, essa mistura foi mantida sob agitação por 1 h em temperatura ambiente, e depositada sobre o substrato cobre durante 10 minutos e logo após foi feito o tratamento térmico de 30 minutos a 50°C.

Tabela 1- Condições para obtenção da camada de conversão.

Amostra	Água (mL)	H ₂ O ₂ (mL)	pH da solução	Temperatura Síntese (°C)	Dopante ppm
Cu	-	-	-	-	-
3CC	10	0,5	2	Ambiente	300 Ce(III)
5CC	10	0,5	2	Ambiente	500 Ce(III)
7CC	10	0,5	2	Ambiente	700 Ce(III)
9CC	10	0,5	2	Ambiente	900 Ce(III)

4.2.2 Filmes híbridos TEOS/GPTMS.

Foi preparada uma solução de tetraetóxisilano (TEOS), da marca Aldrich, 3-Glicidoxipropiltrimetoxissilano (GPTMS) marca Aldrich, água e etanol ajustado a pH=1 com ácido nítrico (marca: Nuclear, concentração 65%). Para o preparo do híbrido foi utilizado, 11 mL da mistura de etanol/água (70/30 % V/V) com pH 1,0 onde foi solubilizado o sal de cério (0, 300, 500 e 700 ppm Ce (III) ou (IV)), conforme a tabela 2. Em seguida adicionou-se 3,5 mL de TEOS e 2,5 mL de GPTMS, a solução foi agitada por 1 h a ≈ 25 °C.

Todos os filmes preparados nos estudos foram depositados na superfície do cobre, pelo método de *dip coating*. Em todas as amostras estudadas, foram feitas três imersões, com tempo de 1 min e intervalo entre as imersões de 1 min. As amostras foram submetidas a tratamento térmico a 50°C durante 24 h e 160 °C por 3 h, para cura dos revestimentos.

Tabela 2 - Condições de obtenção dos filmes híbridos de TEOS/GPTMS.

Amostra	TEOS (mL)	GPTMS (mL)	Etanol (mL)	Água (mL)	Temperatura Síntese (°C)	Dopante ppm
Cu	-	-	-	-	-	-
CuTG	3,5	2,5	7	3,5	Ambiente	-
3Ce3	3,5	2,5	7	3,5	Ambiente	300 Ce(III)
5Ce3	3,5	2,5	7	3,5	Ambiente	500 Ce(III)
7Ce3	3,5	2,5	7	3,5	Ambiente	700 Ce(III)
3Ce4	3,5	2,5	7	3,5	Ambiente	300 Ce(IV)
5Ce4	3,5	2,5	7	3,5	Ambiente	500 Ce(IV)
7Ce4	3,5	2,5	7	3,5	Ambiente	700 Ce(IV)

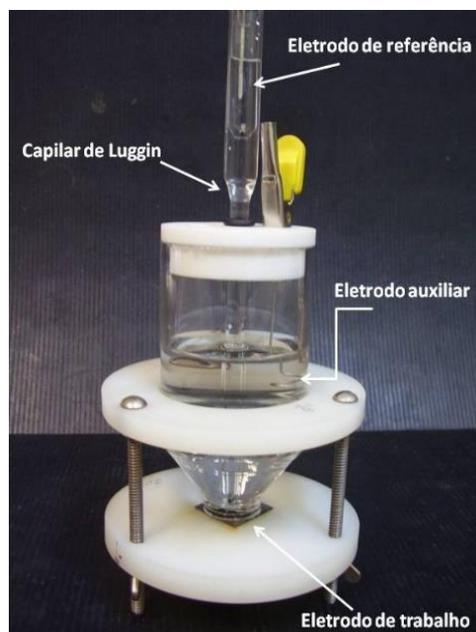
4.3 Técnicas eletroquímicas

4.3.1 Célula eletroquímica

A resistência à corrosão das amostras revestidas ou não, foram avaliadas por meio técnicas eletroquímicas em NaCl 3,5%. A célula eletroquímica (Figura 3) utilizada foi composta por três eletrodos, sendo usado como um eletrodo de referência Ag|AgCl|KCl_(3M) acoplado a um capilar de Luggin - Haber, como o eletrodo auxiliar uma espiral de platina e como eletrodo de trabalho o cobre (revestido ou não). Todas as

medições foram obtidas num potenciostato - galvanostato, modelo AUTOLAB PGSTAT302N interface com um microcomputador para aquisição de dados.

Figura 3 - Imagem da célula eletroquímica contendo os três eletrodos



4.3.2 Potencial de circuito aberto, Polarização potenciodinâmica e Espectroscopia de impedância eletroquímica.

As técnicas eletroquímicas consistiram no monitoramento dos valores dos potencial de circuito aberto (E_{CA}) por 3600 s na medida de tempo de 1 h e nas medidas feitas a cada 24 h houve um monitoramento do E_{CA} pelo tempo de 1800 s antes das medidas de EIS, foi feito também medidas de ; curvas de polarização com $\eta > + 0,40$ V vs $Ag|AgCl|KCl_{(3M)}$ e velocidade de varredura de $0,16 \text{ mV s}^{-1}$ e espectroscopia de impedância eletroquímica, varrendo de 50 kHz- 10 mHz com 10 mV_{rms} de perturbação em relação ao E_{CA} e 10 pontos por década, as medições foram realizadas após 1 h tempo de imersão e a cada 24 h.

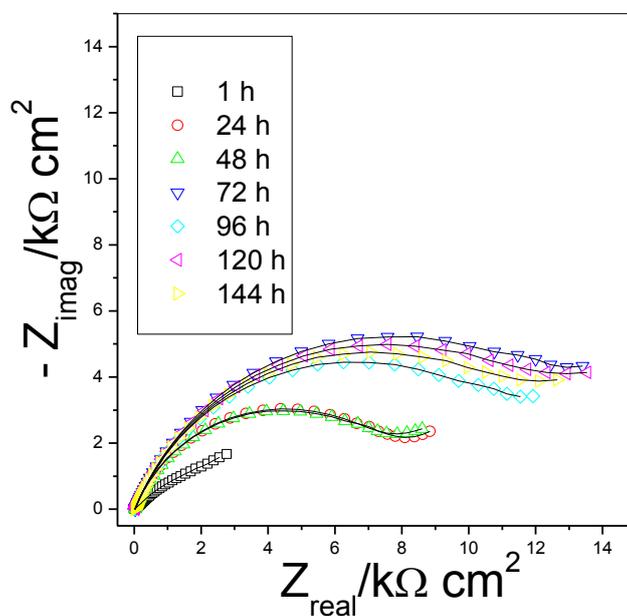
5. Resultado e discussões

5.1 Amostra Cu.

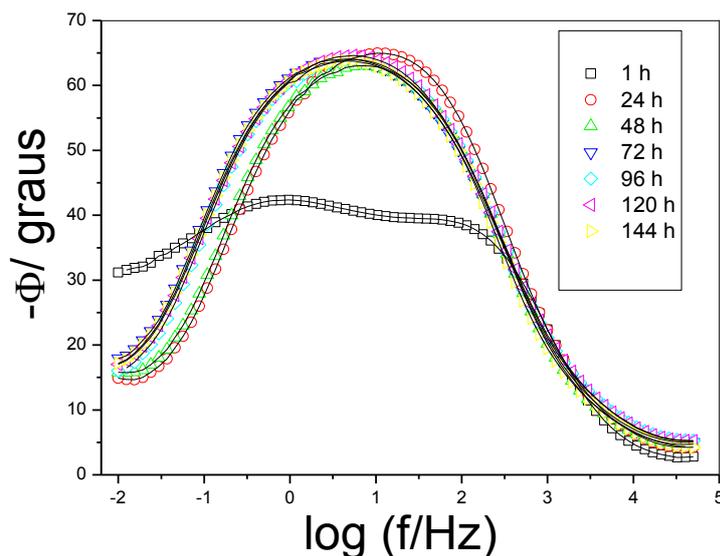
Na figura 4 apresentam-se os diagramas de EIS das amostras de Cu após 1, 24, 48, 72, 96, 120 e 144 h de imersão em solução de NaCl 3,5%, sendo os símbolos os dados experimentais e as linhas os dados ajustados pelo circuito elétrico equivalente representado na figura 3.

Os gráficos de Nyquist (Figura 4A) mostram o aumento no diâmetro dos arcos capacitivos conforme aumenta o tempo de imersão, indicando a formação de produtos de corrosão sobre a superfície. Conforme estes vão se acumulando, precipitam sobre superfície e retardam a corrosão do cobre, levando ao aumento da impedância [42]. No gráfico de Bode $-\phi$ versus $\log(f)$ (Figura 4B), para a medida adquirida após 1 h se observa a presença de duas constantes de tempo uma em alta frequência (~ 100 Hz) que pode estar associada a uma camada de óxido formada espontaneamente e uma a baixa frequência ($\sim 0,31$ Hz) associada à reação de transferência de carga do cobre. Nos tempos de 24, 48, 72, 96, 120 e 144 h observa-se somente uma constante de tempo, indicando a sobreposição das duas constantes, permanecendo ao redor de 10 Hz.

Figura 4 – Diagramas de impedância (A), Nyquist e (B) Bode $-\phi$ versus $\log(f)$ (símbolos), e circuito elétrico equivalente ajustado (linha sólida), para amostra de Cu, variando-se os tempos de imersão, em solução de NaCl 3,5%.



(A)



(B)

Foram testadas diversas combinações de sub circuitos buscando os menores erros relativos e χ^2 , além de apresentar significado físico e gerar um espectro, onde os valores dos elementos sejam próximos aos dados experimentais [43,44].

Os dados mostrados na Figura 4 foram ajustados utilizando os circuitos elétricos equivalentes apresentados na Figura 5. Para o primeiro tempo de imersão utilizou-se duas constantes de tempo (Figura 5A) e para os demais 24, 48, 72, 96, 120 e 144 h, uma constante de tempo figura 5B. Os componentes utilizados nestes sub circuitos foram R e CPE onde R representa uma resistência e o CPE elemento de fase constante é utilizado no lugar da capacitância, uma vez que representa capacitores não ideais. O CPE é utilizado quando a distribuição de carga sobre a superfície não é homogênea, consequência por exemplo de superfícies rugosas e fases muito distintas [23,43,45]. O CPE se relaciona ao C pela equação abaixo.

$$C = \text{CPE} (W_{\text{MAX}})^{\alpha - 1}$$

Equação 1

Os valores de α normalmente estão entre 0,5 e 1, onde 1 indica que tem o capacitor puro e 0,5 que o processo é controlado por difusão [23].

Os valores de capacitâncias dependem de (ϵ_r) permissividade relativa, (ϵ_0) permissividade no vácuo, (A) área e (l) espessura, como mostra a equação [43]. Os valores de l, ϵ_r e ϵ_0 são constantes, já que a espessura é a mesma durante todos os tempos de imersão; como não há troca de solução, a permissividade relativa ao meio se mantém constante; a permissividade do vácuo é sempre a mesma, dessa forma, a única variável é

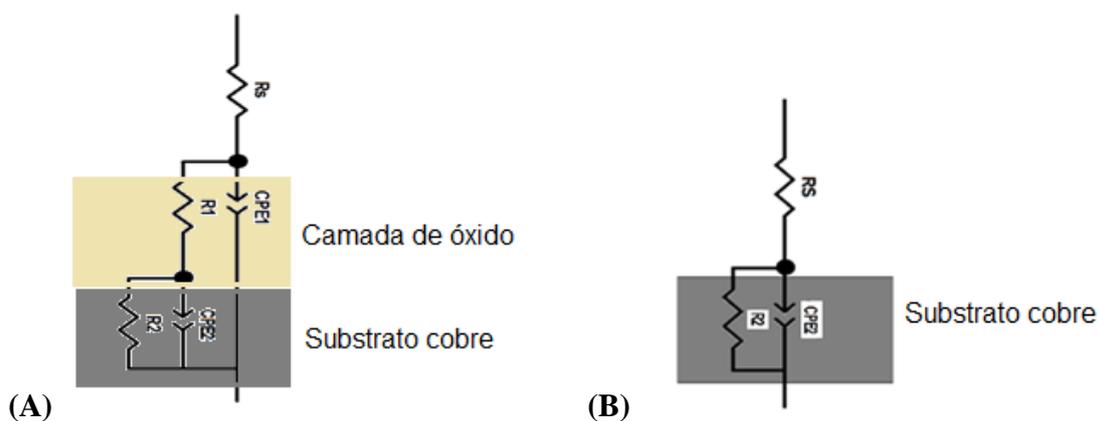
a área. Sendo assim, considerando os valores de CPE como de C, a variação nos valores de CPE só podem estar relacionados com o aumento de área exposta ao eletrólito, indicando que o eletrólito está penetrando no filme/camada de óxido, indicando sua degradação.

$$C = \epsilon_r \epsilon_0 \frac{A}{l}$$

Equação 2

Na figura 5 tem-se R_s , representando a resistência da solução e o sub circuito [R1CPE1] representando uma camada de óxido formada espontaneamente e o sub circuito [R2CPE2] representando a resistência de transferência de carga e capacitância da dupla camada elétrica. Com o aumento do tempo de imersão a camada de óxido se dissolve e por isso há a alteração do circuito 5A para 5B.

Figura 5 – Representação do circuito equivalente utilizado para modelar o comportamento da impedância substrato cobre (A) para 1 hora e (B) a partir de 24 a 144 h de imersão em NaCl 3,5%.



Na tabela 3 apresenta-se os valores dos ajustes do circuito elétrico equivalente realizado com os circuitos apresentados na Figura 5 os valores de R_s permaneceram praticamente constante na ao redor de 21 mais ou menos $2 \Omega \text{ cm}^2$.

Tabela 3 – Valores dos ajustes do circuito elétrico equivalente realizado com os circuitos apresentados na Figura 3, para as amostras Cu em solução de NaCl 3,5%. Os erros estimados de cada elemento são dados em parênteses.

Time (h)	1	24	48	72	96	120	144
CPE-T ₁ ($\mu\text{Fcm}^{-2}\text{s}^{-\alpha_1}$)	70 (11)						
α_1	0,8 (1,5)						
R ₁ ($\text{k}\Omega\text{cm}^2$)	0,06 (9)						
CPE-T ₂ ($\mu\text{Fcm}^{-2}\text{s}^{-\alpha_2}$)	800 (0,8)	110 (0,7)	130(0,9)	127 (0,7)	133(0,7)	125 (0,8)	134 (0,6)
α_2	0,4 (0,6)	0,7 (0,4)	0,7 (0,3)	0,7 (0,2)	0,7 (0,2)	0,7 (0,2)	0,7 (0,2)
R ₂ ($\text{k}\Omega\text{cm}^2$)	8 (4)	9 (0,9)	9 (1)	16 (1)	13 (1)	15 (1)	14 (0,9)
χ^2 (10^{-3})	0,5	2	2,8	2,4	2,5	3	1,9

Em um estudo com tempos de imersão mais prolongados observou que após 240 h, observa se três constantes de tempo pelo diagrama de Bode $-\phi$ versus $\log(f)$ (Figura 4), sendo uma em alta frequência em (~ 32 kHz) a de frequência intermediária (~ 100 Hz) e a de baixa frequência ($\sim 0,03$ Hz), em que são atribuídas aos produtos de corrosão formados devido ao ataque do eletrólito ao cobre e à transferência de carga. Nas medidas de EIS (312 h), a célula foi desmontada e o substrato observado, comprovando a formação de pátina (coloração esverdeada) sobre a superfície do substrato (Figura 7).

Figura 6 – Diagramas de impedância (A) Bode $-\phi$ versus $\log(f)$ para amostra Cu, variando o tempo de imersão de 1 – 312 h, em solução de NaCl 3,5%.

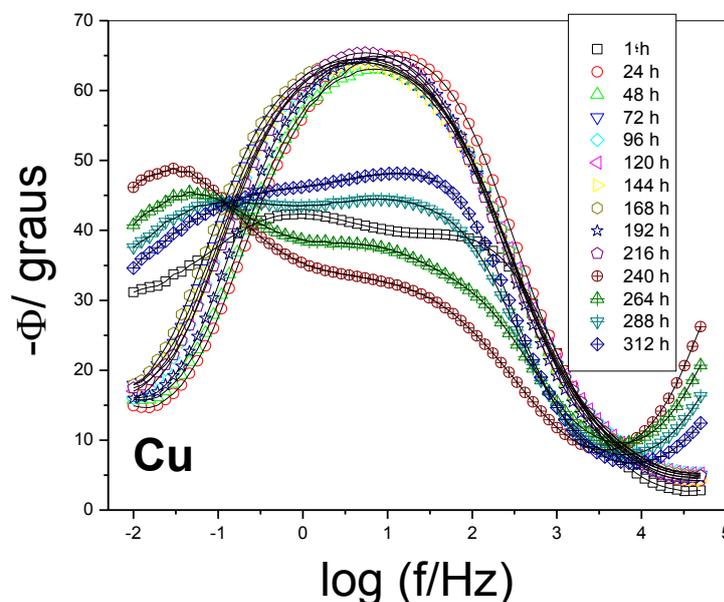
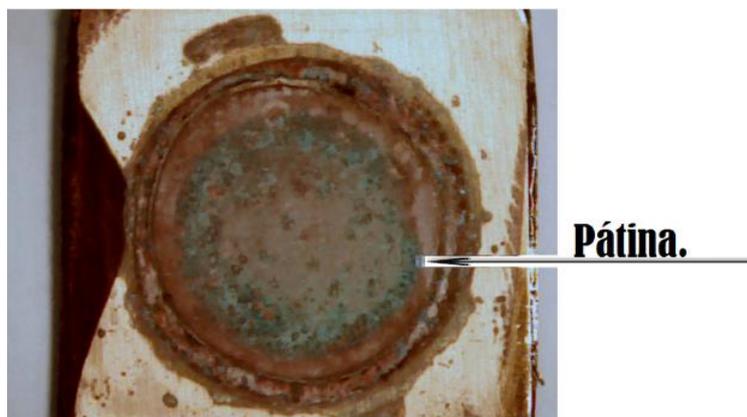


Figura 7 – Imagem da amostra Cu, após 312 horas de imersão em NaCl 3,5%.



5.2 Camada de conversão

5.2.1 Amostras 3CC, 5CC, 7CC e 9CC.

Nas figuras 9, 10, 11 e 12 são apresentados os diagramas de EIS das amostras revestidas com camada de conversão a base de cério: 3CC, 5CC, 7CC e 9CC, respectivamente. Os diagramas de Nyquist das amostras 3CC, 5CC, 7CC e 9CC (Figuras 9A, 10A, 11A e 12A) apresentaram aumentos dos valores de diâmetros dos arcos capacitivos de valores de no máximo $24 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ no tempo de 96 h.

Nos diagramas de Bode $-\phi$ versus $\log(f)$ das amostras 3CC e 9CC (Figura 9B e 12B) somente uma constante foi observado na frequência $\sim 1 \text{ Hz}$, já para a amostra 7CC houve a formação de duas constante sobreposta com frequência ($\sim 3 \text{ Hz}$) com uma 1 h de imersão, migrando para frequência ($\sim 1 \text{ Hz}$) no tempo de 96 h (Figura 11B). No diagrama de Bode $-\phi$ versus $\log(f)$ (Figura 10B) para a amostra 5CC com 1, 24, 48, 72 e 96 h é observada uma constante de pico alargado ou seja 2 constantes sobrepostas com frequência de ($\sim 2.5 \text{ Hz}$) para 1 h de imersão, migrando para a frequência de ($\sim 1 \text{ Hz}$) na medida de 96 h de imersão.

Para esse conjunto de amostras, não foi ajustado circuito elétrico equivalente por motivo das amostras não apresentarem proteção suficiente para o cobre. Na tabela 4 tem-se os valores de Z_{real} na frequência 15 mHz para todas as amostras revestidas com camada

de conversão. Observa-se um pequeno aumento no valor de Z_{real} para todas as amostras com o aumento do tempo de imersão, indicando que a proteção fornecida por esses revestimentos não se mostrou eficaz contra a corrosão, já que a amostra de Cu também apresentou aumento da mesma ordem de grandeza, isto pode estar associado à camada de conversão apresentar a estrutura de “barro rachado”, como mostra a figura 8 [46,47]. Essa estrutura por não ser compacta, pode fazer com que o eletrólito alcance o substrato facilmente e assim, iniciar sua corrosão como se não houvesse barreira e por isso, o comportamento das amostras revestidas e sem revestir são muito próximos.

Figura 8 - Micrografias por microscopia eletrônica de varredura (MEV) de amostra revestida com camada de conversão [26].

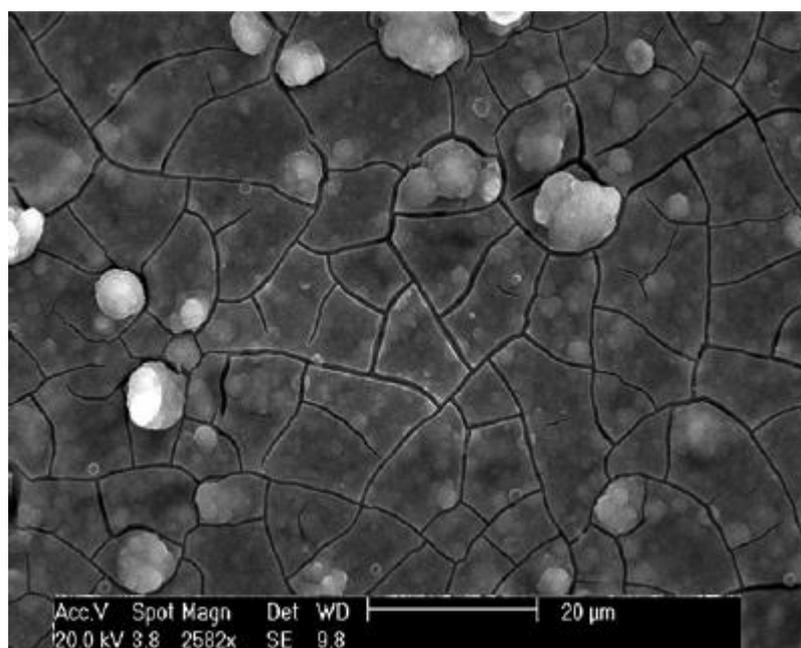


Tabela 4 – Valores de Z_{real} na frequência 15 mHz em diversos tempos de imersão para as amostras revestidas com camada de conversão.

Amostra	1 h	48 h	96h
Cu	2,4 k Ω cm ²	8,2 k Ω cm ²	12,2 k Ω cm ²
3CC	2,7 k Ω cm ²	13 k Ω cm ²	17 k Ω cm ²
5CC	3,8 k Ω cm ²	18 k Ω cm ²	22,5 k Ω cm ²
7CC	5,5 k Ω cm ²	13,2 k Ω cm ²	15 k Ω cm ²
9CC	1,7 k Ω cm ²	5 k Ω cm ²	6,3 k Ω cm ²

Figura 9 – Diagramas de impedância (A) Nyquist e (B) Bode $-\phi$ versus $\log(f)$ para amostra 3CC, variando o tempo de imersão, em solução de NaCl 3,5%.

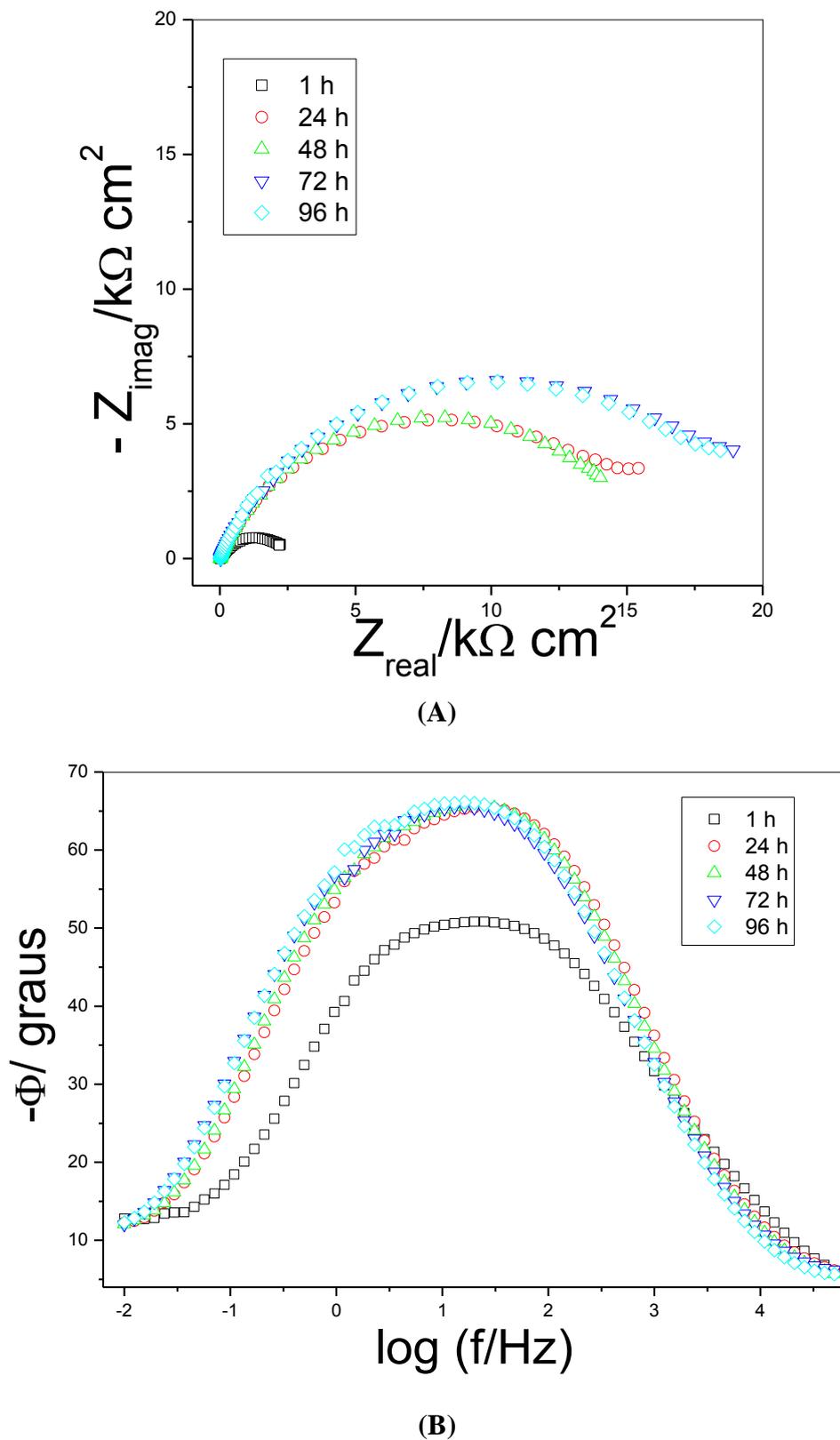
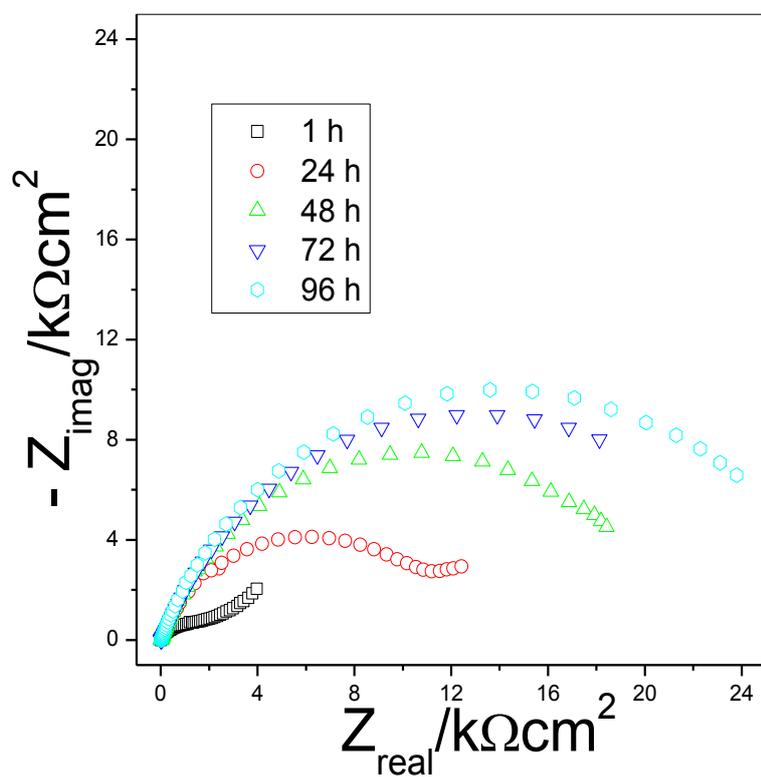
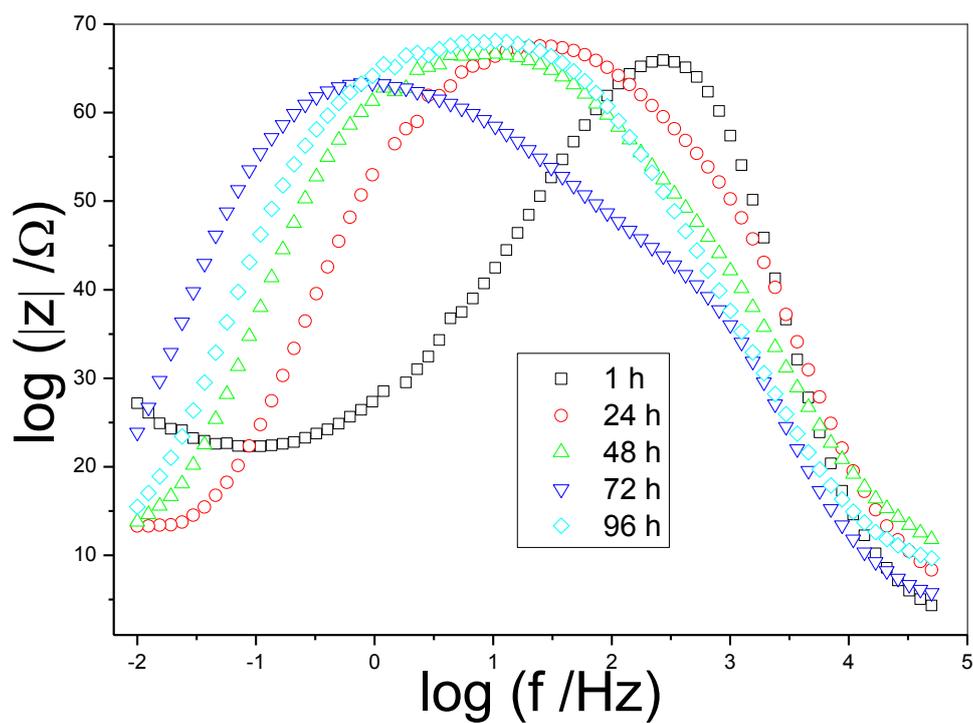


Figura 10 – Diagramas de impedância (A) Nyquist e (B) Bode $-\phi$ versus $\log(f)$ para amostra 5CC, variando o tempo de imersão, em solução de NaCl 3,5%.

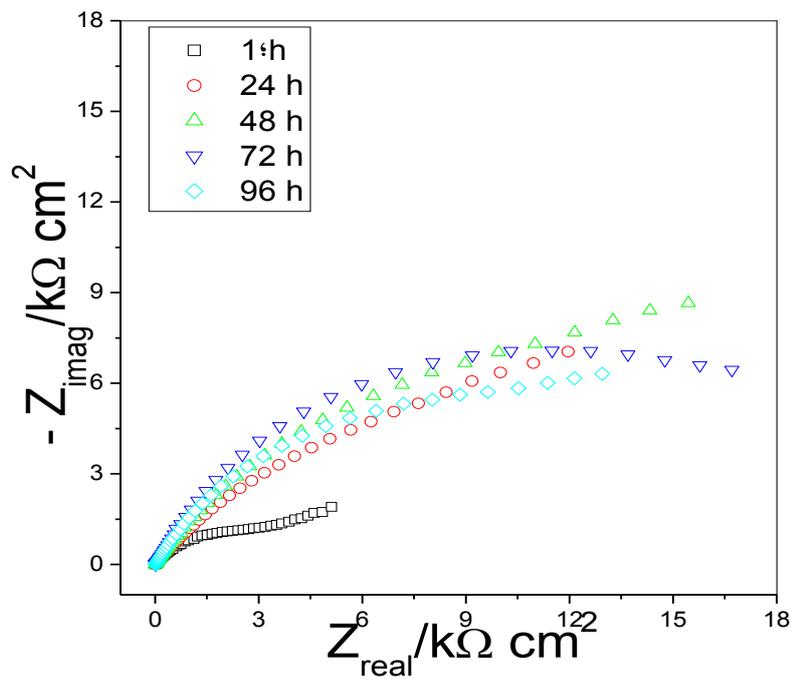


(A)

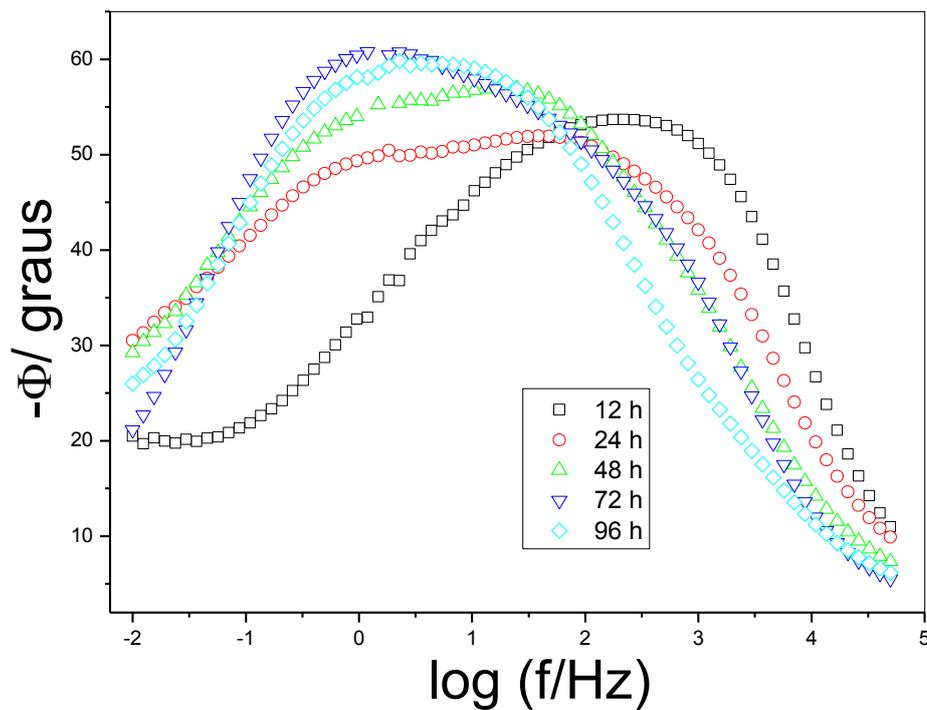


(B)

Figura 11 – Diagramas de impedância (A) Nyquist e (B) Bode $-\phi$ versus $\log(f)$ para amostra 7CC, variando o tempo de imersão, em solução de NaCl 3,5%.

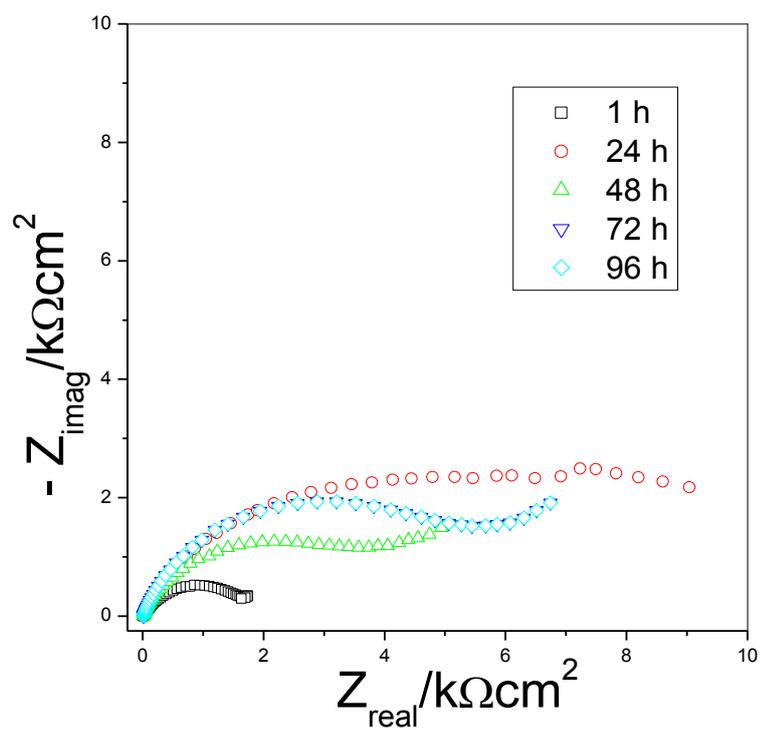


(A)

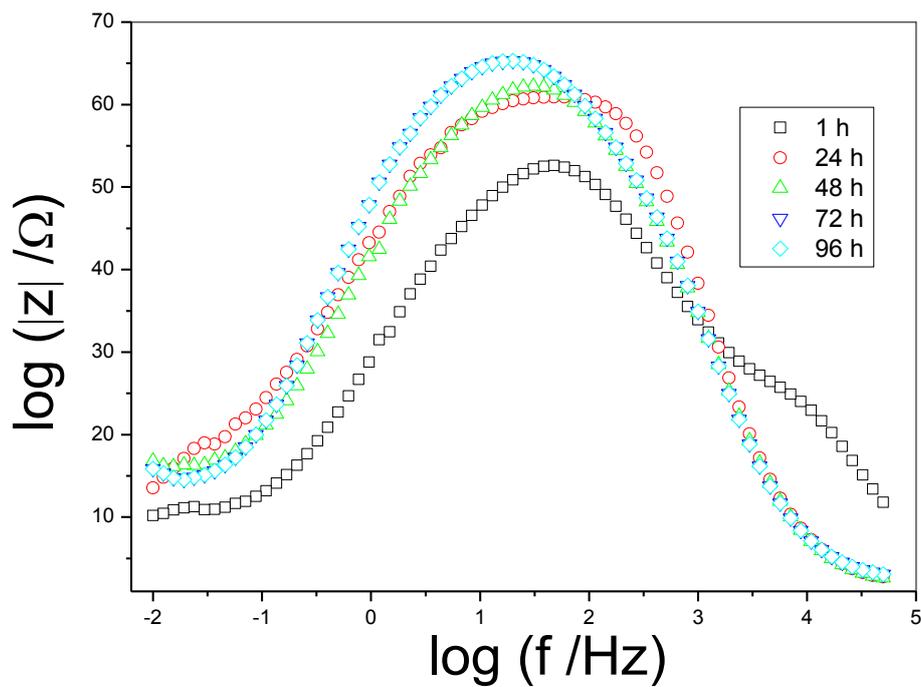


(B)

Figura 12 – Diagramas de impedância (A) Nyquist e (B) Bode $-\phi$ versus $\log(f)$ para amostra 9CC, variando o tempo de imersão, em solução de NaCl 3,5%.



(A)



(B)

5.3 ECA para as amostras Cu, 3CC, 5CC, 7CC e 9CC

Foram monitorados valores de ECA por 3600 s para as amostras revestidas com camada de conversão a base de íons de cério e amostra cobre puro (Cu), os valores adquiridos estão apresentados na (tabela 5), onde pode ser observado que entre as amostras revestidas com camada de conversão a base de cério e a amostra Cu, a amostra 5CC forneceu o maior valor de ECA, seguindo por $7CC > 3CC > 9CC > Cu$.

Tabela 5 – Valores de ECA obtidos para as amostras Cu, 3CC, 5CC, 7CC e 9CC, após 1 h de imersão 3,5% NaCl.

Amostra	ECA / V
Cu	-0,21
3CC	-0,18
5CC	-0,13
7CC	-0,14
9CC	-0,19

5.4 ECA para as amostras Cu, CuTG, 3Ce3, 5Ce3 e 7Ce3.

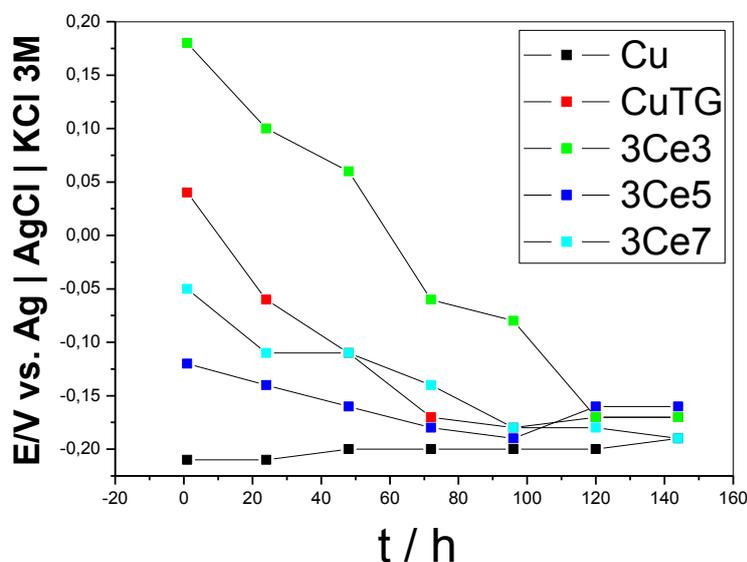
Para as amostras CuTG, 3Ce3, 5Ce3 e 7Ce3 os valores de ECA foram monitorados por 3600 s, os valores adquiridos estão apresentados na (tabela 6). Entre as amostras com filme TEOS/GPTMS dopados ou não com íons de Ce(III) , a amostra 3Ce3 foi a que forneceu maior valor de ECA inicial, seguindo a ordem de maior potencial, $3Ce3 > CuTG > 7Ce3 > 5Ce3 > Cu$.

Por 3600 s o monitoramento do ECA foi contínuo, após esse período, o ECA foi medido por 15 min antes de cada medida de impedância. A amostra 3Ce3 apresentou o menor decaimento do valor de potencial durante o tempo de 1 h a 144 h imersão conforme a Figura 13, em que somente em 120 h que o valor de potencial se aproximou ao substrato.

Tabela 6 – Valores de ECA obtidos para as amostras Cu, CuTG, 3Ce3, 5Ce3 e 7Ce3 amostras com filmes a base de TEOS/GPTMS dopados com Ce(III), após 1 h de imersão 3,5% NaCl.

Amostra	E_{CA} / V
Cu	-0,21
CuTG	0,04
3Ce3	0,18
5Ce3	-0,12
7Ce3	-0,05

Figura 13 – Gráfico do potencial de circuito aberto para as amostras Cu, CuTG, 3Ce3, 5Ce3 e 7Ce3, variando o tempo de imersão, em solução de NaCl 3,5%.



5.5 Amostra CuTG.

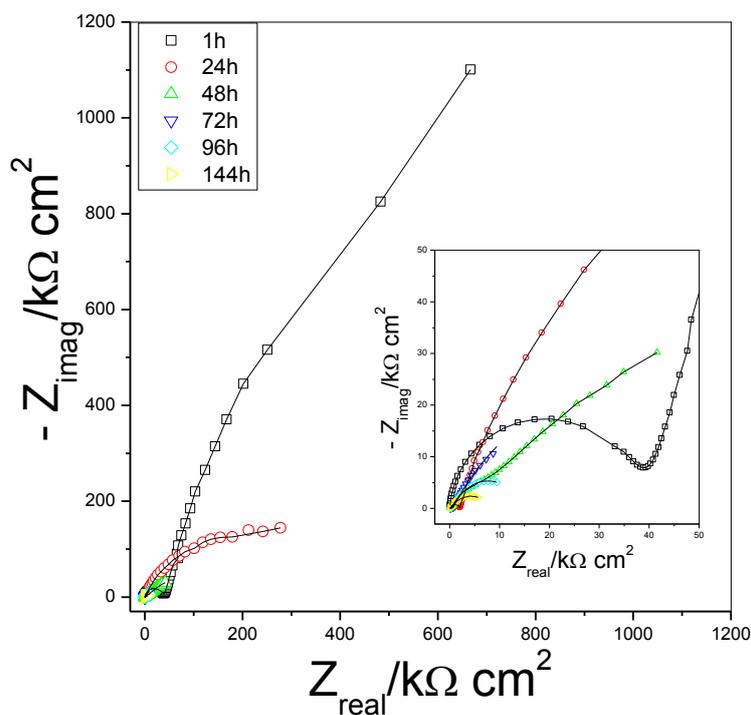
A figura 15 apresenta os diagramas de EIS da amostra CuTG, em (A) o diagrama de Nyquist e em (B) Bode $-\phi$ versus $\log(f)$. No diagrama de Nyquist observa-se o diminuição de arco capacitivos, sendo que na frequência de 10 mHz o Z_{real} para os tempos de 1, 24 e 120 h são 1750, 27 e 6,5 $k\Omega cm^2$, respectivamente, mostrando a degradação do filme. Comparando imagens da amostra CuTG antes e após 144 h de imersão no eletrólito (Figura 14) é possível verificar que produtos de corrosão sobre a superfície são formados.

Figura 14 - Imagem do eletrodo de trabalho (amostra CuTG), após (A) 1 h e (B) 144 h de imersão em NaCl 3,5%.

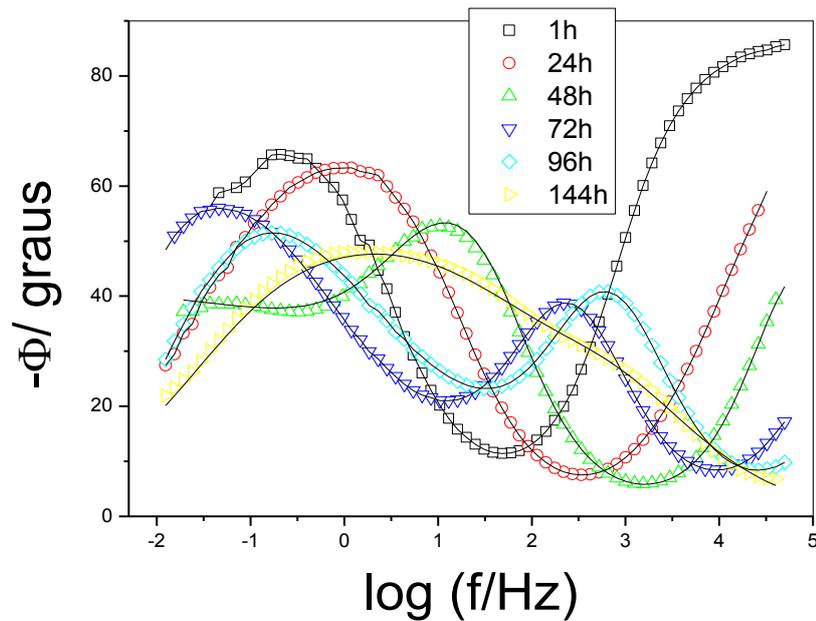


No diagrama de Bode $-\phi$ versus $\log(f)$, Figura 15B, é observado um deslocamento das constantes de baixa frequência nos tempos de 1, 24 e 48 h para frequências maiores: 0,1; 1 e 10 Hz respectivamente, para a constante de alta frequência não houve como calcular o deslocamento, já que não é possível visualizar o pico, mas analisando o ângulos de fase que nos tempos de 1, 24, 48, 72, 96 e 144 h observa-se sua diminuição de 85, 65, 43, 18, 7 e 5, respectivamente, indicando a degradação do filme.

Figura 15 – Diagramas de impedância (A) Nyquist e (B) Bode $-\phi$ versus $\log(f)$ (símbolos), e circuito elétrico equivalente ajustado (linha sólida), para amostra CuTG, variando-se os tempos de imersão, em solução de NaCl 3,5%.



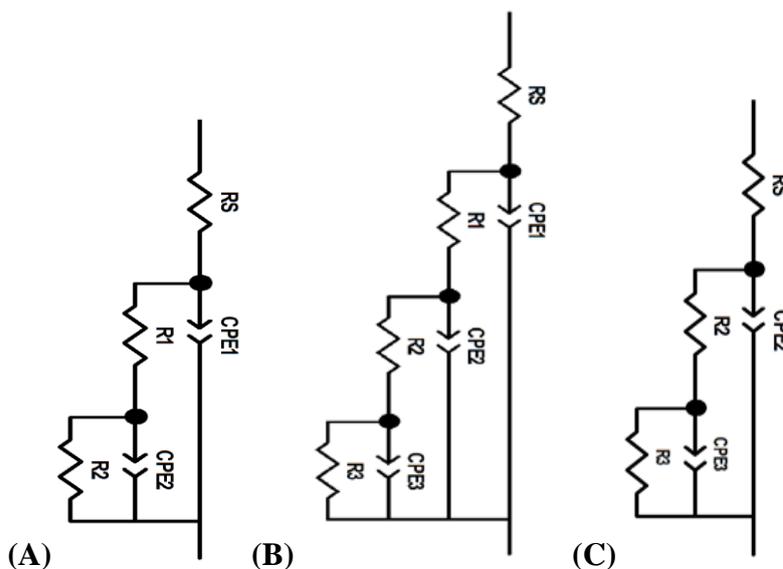
(A)



(B)

Para ajustar o circuito elétrico equivalente da amostra CuTG, utilizou-se o modelo apresentado na Figura 16. Nos tempos de 1 e 24 h foi ajustado com dois sub circuitos, onde o R_s representa a resistência da solução, $[CPE1R1]$ capacitância do filme e a resistência dos poros e $[CPE3R3]$ referentes a capacitância da dupla camada elétrica e resistência e transferência de carga do substrato, no período de 48 a 72 h o modelo do circuito evoluiu para a Figura 16B com a adição de um sub circuito $[CPE2R2]$ indicando a formação de uma camada intermediária e uma terceira evolução ocorre no 96 a 144 h quando se tem a perda do sub circuito $[CPE1R1]$ indicando a degradação do filme.

Figura 16 – Representação do circuito equivalente utilizado para modelar o comportamento da impedância da amostra CuTG (A) 1 e 24 h (B) de 48 a 72 h (C) 96 a 140 h de imersão em NaCl 3,5%.



Na tabela 7 pode se observar os aumentos das capacitâncias (CPE1) nos tempos de 1 e 72 h, que está relacionada a penetração do eletrólito no filme. No sub circuitos [CPE3R3], a capacitância teve um aumento nos tempos de 1, 24 e 48 h para 2, 12 e 70 $\mu\text{Fcm}^{-2} \text{s}^{\alpha-1}$ e diminuição na resistência de 4870, 365 e 15 $\text{k}\Omega \text{cm}^2$ no mesmo período indicando o ataque do eletrólito no substrato.

Tabela 7 – Valores dos ajustes do circuito elétrico equivalente realizado com os circuitos apresentados na Figura 13, para a amostra CuTG em solução de NaCl 3,5%. Os erros estimados de cada elemento são dados em parênteses.

Time (h)	1	24	48	72	96	144
R_s (Ωcm^2)	74	70	70	70	45 (0,8)	23
CPE-T_1 ($\mu\text{Fcm}^{-2} \text{s}^{\alpha-1}$)	0,007 (4)	0,03 (8)	0,01 (7)	0,12 (6)		
α_1	0,9 (0,3)	0,8 (0,8)	0,9 (0,6)	1		
R_1 ($\text{k}\Omega \text{cm}^2$)	39 (0,7)	2 (0,5)	0,4 (0,4)	0,03 (2)		
CPE-T_2 ($\mu\text{Fcm}^{-2} \text{s}^{\alpha-1}$)			11 (4)	9 (6)	10 (6)	130 (13)
α_2			0,8 (0,4)	0,8 (1)	0,8 (0,9)	0,6 (1)
R_2 ($\text{k}\Omega \text{cm}^2$)			7 (3)	0,52 (1)	0,3 (2)	0,1
CPE-T_3 ($\mu\text{Fcm}^{-2} \text{s}^{\alpha-1}$)	2 (0,9)	12 (0,7)	70 (1)	350 (0,6)	310 (0,7)	180 (9)
α_3	0,8 (0,5)	0,7 (0,3)	0,5 (1)	0,6 (0,6)	0,6 (0,6)	0,5 (1)
R_3 ($\text{k}\Omega \text{cm}^2$)	4780 (7)	365 (1)	15 (6)	83 (11)	19 (3)	9 (1)
χ^2 (10^{-3})	3	2	0,4	1	1	0,6

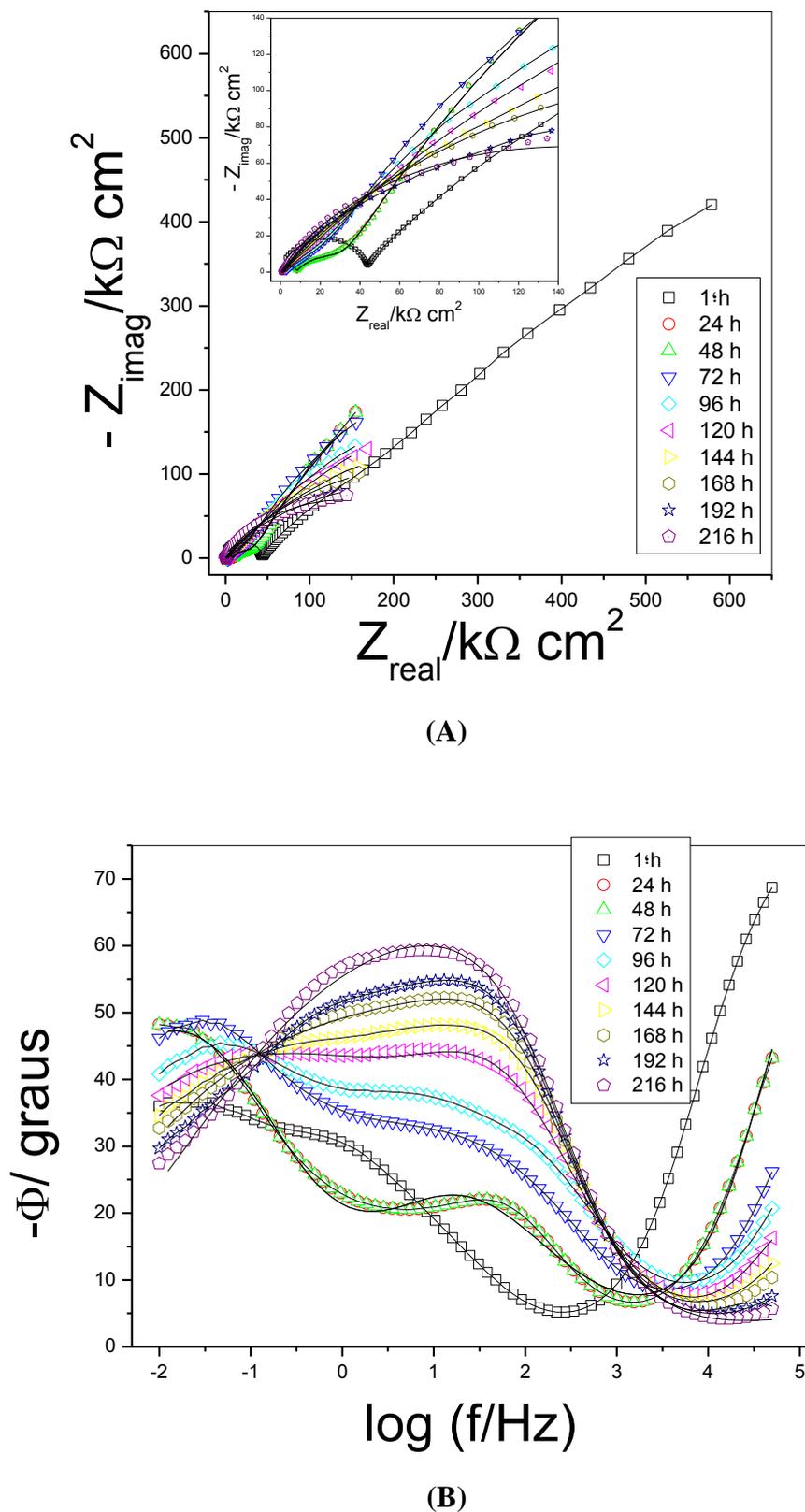
5.6 Amostras 3Ce3, 5Ce3 e 7Ce3.

5.6.1 Amostra 3Ce3.

Os gráficos de EIS da amostra 3Ce3 são apresentados na Figura 17, no diagrama de Nyquist (Figura 17A) foi observado na primeira 1 hora o maior arco capacitivo e com o passar do tempo, este vai diminuindo gradativamente até chegar a valores próximo ao do substrato após 216 h ($f=15$ mHz). Os valores de Z_{real} para a amostra 3Ce3 nos tempos de 1, 24, 168 e 192 h foram 470, 120, 130, 120 $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$, respectivamente, indicando a degradação do filme.

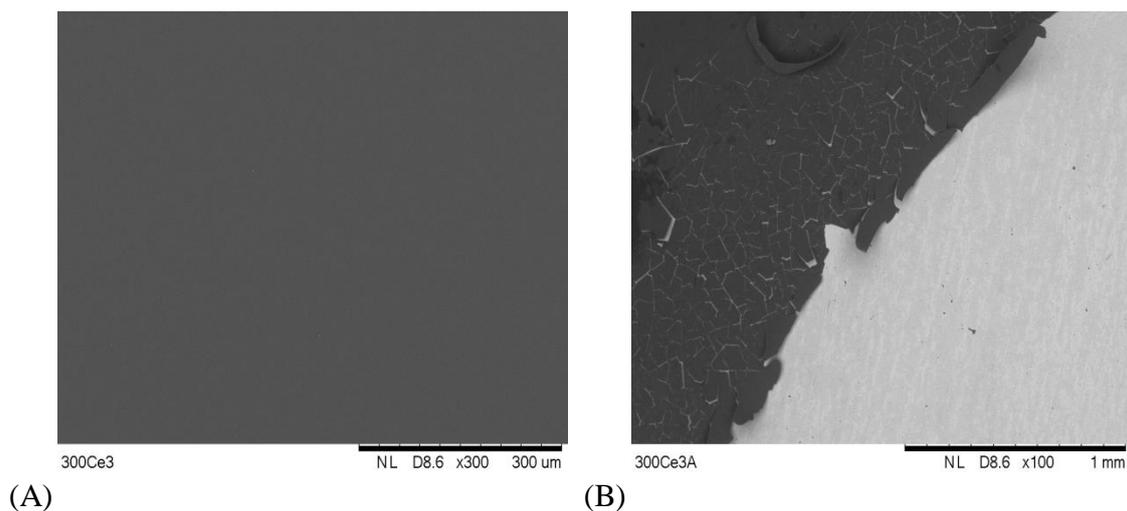
Nos diagramas Bode $-\phi$ versus $\log(f)$ da amostra 3Ce3 (Figura 17B) observam-se três constantes de tempo no período de 1 a 192 h. A constante de alta frequência vai diminuindo seu valor de ângulo de fase conforme aumenta o tempo de imersão (1, 24, 48, 72, 96 e 216 h tem-se a diminuição respectiva de 85, 70, 43, 42, 27 e 5 graus), indicando a degradação do filme pelo ataque do eletrólito, e no tempo de 216 h de imersão, observa-se a sobreposição das constantes de frequência intermediária e a de baixa frequência. Essa amostra comparada com os demais filmes dopados com íons de cério (III) foi a que se forneceu menor decaimento dos valores do ângulos de fase da alta frequência, indicando uma melhor proteção contra a corrosão.

Figura 17 – Diagramas de impedância (A) Nyquist e (B) Bode $-\phi$ versus $\log(f)$ (símbolos), e circuito elétrico equivalente ajustado (linha sólida), para amostra 3Ce3, variando-se os tempos de imersão, em solução de NaCl 3,5%.



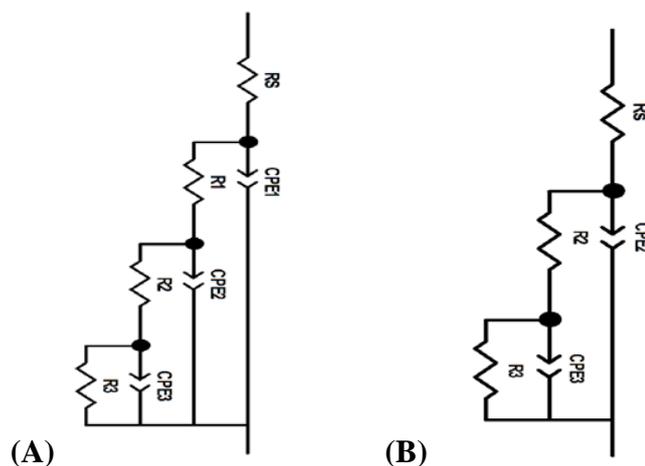
O decaimento do valor de ângulo de fase da constante de alta frequência e do diâmetro dos arcos capacitivos pode estar relacionada a degradação do filme e o efeito de *water uptake* [23], que é a absorção de água pelo revestimento causando a hidratação do filme e com isso, cria-se tensão no filme e conseqüentemente há a geração de trincas e descolamento do substrato, como pode ser visto pelas imagens de microscópio eletrônico de varredura (MEV), Figura 16. Na Figura 18 A e B, observa-se um filme antes da imersão e após 216 h de contato com o eletrólito, comparando essas duas imagens, observa-se após ataque, o livre acesso do eletrólito ao substrato através do descolamento do filme evidenciado, mostrando a degradação total da região exposta à solução.

Figura 18 – MEV amostra 3Ce3 (A) não atacada (B) atacada.



Os ajustes de circuitos elétricos equivalentes (Figura 19) para a amostra 3Ce3 utilizou três sub circuitos em paralelo, onde [CPE1R1] pode ser atribuído à capacitância do filme e a resistência dos poros, [CPE2R2] a uma camada intermediária (possivelmente a formação de um óxido hidróxido de cério), e em paralelo com o sub circuito anterior, estão os componentes [CPE3R3], são referentes à capacitância da dupla camada elétrica e resistência a transferência de carga do substrato, o modelo proposto está representado na Figura 19A, no tempo de 216 h (Figura 19B) é observado uma evolução no modelo de circuito proposto, ou seja, a perda de um sub circuito [CPE1R1], indicando o degradação do filme.

Figura 19 – Representação do circuito equivalente utilizado para modelar o comportamento da impedância da amostra 3Ce3 (A) para o período de 1 a 192 h e (B) para a partir 216 h de imersão em NaCl 3,5%.



Na tabela 8 é possível observar que para o sub circuito [CPE3R3] houve um aumento da capacitância no tempo de 1, 24 e 48 de 47, 240 e 244 $\mu\text{Fcm}^{-2}\text{s}^{-1}$, e no valores de R3 houve o decaimento mais lento comparado as demais amostras deste trabalho em que no tempo de 1, 24, 48, 120 e 168 tem-se valores de 288, 117, 117, 100 e 49 $\text{k}\Omega\text{cm}^2$ indicando uma boa estabilidade para esse filme contra a corrosão.

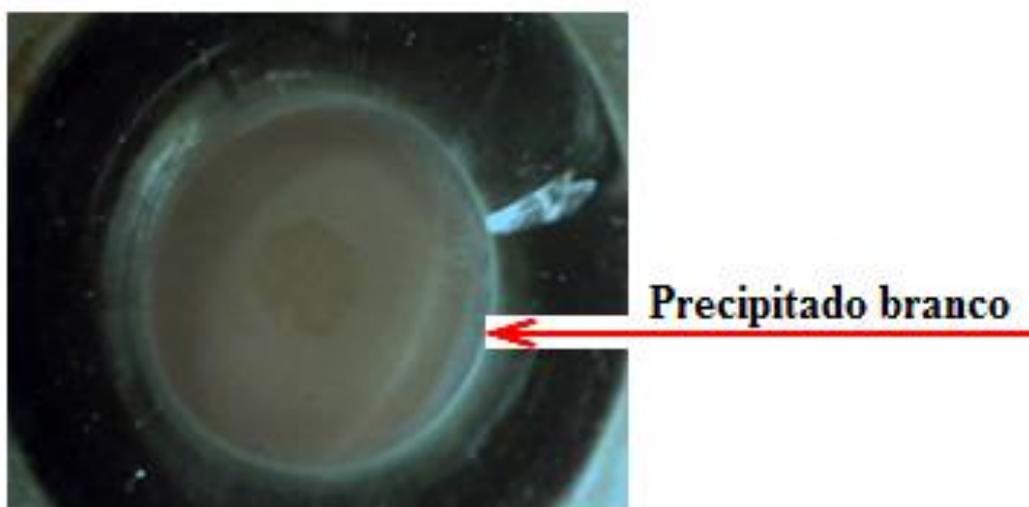
Tabela 8 – Valores dos ajustes do circuito elétrico equivalente realizado com os circuitos apresentados na Figura 2A, para a amostra 3Ce3 com 300 ppm de Ce(III) em solução de NaCl 3,5%. Os erros estimados de cada elemento são dados em parênteses.

Tempo (h)	1	24	48	120	168	192	216
Rs (Ωcm^2)	30	50	50	50	50	30 (3)	26 (4)
CPE-T₁ ($\mu\text{Fcm}^{-2}\text{s}^{-1}$)	0,003 (2)	0,01 (12)	0,01 (12)	0,09 (17)	0,3 (4)	140 (1)	
α_1	1	0,9 (1)	0,9 (1)	0,9 (1)	1	0,4 (2)	
R₁ ($\text{k}\Omega\text{cm}^2$)	2 (5)	0,7 (0,8)	0,7 (0,8)	0,05 (0,8)	0,01 (0,6)	0,02 (4)	
CPE-T₂ ($\mu\text{Fcm}^{-2}\text{s}^{-1}$)	0,007 (15)	38 (4)	38 (4)	50 (3)	41 (4)	42 (4)	104 (3)
α_2	1	0,6 (1)	0,6 (1)	0,7 (0,6)	0,8 (1)	0,8 (0,5)	0,5 (3)
R₂ ($\text{k}\Omega\text{cm}^2$)	1 (8)	2	3 (2)	1 (6)	0,5 (16)	6 (6)	0,01 (8)
CPE-T₃ ($\mu\text{Fcm}^{-2}\text{s}^{-1}$)	47 (0,9)	240 (1)	244 (1)	142 (1)	140 (1)	10 (5)	61 (7)
α_3	0,5 (0,8)	0,7	0,7	0,5 (0,7)	0,5 (0,8)	1	0,8 (0,9)
R₃ ($\text{k}\Omega\text{cm}^2$)	288 (10)	117 (8)	117 (8)	100 (6)	49 (4)	42 (6)	30 (3)
$\chi^2 (10^{-3})$	1	0,9	0,9	0,1	0,3	0,7	0,5

5.6.2 Amostra 5Ce3.

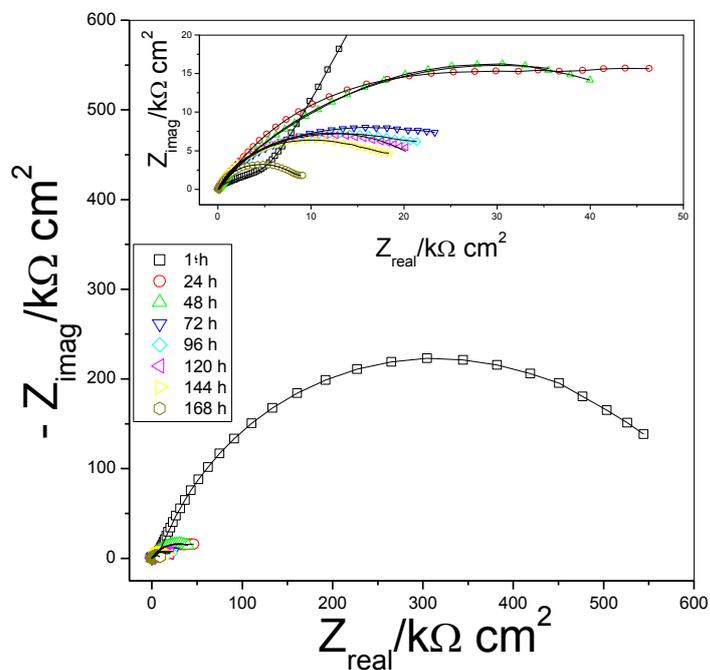
Os gráficos de EIS para a amostra 5Ce3 estão representados na figura 21, sendo (A) o Nyquist e (B) o Bode $-\phi$ versus $\log f$. No diagrama de Nyquist, a partir do tempo de imersão de 1 hora, foi observado a diminuição de Z_{real} nos arcos capacitivos, e na frequência de 15 mHz para os tempos de 1, 24, 48, 72, 168 h os valores Z_{real} são 503, 41, 35, 21 e 8 $\text{k}\Omega \text{cm}^2$ respectivamente, indicando um decaimento acentuado que pode ser relacionado a formação de um precipitado branco sobre a superfície do substrato provavelmente atribuído à hidratação do filme como visto na Figura 20.

Figura 20 - Imagem do eletrodo de trabalho (amostra 5Ce3), após 48 horas de imersão em solução de NaCl 3,5%.

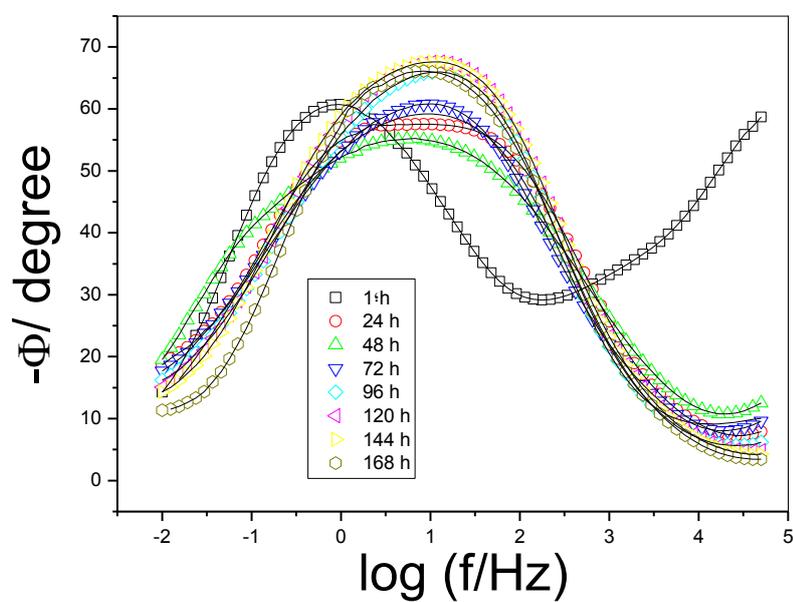


No diagrama de Bode $-\phi$ versus $\log f$ (Figura 21A) três constantes foram apresentadas no tempo de 1 hora, e no período de 24 h de imersão observa um deslocamento das constantes de alta e baixa frequência para uma frequência intermediária levando a sobreposição das constantes em frequência intermediárias (10 Hz) até o tempo de 72 h. Para a constante de alta frequência foi observado a diminuição do ângulo de fase no tempo 1, 24, 48, 72, 96 e 144 para 58, 13, 9, 8, 6 e 4 - Φ / graus respectivamente.

Figura 21 – Diagramas de impedância (A) Nyquist e (B) Bode $-\phi$ versus $\log(f)$ (símbolos), e circuito elétrico equivalente ajustado (linha sólida), para amostra 5Ce3, variando-se os tempos de imersão, em solução de NaCl 3,5%.



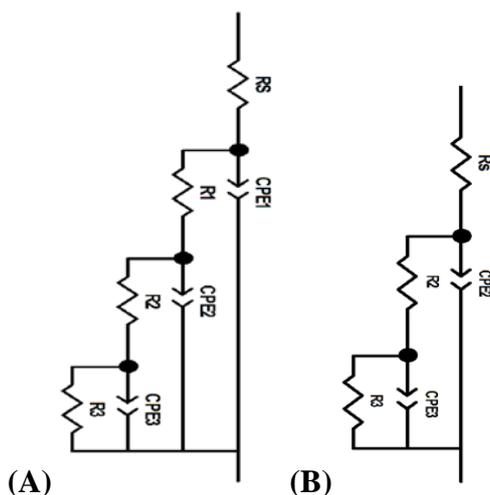
(A)



(B)

Foi utilizada um circuito elétrico equivalente para o tempo de 1 h, Figura 22A, sendo que o [CPE1R1] pode ser atribuído à capacitância do filme e resistência dos poros, elementos [CPE2R2], atribuído às características de uma camada intermediária entre o substrato e filme, e em paralelo com o sub circuito anterior, os componentes [CPE3R3], referentes à capacitância da dupla camada elétrica e resistência e transferência de carga do substrato, e já o no tempo de 24 a 168 tem-se a perda de um sub conjunto o [CPE1R1] evoluindo o circuito para a Figura 22B indicando a degradação do filme.

Figura 22 – Representação do circuito equivalente utilizado para modelar o comportamento da impedância da amostra 5Ce3 para o período de a partir de 1 h (A) para a partir de 24 até 168 h (B).



Na tabela 9 observa se o sub circuitos [CPE1R1] somente para o tempo de 1 h indicando rompimento do filme e uma condição não muito efetiva contra a corrosão do substrato cobre, e para o sub circuitos [CPE3R3] tem-se o aumento da capacitância de CPE3 indicando o aumento da superfície de contato com o eletrólito, nos tempos de 1, 24 e 48 h de respectivamente 2, 27 e 41 $\mu\text{Fcm}^{-2}\text{s}^{\alpha-1}$, e diminuição do valor da resistência R3 no tempo de 1 a 24 h de 683 $\text{k}\Omega\text{cm}^2$ para 57 $\text{k}\Omega\text{cm}^2$ indicando o ataque do eletrólito no substrato, chegando a 9 $\text{k}\Omega\text{cm}^2$ no tempo de 168 h.

Tabela 9 – Valores dos ajustes do circuito elétrico equivalente realizado com os circuitos apresentados na Figura 2A, para a amostra 5Ce3 com 500 ppm de Ce(III) em solução de NaCl 3,5%. Os erros estimados de cada elemento são dados em parênteses.

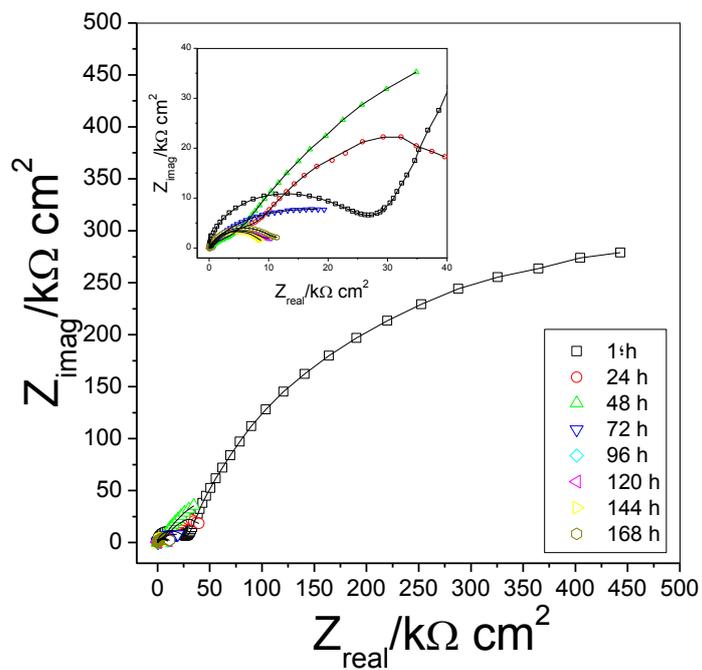
Time (h)	1	24	48	72	96	120	144	168
Rs ($\Omega \text{ cm}^2$)	30	30	30	30	23 (0,6)	23 (0,4)	24 (0,5)	24 (0,4)
CPE-T₁ ($\mu\text{Fcm}^{-2} \text{ s}^{\alpha-1}$)	0,008 (5)							
α_1	0,9 (1)							
R₁ ($\text{k}\Omega \text{ cm}^2$)	0,9							
CPE-T₂ ($\mu\text{Fcm}^{-2} \text{ s}^{\alpha-1}$)	1 (15)	9 (7)	12 (7)	32 (5)	81 (0,6)	81 (0,6)	85 (0,6)	103 (0,6)
α_2	0,6 (2)	0,4 (1)	0,5 (0,9)	0,5 (0,8)	0,7 (0,3)	0,7 (0,1)	0,7 (0,4)	0,7 (0,3)
R₂ ($\text{k}\Omega \text{ cm}^2$)	6 (5)	0,06 (1)	0,06 (1)	0,04 (2)	0,1 (23)	10 (0,7)	0,075 (19)	0,05 (13)
CPE-T₃ ($\mu\text{Fcm}^{-2} \text{ s}^{\alpha-1}$)	2 (6)	27 (1)	41 (1)	34 (3)	2 (1)	0,008 (13)	2 (13)	3 (9)
α_3	0,8 (5)	0,7 (0,3)	0,6 (0,3)	0,7 (0,6)	1	1	1	1
R₃ ($\text{k}\Omega \text{ cm}^2$)	683 (2)	57 (1)	60 (0,9)	30 (1)	10 (0,8)	1 (19)	9 (0,6)	8 (0,6)
$\chi^2 (10^{-3})$	1	0,4	0,2	1	1	0,9	1	0,8

5.6.3 Amostra 7Ce3.

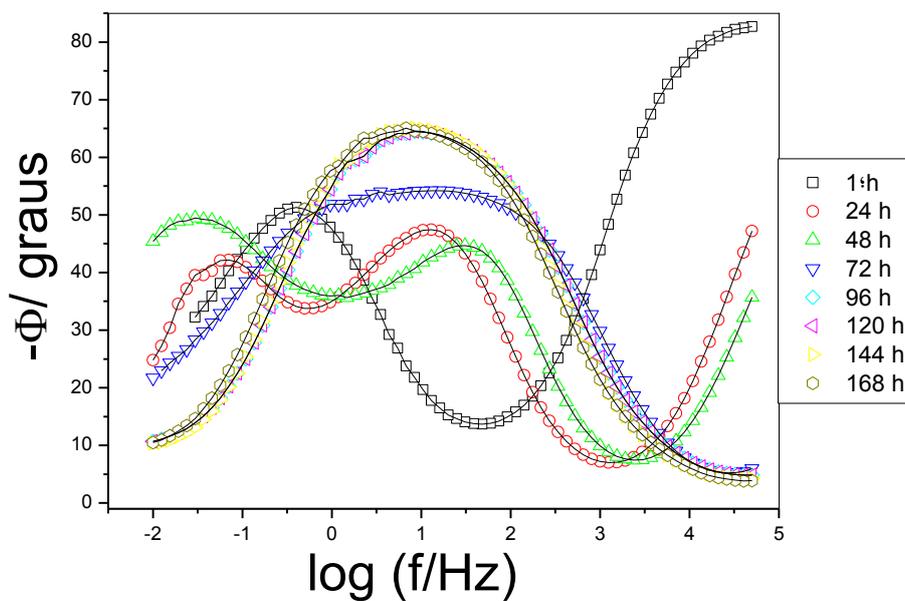
Os resultados EIS para a amostra 7Ce3 podem ser observados na Figura 23, e no diagrama de Nyquist (Figura 23A) tem-se diminuição contínua dos arcos capacitivos que em primeira análise pode ser associado a desgaste do filme pela ação do ataque do eletrólito, é observado diminuição dos arco capacitivos de 1h para o de 24 h na frequência de 45 mHz variando de 364 para 20 $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$ e já nos tempos de 144 h chegando a 9 $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$.

Pelo diagrama de Bode $-\phi$ versus $\log(f)$, (Figura 23B) para a amostra 7Ce3 pode-se observar que para a medida de tempo de 1 h duas constantes de tempo, a de alta frequência relacionado ao filme e a de baixa frequência ($\sim 0,39$ mHz) ao substrato. No tempo de 24 e 48 horas de imersão há o surgimento de uma nova constante de tempo, uma em alta frequência que é atribuída ao filme com ângulo de fase na frequência ao redor de ~ 100 mHz outra intermediária indicando a formação de uma camada intermediária entre o substrato e filme.

Figura 23 – Diagramas de impedância (A) Nyquist e (B) Bode $-\phi$ versus $\log(f)$ (símbolos), e circuito elétrico equivalente ajustado (linha sólida), para amostra 7Ce3, variando-se os tempos de imersão, em solução de NaCl 3,5%.



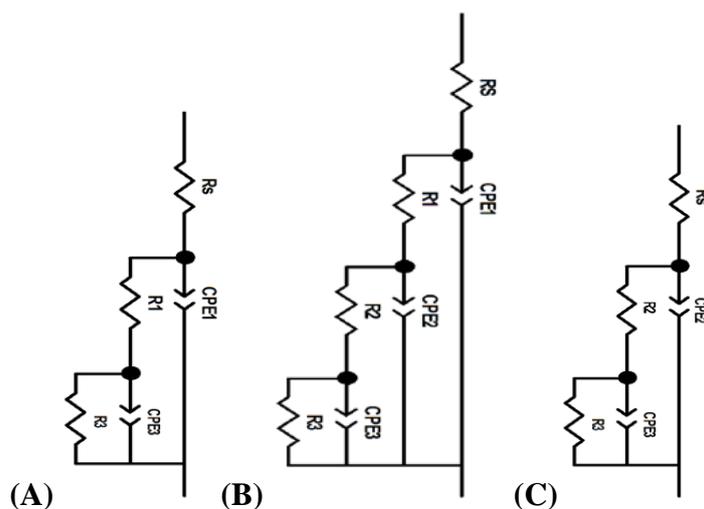
(A)



(B)

Foi utilizado o modelo do circuito elétrico equivalente Figura 23 para ajuste dos dados da Figura 21, para o tempo de 1 h (Figura 23A) foi atribuído [CPE1R1] à capacitância do filme e resistência dos poros, e os elementos do sub circuito [CPE3R3], que são referentes à capacitância da dupla camada elétrica e resistência a transferência de carga do substrato. No tempo de 24 h há o surgimento de outro sub circuito no sistema [CPE2R2] atribuído à camada intermediária, possivelmente de óxido de hidróxido de cério, Figura 24B e no tempo de 72 a 144 h tem se a perda [CPE1R1], indicando a degradação do filme Figura 24C.

Figura 24 – Representação do circuito equivalente utilizado para modelar o comportamento da impedância da amostra 7Ce3 para o período de a partir de 1 h (A) para a partir de 24 a 48 h (B), para o tempo de 72 até 144 h (C).

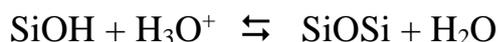


Na tabela 10, são apresentados os valores dos ajustes dos circuitos elétricos equivalentes realizados com os circuitos apresentados na Figura 24, para a amostra 7Ce3, é possível observar o R1 que no tempo de 1, 24 e 48 h sofreu uma diminuição partindo de 26 para 0,5 e 0,2 $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$, respectivamente indicando a degradação do filme e para os sub circuitos [CPE3R3] tem-se o aumento da capacitância no período de 1, 24 e 48 h de 3, 85 e 100 $\mu\text{Fcm}^{-2} \text{ s}^{\alpha-1}$ e a diminuição da resistência de 841 no tempo de 1 h para 94 $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$ no tempo de 24 h indicando o ataque no substrato cobre pelo eletrólito.

Tabela 10 – Valores dos ajustes do circuito elétrico equivalente realizado com os circuitos apresentados na Figura 2C, para a amostra 7Ce3 com 700 ppm de Ce(III) em solução de NaCl 3,5%. Os erros estimados de cada elemento são dados em parênteses.

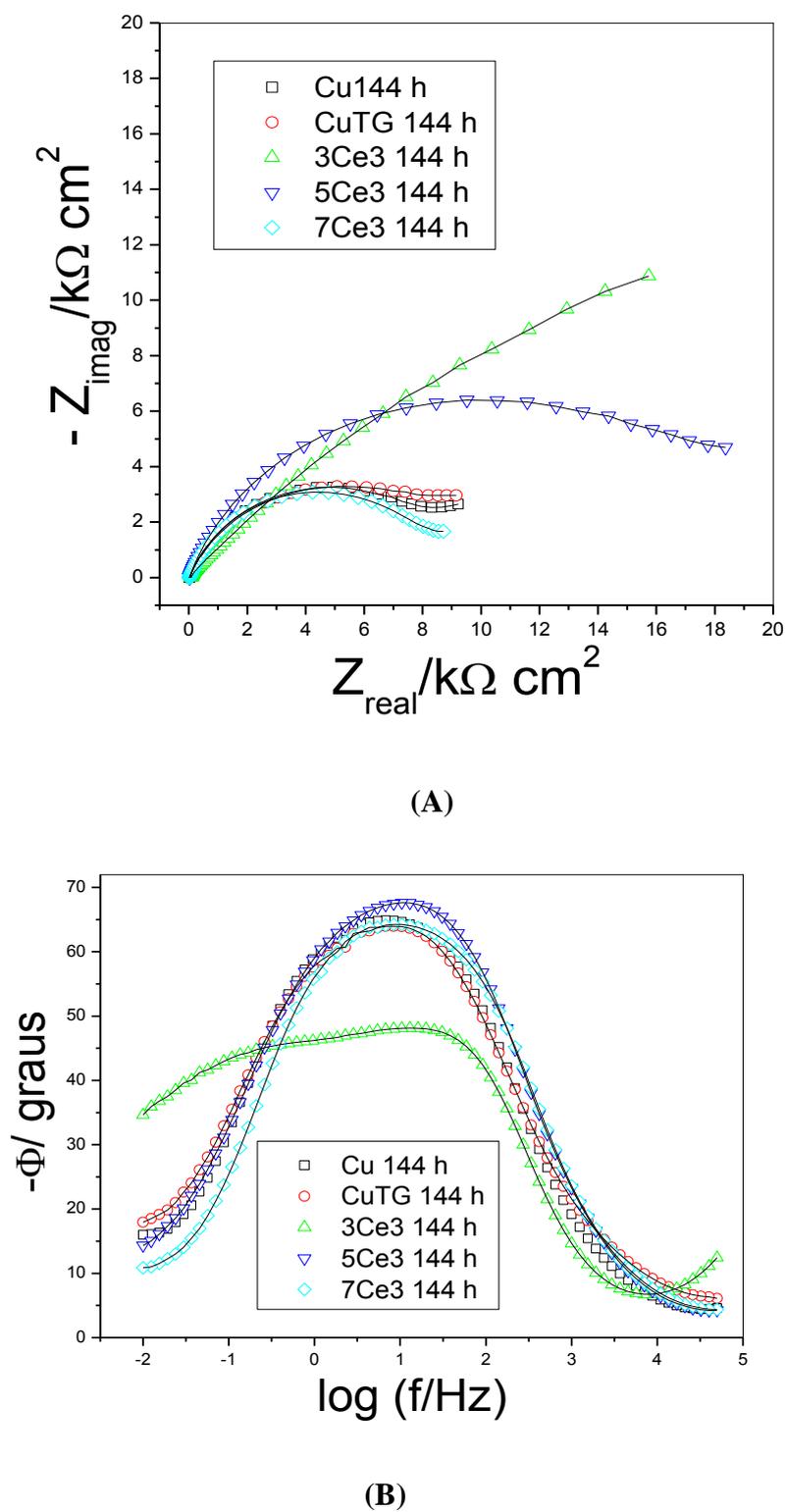
Time (h)	1	24	48	72	96	120	144
Rs ($\Omega \text{ cm}^2$)	40	30	55	37 (1)	23 (0,6)	23 (0,4)	24 (0,5)
CPE-T₁ ($\mu\text{Fcm}^{-2}\text{s}^{\alpha-1}$)	0,04 (4)	0,03 (6)	0,02 (14)				
α_1	0,9 (0,4)	0,8 (0,5)	0,9 (1)				
R₁ ($\text{k}\Omega \text{ cm}^2$)	26 (0,8)	0,5 (0,3)	0,2 (0,7)				
CPE-T₂ ($\mu\text{Fcm}^{-2}\text{s}^{\alpha-1}$)		12 (2)	14 (3)	94 (0,4)	86 (0,7)	81 (0,6)	85 (0,6)
α_2		0,8 (0,5)	0,8 (0,7)	0,6 (0,2)	0,7 (0,3)	0,7 (0,1)	0,7 (0,4)
R₂ ($\text{k}\Omega\text{cm}^2$)		7 (2)	3 (3)	0,01 (10)	0,1 (23)	10 (0,70)	0,00007 (19)
CPE-T₃ ($\mu\text{Fcm}^{-2}\text{s}^{\alpha-1}$)	3 (1)	85 (0,8)	100 (0,7)	1 (3)	2 (14)	8 (13)	2 (13)
α_3	0,7 (0,7)	0,6 (1)	0,6 (0,07)	1	1	1	1
R₃ ($\text{k}\Omega \text{ cm}^2$)	841 (3)	94 (6)	324 (17)	28 (0,9)	10 (0,8)	0,001 (0,7)	0,009 (0,6)
$\chi^2 (10^{-3})$	2	0,3	0,8	3	1	1	1

A diminuição de resistência dos filmes híbridos pode ser ocasionada pelo acesso de eletrólito em defeitos do filme ou regiões em que os grupamentos (Si-OH) não sofreram condensação formando os grupos siloxano (Si-O-Si). Também com o aumento do tempo de imersão os grupamentos siloxanos podem sofrer reação de hidrólise devido à presença do eletrólito, deslocando o equilíbrio para a formação de grupos silanol, que diminui a resistência do filme híbrido.



Todas as amostras revestidas com filme híbrido dopado com Ce(III) apresentaram valor de E_{CA} superior ao substrato e a amostra sem dopante de íons de Ce(III). A amostra 3Ce3 no diagrama de Nyquist no tempo de 144 h (Figura 25A) apresentaram o maior arco capacitivo, e no diagramas Bode $-\phi$ versus $\log(f)$, Figura 25B, observa-se três constantes no tempo, indicando um melhor comportamento contra a corrosão comparado as demais amostra que neste período de tempo não apresentam a constante de maior frequência observada inicialmente.

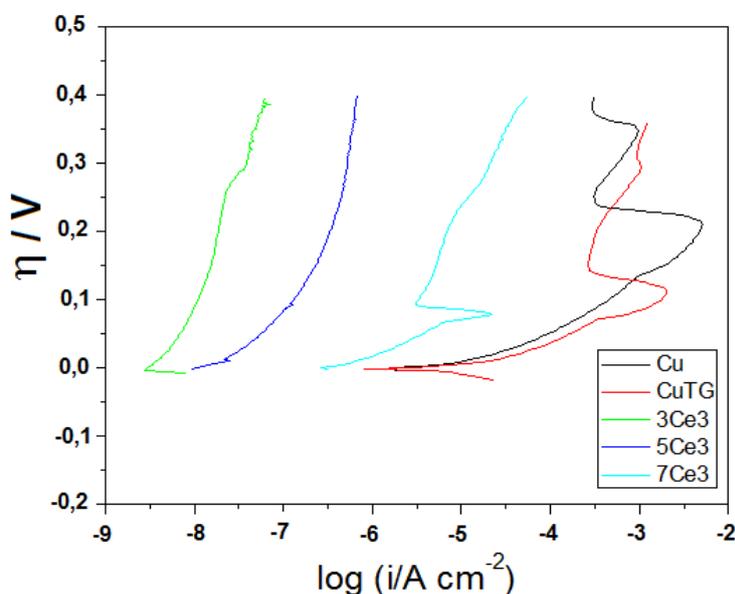
Figura 25 – Diagramas de impedância (A) Nyquist e (B) Bode $-\phi$ versus $\log(f)$ (símbolos), e circuito elétrico equivalente ajustado (linha sólida), para as amostras Cu, CuTG, 3Ce3, 5Ce3 e 7Ce3, após 144 horas de imersão, em solução de NaCl 3,5%.



5.7 Polarização potenciodinâmica para as amostras Cu, CuTG, 3Ce3, 5Ce3 e 7Ce3.

Na figura 26 é apresentado o gráfico das curvas sobrepotencial, para as amostras Cu, CuTG, 3Ce3, 5Ce3 e 7Ce3. Foi feita a interpolação dos eixos X e Y, e fixando o potencial no valor de 200 mV observa-se uma demanda de corrente de 460; 32; 0,018; 0,3 e 6 $\mu\text{A cm}^{-2}$, respectivamente, tendo-se a menor densidade verificada para a amostra 3Ce3. Todas as amostras revestidas com filme híbrido TEOS/GPTMS, dopado com Ce(III) apresentaram melhores resultados do que a amostra (CuTG) com filme híbrido sem dopante. Portanto é possível observar a seguinte ordem de aumento de corrente: 3Ce3 < 5Ce3 < 7Ce3 < CuTG < Cu, indicando que a amostra 3Ce3 fornece maior proteção ao substrato.

Figura 26 - Curvas sobrepotencial, para as amostras Cu, CuTG, 3Ce3, 5Ce3 e 7Ce3 obtido com taxa de varredura de 0,16 mV s⁻¹ em solução de NaCl 3,5%.



5.8 Comparativos de E_{CA} entre as amostras Cu, CuTG, 3Ce4, 5Ce4 e 7Ce4.

Os valores de potencial de circuito aberto (E_{CA}) obtidos após 3600 s são apresentados na Tabela 11. Entre os valores apresentados nesta tabela, a amostra 5Ce4 apresentou o maior valor de E_{CA}, um caráter de potencial mais positivo em comparação as demais amostras.

Tabela 11 – Valores de ECA obtidos para as amostras (Cu, CuTG, 3Ce4, 5Ce4 e 7Ce4), com filmes a base de TEOS/GPTMS dopados com Ce⁺⁴, após 1 h de imersão 3,5% NaCl.

Amostra	E_{CA} / V
Cu	-0,21
CuTG	0,04
3Ce4	-0,07
5Ce4	0,11
7Ce4	-0,17

5.9 Amostras 3Ce4, 5Ce4 e 7Ce4

5.9.1 Amostra 3Ce4

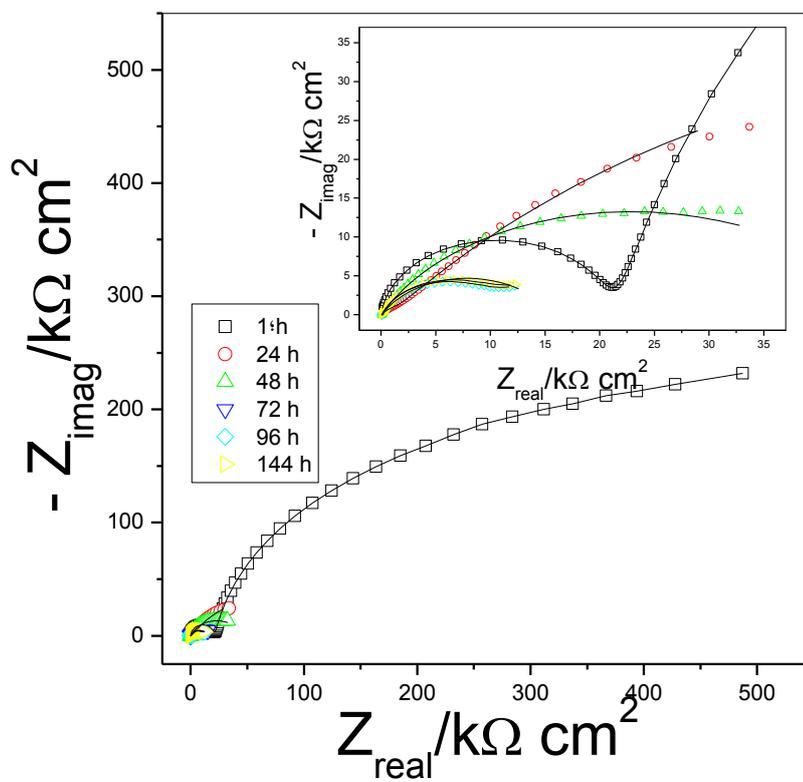
Os gráficos de EIS para a amostra 3Ce4 são apresentadas na Figura 28 e no diagrama de Nyquist (Figura 28A) foi observado diminuição dos valores de Z_{real} , de 371 $k\Omega\text{ cm}^2$ (1 h), para 14 $k\Omega\text{ cm}^2$ (24 h), e 10 $k\Omega\text{ cm}^2$ (96 h) na frequência de 45 mHz, indicando a degradação do filme.

Nos diagramas Bode $-\phi$ versus $\log(f)$ para amostra 3Ce4 (Figura 28B) na medida de 1 h foi observado duas constantes de tempo, uma em alta frequência com ângulo de fase ao redor de 83 graus na frequência de 100 kHz, e uma outra constante em baixa frequência em ~1 Hz. Na medida no tempo de 24 h nota se o surgimento de uma nova constante, formando três constantes de tempo sendo, em 0,03 Hz para de baixa frequência, ~ 100 Hz uma constante intermediaria e uma constante de alta frequência com o ângulo de fase 19 graus na frequência de ~50 kHz. Na medida de 48 h tem se uma sobreposição de duas constantes de tempo, e em 10 mHz observa-se o desaparecimento da constante de tempo de alta frequência, as medidas foram acompanhadas até 144 h onde observa se a sobreposição das constantes indicando a degradação do filme e corrosão do cobre como visto pela Figura 27.

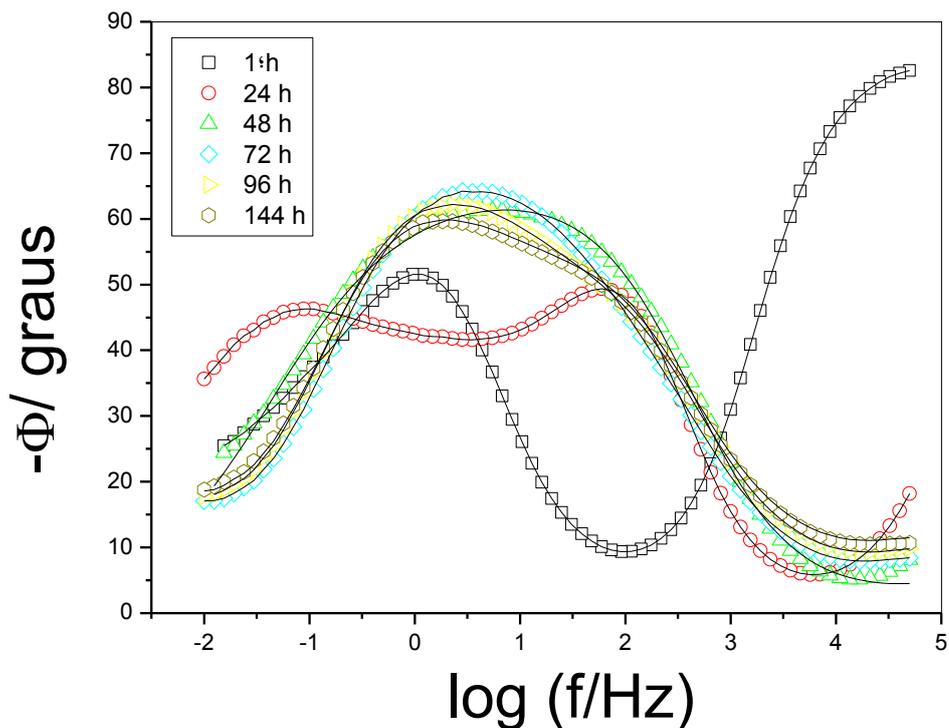
Figura 27 - Imagem da amostra 3Ce4 após 144 horas de imersão em NaCl 3,5%.



Figura 28 – Diagramas de impedância (A) Nyquist e (B) Bode $-\phi$ versus $\log(f)$ (símbolos), e circuito elétrico equivalente ajustado (linha sólida), para amostra 3Ce4, variando-se os tempos de imersão, em solução de NaCl 3,5%.



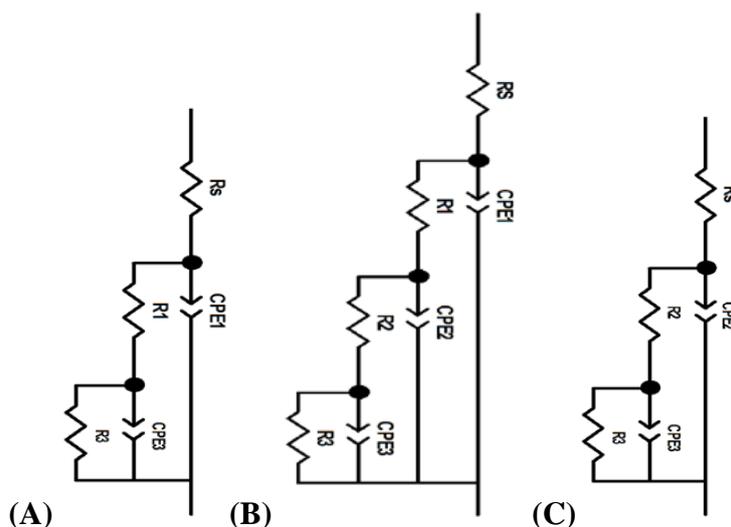
(A)



(B)

Na Figura 29 tem-se os modelos de circuitos elétricos equivalentes utilizados para ajustar os dados da amostra 3Ce4 (Figura 28), para o tempo de 1 h foi atribuído [CPE1R1] à capacitância do filme e resistência dos poros, e os elementos do sub circuito [CPE3R3], que são referentes à capacitância da dupla camada e resistência da transferência de carga do substrato (Figura 29A). No tempo de 24 h há o surgimento de outro sub circuito no sistema [CPE2R2] atribuído às características de uma camada intermediária óxido, entre o substrato e filme conforme a Figura 29B e no tempo de 48 a 144 h tem se a perda [CPE1R1], indicando a degradação do filme Figura 29C.

Figura 29 – Representação do circuito equivalente utilizado para modelar o comportamento da impedância da amostra 3Ce4 (A) para o período de 1 h, (B) 24 h, (C) 48 a 144 h de imersão em NaCl 3,5%.



Na tabela 12 são apresentados os valores dos ajustes dos circuitos elétricos equivalentes realizados com os circuitos apresentados na Figura 29, para a amostra 3Ce4, é possível observar para o conjunto [CPE1R1] um aumento da capacitância de 0,006 para 0,01 $\mu\text{Fcm}^{-2}\text{s}^{\alpha-1}$ no tempo de 1 e 24 h, e neste mesmo tempo tem-se uma diminuição de R1 de 19 para 0,1 $\text{k}\Omega\text{cm}^2$, respectivamente, indicando a degradação do filme e para os sub circuitos [CPE3R3] tem-se o aumento da capacitância no período de 1, 24 e 144 h de 3, 93 e 123 $\mu\text{Fcm}^{-2}\text{s}^{\alpha-1}$ e a diminuição da resistência de 633 $\text{k}\Omega\text{cm}^2$ no tempo de 1 h para 140 $\text{k}\Omega\text{cm}^2$ no tempo de 24 h indicando o ataque no substrato cobre pelo eletrólito.

Tabela 12 – Valores dos ajustes do circuito elétrico equivalente realizado com os circuitos apresentados na Figura 24, para a amostra 3Ce4 com 300 ppm de Ce(IV) em solução de NaCl 3,5%. Os erros estimados de cada elemento são dados em parênteses.

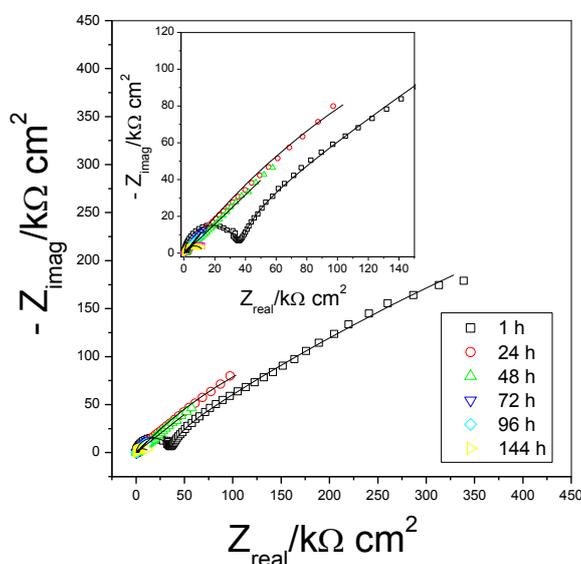
Time (h)	1	24	48	72	96	144
R_s (Ωcm^2)	30	30	32	25 (1)	21 (3)	32 (1)
CPE-T ₁ ($\mu\text{Fcm}^{-2}\text{s}^{\alpha-1}$)	0,006 (7)	0,01 (24)				
α_1	0,9 (0,6)	1				
R_1 ($\text{k}\Omega\text{cm}^2$)	19 (1)	0,1 (0,3)				
CPE-T ₂ ($\mu\text{Fcm}^{-2}\text{s}^{\alpha-1}$)		9 (3)	20 (6)	24 (12)	28 (9)	23 (3)
α_2		0,8 (0,4)	0,4 (1)	0,7	0,7	6 (15)
R_2 ($\text{k}\Omega\text{cm}^2$)		1 (2)	0,02 (2)	0,01 (8)	0,01 (6)	0,7
CPE-T ₃ ($\mu\text{Fcm}^{-2}\text{s}^{\alpha-1}$)	3 (1)	93 (0,3)	40 (2)	86 (3)	96 (6)	123 (1)
α_3	0,7 (0,9)	0,5 (0,5)	0,7 (0,4)	0,7 (0,3)	0,7 (0,5)	0,6 (0,2)
R_3 ($\text{k}\Omega\text{cm}^2$)	633 (2)	140 (4)	48 (1)	13 (1)	14 (1)	15 (1)
χ^2 (10^{-3})	5	0,3	1	2	3	1

5.9.2 Amostra 5Ce4

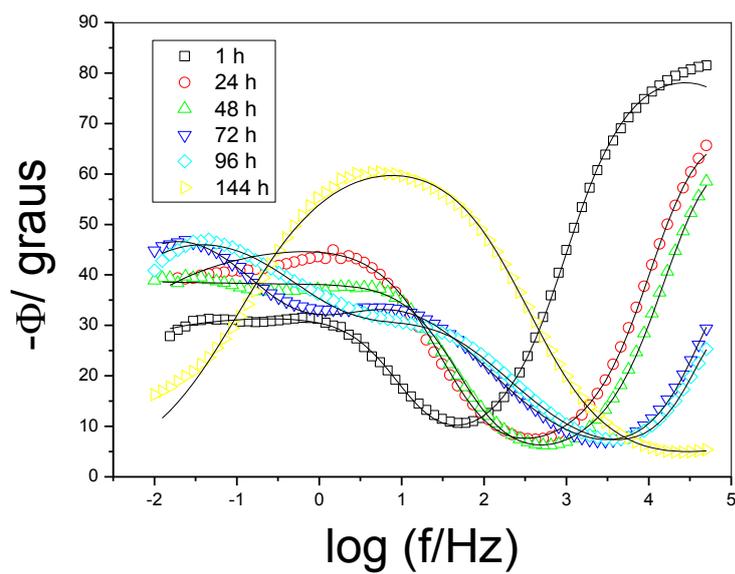
Os diagramas de Nyquist da amostra 5Ce4 (Figura 30A) observa-se a diminuição nos diâmetros dos arcos capacitivos com aumento do tempo de imersão, na frequência de 45 mHz observou-se 224, 60, 28 e 9 $k\Omega\text{ cm}^2$ de valor de Z_{real} para 1, 24, 48 e 144 h, respectivamente, indicando a degradação do filme.

Nos diagramas Bode $-\phi$ versus $\log(f)$ (Figura 30B) observam-se três constantes de tempo no período de 1 a 96 h. A constante de alta frequência vai diminuindo seu valor de ângulo de fase conforme aumenta o tempo de imersão (1, 24, 48, 72, 96 e 144 h tem-se a diminuição 83, 67, 58, 30, 26 e 5 graus, respectivamente), indicando que o filme está se degradando. As constantes de tempo intermediárias surgiram a partir de 1 h e se manteve em todos os demais tempos de imersão entre 32-100 Hz, este processo pode estar associado aos produtos de corrosão que estão se formando sobre a superfície do cobre e abaixo do revestimento. As constantes de tempos em baixa frequência das curva EIS obtidas nos tempos de 1, 24, 48 e 72 h ficaram em $\sim 0,03$ e 0,1 Hz e para de 96 e 144 h em ~ 10 Hz, mostrando o deslocamento desta constante indicando que o processo de transferência de carga está sendo facilitado.

Figura 30 - Diagramas de impedância (A) Nyquist e (B) Bode $-\phi$ versus $\log(f)$ (símbolos), e circuito elétrico equivalente ajustado (linha sólida), para amostra 5Ce4, variando-se os tempos de imersão, em solução de NaCl 3,5%.

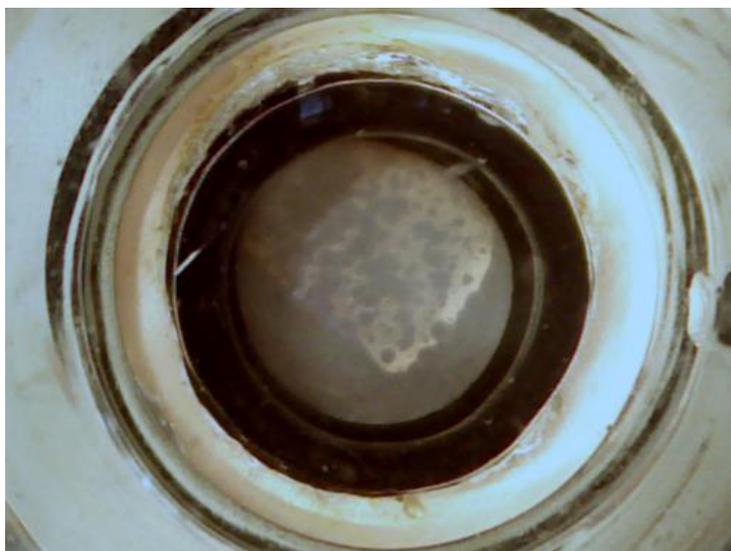


(A)



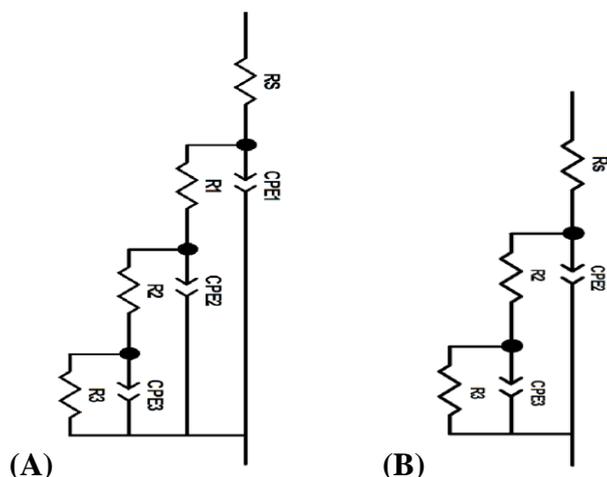
(B)

Figura 31 - Imagem do eletrodo de trabalho 5Ce4 com 144 horas de imersão em solução de NaCl 3,5%.



A figura 32 apresenta os modelos de circuitos elétricos equivalentes utilizados para ajustar os dados da amostra 5Ce4 onde os sub circuitos tiveram as mesmas atribuições usadas para amostra 3Ce4.

Figura 32 – Representação do circuito equivalente utilizado para modelar o comportamento da impedância da amostra 5Ce4 (A) para o período de 1 a 96 h e (B) para tempo a partir de 144 h de imersão em NaCl 3,5%.



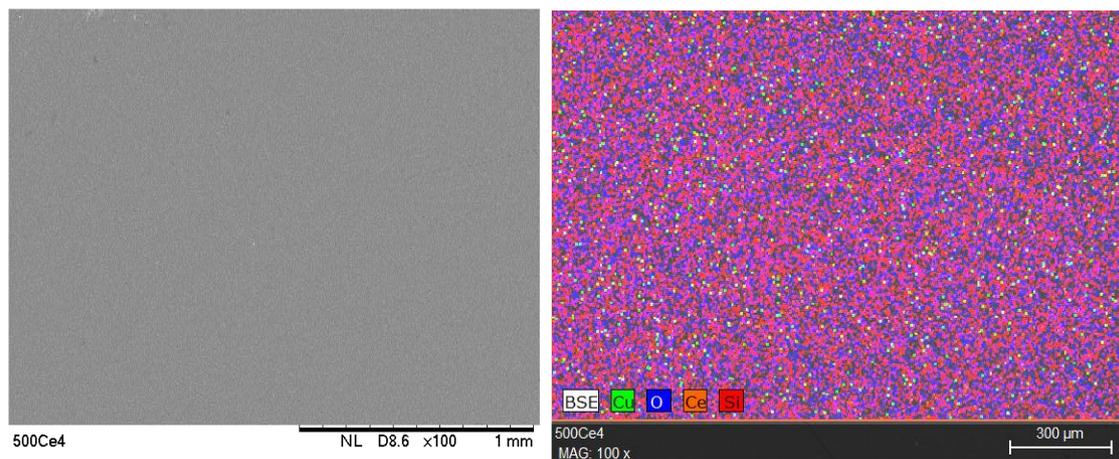
Na tabela 13 são apresentados os valores dos ajustes do circuito elétrico equivalente realizado com os circuitos apresentados na Figura 30. No sub circuito [CPE1R1], os valores de CPE1 no período de 1, 24, 48 e 96 h permaneceram constantes ao redor de $0,01 \mu\text{Fcm}^{-2} \text{s}^{\alpha-1}$, indicando um filme efetivo contra a corrosão, e uma diminuição do R1 de 34; 2; 1; 0,2 e 0,1 $\text{k}\Omega \text{cm}^2$ nos tempo de 1, 24, 48, 72 e 96 h indicando a degradação do filme, já para os sub circuitos [CPE3R3] tem se a aumento da capacitância de 21 para 232 $\mu\text{Fcm}^{-2} \text{s}^{\alpha-1}$ no período de 1 a 96 h e diminuição do R3 no período de 1 a 120 h de 295 para 14 $\text{k}\Omega \text{cm}^2$ indicando o ataque do eletrólito no substrato cobre.

Tabela 13 – Valores dos ajustes do circuito elétrico equivalente realizado com os circuitos apresentados na Figura 30, para a amostra 5Ce4 com 500 ppm de Ce(IV) em solução de NaCl 3,5%. Os erros estimados de cada elemento são dados em parênteses.

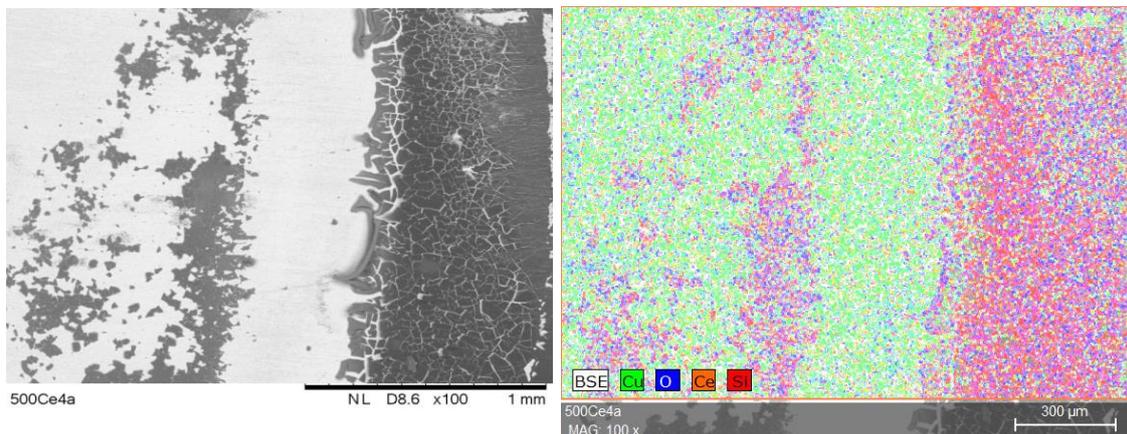
Time (h)	1	24	48	72	96	144
$R_s (\Omega \text{ cm}^2)$	70	70	70	70	50	20 (5)
$\text{CPE-T}_1 (\mu\text{Fcm}^{-2} \text{s}^{\alpha-1})$	0,01 (2)	0,01 (5)	0,01 (10)	0,01 (8)	0,02 (13)	
α_1	0,9 (0,2)	0,9 (0,5)	0,9 (0,9)	0,9 (0,7)	0,9 (1)	
$R_1 (\text{k}\Omega \text{ cm}^2)$	34 (0,7)	2 (0,5)	1 (0,8)	0,2 (0,4)	0,1 (0,7)	
$\text{CPE-T}_2 (\mu\text{Fcm}^{-2} \text{s}^{\alpha-1})$	4 (2)	16 (1)	28 (2)	100 (1)	107 (4)	32 (12)
α_2	0,6 (1)	0,6 (0,6)	0,6 (1)	0,5 (0,6)	0,6 (1)	0,5
$R_2 (\text{k}\Omega \text{ cm}^2)$	269 (4)	91 (3)	35 (4)	3 (3)	1 (5)	0,01 (6)
$\text{CPE-T}_3 (\mu\text{Fcm}^{-2} \text{s}^{\alpha-1})$	21 (4)	39 (3)	94 (3)	221 (0,9)	232 (2)	80 (3)
α_3	1	1	1	0,6 (1)	0,6 (1)	0,7 (0,6)
$R_3 (\text{k}\Omega \text{ cm}^2)$	295 (3)	149 (3)	76 (4)	98 (8)	83 (8)	13 (1)
$\chi^2 (10^{-3})$	1	0,9	1	0,1	0,2	1

Na figura 33 temos imagens de MEV e mapas da amostra 5Ce4. Foram feitas imagem de MEV e mapa antes da imersão (Figura 33A), em que se tem um filme homogêneo, e pelo mapeamento dos elementos Cu, O, Ce e Si observa-se uma distribuição homogênea. E após 144 h (Figura 33B) de tempo de imersão é possível observar uma característica de desprendimento do filme no substrato que pode estar relacionada ao fenômeno *water uptake* [23], e através do mapeamento é possível observar a diminuição do elemento Si, indicando a degradação parcial do filme.

Figura 33 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura da amostra 5Ce4 e mapeamento por EDS (A) antes e (B) após 144 h de imersão em solução em NaCl 3,5%.



(A)



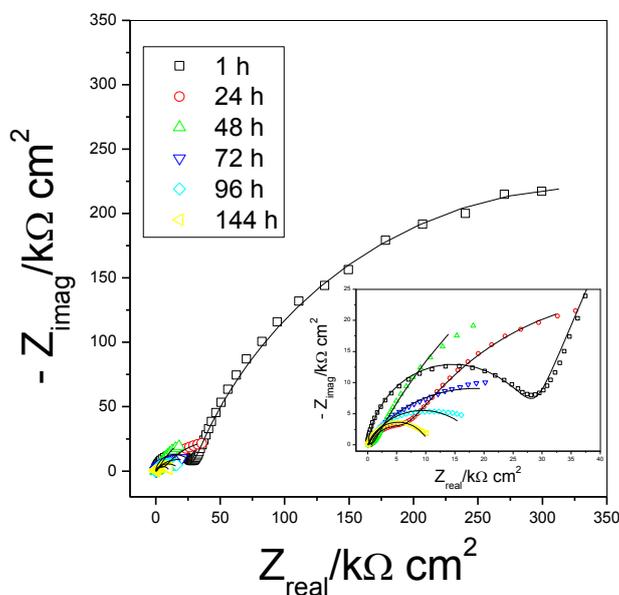
(B)

5.9.3 Amostra 7Ce4

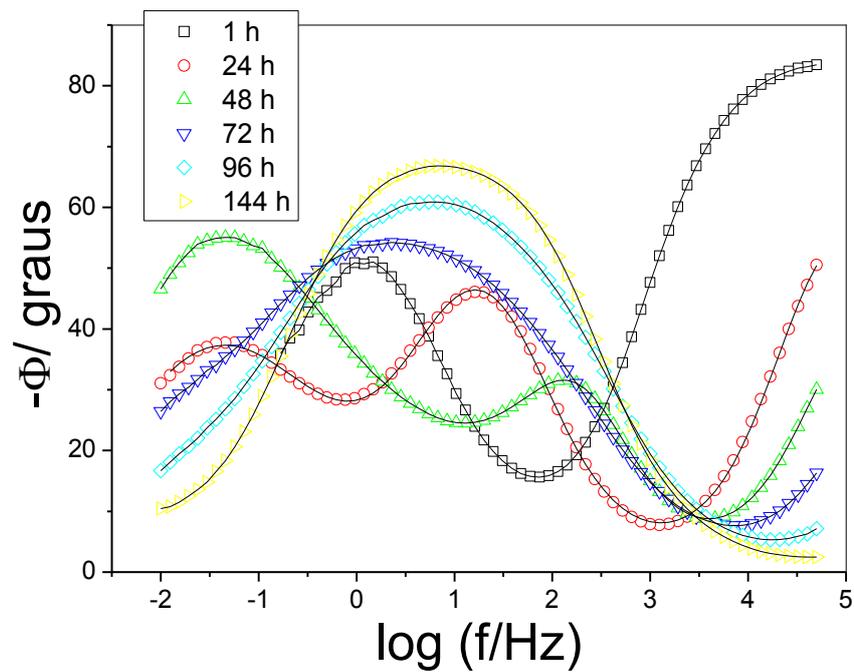
Os valores de Z_{real} ($f=10\text{mHz}$) obtidos pelos diagrama de Nyquist (Figura 34A) da amostra 7Ce4, nos tempos de 1, 24, 48, 72, 96 e 144 h foram de valor de Z_{real} de: 770, 37,19, 18, 17 e 11 $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$, respectivamente. Comparando a medida de 144 h desta amostra com a medidas do substrato tem-se valores de Z_{real} muito próximos, evidenciando a degradação do filme híbrido e ataque do eletrólito no substrato.

Nos diagramas de bode $-\phi$ versus \log (Figura 34B) apresentaram duas constantes tempo para as medidas de 1 h sendo que a de alta frequência com ângulo de fase em 83 graus na frequência de 31 Hz e a de baixa frequência ~ 1.6 Hz, e já no tempo de 24 e 48 h houve a formação de uma terceira constante intermediária com frequência de ~ 19 e ~ 199 Hz respectivamente, e nas medidas entre 72 e 96 h novamente a formação duas constante sendo que em alta frequência apresentou ângulo de fase ao redor de 18 e 4 graus respectivamente e a de baixa frequência para ambas amostra ao redor de ~ 3 Hz, e na medida de 144 h observa se uma sobreposição das constantes de alta e baixa frequências, tendo-se somente uma constante de tempo na frequência de ~ 10 Hz.

Figura 34 - Diagramas de impedância (A) Nyquist e (B) Bode $-\phi$ versus $\log(f)$ (símbolos), e circuito elétrico equivalente ajustado (linha sólida), para amostra 7Ce4, variando-se os tempos de imersão, em solução de NaCl 3,5%.



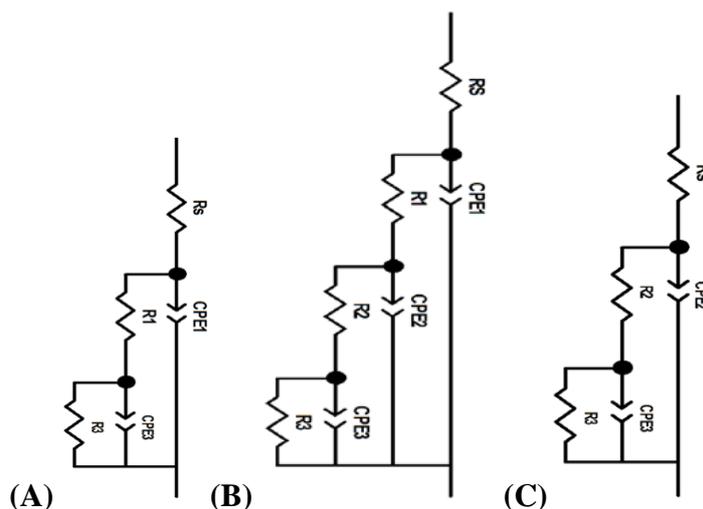
(A)



(B)

Na Figura 35 é apresentados os modelos de circuitos elétricos equivalente utilizados para ajustar os dados da Figura 34, para o tempo de 1 h foi atribuído [CPE1R1] à capacitância do filme e resistência dos poros, e os elementos do sub circuito [CPE3R3], que são referentes à capacitância da dupla camada e resistência a transferência de carga do substrato (Figura 35A). No tempo de 24 e 48 h a o surgimento de outro sub circuito no sistema [CPE2R2] atribuído às características de uma camada intermediária, entre o substrato e filme conforme a Figura 35B e no tempo de 72 a 144 h tem se a perda [CPE1R1], indicando a degradação do filme Figura 35C.

Figura 35 – Representação do circuito equivalente utilizado para modelar o comportamento da impedância da amostra 7Ce4 (A) para o período de 1 h e (B) para a partir 24 e 48 h (C) 72 a 144 h de imersão em NaCl 3,5%.



Na tabela 14 tem-se os valores dos ajustes do circuito elétrico equivalente realizado com os circuitos apresentados na Figura 35, em que para o sub circuito [CPE1R1], é observado um aumento na capacitância de 0,01; 0,03 e 0,04 $\mu\text{Fcm}^{-2} \text{s}^{\alpha-1}$ e diminuição do R1 28; 0,6 e 0,1 nos tempos de 1, 24 e 48 h respectivamente indicando a degradação do filme pelo ataque do eletrólito. E nos sub circuitos [CPE3R3] e observado aumento da capacitância para os tempos de 1, 24 e 48 h de 1,7; 100 e 220 $\mu\text{Fcm}^{-2} \text{s}^{\alpha-1}$, e diminuição da capacitância para o tempo de 1, 24 e 144 h para 623, 79 e 10 $\text{k}\Omega \text{cm}^2$ indicando uma degradação do filme e corrosão do cobre.

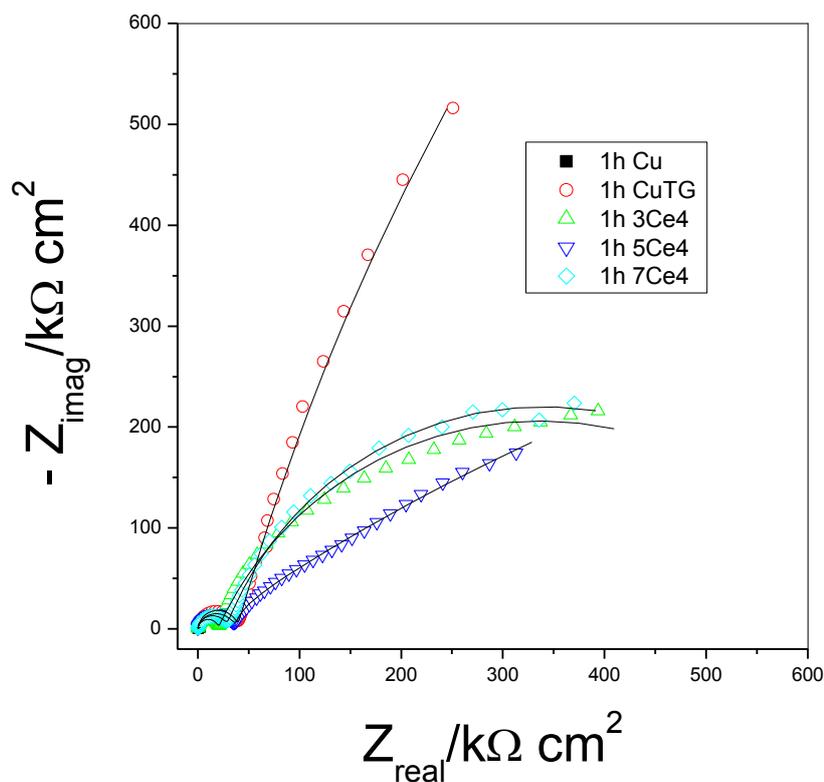
Tabela 14 – Valores dos ajustes do circuito elétrico equivalente realizado com os circuitos apresentados na Figura 31, para a amostra 7Ce4 com 700 ppm de Ce(IV) em solução de NaCl 3,5%. Os erros estimados de cada elemento são dados em parênteses.

Time (h)	1	24	48	72	96	144
R_s (Ωcm^2)	30	38 (8)	20	30	14 (4)	23
CPE-T_1 ($\mu\text{Fcm}^{-2} \text{s}^{\alpha-1}$)	0,01 (2)	0,03 (5)	0,04 (2)			
α_1	0,9 (0,2)	0,9 (0,5)	0,9 (2)			
R_1 ($\text{k}\Omega \text{cm}^2$)	28 (0,6)	0,6 (0,6)	0,1 (1)			
CPE-T_2 ($\mu\text{Fcm}^{-2} \text{s}^{\alpha-1}$)		9 (1)	15 (7)	42 (7)	18 (8)	56 (7)
α_2		0,8 (0,2)	0,7 (1)	0,4 (1)	0,5	0,7 (0,8)
R_2 ($\text{k}\Omega \text{cm}^2$)		6 (0,9)	0,8 (2)	0,07 (1)	0,01 (6)	3 (12)
CPE-T_3 ($\mu\text{Fcm}^{-2} \text{s}^{\alpha-1}$)	1,7 (1)	111 (0,5)	200 (0,6)	73 (3)	82 (1)	42 (10)
α_3	0,7 (0,5)	0,6 (0,6)	0,6 (0,7)	0,6 (0,7)	0,8 (0,2)	0,8 (0,8)
R_3 ($\text{k}\Omega \text{cm}^2$)	623 (1)	79 (2)	156 (12)	39 (4)	10 (0,5)	10 (0,4)
χ^2 (10^{-3})	0,3	0,1	1	1	0,3	0,5

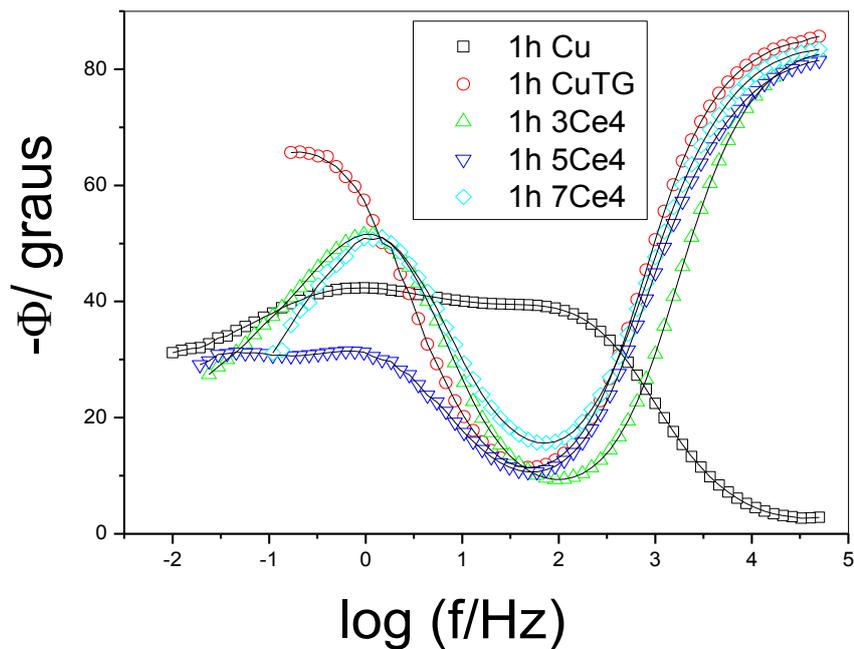
Nos diagramas de Nyquist comparando a Figura 36A e 37A, a amostra 5Ce4, embora não apresentou o maior diâmetro de arco capacitivo no tempo de 1 h de imersão comparado com demais condições foi a que apresentou maior estabilidade contra a corrosão entre as demais amostra de filme híbrido dopada com íons de Ce(IV) observando que no período de 96 h foi a que exibiu o maior arco capacitivo, mostrando menor decaimento do diâmetro, demonstrando um caráter de maior proteção contra o eletrólito.

O diagrama de Bode $-\phi$ versus $\log(f)$ (Figura 36B) de todas as amostras revestidas com filme híbrido com e sem cério, na primeira hora de imersão todas as amostras apresentaram entre duas e três constantes de tempo. Em 96 horas (Figura 37B), a amostra 5Ce4 continuou apresentando 3 constantes de tempo, indicando a existência da constante de alta frequência que representa o filme neste período ainda se mostra efetiva contra a corrosão indicando a melhor condição entre as condições dopada com íons de cério (IV).

Figura 36 – Diagramas de impedância (A) Nyquist e (B) Bode $-\phi$ versus $\log(f)$ (símbolos), e circuito elétrico equivalente ajustado (linha sólida), para as amostras Cu, CuTG, 3Ce4, 5Ce4 e 7Ce4, com 1 h de imersão, em solução de NaCl 3,5%.

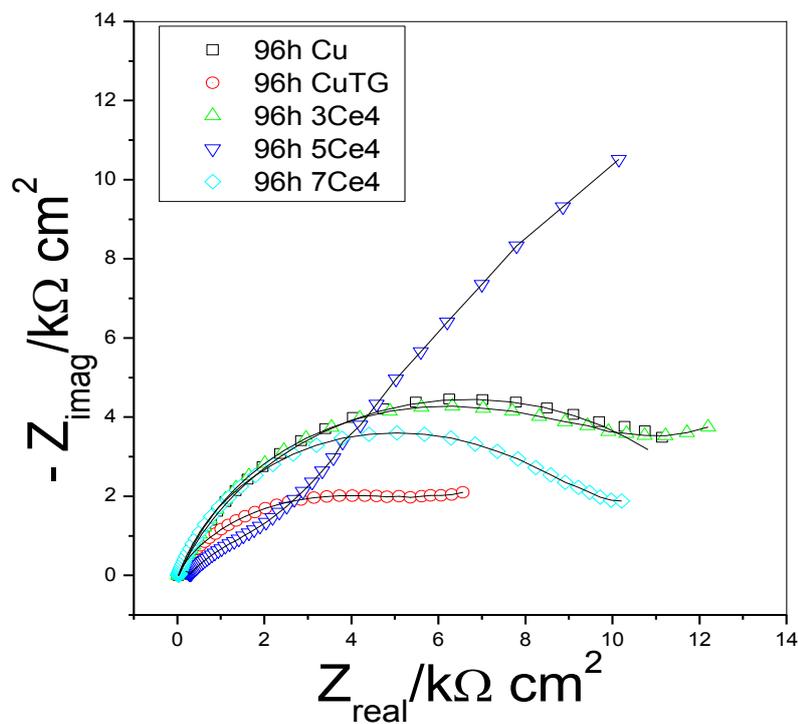


(A)

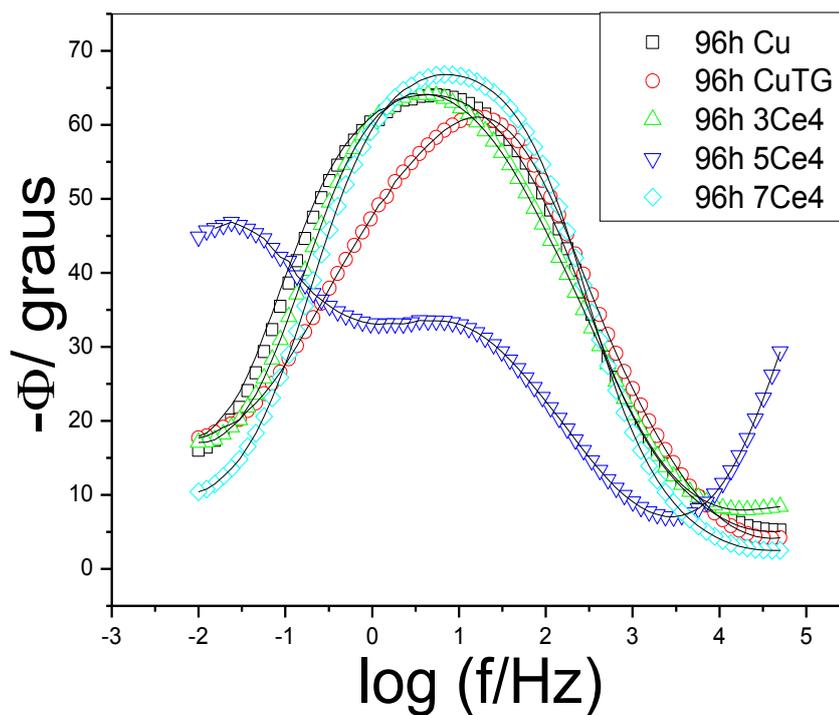


(B)

Figura 37 – Diagramas de impedância (A) Nyquist e (B) Bode $-\phi$ versus $\log(f)$ (símbolos), e circuito elétrico equivalente ajustado (linha sólida), para as amostras Cu, CuTG, 3Ce4, 5Ce4 e 7Ce4, após 96 h de imersão, em solução de NaCl 3,5%.



(A)

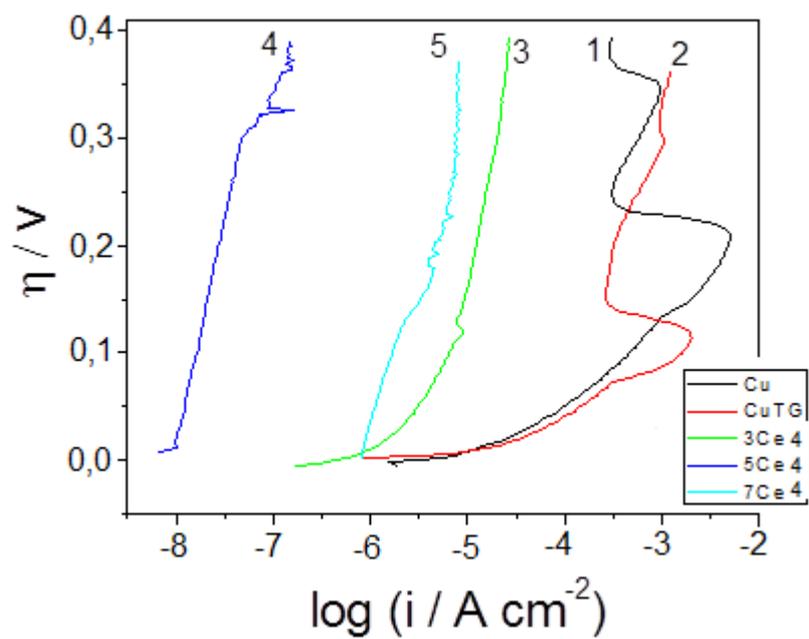


(B)

5.10 Polarização potenciodinâmica para as amostras Cu, CuTG, 3Ce4, 5Ce4 e 7Ce4.

Na figura 38 tem-se o gráfico das curvas de sobrepotencial, em que foi feita a interpolação dos eixos X e Y para as amostras Cu, CuTG, 3Ce4, 5Ce4 e 7Ce4 e fixando o potencial no valor de 200 mV, observa-se uma demanda de corrente de 460; 32; 0,1; 0,002; 0,04 $\mu\text{A cm}^{-2}$, respectivamente. As curvas de sobrepotencial mostraram que a amostra CuTG, apresentou uma densidade de corrente muito alta comparada com a amostra dopada. As medidas indicaram melhor proteção, quando se utilizou uma concentração de 500 ppm de íons Ce(IV) como dopante de filme híbrido (amostra 5Ce4) pois apresentou a menor demanda de corrente, portanto analisando todas as curvas de polarização potenciodinâmicas, é possível observar a seguinte ordem de aumento de corrente: 5Ce4 < 3Ce4 < 7Ce4 < CuTG < Cu, indicando que a amostra 5Ce4 fornece maior proteção ao substrato e que a quantidade de íons na solução precursora influencia o comportamento eletroquímico. O revestimento atua neste caso diminuindo a densidade de corrente que passa pela amostra retardando o processo de corrosão do substrato.

Figura 38 - Curvas sobrepotencial, para as amostras Cu, CuTG, 3Ce4, 5Ce4 e 7Ce4, obtido com taxa de varredura de 0.16 mV/s-1 em 3.5% NaCl solução.

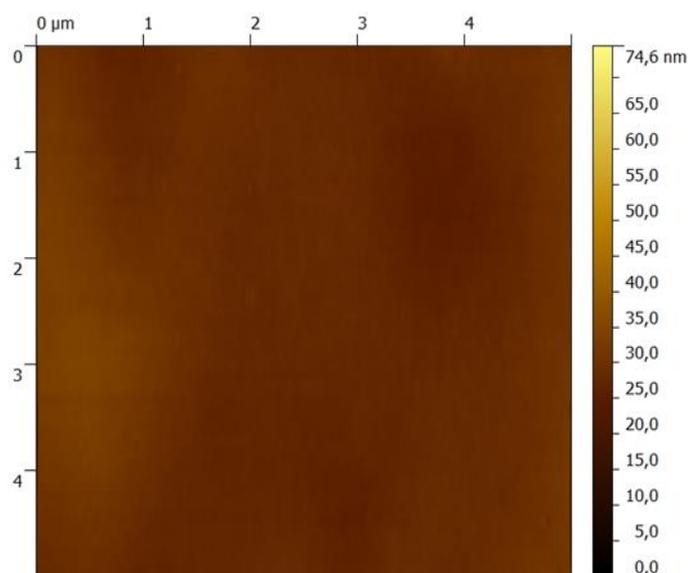


6 MICROSCOPIA DE AFM

6.1 Amostra CuTG

Para amostra com CuTG (Figura 39), observa-se uma superfície uniforme e homogênea, e uma única fase, sem a presença de aglomerados.

Figura 39 - Imagens de AFM para a amostra CuTG antes do ataque com eletrólito NaCl 3,5%.



6.2 Amostras dopados com íons de Ce(III).

De acordo com as imagens de AFM, os filmes dopados com Ce(III) Figura 40, observou-se pequenas regiões na superfície, composta por materiais de diferentes fases, possivelmente formação de regiões ricas em materiais a base de cério (óxidos/hidróxidos) formando uma camada de conversão, tornam o filme mais efetivo contra o ataque do eletrólito, protegendo o substrato o que foi constatado neste trabalho nos estudos eletroquímicos.

Para a amostra 3Ce3 que foi a de melhores resultados de EIS, observou se um filme com aglomerados a base de cério (Figura 41A), formando material na qual se depositou sobre o substrato dando origem a uma terceira camada, observando que para todas essas amostras dopadas com íons de Ce(III) após o ataque ainda apresentavam aglomerado correspondem à formação de outra fase distinta do filme híbrido, explicando

a formação inicial de três constante Figura 40A e migrando para duas constantes após o ataque do eletrólito Figura 40B.

O aumento da resistência pode ser atribuído ao depósito de hidróxido/óxido de íons de Ce(III) sobre o substrato. [18] Estudos feitos sobre aumento do pH provaram que o aumento da quantidade de óxido/hidróxido de íons de Ce(III) que precipitam sobre o substrato são consequência da formação de OH^- nas reações catódicas. [5,18]. Uma camada intermediária de oxido hidróxido de cério é formada, característica observada para as amostras dopada com íons de Ce(III) como visto nas imagem feita por Microscópio de força atômica (AFM) das amostra atacadas figura 41 B,D,F.

Figura 40 - Representação do circuito equivalente utilizado para modelar o comportamento da impedância das amostra dopadas com íons de Ce(III) com três sub circuitos (A) e para após o rompimento do filme (B).

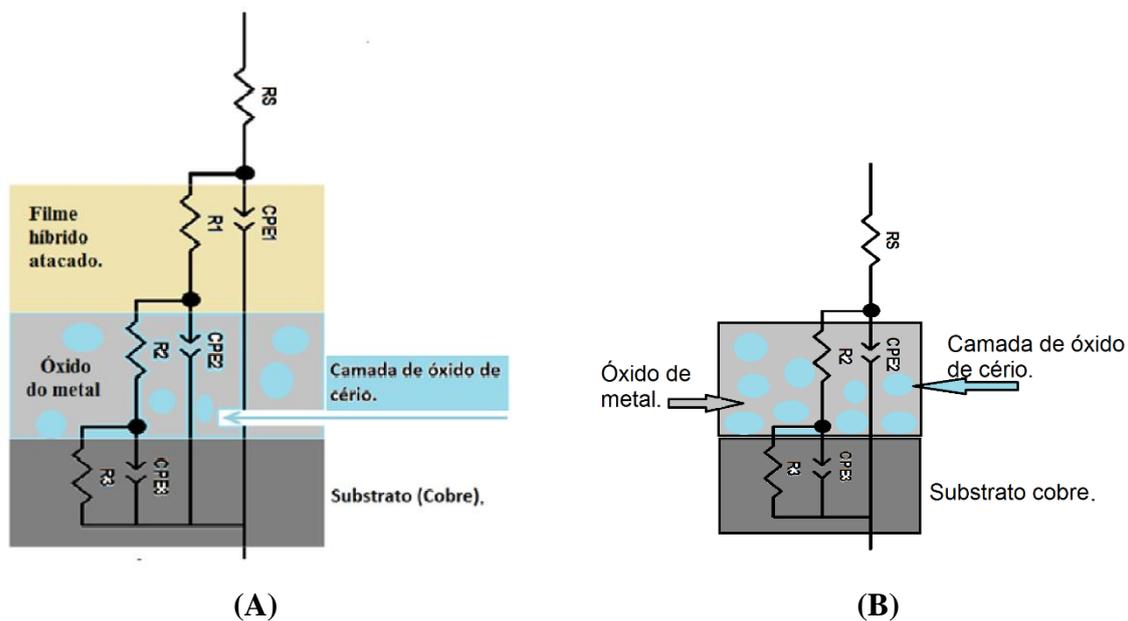
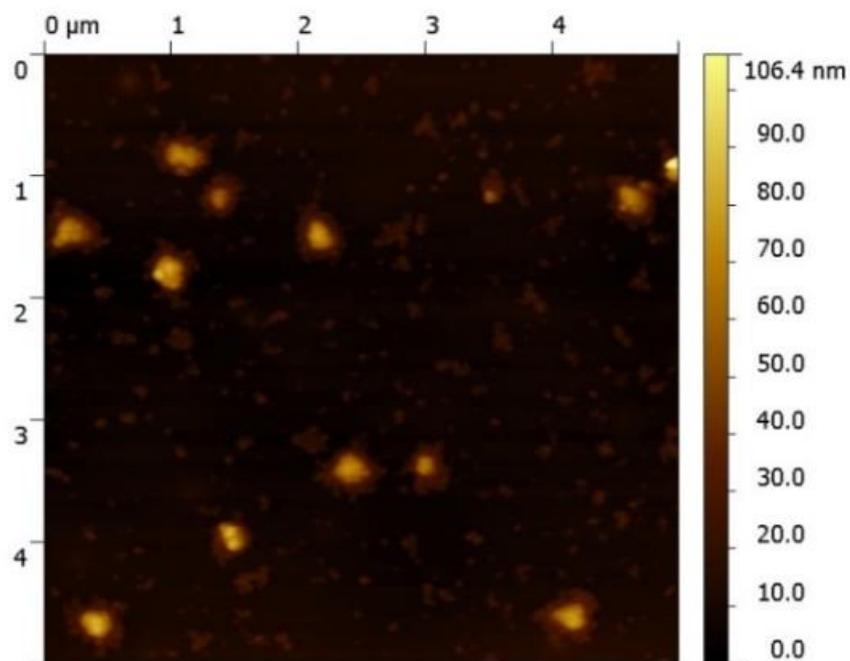
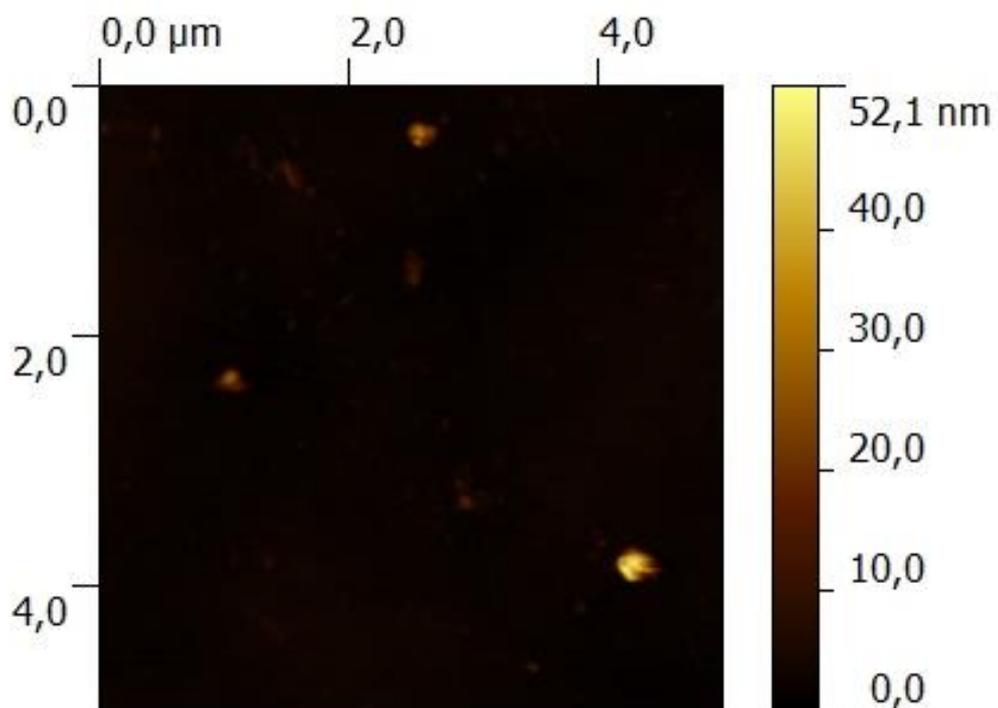


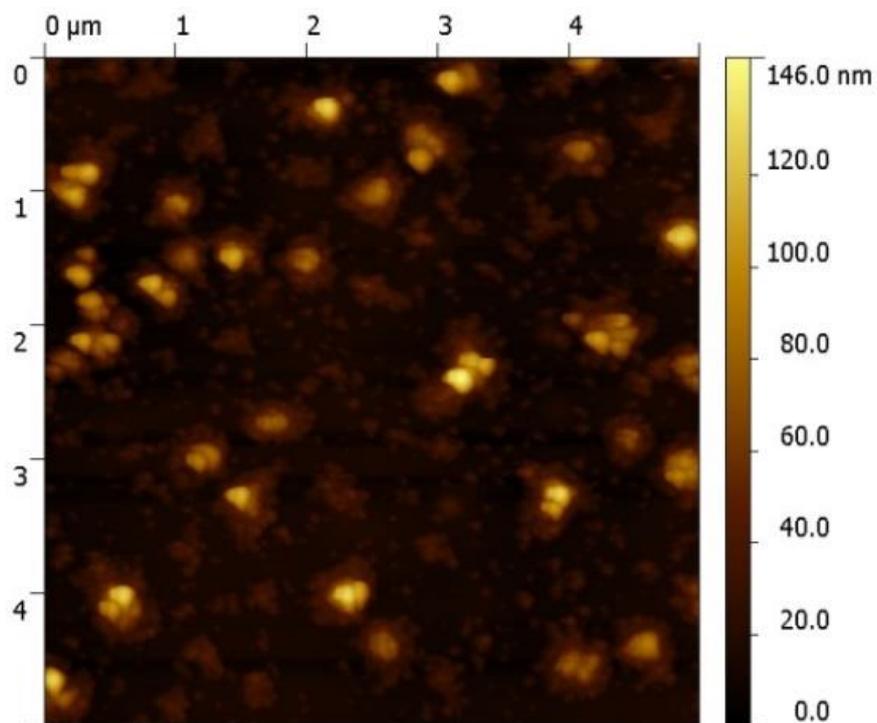
Figura 41 - Imagens de AFM amostras (A) amostra 3Ce3, (B) amostra 3Ce3 após polarização anódica, (C) amostra 5Ce3, (D) amostra 5Ce3 após polarização anódica, (E) amostra 7Ce3 e (F) amostra 7Ce3 após polarização anódica.



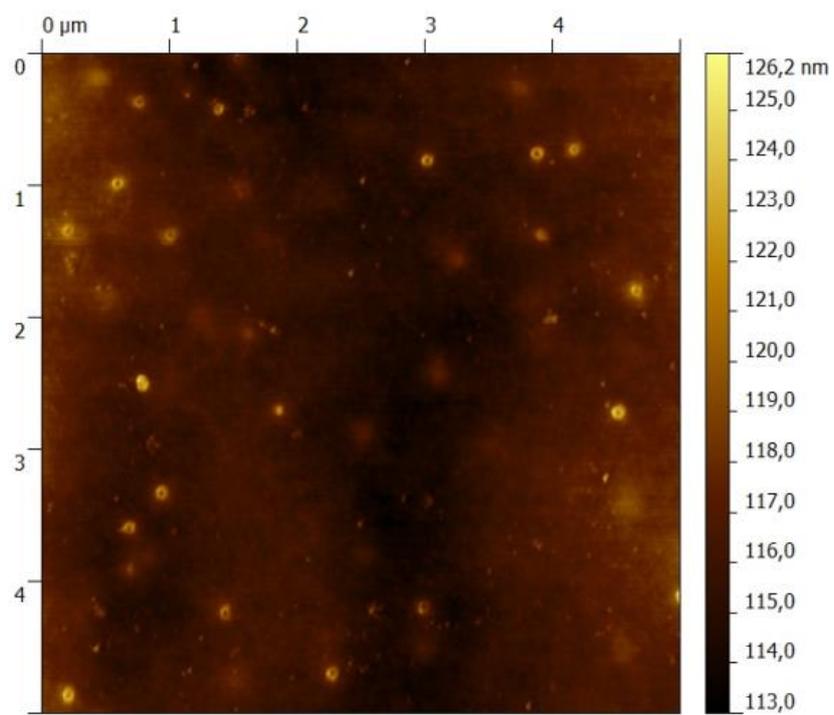
(A)



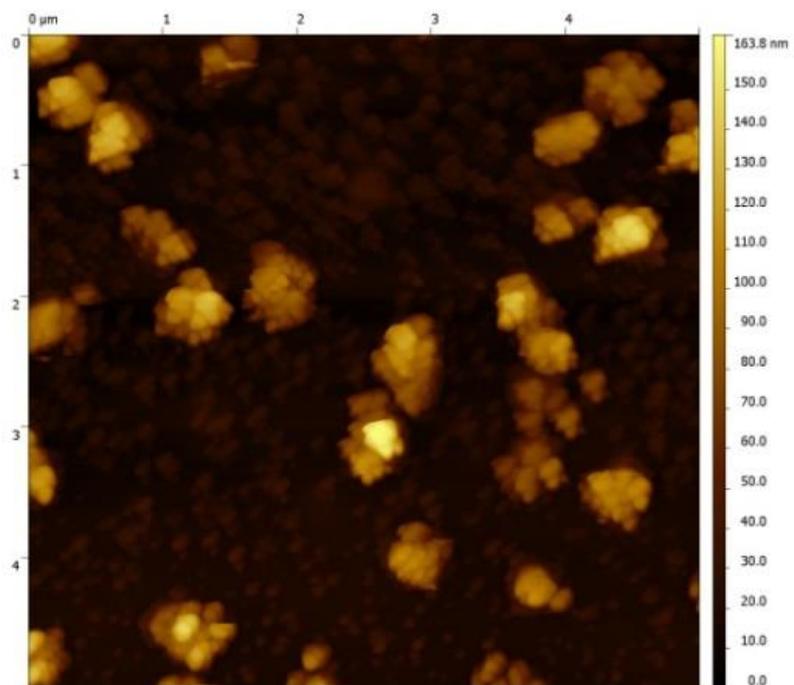
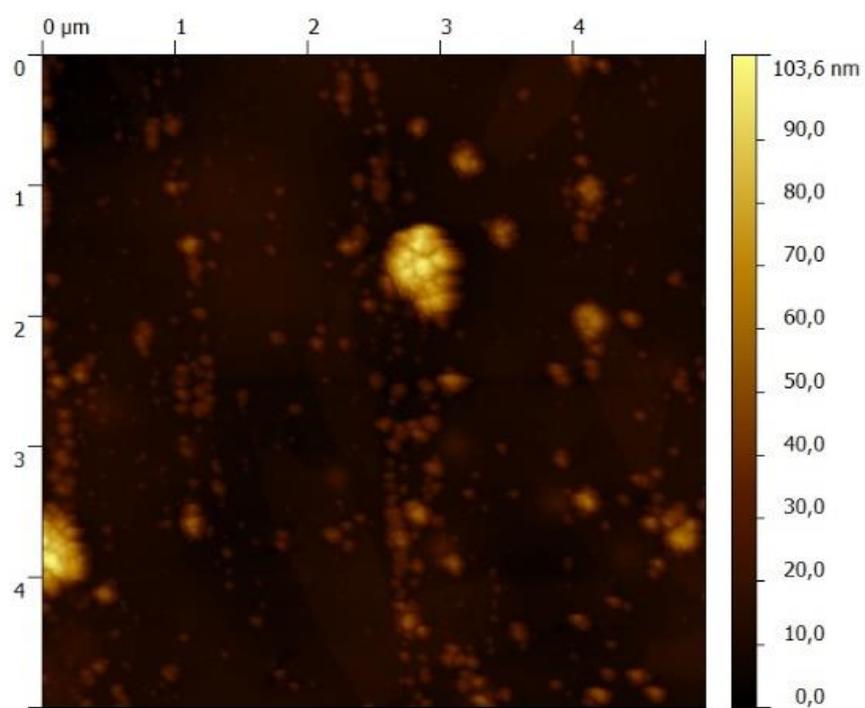
(B)



(C)



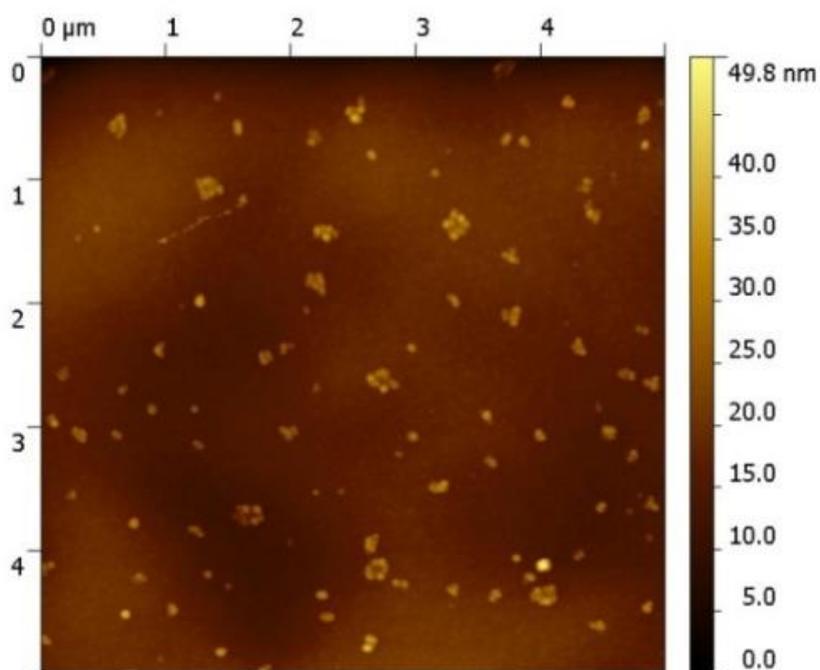
(D)

**(E)****(F)**

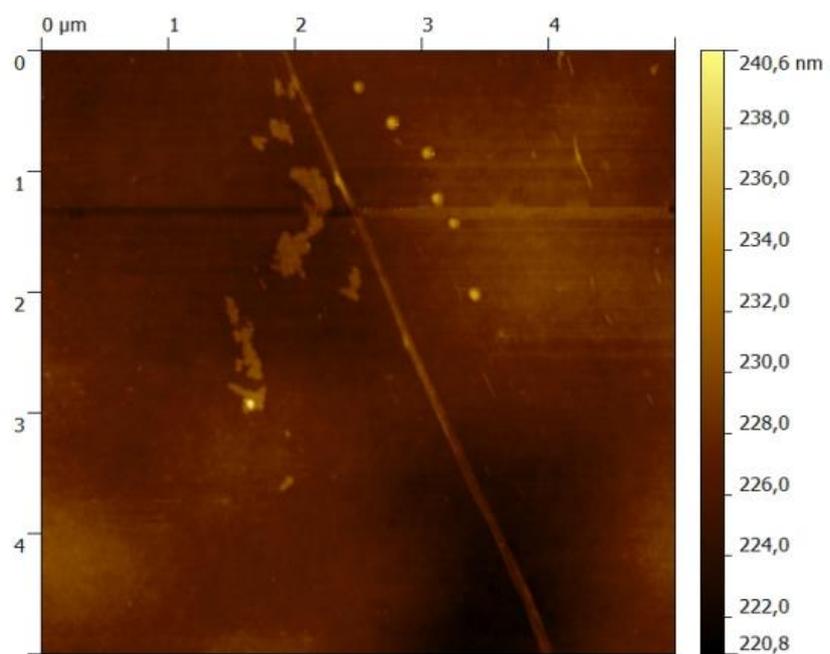
6.3 Amostras dopados com íons de Ce(IV).

Para amostra com Ce(IV) (Figura 42), observa-se uma superfície mais uniforme comparada as amostras com íons de Ce(III) e presença mínima de aglomerados, indicando que o comportamento do Ce(IV) nos filmes é diferente. Sendo que para as amostra dopados com íons de cério (IV) após o ataque houve quase a extinção dos aglomerados indicando que os íons de cério (IV) se acoplam no filme híbrido, possivelmente atuando diretamente com um aumento da reticulação produzindo radicais livres que iniciam a polimerização [10,23,48,49].

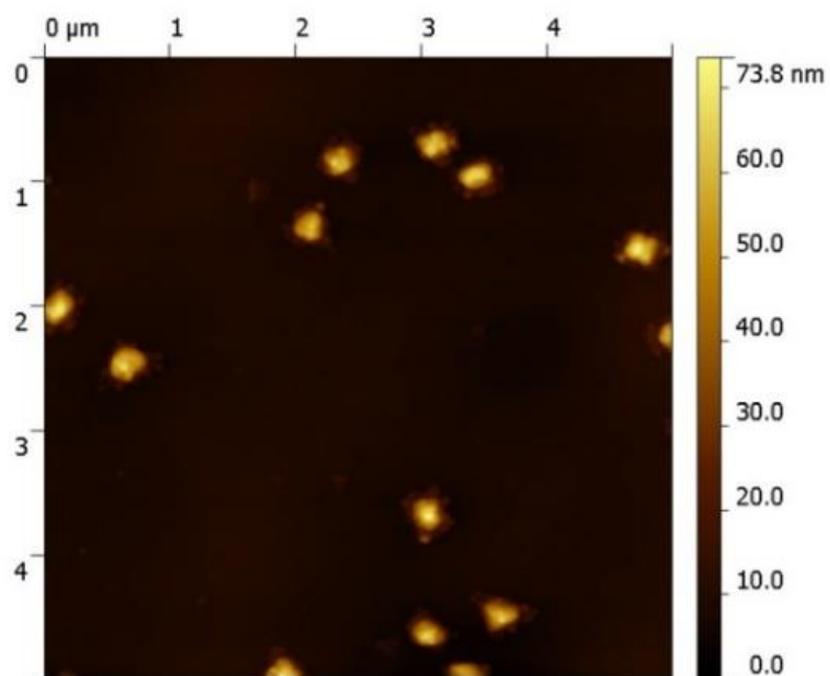
Figura 42 - Imagens de AFM amostras (A) amostra 3Ce4, (B) amostra 3Ce4 após polarização anódica, (C) amostra 5Ce4, (D) amostra 5Ce4 após polarização anódica, (E) amostra 7Ce4 e (F) amostra 7Ce4 após polarização anódica.



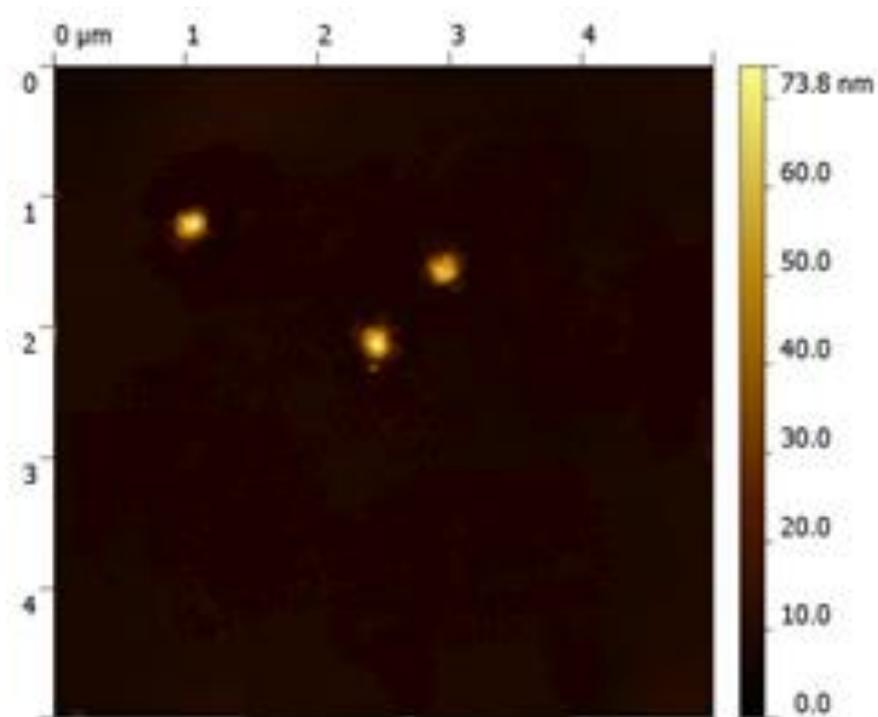
(A)



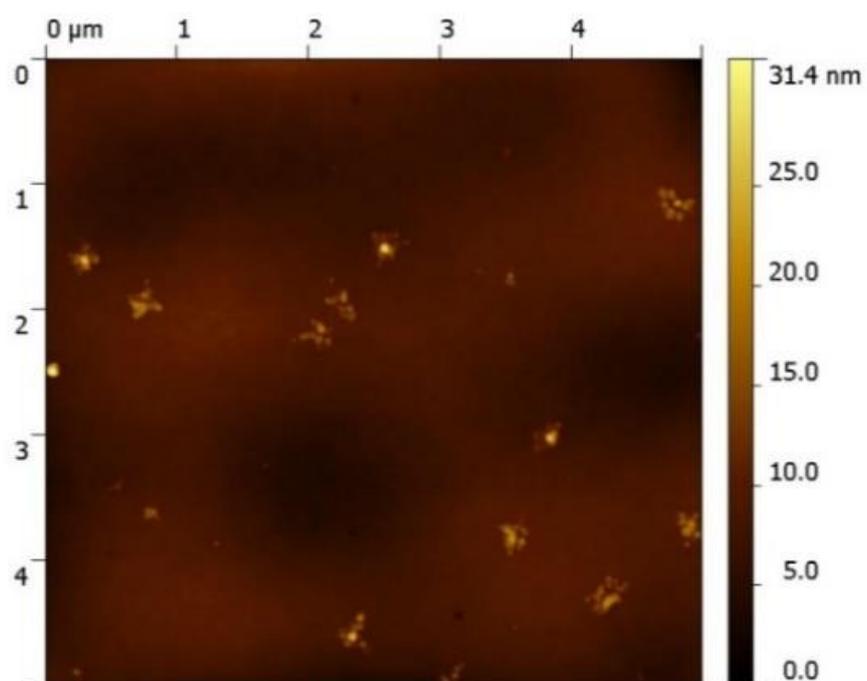
(B)



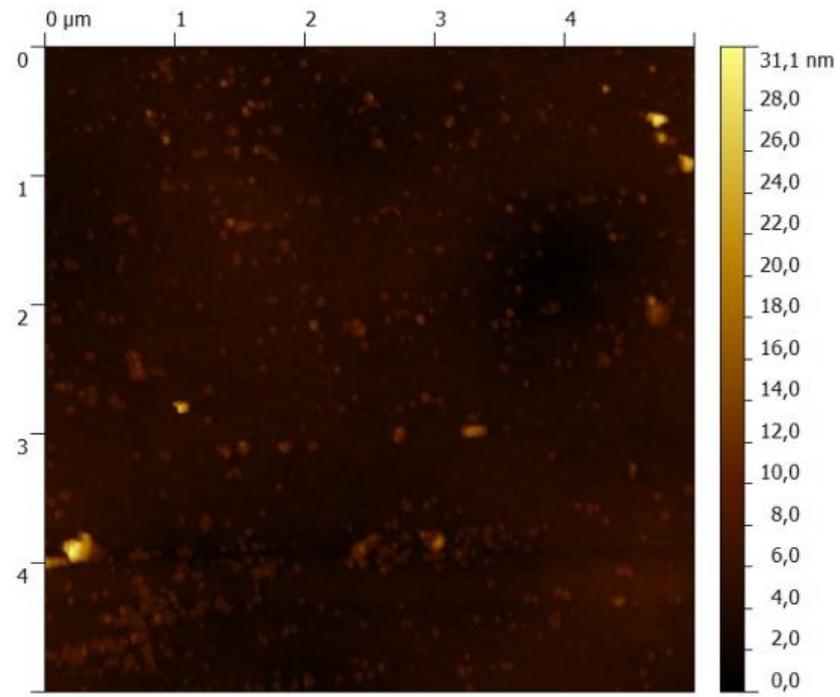
(C)



(D)



(E)



(F)

7. CONCLUSÕES

Para análise de filme híbrido entre as demais técnicas eletroquímicas utilizada neste trabalho a, EIS se destacou como a ferramenta mais adequada para analisar os revestimentos híbridos. Sendo uma técnica não destrutiva, com isso os revestimentos podem ser avaliados com o decorrer do tempo, permitindo a avaliação das características do revestimento em tempos maiores. Através dos diagramas obtidos, pode-se ter uma ideia qualitativa, sobre a evolução do sistema revestimento/substrato e utilizando os dados das medidas, podem ser obtidos ajustes de circuitos elétricos equivalentes, que caracterizam quantitativamente os processos de corrosão, através do uso de elementos físicos, ajustados dentro de uma faixa de erro aceitável. Onde se pode comprovar que os revestimentos a base de TEOS e GPTMS protegeram o cobre do ataque do NaCl 3,5% e que o uso de íons de cério, tanto III quanto IV, aumentaram a resistência dos filmes.

Entre as concentrações 0, 300, 500, 700 ppm de íons Ce(III), a amostra que forneceu maior resistência contra corrosão foi a 3Ce3 com 300 ppm em pode ser concluir que a formação de uma terceira camada formada oxido e hidróxido de cério com visto pelo diagrama de Bode $-\phi$ versus $\log(f)$ pelas imagens de AFM foi fundamental para o resultado, e entre os filmes híbridos dopados com íons de Ce(IV) nas mesmas concentrações de utilizada para o íons de Ce(III) , a amostra 5Ce4 com 500 ppm foi a que fornecem uma maior proteção em relação aos demais, mantendo os valores resistência de Z_{real} superior.

Nos diagramas de bode $-\phi$ versus $\log(f)$ e ainda ajustada por circuitos equivalente a formação de três constante para as duas melhores condições 3Ce3 e 5Ce4 na primeiras horas de imersão e decaimentos mais lentos dos diagramas de Nyquist.

A resistência à corrosão fornecida pelos diferentes filmes híbridos utilizados como revestimentos leva a conclusão que estes materiais podem ser empregados como pré-tratamento em cobre. Servindo como alternativa para manter a estética deste substrato abrindo para um amplo ramos de aplicações tanto para eletrônico como para eletrodomésticos e monumentos.

8. PERSPECTIVAS FUTURAS

Investigar a resistência contra corrosão dos revestimentos, híbridos dopados com íons de cério em meios agressivos distintos;

Estudo sistemático das condições de obtenção dos filmes de TEOS/GPTMS;

Investigar a resistência contra corrosão dos revestimentos, híbridos adicionado nanopartículas de sílica (hidrofílica e hidrofóbica) e a combinação de diferentes concentrações íons cério e nanopartículas.

9. REFERÊNCIAS

- 1 SHREIR, L.L., JARMAN, R.A., et al. Corrosion Metal - Environment Reactions. In: **Vol 1**. 1994, p. 38.
- 2 SIMÕES, J.R.L. Tecnologia do cobre na arquitetura. **Procobre-Instituto Brasileiro do Cobre**, v. Cap. 1, p. 10, 1998.
- 3 BETOVA, I.; BOJINOV, M. LAITINEN, T.; et al. The transpassive dissolution mechanism of highly alloyed stainless steels: I. Experimental results and modelling procedure. **Corrosion Science.**, v. 44, p. 2675, 2002.
- 4 GUGLIELMI, M. GUGLIELMI, M. Sol-gel coatings on metals. **Journal Sol-Gel Science Technology.**, v. 8, p. 443, 1997.
- 5 Sarmento, V.H.V.; Schiavetto, M.G.; et al. Corrosion protection of stainless steel by polysiloxane hybrid coatings prepared using the sol-gel process. **Surface and Coatings Technology**, v. 204, n. 16-17, p. 2689–2701, 2010.
- 6 Palomino, L.E.M.; Suegama, P.H.; et al. Investigation of the corrosion behaviour of a bilayer cerium-silane pre-treatment on Al 2024-T3 in 0.1M NaCl. **Electrochimica Acta**, v. 52, n. 27, p. 7496–7505, 2007.
- 7 JOSÉ, N.M.; PRADO, L.A.S.A. Materiais híbridos orgânico-inorgânicos: preparação e algumas aplicações. **Química Nova**, v. 28, n. 2, p. 281–288, 2005.
- 8 Metroke, T.L.; Kachurina, O.; et al. Spectroscopic and corrosion resistance characterization of GLYMO-TEOS Ormosil coatings for aluminum alloy corrosion inhibition. **Progress in Organic Coatings**, v. 44, n. 4, p. 295–305, 2002.
- 9 Ozturk, T.; Cakmak, I. Synthesis of Block Copolymers via Redox Polymerization Process: A Critical Review. v. 16, n. 8, p. 561–581, 2007.
- 10 Suegama, P.H.; Melo, H.G. de; et al. Influence of cerium (IV) ions on the mechanism of organosilane polymerization and on the improvement of its barrier properties. **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 9, p. 2655–2662, 2009.
- 11 FERREIRA, M.G.S.; DUARTE, R.G.; et al. Silanes and rare earth salts as chromate replacers for pre-treatments on galvanised steel. **Electrochimica Acta**, v. 49, p. 2927–2935, 2004.

- 12 SHI, H.; LIU, F.; et al. Corrosion behaviour of sol–gel coatings doped with cerium salts on 2024-T3 aluminum alloy. **Materials Chemistry and Physics**, v. 124, p. 291–297, 2010.
- 13 Lee, Y.L.; Chu, Y.R.; et al. Applied Surface Science Mechanism of the formation of stannate and cerium conversion coatings on AZ91D magnesium alloys. v. 276, p. 578–585, 2013.
- 14 M. Pourbaix Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions. **NACE, Houston, Texas,** v. 2, 1974.
- 15 HOLMES-FARLEY, S.R.; YANYO, L.C. Adhesion promotion and corrosion prevention using thin anisotropic coatings. **Journal Adhesion Science Technology**, v. 5, p. 131–151, 1991.
- 16 PALANIVEL, V.; ZHU, D.; et al. Nanoparticle-filled silane films as chromate replacements for aluminum alloys. **Progress in Organic Coatings**, v. 47, p. 384–392, 2003.
- 17 S., N.; V., S.K.S. Redox polymerization process: An efficient tool for the synthesis of block copolymers. **Europe Polymer Journal**, v. 30, p. 113–119, 1994.
- 18 HINTON, B.R.W.; ARNOTT, D.R.; et al. The inhibition of aluminum alloy corrosion by cerous cations. **Metals Forum**, v. 7, p. 211–217, 1984.
- WILSON, L. & HINTON, B.R.W. (1988). A Method of Forming a Corrosion Resistant Coating.
- 20 Campestrini, P.; Terryn, H.; et al. Formation of a cerium-based conversion coating on AA2024 : relationship with the microstructure. v. 176, p. 365–381, 2004.
- 21 FERNANDERZ, M.D.; FERNANDEZ, M.J.; et al. Study of the morphology of poly(methyl methacrylate) as polymerized by the redox system Ce(IV)–isopropyl alcohol. **Journal Polymer Science, Part. A Polymer Chemistry**, v. 27, p. 3439–3450, 1989.
- 22 Trabelsi, W.; Cecílio, P.; et al. Surface evaluation and electrochemical behaviour of doped silane pre-treatments on galvanised steel substrates. **Progress in Organic Coatings**, v. 59, n. 3, p. 214–223, 2007.
- 23 Suegama, P.H.; Sarmiento, V.H.V.; et al. Effect of cerium (IV) ions on the anticorrosion properties of siloxane-poly(methyl methacrylate) based

- film applied on tin coated steel. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 18, p. 5100–5109, 2010.
- F. S, da S. (2013). Filmes híbridos de TEOS - MPTS / TEOS - GPTMS aditivados com íons cério como pré-tratamentos protetores contra corrosão do aço carbono. 43.
- 25 SAWYER, D. T.; SOBKOWIAK, A.; ROBERTS, J.L. *Electrochemistry for Chemists*. **Wiley Interscience, New York**, 1995.
- EATON, P.; WEST, P. (2010). *Atomic force microscopy*. *Oxford University Press*.
- 27 Brett, C.M.A.; Brett, A.M.O. *Electrochemistry: Principles, Methods and Applications*,. **Oxford University Press, New York**, 1993.
- 28 WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**. São Paulo, 2003.
- 29 Augusto, T.; Restivo, G.; et al. Specific surface area determination by TG / DSC. v. 328, p. 47–53, 1999.
- 30 Aziz, I.; Zhang, Q.; et al. Using EIS to evaluate anti-corrosion properties of the SiCp/5A06 aluminium MMC treated by cerium conversion coatings. **Journal of Rare Earths**, v. 28, n. 1, p. 109–116, 2010.
- 31 Baranski, A.S.; Quon, H. Potentiometric Stripping Determination of Heavy Metals with Carbon Fiber and Gold Microelectrodes. n. 8, p. 407–412, 1986.
- 32 Barranco, V.; Feliu, S. EIS study of the corrosion behaviour of zinc-based coatings on steel in quiescent 3% NaCl solution. Part 1: directly exposed coatings. **Corrosion Science**, v. 46, n. 9, p. 2203–2220, 2004.
- 33 Freire, L.; Carmezim, M.J.; et al. The electrochemical behaviour of stainless steel AISI 304 in alkaline solutions with different pH in the presence of chlorides. **Electrochimica Acta**, v. 56, n. 14, p. 5280–5289, 2011.
- 34 Hammer, P.; Santos, F.C. dos; et al. Carbon nanotube-reinforced siloxane-PMMA hybrid coatings with high corrosion resistance. **Progress in Organic Coatings**, v. 76, n. 4, p. 601–608, 2013.

- 35 MACDONALD, J.R. Impedance Spectroscopy. **Nova York: John Wiley and Sons**,, v. 1a. ed.,
- 36 **Basics of electrochemical Impedance Spectroscopy.**
- 37 Montemor, M.F.; Ferreira, M.G.S. Analytical characterization of silane films modified with cerium activated nanoparticles and its relation with the corrosion protection of galvanised steel substrates. **Progress in Organic Coatings**, v. 63, n. 3, p. 330–337, 2008.
- 38 BABOIAN, R. Corrosion Tests and Standards. **Philadelphia: ASTM Publications**,, v. 1a. ed., 1995.
- 39 ENOS, D.G.; SCRIBNER, L.. L. The Potentiodynamic Polarization Scan, Technical Report. **Solartron Instruments a division of Solartron Group Ltd**, v. 33, 1997.
- 40 Wolyneć, S. Técnicas Eletroquímicas em Corrosão,. **EdUsp, São Paulo**,, 2003.
- 41 BOCKRIS, J.O.; REDDY, A.K.N. **Modern eletrochemistry 2B. 2º Edição.**
- 42 FRANEY, J.P.; DAVIS, E. Metallographic studies of the copper patina formed in the atmosphere. **Corrosion Science**, v. 27, n. 7, p. 659–668, 1987.
- 43 ORAZEM, M.E.; TRIBOLLET, B. **Electrochemical Impedance Spectroscopy.** New Jersey,: 2008.
- 44 Bonora, P.L.; Deflorian, F.; et al. Pergamon 0013-4686(95)00440-8. v. 41, n. 95, 1996.
- 45 LEVIE, R.. DE Om the impedance of electrodes with rough interfaces. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 261, p. 1–9, 1989.
- 46 TAKEUCHI, S.M.; AZAMBUJA, D.S.C. Cerium conversion layer for improving the corrosion resistance of phosphated NdFeB magnets. **Surface & Coatings Technology**, n. 201, p. 3670–3675., 2006.
- 47 Rivera, B.F.; Johnson, B.Y.; et al. Deposition and characterization of cerium oxide conversion coatings on aluminum alloy 7075-T6. v. 176, p. 349–356, 2004.

- 48 Hammer, P.; Schiavetto, M.G.; et al. Improvement of the corrosion resistance of polysiloxane hybrid coatings by cerium doping. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 356, n. 44-49, p. 2606–2612, 2010.
- 49 ASSEFA, Z.; HAIRE, R.G.; et al. Correlation of the oxidation state of cerium in sol–gel glasses as a function of thermal treatment via optical spectroscopy and XANES studies. **Spectrochimica Acta Part A**, v. 60, p. 1873–1881, 2004.