

**PÓLO UNIVERSITÁRIO DE VOLTA REDONDA
ESCOLA DE ENGENHARIA INDUSTRIAL METALÚRGICA DE VOLTA
REDONDA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**CARACTERIZAÇÃO DE COBRE METÁLICO E
SEUS ÓXIDOS POR ELIPSOMETRIA**

ALUNO: GLAUCO SILVA DE ASSIS MACHADO

ORIENTADOR: PROF. Dr. LADÁRIO DA SILVA



VOLTA REDONDA

2019

UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE
PÓLO UNIVERSITÁRIO DE VOLTA REDONDA
ESCOLA DE ENGENHARIA INDUSTRIAL METALÚRGICA DE VOLTA REDONDA

GLAUCO SILVA DE ASSIS MACHADO

CARACTERIZAÇÃO DE COBRE METÁLICO E SEUS ÓXIDOS POR ELIPSOMETRIA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica.

Área de concentração:

Processamento e Caracterização de materiais.

Orientador: Prof. Dr. Ladário da Silva

Volta Redonda
2019

GLAUCO SILVA DE ASSIS MACHADO

CARACTERIZAÇÃO DE COBRE METÁLICO E SEUS ÓXIDOS POR ELIPSOMETRIA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica.
Área de concentração.

Área de concentração: Processamento e Caracterização de materiais.



Prof. Ladário da Silva, D. Sc. – Orientador
Universidade Federal Fluminense



Prof. Izabel de Oliveira Mota, D. Sc.
Centro Universitário de Volta Redonda



Prof. Geraldine Nancy Rodríguez Perea, D. Sc.
Universidade Federal Fluminense

VOLTA REDONDA

2019

RESUMO

O cobre está presente nas mais diversas áreas de desenvolvimento. Na sua forma mais pura é usado para transmissão de energia elétrica e também em tubulações de água e seus óxidos têm sido usados em fartas funções que vão desde uso na agricultura a uso em equipamentos eletrônicos. O cobre também é comumente usado como recipiente para diferentes líquidos, em especial soluções com álcool. Considerando tais aplicações o objetivo do presente trabalho é caracterizar o crescimento de camadas finas de óxido expostas à atmosfera e à temperatura ambiente, assim como quando em contato com soluções de aquosas contendo álcool etílico, variando a participação de álcool etílico em parcelas de 20, 30, 40, 50 e 100% em volume e também com uso de cachaça da marca 51. E por último procurou-se entender processos que ocorrem em amostras de cobre quando se realiza polarização eletrolítica com 3,5% em massa de cloreto de sódio. As técnicas que foram utilizadas para entendimento destes cenários foram a elipsometria e a microscopia confocal. A elipsometria com o objetivo de mensurar as espessuras das camadas finas de óxidos e suas propriedades ópticas. A microscopia confocal trouxe a possibilidade de analisar a topografia e a rugosidade nos ensaios realizados. Em um intervalo de 29 dias foram realizadas 17 medições em condições de crescimento natural com pressão e temperaturas ambientes no elipsômetro e no microscópio confocal. Foi possível constatar um comportamento próximo ao linear no crescimento de filmes finos, com mudança substancial na rugosidade. Os ensaios com diferentes soluções aquosas com álcool etílico demonstraram a tendência de aumento na rugosidade conforme o tempo de ensaio aumenta. O mesmo ocorre para a camada de filmes finos acima do substrato de cobre. Também foi realizado ensaio eletroquímico de potencial de circuito aberto e polarização cíclica a fim avaliar sua corrosão, nestes foi possível obter o potencial de corrosão para o circuito aberto para uma hora e meia de ensaio e comportamento de corrosão na polarização cíclica que evidenciou tendência a dissolução dos óxidos criados o que é constatado pelo baixo crescimento dos óxidos depois da realização desses ensaios.

Palavras-chave: Filme fino; Oxidação; Corrosão Atmosférica.

ABSTRACT

Copper is present in the most diverse areas of development. In its purest form it is used for transmission of electricity and also in water pipes and its oxides have been used in abundant functions ranging from use in agriculture to use in electronic equipment. Copper is also commonly used as a container for different liquids, especially alcohol solutions. Considering these applications the objective of the present work is to characterize the growth of thin oxide layers exposed to the atmosphere and room temperature, as well as when in contact with aqueous solutions containing ethyl alcohol, varying the participation of ethyl alcohol in plots of 20, 30 , 40, 50 and 100% by volume and also with the use of brand 51 cachaça. Finally, we tried to understand processes that occur in copper samples when electrolytic polarization with 3.5% by mass of sodium chloride is performed. The techniques that were used to understand these scenarios were ellipsometry and confocal microscopy. Ellipsometry in order to measure the thickness of thin oxide layers and their optical properties. Confocal microscopy brought the possibility of analyzing the topography and roughness in the assays performed. In a 29-day interval, 17 measurements were taken under natural growth conditions with pressure and ambient temperatures in the ellipsometer and confocal microscope. It was possible to observe a behavior close to the linear in the growth of thin films, with substantial change in the roughness. Tests with different aqueous solutions with ethyl alcohol demonstrated the tendency to increase in roughness as the test time increases. The same is true for the thin film layer above the copper substrate. An open-circuit electrochemical potential and cyclic polarization test was also performed to evaluate its corrosion. It was possible to obtain the open-circuit corrosion potential for one and a half hours of testing and corrosion behavior in the cyclic polarization that showed a tendency to dissolve. oxides created, which is evidenced by the low growth of oxides after these tests.

Keywords: *Thin film; Oxidation; Atmospheric Corrosion.*

LISTA DE ABREVIATURAS

MEV	- Microscópio Eletrônico de Varredura
MC	- Microscópio Confocal
RMSE	- Root of mean square error
RX	- Raios-x
IR	- Infravermelho
SX/EW	- Solvent extraction and electrowinning

LISTA DE SÍMBOLOS

g	- Grama
cm^3	- Centímetro cúbico
$^{\circ}C$	- Grau Celsius
\vec{E}	- Componente de campo elétrico
\vec{B}	- Componente de campo magnético
λ	- Comprimento de onda da onda eletromagnética
T	- Período
f	- Frequência da onda eletromagnética
c	- Velocidade da luz no vácuo
\tilde{N}	- Índice de refração complexo
n	- Índice de refração
k	- Coeficiente de extinção
α	- Coeficiente de absorção
Δ	- Ângulo de fase entre as componentes de uma onda
Ψ	- Variação no ângulo da polarização
ε	- Função dielétrica complexa
ε_1	- Componente real da função dielétrica
ε_2	- Componente imaginária da função dielétrica
E^0	- Amplitude Máxima do campo elétrico de uma onda eletromagnética.
ω	- Frequência angular
K	- Número de onda
t	- Tempo
δ	- Fase do vetor campo elétrico relativa à origem do sistema de coordenadas.
δ_x	- Componente x da fase do vetor campo elétrico relativa à origem do sistema de coordenadas
δ_y	- Componente y da fase do vetor campo elétrico relativa à origem do do sistema de coordenadas
E_{rp}	- Componente do campo elétrico do feixe refletido na direção paralela ao plano de incidência

E_{rs}	- Componente do campo elétrico do feixe refletido na direção perpendicular ao plano de incidência
E_{ip}	- Componente do campo elétrico do feixe incidente na direção paralela ao plano de incidência
E_{is}	- Componente do campo elétrico do feixe incidente na direção perpendicular ao plano de incidência
E_{tp}	- Componente do campo elétrico do feixe refratado (transmitido) na direção paralela ao plano de incidência
E_{ts}	- Componente do campo elétrico do feixe refratado (transmitido) na direção perpendicular ao plano de incidência
r_p	- Índice complexo de reflexão de Fresnel para a componente paralela
r_s	- Índice complexo de reflexão de Fresnel para a componente perpendicular
ρ	- Parâmetro elipsométrico
θ	- Ângulo
θ_i	- Ângulo de incidência
θ_r	- Ângulo de reflexão
θ_t	- Ângulo de refração (transmissão)
m	- Metro
μm	- Micrometro
nm	- Nanometro
%	- Percentual
R^2	- Coeficiente de Determinação

LISTA DE TABELAS

Tabela - 1: Experimentos realizados.	49
Tabela 2- Medidas de rugosidade.....	57
Tabela 3 - Medidas de Rugosidade de amostra de cobre com óxidos crescidos naturalmente.....	62
Tabela 4 - Medidas de rugosidade do cobre com óxidos crescidos por ataques químicos com concentração de 20% C ₂ H ₅ OH / 80% H ₂ O.....	69
Tabela 5 - Medidas de Rugosidade do cobre com óxidos crescidos por ataques químicos com concentração de 30% C ₂ H ₅ OH / 70% H ₂ O.....	70
Tabela 6 - Medidas de rugosidade do cobre com óxidos crescidos por ataques químicos com concentração de 40% C ₂ H ₅ OH / 60% H ₂ O.....	70
Tabela 7 - Medidas de rugosidade do cobre com óxidos crescidos por ataques químicos com concentração de 50% C ₂ H ₅ OH / 50% H ₂ O.....	70
Tabela 8 - Medidas de rugosidade do cobre com óxidos crescidos por ataques químicos com concentração de 100% C ₂ H ₅ OH.	71
Tabela 9 - Medidas de Rugosidade do cobre com óxidos crescidos por ataques químicos com cachaça da marca 51.	71
Tabela 10 - Valores R ² e RMSE das amostras polidas.....	74
Tabela 11 - R ² e RMSE para cada dia de exposição.	78
Tabela 12 - Espessura de filme fino pelo tempo.	79
Tabela 13 - Parâmetros estatísticos R ² e RMSE para amostra de cobre e com óxidos crescidos por ataques químicos com concentração de 20% C ₂ H ₅ OH / 80% H ₂ O.....	84
Tabela 14 - Parâmetros estatísticos R ² e RMSE para amostra de cobre com óxidos crescidos por ataques químicos com concentração de 30% C ₂ H ₅ OH / 70% H ₂ O.....	84
Tabela 15 - Parâmetros estatísticos R ² e RMSE para amostra de cobre com óxidos crescidos por ataques químicos com concentração de 40% C ₂ H ₅ OH / 60% H ₂ O.....	85
Tabela 16 - Parâmetros estatísticos R ² e RMSE para amostra de cobre com óxidos crescidos por ataques químicos com concentração de 50% C ₂ H ₅ OH / 50% H ₂ O.....	85
Tabela 17 - Parâmetros estatísticos R ² e RMSE para amostra de cobre com óxidos crescidos por ataques químicos com concentração de 100% C ₂ H ₅ OH.	85

Tabela 18 - Parâmetros estatísticos R^2 e RMSE para amostra de cobre com óxidos crescidos por ataques químicos com cachaça da marca 51.	86
Tabela 19 - Espessuras de filmes finos de óxidos crescidos por ataques químicos com concentração de 20% C_2H_5OH / 80% H_2O	86
Tabela 20 - Espessuras de filmes finos de óxidos crescidos por ataques químicos com concentração de 30% C_2H_5OH / 70% H_2O	86
Tabela 21 - Espessuras de filmes finos de óxidos crescidos por ataques químicos com concentração de 40% C_2H_5OH / 60% H_2O	87
Tabela 22 - Espessuras de filmes finos de óxidos crescidos por ataques químicos com concentração de 50% C_2H_5OH / 50% H_2O	87
Tabela 23 - Espessuras de filmes finos de óxidos crescidos por ataques químicos com concentração de 100% C_2H_5OH	87
Tabela 24 - Espessuras de filmes finos de óxidos crescidos por ataques químicos com cachaça da marca 51.	88
Tabela 25 - Potenciais em circuito aberto para cada medida realizada.	90
Tabela 26 - Rugosidade antes e após ensaios eletroquímicos.	93
Tabela 27 - Espessuras, R^2 e RMSE antes e depois dos ensaios eletroquímicos.	95

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação da estrutura cristalina do Cu_2O . Adaptado de (GAO et al., 2015).	23
Figura 2: Representação da estrutura cristalina do CuO . Adaptado de (YUNG et al., 2016)	23
Figura 3: Representação esquemática de uma onda eletromagnética.	26
Figura 4: Interação feixe-material para situação de meios de ar e o material, onde o material é caracterizado pelo índice complexo de refração \tilde{N}_2 . Adaptado de (FUJIWARA, 2007).	27
Figura 5: Índice de refração em função do comprimento de onda o nitreto de silício. Adaptado de (TOMPKINS, 1993).	29
Figura 6: Coeficiente de extinção pelo comprimento de onda para o silício policristalino. Adaptado de (TOMPKINS, 1993).	30
Figura 7: Tipos de polarização (a) Linear, (b) Circular e (c) Elíptica. Adaptado de (FUJIWARA, 2007).	31
Figura 8: Representação da polarização elíptica para o sistema de coordenadas (Ψ, Δ) . Adaptado de (DAVENPORT et al., 2011).	31
Figura 9: Reflexão e Refração para incidência oblíqua. Os círculos circundado por circunferências indicam as componentes perpendiculares ao plano da página e as setas indicam as componentes paralelas ao plano da página (HECHT, 2002).	32
Figura 10: A transformação no estado de polarização após incidência da luz sobre o material analisado. Adaptado de (FUJIWARA, 2007).	34
Figura 11: Incidência e reflexão de uma luz polarizada na superfície de uma amostra com um filme fino de espessura d sobre um substrato. Adaptado de (FUJIWARA, 2007).	35
Figura 12: Modelo base para modelagem computacional. Adaptação de (ZOLTAN et al., 2012).	36
Figura 13: Microscópio confocal em configuração convencional epi-iluminada. Adaptado de (JEROME; PRICE, 2003)	38
Figura 14: Séries Z de secções ópticas recolhidas de um fuso mitótico fixo e imunofluorescente marcado a partir de uma célula HeLa. Adaptado de (PADDOCK; WALKER, 2014).	39

Figura 15: Desenho esquemático do microscópio eletrônico de varredura (MEV) (TEIXEIRA, [s.d.]).	40
Figura 16: Variação do potencial de corrosão, em função do tempo, do aço inoxidável AISI 304, em solução de 5 % HNO ₃ (WOLYNEC, 2003).	42
Figura 17: Variação do potencial de corrosão do zinco, em função do tempo, em solução saturada de hidróxido de cálcio (WOLYNEC, 2003).	43
Figura 18: Curva de polarização anódica (i_a) e catódica (i_c) num diagrama em que as densidades de corrente assumem valores relativos: i_a é positivo e i_c é negativo. E_e é o potencial de equilíbrio (WOLYNEC, 2003).	44
Figura 19: Amostras de cobre usadas no estudo.	45
Figura 20: Microscópio Eletrônico de Varredura FEI QUANTA 3D FEG 450.	47
Figura 21: Célula de ensaio químico.	47
Figura 22: Células eletroquímicas do tipo Tait.	48
Figura 23: Polarização cíclica, com os determinados pontos de pausa do ensaio.	51
Figura 24: Microscópio Confocal usado no estudo.	52
Figura 25: Elipsômetro Espectral SEMILAB GES 5S.	53
Figura 26: Micrografia do MEV da amostra de cobre com ampliação de 2000x.	54
Figura 27: Espectrograma que mostra a composição da amostra.	54
Figura 28: Amostra 1. a) Imagem microscópica. b) Topografia de superfície em 3D. c) Perfil de rugosidade.	55
Figura 29: Amostra 1. a) Imagem microscópica. b) Topografia de superfície em 3D. c) Perfil de rugosidade.	56
Figura 30: Amostra 3. a) Imagem microscópica. b) Topografia de superfície em 3D. c) Perfil de rugosidade.	56
Figura 31- Amostra com exposição de 1 dia. a) Imagem microscópica em 2D. b) Topografia de superfície em 3D. c) Perfil de rugosidade.	59
Figura 32 - Amostra com exposição de 7 dias. a) Imagem microscópica em 2D. b) Topografia de superfície em 3D. c) Perfil de rugosidade.	59
Figura 33 - Amostra com exposição de 14 dias. a) Imagem microscópica em 2D. b) Topografia de superfície em 3D. c) Perfil de rugosidade.	60
Figura 34 - Amostra com exposição de 21 dias. a) Imagem microscópica em 2D. b) Topografia de superfície em 3D. c) Perfil de rugosidade.	61

Figura 35 - Amostra com exposição de 29 dias. a) Imagem microscópica em 2D. b) Topografia de superfície em 3D. c) Perfil de rugosidade.	62
Figura 36 - Variação da rugosidade com o tempo.....	64
Figura 37 - Amostra com exposição de 48h em ataque químico de 20% C ₂ H ₅ OH / 80% H ₂ O. a) Imagem microscópica em 2D. b) Topografia de superfície em 3D. c) Perfil de rugosidade.....	64
Figura 38 - Amostra com exposição de 48h em ataque químico de 30% C ₂ H ₅ OH / 70% H ₂ O. a) Imagem microscópica em 2D. b) Topografia de superfície em 3D. c) Perfil de rugosidade.....	65
Figura 39 - Amostra com exposição de 48h em ataque químico de 40% C ₂ H ₅ OH / 60% H ₂ O. a) Imagem microscópica em 2D. b) Topografia de superfície em 3D. c) Perfil de rugosidade.....	66
a) Figura 40 - Amostra com exposição de 48h em ataque químico de 50% C ₂ H ₅ OH / 50% H ₂ O. Imagem microscópica em 2D. b) Topografia de superfície em 3D. c) Perfil de rugosidade.....	67
Figura 41 - Amostra com exposição de 48h em ataque químico de 100% C ₂ H ₅ OH. a) Imagem microscópica em 2D. b) Topografia de superfície em 3D. c) Perfil de rugosidade.	68
Figura 42 - Amostra com exposição de 48h em ataque químico com cachaça da marca 51. a) Imagem microscópica em 2D. b) Topografia de superfície em 3D. c) Perfil de rugosidade.	69
Figura 43 - Gráfico de rugosidade pelo tempo.....	72
Figura 44 - Gráficos de cos (Δ) e tan (Ψ).....	73
Figura 45 - Comparação das curvas teóricas e experimentais com óxidos crescidos naturalmente por 1 dia de exposição. a) Tan (Ψ) e b) Cos (Δ).	75
Figura 46 - Comparação das curvas teóricas e experimentais com óxidos crescidos naturalmente por 7 dia de exposição. a) Tan (Ψ) e b) Cos (Δ).	76
Figura 47 - Comparação das curvas teóricas e experimentais com óxidos crescidos naturalmente por 14 dia de exposição. a) Tan (Ψ) e b) Cos (Δ).	76
Figura 48 - Comparação das curvas teóricas e experimentais com óxidos crescidos naturalmente por 21 dia de exposição. a) Tan (Ψ) e b) Cos (Δ).	77
Figura 49 - Comparação das curvas teóricas e experimentais com óxidos crescidos naturalmente por 29 dia de exposição. a) Tan (Ψ) e b) Cos (Δ).	78
Figura 50 - Crescimento natural da camada óxidos.	80

Figura 51- Comparação das curvas teóricas e experimentais da amostra com exposição de 48h em ataque químico de 20% C ₂ H ₅ OH / 80% H ₂ O. a) Tan (Ψ) e b) Cos (Δ).....	81
Figura 52 - Comparação das curvas teóricas e experimentais da amostra com exposição de 48h em ataque químico de 30% C ₂ H ₅ OH / 70% H ₂ O. a) Tan (Ψ). b) Cos (Δ).....	82
Figura 53 - Comparação das curvas teóricas e experimentais da amostra com exposição de 48h em ataque químico de 40% C ₂ H ₅ OH / 60% H ₂ O. a) Tan (Ψ). b) Cos (Δ).....	82
Figura 54 - Comparação das curvas teóricas e experimentais da amostra com exposição de 48h em ataque químico de 50% C ₂ H ₅ OH / 50% H ₂ O. a) Tan (Ψ). b) Cos (Δ).....	83
Figura 55 - Comparação das curvas teóricas e experimentais da amostra com exposição de 48h em cachaça da marca 51. a) Tan (Ψ). b) Cos (Δ).....	83
Figura 56 - Rugosidade pelo tempo para cada concentração de álcool etílico ensaiado...	89
Figura 57- Potencial em circuito aberto pelo tempo.	90
Figura 58 - Curva de polarização cíclica de amostra de cobre.....	91
Figura 59 - Antes dos ensaios eletroquímicos: a) Microscópica da amostra. b) Topografia de superfície em 3D. c) Perfil de rugosidade da linha central.	92
Figura 60 - Após ensaios eletroquímicos: a) Microscópica da amostra. b) Topografia de superfície em 3D. c) Perfil de rugosidade da linha central.	93
Figura 61 - Comparação das curvas teóricas e experimentais antes dos ensaios eletroquímicos. a) Tan (Ψ) e b) Cos (Δ).	94
Figura 62 - Comparação das curvas teóricas e experimentais após os ensaios eletroquímicos. a) Tan (Ψ) e b) Cos (Δ)	95

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
2	OBJETIVOS.....	20
2.1	Objetivo geral.....	20
2.2	Objetivos específicos	20
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	21
3.1	Cobre e seus óxidos.....	21
3.1.1	Tipos de minerais e métodos de extração	21
3.1.2	Propriedades do cobre e seus óxidos	22
3.1.3	Aplicações	24
3.2	Princípios de óptica.....	25
3.2.1	Natureza e Propagação da luz.....	25
3.2.2	Interação luz-matéria	26
3.2.2.1	Índice de refração complexo.....	26
3.2.2.2	Dispersão	28
3.2.3	Polarização.....	30
3.2.4	Os coeficientes de Fresnel	32
3.3	Elipsometria	33
3.3.1	Histórico	33
3.3.2	Fundamentos.....	33
3.3.3	Equação fundamental.....	34
3.3.4	Modelagem computacional e leis de dispersão.....	36
3.3.4.1	Aproximação efetiva do meio.....	36
3.3.4.2	Modelo de Drude	36
3.3.4.3	Modelo de Tauc-Lorentz	37
3.4	Microscopia confocal.....	38
3.5	Microscopia Eletrônica de Varredura	39
3.5.1	Histórico	39
3.5.2	Princípio de Funcionamento.....	40
3.5.3	<i>Energy Dispersive X-Ray Detector (EDS)</i>	41
3.6	Técnicas Eletroquímicas	41
3.6.1	Potencial de Circuito Aberto	41
3.6.2	Curvas de Polarização.....	43
4	MATERIAL E MÉTODOS	45
4.1	Material.....	45

4.1.1	Microscópio Confocal Interferométrico Leica DCM 3D.....	45
4.1.2	Elipsômetro GES 5S SIMELAB	46
4.1.3	Microscópio Eletrônico de Varredura FEI QUANTA 3D FEG 450	46
4.1.4	Células de Ensaio Químico.....	47
4.1.5	Célula de Ensaio Eletroquímico	48
4.2	Métodos.....	49
4.2.1	Preparação metalográfica.....	49
4.2.2	Microscópio Eletrônico de Varredura FEI QUANTA 3D FEG 450	50
4.2.3	Ensaio Químico	50
4.2.4	Ensaio Eletroquímico.....	50
4.2.4.1	Potencial de circuito aberto	51
4.2.4.2	Polarização cíclica	51
4.2.5	Crescimento de Camada Natural de Óxidos	51
4.2.6	Microscopia Confocal.....	52
4.2.7	Formação dos filmes finos.....	52
4.2.8	Elipsometria.....	53
5	RESULTADOS.....	54
5.1	Microscópio Eletrônico de Varredura FEI QUANTA 3D FEG 450.....	54
5.2	Microscopia Confocal.....	55
5.2.1	Amostras de Cobre Preparadas Metalograficamente.....	55
5.2.2	Crescimento natural de óxidos.....	58
5.2.3	Ataque Químico em Amostras de Cobre	64
5.3	Elipsometria	73
5.3.1	Elipsometria de amostras de cobre	73
5.3.2	Crescimento natural de óxidos.....	74
5.3.3	Ataque químico com álcool.....	80
5.3.3.1	Curvas teóricas e experimentais	80
5.4	Polarização.....	89
5.4.1	Potencial em Circuito Aberto	89
5.4.2	Curvas de polarização.....	90
5.4.1	Microscopia Confocal.....	92
5.4.2	Elipsometria.....	94
6	CONCLUSÃO	96
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	98

1 INTRODUÇÃO

Possivelmente o cobre foi o primeiro metal a ser usado na história humana. Há indícios que o cobre já era utilizado por povos antigos no Oriente Médio a 7000 a.C., existem registros mais precisos de uso em armas e facas por egípcios os quais se acreditam ter por volta de 4000 a.C. O cobre foi tão marcante para as sociedades antigas que ele marcou uma era da humanidade, a idade do cobre, período que foi de aproximadamente 3300 a.c. a 1200 a.c. Tal idade foi também chamada de era do bronze, liga de cobre e estanho, que foi a primeira liga de alta resistência acessível (RICHARDSON, 1997).

A produção global de cobre no ano de 2008 foi próximo a 15 milhões de toneladas demonstrando sua relevância na sociedade moderna. Tal consumo foi puxado pela alta demanda da China que apresentou uma necessidade de matérias primas para o seu desenvolvimento tecnológico, o consumo de cobre refinado chegou a 5 milhões de toneladas neste país. Países com economias sólidas como Estados Unidos, Alemanha, Japão e Coréia do Sul foram o segundo, terceiro, quarto e quinto colocados, respectivamente, no consumo de cobre refinado neste mesmo ano, o que reforça a relação entre o cobre e o desenvolvimento (DONOSO MUÑOZ, 2013).

Inúmeros estudos sobre o cobre e seus óxidos têm sido realizados sobre sua condutividade elétrica, propriedades mecânicas, processos de extração, processos de refinamento e aplicações em óptica, para que este metal apresente características ainda melhores para o desenvolvimento em suas diversas aplicações.

Dentre as várias características de um material, é de particular interesse seu comportamento óptico e em relação à corrosão. Contribui para estas propriedades as propriedades da camada de óxido da superfície do material. Para caracterização essa camada de óxido, pode-se fazer uso da elipsometria espectroscópica. A técnica da Elipsometria Espectrométrica tem uma forte capacidade de trazer dados confiáveis que caracterizam os materiais em forma de filmes finos e ultrafinos quanto as suas espessuras e propriedades ópticas, sejam os materiais isotrópicos ou anisotrópicos (FUJIWARA, 2007). No presente trabalho foi usada a elipsometria para caracterizar o cobre e seus óxidos pelo fato da técnica ser pouco usada e devido à importância tecnológica do metal.

A microscopia confocal é outra técnica quem vem a somar nesse estudo pois com ela é possível obter imagens de forma confiável de forma 2D, como também de forma 3D em

topografia, além da excelente possibilidade de realizar medições de rugosidade de suma importância a acrescentar nas análises das camadas finas.

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) agrega o seu alto poder de ampliação e suas diversas funções, dentre elas pode-se destacar a identificação dos constituintes da amostra através da função EDS (*Energy Dispersive X-Ray Detector*).

Estudos têm sido realizados para entender o comportamento do cobre quando exposta a álcool etílico (AMARAL, 1984) e em bebidas alcoólicas, uma vez que o cobre é comumente utilizado para na produção e armazenagem de bebidas destiladas como tequila e cachaça, podendo o cobre se apresentar em quantias significativas nestas bebidas já prontas para consumo (CARREON-ALVAREZ et al., 2012, 2010) . A quantidade de cobre recomendada para consumo é em nível de traço, entre 1,5 a 3,0 mg para adultos. Valores elevados de cobre podem levar a epilepsia, melanomas, artrite, reumatoide e doenças psiquiátricas quando inserida em quantidades elevadas (AZEVEDO et al., 2003; GARBIN; BOGUSZ JUNIOR; MONTANO, 2005).

A legislação brasileira trata desse tema, impondo limite para a concentração de 5mg/l de cobre na cachaça, o que de fato pouco é realmente inspecionado, já no caso de cachaça importada o valor de concentração pode ter limite de 2mg/l (AZEVEDO et al., 2003).

Buscou-se analisar o comportamento do cobre metálico em uma situação em que este tenha sido preparado metalograficamente e após isso expor a superfície a um ambiente em temperatura controlada de 23-25°C e pressão ambiente, este preparo metalográfico também foi realizado sempre antes do cobre ter contato superficial com solução aquosa com percentuais de 20, 30, 40, 50 e 100% em volume de álcool etílico em água ultrapura e também para cachaça de marca 51 para intervalos de 1h30min, 8h, 24h e 48h.

Este estudo teve como objetivos realizar medidas para o entendimento do comportamento da rugosidade e topografia em diversos cenários, assim como a medição das camadas finas e também dos parâmetros ópticos. As camadas finas logo acima do substrato apresentam importância significativa quanto as questões citadas em relação a dissolução de cobre em bebidas, com um aumento da rugosidade podendo ser entendido que a parte do cobre superficial é realmente desprendido e passa a estar presente na solução com o que o cobre está em contato. Visto que há uma limitação nessa quantidade para que a saúde de consumidores seja assegurada faz com que o entendimento dessas interações cobre-misturas seja necessária, não só com a rugosidade como também entende a espessura logo acima do substrato.

Após essa parte inicial de introdução o trabalho traz no capítulo 2 os objetivos gerais e específicos. No capítulo 3 fez-se uma dedicada revisão bibliográfica dos assuntos mais importantes que envolve o estudo fundamentando-o. O capítulo 4 traz uma explanação dos matérias e os métodos utilizado para obter os resultados. O capítulo 5 é responsável por apresentar os resultados das técnicas utilizadas, microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia por dispersão de energia, microscopia confocal e com o uso do elipsômetro para obtenção de dados ópticos anteriores e posteriores aos ensaios. Os últimos capítulos 6 e 7, trazem conclusões e possíveis estudos futuros, encerrando assim a presente dissertação.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Caracterizar as propriedades ópticas do cobre metálico e seus óxidos.

2.2 Objetivos específicos

- Medir os parâmetros elipsométricos do substrato e da camada de óxidos crescidos naturalmente;
- Obter rugosidade e topografia do substrato e da camada de óxidos crescidos naturalmente;
- Medir os parâmetros elipsométricos do substrato e da camada de óxidos crescidos em soluções de álcool e água ultra pura;
- Obter rugosidade e topografia do substrato e da camada de óxidos crescidos em soluções de álcool e água ultra pura;
- Analisar crescimento de camada de óxidos no processo de polarização.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Cobre e seus óxidos

3.1.1 Tipos de minerais e métodos de extração

O cobre se encontra na natureza disperso em grandes áreas junto de outros elementos minerais onde sua concentração é baixa o que torna o processo de obtenção de cobre relativamente custoso e trabalhoso. A produção de cobre pode apresentar diversos subprodutos sendo o mais relevante o molibdênio, elemento que por ter ponto de fusão elevado é utilizado em superligas resistentes a altas temperaturas que pode chegar a 1200°C (DONOSO MUÑOZ, 2013; SEBENIK et al., 2000).

Há dois tipos principais de compostos minerais que contém o cobre e estes são classificados de acordo com suas composições químicas, minerais sulfurosos e minerais oxidados. Os minerais sulfurosos são os que possuem alta concentração de enxofre, os minerais mais representativos dessa classe são: malaquita, calcinita, atacamita e cuprita. Os minérios oxidados são aqueles que apresentam alta concentração de óxidos de carbono e os mais representativos são: calcosina, calcopirita e bornita (DONOSO MUÑOZ, 2013). A concentração de cobre no minério varia tipicamente de 1 a 2%, o que significa que para cada tonelada de minério se pode alcançar de 10 a 20 kg de cobre puro. O primeiro passo para obtenção de cobre puro é o mesmo para minerais sulfurosos e oxidados, a extração, esta pode ocorrer a céu aberto e também nas minas subterrâneas, a céu aberto a concentração tem valor típico de 0,5% enquanto que para minas subterrâneas varia de 1 a 2%. Minerais de tipos diferentes necessitam de processos produtivos diferentes. Os sulfurosos, após a extração, passam pelo processo de trituração e depois moagem para atingirem granulometria adequada para passarem pelo processo de concentração que tem processos intermediários como flotação, que tem por objetivo separar os minérios que contém enxofre daquele que não contém por decantação e posterior secagem chegando a 30% de cobre no concentrado (DONOSO MUÑOZ, 2013). Este concentrado é fundido, concentrando ainda mais fazendo com que o cobre presente chegue a um percentual de 99%, o chamado blíster. O blíster é suficientemente puro para uso elétrico e diversos outros usos, se a aplicação do cobre necessitar uma pureza ainda maior pode-se fazer uso do refino a fogo e eletro refino que chegam respectivamente a 99,7% e 99,9% de

cobre. Para minérios oxidados faz-se necessário a moagem e também a lixiviação, que faz uso de solvente, normalmente o ácido sulfúrico, para obter soluções concentradas de cobre, após realiza-se a extração dos solventes utilizados e com uso de células eletrolíticas para purificar o cobre no processo conhecido como SX/EW (DAVENPORT et al., 2011).

3.1.2 Propriedades do cobre e seus óxidos

O cobre na sua forma metálica é de cor avermelhada, maleável, resistente a corrosão, tendo ótima condutividade elétrica e térmica, preço acessível quando comparado com metais de propriedades semelhantes como o ouro e a prata (RODRIGUES; PEREIRA; GUERRA, 2012). Tem característica importante de não reagir com hidrogênio. A reação com oxigênio ocorre a elevadas temperaturas, o que na prática faz dele passível a exposição a condições de pressão e temperatura usuais sem maiores danos.

Possui ponto de fusão de aproximadamente 1083°C, de estrutura cristalina cúbica de face centrada, número atômico $Z = 29$, densidade 8920 kg/m³, peso atômico 63,5 u na tabela periódica está situado no grupo (coluna) 11, período (linha) 4 com configuração eletrônica [Ar] 3d¹⁰ 4s¹.

Apresenta alta solubilidade com elementos zinco, estanho, níquel e alumínio com os quais forma as seguintes ligas respectivamente, latão, bronze, cuproníquel e bronze de alumínio que buscam trazer novas propriedades ao cobre, muitas das vezes promovendo aumento de sua resistência mecânica, a corrosão e a resistência ao trabalho a frio, mas não sua condutividade que tem seu maior patamar quanto mais puro for (ANTIMICROBIAL COPPER, [s.d.]).

Em sua forma metálica o cobre exibe um estado de composição 0 (Cu⁰) tendo também outras formas que podem ser, +1, +2, +3. Entre os íon Cu⁺¹, Cu⁺² e Cu⁺³, Cu⁺² é o que apresenta maior estabilidade com configuração eletrônica [Ar] 3d⁹, enquanto que Cu⁺¹ tem configuração eletrônica [Ar] 3d¹⁰, já Cu⁺³ de configuração [Ar] 3d⁸ tem comportamento oxidante formando complexos (VIEIRA, 2014).

Metais de transição como: níquel, cobalto, zinco e cobre, têm ganhado importância pelo crescente uso dos mesmos na forma de óxidos, que podem ser usados em várias aplicações em energia solar, semicondutores, transformação de energia solar e dispositivos de comutação ópticos e elétricos (CHAND; GAUR; KUMAR, 2013; RAGHAVENDRA; BHAT; DESHPANDE, 2018). Os óxidos que mais ocorrem para o cobre são, óxido de cobre I (cuproso) Cu₂O e óxido de cobre (cúprico) I Cu₂O. O óxido de cobre I possui coloração

avermelhada, estrutura cristalina do tipo cúbica como na Figura 1, tendo configuração eletrônica $[\text{Ar}] 3d^{10}$ e energia de gap de 2,1eV, tem sua utilidade células fotoquímicas, armazenamento magnético e catalizadores para separação de água (KARAPETYAN et al., 2015; VIEIRA, 2014).

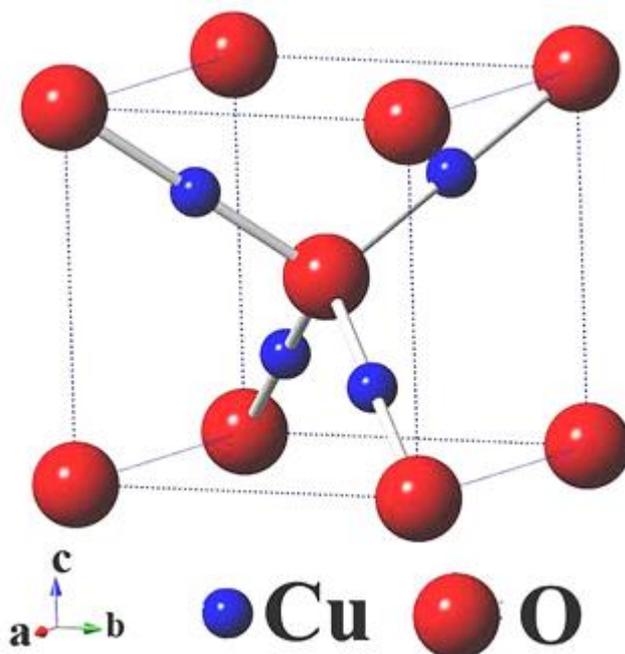


Figura 1: Representação da estrutura cristalina do Cu_2O . Adaptado de (GAO et al., 2015).

O óxido de cobre II é de coloração preta, estrutura cristalina monoclinica como mostrado na Figura 2, com configuração eletrônica $[\text{Ar}] 3d^9$ e energia de gap de 1,2 eV e vem sendo estudado para desenvolvimento de células solares, varistores, eletrodo anodo para baterias e supercondutores para alta temperatura (PARK et al., 2010; VIEIRA, 2014).

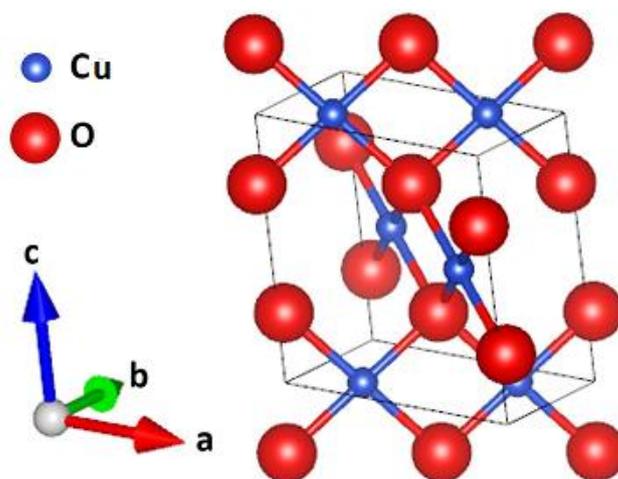


Figura 2: Representação da estrutura cristalina do CuO . Adaptado de (YUNG et al., 2016)

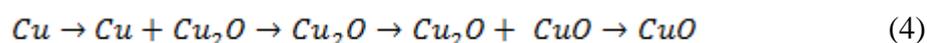
Os fenômenos de formação de Cu_2O e CuO obedecem a princípios termodinâmicos para a determinação de qual deles é mais favorável de ocorrer em determinadas situações de pressão e temperatura. Para o caso específico em que uma amostra de cobre está exposta a atmosfera de 1 atm e temperatura de 25°C é esperada a formação de Cu_2O formando filme sobre Cu (GATTINONI; MICHAELIDES, 2015) . A predileção por Cu_2O é explicada pela energia de ativação química. A variação na energia livre de Gibbs (ΔG) é dependente da mudança de três fatores, entalpia (ΔE), entropia (ΔH) e da temperatura absoluta (T) expresso em (1) (CHOUDHARY et al., 2018; MUSA; AKOMOLAFE; CARTER, 1998; PARK et al., 2010):

$$\Delta G = \Delta H - T(\Delta S) \quad (1)$$

Como Cu_2O se forma em temperatura ambiente pode-se acreditar que ΔG para este seja negativo favorecendo sua formação e que CuO apresenta um valor mais positivo de ΔG do que Cu_2O . Também pode-se concluir que quanto maior o valor de T mais negativo será o valor ΔG favorecendo as equações tanto de Cu_2O e CuO dadas em (2) e (3):



A oxidação do cobre ocorre numa sequência em que o cobre inicialmente presente é oxidado com o aparecimento de óxido nativo Cu_2O que vai crescer sua participação na amostra conforme a temperatura for aumentando, na faixa de 250 a 320°C o material será constituído apenas por Cu_2O , acima de 320°C tem-se a nucleação de CuO que passa compartilhar espaço com Cu_2O até que esteja presente somente CuO , conforme a seguinte sequência dada em (4) (CHOUDHARY et al., 2018; DE LOS SANTOS VALLADARES et al., 2012):



O que nos leva a conclusão que para condições ambientais Cu_2O , devido a seu menor valor de ΔG comparando a CuO , deve ser a fase dominante presente.

3.1.3 Aplicações

Inicialmente usado em utensílios, armas e moedas este metal já apresentou relevância em tempos longínquos por sua capacidade de não sofrer oxidação severa em condições ambiente. Um exemplo de que a exposição do cobre ao tempo não gera maiores danos estruturais, um caso emblemático é o da estátua da liberdade que desde 1886 passou por poucas manutenções e também moedas antigas feitas de cobre ou bronze que são encontradas por arqueólogos em ótimo estado (SECRÉTAN; WELTER, 2006).

O cobre tem uma característica que o distingue dos demais, é o único metal certificado como sendo bactericida, podendo assim ser utilizado no controle de micro organismos em ambiente marítimo. Tanto em ambientes subaquáticos marítimos ou de água doce, o uso do cobre pra piscicultura não traz mal algum a saúde de animas e a aqueles que consomem peixes provenientes dessa prática (ANTIMICROBIAL COPPER, [s.d.]).

Por não apresentar impedimentos para ser usado com água potável e água do mar, o cobre pode ser usado como tubulação, trocador de calor, condensadores, eixos e válvulas. O seu carro-chefe certamente é sua capacidade de transmitir eletricidade, mas outra característica muito relevante é sua alta condutividade térmica que pode ser usada em radiadores automotivos (ANTIMICROBIAL COPPER, [s.d.]).

O que tem feito o cobre ser buscado novamente como já foi dito anteriormente é que seu óxidos têm se mostrado capazes de serem protagonistas nessa era de busca de energia limpa através de células fotovoltaicas ou em baterias (MALERBA et al., 2011; MUSA; AKOMOLAFE; CARTER, 1998; PELEGRINI, 2010).

3.2 Princípios de óptica

3.2.1 Natureza e Propagação da luz

Por muito tempo o pensamento sobre luz se limitou a imaginar que essa fosse formada de feixe de diminutas partículas geradas por uma fonte luminosa sendo assim possível explicar os fenômenos de refração e reflexão. James Clerk Maxwell publicou em 1873 que a luz é uma onda eletromagnética, algo que foi comprovado experimentalmente por Hertz. O fato de ser uma onda eletromagnética traz a característica de não depender de um meio pra se propagar. Maxwell disse que a luz é a junção de campos magnéticos e elétricos que se propagam como uma onda (LIMA, 2012).

Ondas eletromagnéticas são caracterizadas por serem ondas formadas por um vetor campo magnético (\vec{B}) e um vetor campo elétrico (\vec{E}) que são perpendiculares entre si e em relação a direção de propagação independentemente do momento em que se analisa. Na Figura 3 tem-se uma ilustração de uma onda magnética típica.

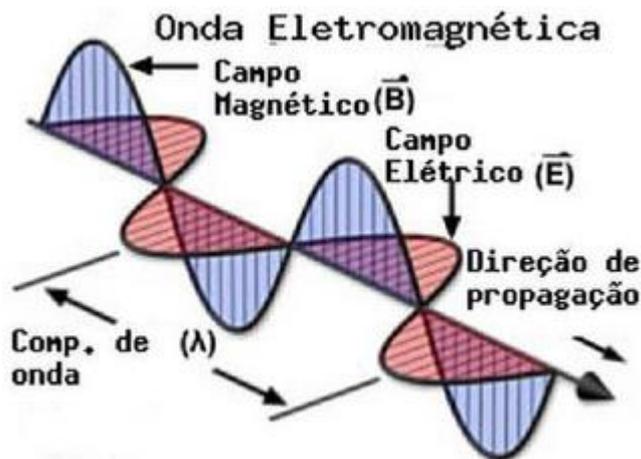


Figura 3: Representação esquemática de uma onda eletromagnética.

Como onda eletromagnética no vácuo a luz tem velocidade $c = 299.792.458$ m/s. Ondas mecânicas e ondas eletromagnéticas são semelhantes quanto a forma que podem ser descritas matematicamente, em termos de comprimento de onda, período, frequência.

3.2.2 Interação luz-matéria

3.2.2.1 Índice de refração complexo

Um feixe de luz que saiu de um meio para outro origina um fenômeno chamado dispersão motivado pela dessemelhança entre os meios e fruto de uma descontinuidade atômica. Na Figura 4 pode-se ver a configuração formada quando um feixe de luz incide sobre um material. Verifica-se que do feixe incidente surge dois novos feixes, um que penetra o material e outro que ao contato com a superfície do segundo meio torna a propagar no primeiro meio, no primeiro caso tem-se a chamada refração e no segundo a reflexão. Na refração a velocidade é alterada mantendo frequência contínua, já na reflexão, velocidade e frequência são mantidas constantes.

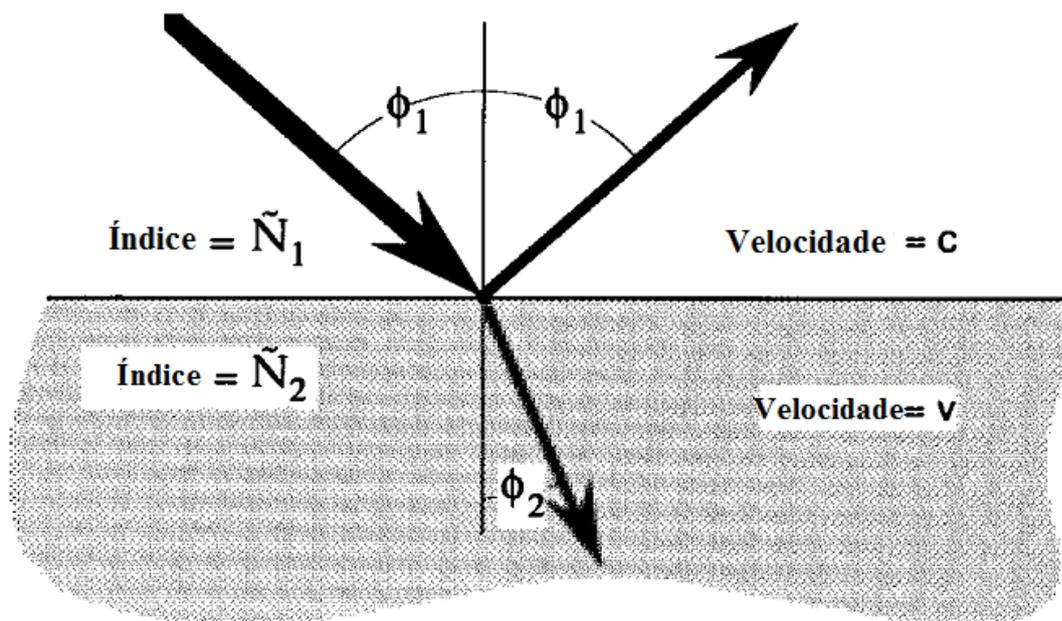


Figura 4: Interação feixe-material para situação de meios de ar e o material, onde o material é caracterizado pelo índice complexo de refração \tilde{N}_2 . Adaptado de Fujiwara (2007).

O valor de \tilde{N} vem para expressar a relação entre o feixe de luz e o material, ele é chamado de índice complexo de refração que combina a parte real, índice de refração “ n ”, e uma parcela imaginária, coeficiente de extinção “ k ”, como na Equação 5.

$$\tilde{N} = n - ik \quad (5)$$

O coeficiente de extinção “ k ” trata de expressar o quão a luz se extingue ao percorrer por um determinado material. Esta variável pode ser relacionada ao coeficiente de absorção “ α ” dado pela Equação 6, sendo λ o comprimento de onda (FUJIWARA, 2007).

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (6)$$

Há materiais como os dielétricos em que a absorção é insignificante, com isso tem-se $k = 0$ o que faz com que a Equação 4 se resuma a coeficiente de refração complexo (\tilde{N}) igual ao coeficiente de refração real (n).

O índice de refração também pode ser definido usando a relação entre a velocidade da luz no vácuo, comumente conhecida por c já descrita acima, e a velocidade da luz ao percorrer outros meios e seu valor depende do comprimento de onda. Assim a velocidade “ v ”, o índice de refração “ n ” pode ser expresso pela Equação (FUJIWARA, 2007):

$$n = c/v \quad (7)$$

É possível se conhecer características importantes do meios através de propriedades elétricas e ópticas, relacionando coeficiente de extinção com a constante elétrica do material, isso é possível com as equações de Maxwell que quando trabalhadas podem chegar a relação da Equação 8 descrita em (FUJIWARA, 2007):

$$N^2 = \varepsilon \quad (8)$$

Onde ε é a constante dielétrica complexa expressa pela Equação (9):

$$\varepsilon = \varepsilon_1 - i\varepsilon_2 \quad (9)$$

Na Equação 9, ε é representada pela constante dielétrica complexa, dada na Equação 8, sendo ε_1 a parte real da permissividade, já a componente imaginária ε_2 é a parte imaginária.

Associando a Equação 9 ao índice de refração n e coeficiente de extinção k , obtêm-se:

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2 \quad (10)$$

$$\varepsilon_2 = 2nk \quad (11)$$

Colocando n e k de forma explícita:

$$n = \left\{ \left[\varepsilon_1 + (\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)^{1/2} \right] / 2 \right\}^{1/2} \quad (12)$$

$$k = \left\{ \left[-\varepsilon_1 + (\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)^{1/2} \right] / 2 \right\}^{1/2} \quad (13)$$

3.2.2.2 Dispersão

A dispersão é a mudança dos parâmetros ópticos, velocidade da luz, índice de refração, coeficiente de extinção e elétrico como constante dielétrica complexa, em função do comprimento de onda (GONÇALVES; IRENE, 2002; PEDROTTI; PEDROTTI, 1989). A dispersão é o fenômeno que explica o porquê de uma luz branca que entra em um prisma ao sair gera várias cores separadas, devido ao fato de cada cor apresentar um comprimento de onda

diferente. Na elipsometria as variáveis mais evidenciadas são o índice de refração e coeficiente de extinção, para estas tem-se duas equações que as representam em função do comprimento de onda, equações 14 e 15, para índice de refração e coeficiente de extinção, respectivamente (TOMPKINS, 1993).

$$n(\lambda) = n_1 + \frac{n_2}{\lambda^2} + \frac{n_3}{\lambda^4} \quad (14)$$

Com n_1 , n_2 e n_3 sendo chamados de coeficientes de Cauchy.

$$k(\lambda) = k_1 + \frac{k_2}{\lambda^2} + \frac{k_3}{\lambda^4} \quad (15)$$

Tem-se que k_1 , k_2 e k_3 sendo chamados de coeficientes de extinção de Cauchy. As Figuras 5 e 6 apresentam exemplos de variação de índice de refração (n) e coeficiente de extinção (k) em função do comprimento de onda.

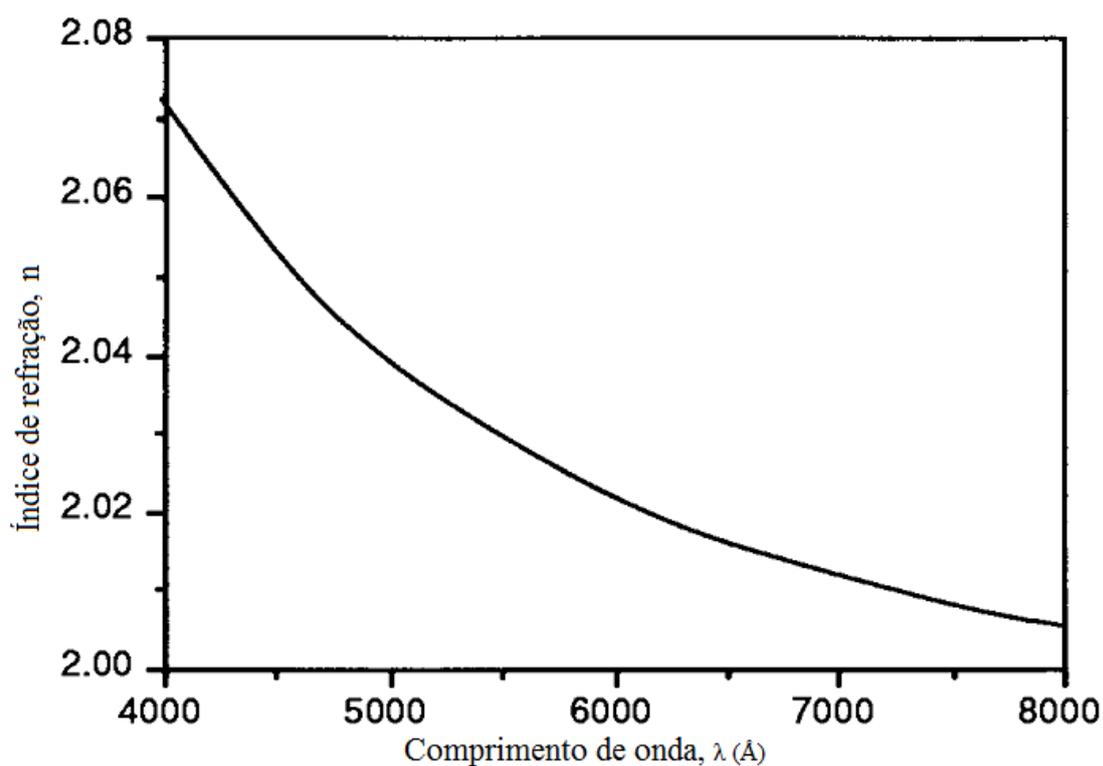


Figura 5: Índice de refração em função do comprimento de onda o nitreto de silício. Adaptado de (TOMPKINS, 1993).

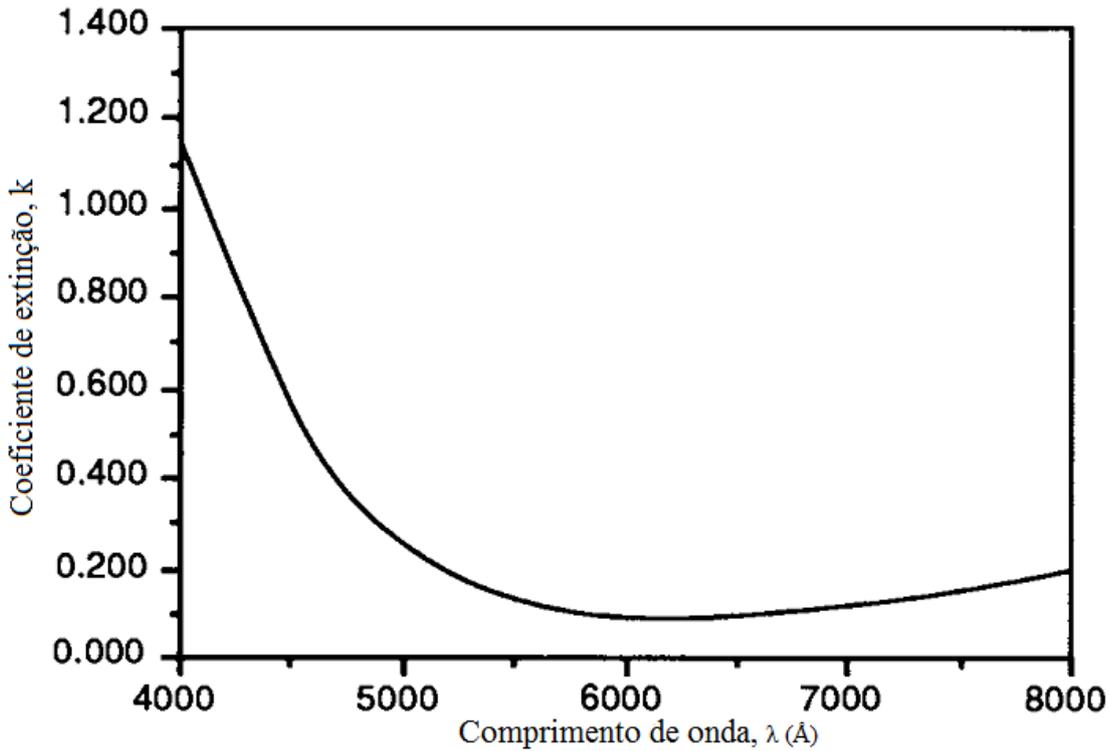


Figura 6: Coeficiente de extinção pelo comprimento de onda para o silício policristalino. Adaptado de Tompkins (1993).

3.2.3 Polarização

A polarização da luz ocorre quando o campo elétrico tem seu vetor oscilando em direções específicas. Existem três principais polarizações a linear, circular e elíptica. Essas forma geométricas são formadas pelo vetor campo elétrico em um plano perpendicular à direção de propagação (PEDROTTI; PEDROTTI, 1989).

Tendo as equações de Maxwell com ponto de partida, a direção +z para propagação da luz pode-se expressar como na Equação 16 e em forma da sua componentes x e y para o campo elétrico nas Equações 17 e 18 e sua forma geral vetorial na Equação (19) (FUJIWARA, 2007):

$$E(z, t) = E^0 \cos(Kz - \omega t + \delta) \quad (16)$$

$$\vec{E}_x = E_{0x} \cos(Kz - \omega t + \delta_x) \hat{i} \quad (17)$$

$$\vec{E}_y = E_{0y} \cos(Kz - \omega t + \delta_y) \hat{j} \quad (18)$$

$$\vec{E} = E_{0x}(z, t) \hat{i} + E_{0y}(z, t) \hat{j} = E_{0x} \cos(Kz - \omega t + \delta_x) \hat{i} + E_{0y} \cos(Kz - \omega t + \delta_y) \hat{j} \quad (19)$$

Analisando cada componente da Equação 16 tem-se os parâmetros, E^0 correspondente a amplitude da propagação na direção $+z$, K sendo o número de onda, ω a frequência angular, δ a diferença de fase da onda relativa à origem, também tem-se t para designar o tempo.

A relação entre as fases δ_x e δ_y , relacionada a cada componente determina o tipo de polarização, como é ilustrado na Figura 7.

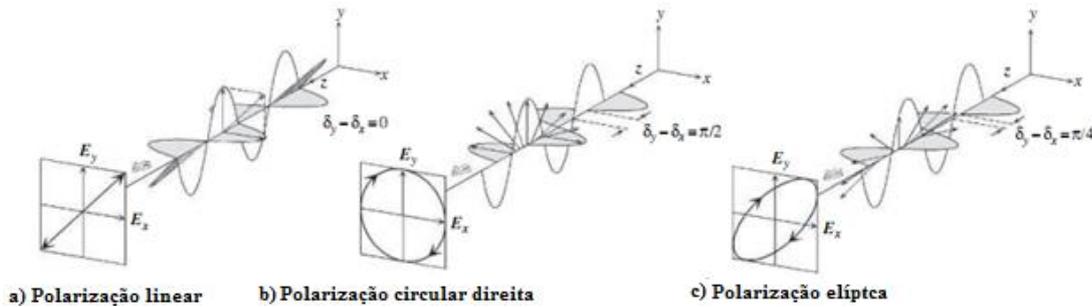


Figura 7: Tipos de polarização (a) Linear, (b) Circular e (c) Elíptica. Adaptado de Fujiwara (2007).

Um tipo de polarização merece uma atenção especial, a polarização elíptica, este tipo é alvo de estudo da técnica de elipsometria. Um feixe de luz polarizado ao interagir com uma amostra tende a ser refletido na forma de polarização elíptica. A técnica de elipsometria através dos parâmetros Ψ , o qual sua tangente representa a razão entre as amplitudes E_x e E_y , Δ a defasagem entre as respectivas componentes x e y do vetor campo elétrico, busca caracterizar cada material analisado.

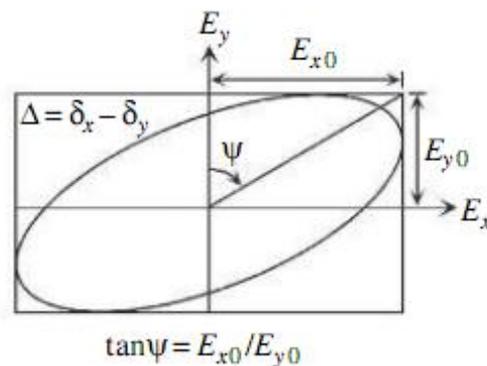


Figura 8: Representação da polarização elíptica para o sistema de coordenadas (Ψ, Δ) .

Adaptado de Davenport et al. (2011).

3.2.4 Os coeficientes de Fresnel

Partindo de uma interface plana entre dois meios semi-infinitos, homogêneos, e opticamente isotrópicos, existe a possibilidade da decomposição de um feixe de luz arbitrariamente polarizado em duas componentes, uma paralela ao plano de incidência e outra perpendicular (GATTO, 2007), como está ilustrado pela Figura 9.

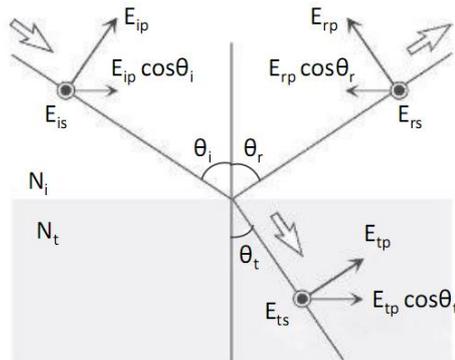


Figura 9: Reflexão e Refração para incidência oblíqua. Os círculos circundado por circunferências indicam as componentes perpendiculares ao plano da página e as setas indicam as componentes paralelas ao plano da página (HECHT, 2002).

No princípio do século XIX, o físico francês Augustin-Jean Fresnel estabeleceu que as componentes para o campo elétrico refletido e refratado (transmitido) podem ser expressas em função do campo elétrico incidente, expressão que depois foram reformuladas por Maxwell nas equações da eletrodinâmica (GATTO, 2007).

A interface da Figura 8 tem relações as quais são oriundas das equações de Maxwell e das relações constitutivas do meio (GATTO, 2007):

$$\frac{E_{rp}}{E_{ip}} = \frac{N_t \cos \theta_i - N_i \cos \theta_t}{N_t \cos \theta_i + N_i \cos \theta_t} = r_{it}^p \quad (20)$$

$$\frac{E_{rs}}{E_{is}} = \frac{N_i \cos \theta_i - N_t \cos \theta_t}{N_i \cos \theta_i + N_t \cos \theta_t} = r_{it}^s \quad (21)$$

E para transmissão:

$$\frac{E_{tp}}{E_{ip}} = \frac{2N_i \cos \theta_i}{N_t \cos \theta_i + N_i \cos \theta_t} = t_{it}^p \quad (22)$$

$$\frac{E_{ts}}{E_{is}} = \frac{2N_i \cos \theta_i}{N_i \cos \theta_i + N_t \cos \theta_t} = t_{it}^s \quad (23)$$

Assim E_{ip} , E_{is} , E_{rp} , E_{rs} , E_{tp} e E_{ts}) descrevem as componentes de amplitude complexas do vetor campo elétrico para as ondas incidente, refletida e transmitida, respectivamente. N_i e N_t , os índices de refração complexos para os dois meios e θ_i e θ_t são os ângulos de incidência e refração na interface. E também temos que, r_{it}^p , r_{it}^s , t_{it}^p e t_{it}^s são os coeficientes complexos de Fresnel de reflexão e transmissão para a interface.

3.3 Elipsometria

3.3.1 Histórico

A técnica de elipsometria teve início em 1887 com Drude realizando as primeiras medições, desenvolvendo as equações da elipsometria e também o famoso modelo de Drude utilizado para expressar propriedades óticas dos metais. É importante destacar que até hoje o modelo de Drude e as equações por ele desenvolvidas ainda são válidas e utilizadas (FUJIWARA, 2007). Após a técnica ter sido desenvolvida por Drude, a mesma caiu no ostracismo por sua dificuldade quanto a manipulação dos dados gerados que demandavam muito tempo (GONÇALVES; IRENE, 2002). Em 1945 Rothen foi o primeiro a utilizar a palavra “Elipsometria” para a técnica desenvolvida por Drude (FUJIWARA, 2007; TOMPKINS, 1993). Somente nos anos de 1970 em diante a técnica voltou a ter estudos relevantes pois a computação se aproximava de um poder de cálculo que tornaria a técnica menos dispendiosa quanto ao tempo necessário para a execução das equações envolvidas (GONÇALVES; IRENE, 2002).

3.3.2 Fundamentos

A elipsometria é uma técnica de medição óptica não destrutiva utilizada na determinação de propriedades a partir do comportamento da luz refletida sobre a superfície de um material. O que norteia a elipsometria é variação do estado de polarização posterior a reflexão da luz sobre o material em análise, demonstrada na Figura 10 (FUJIWARA, 2007).

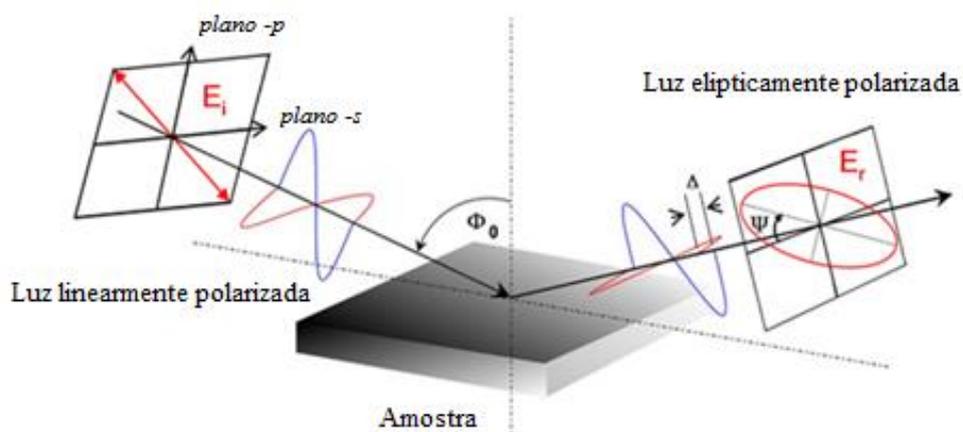


Figura 10: A transformação no estado de polarização após incidência da luz sobre o material analisado. Adaptado de (FUJIWARA, 2007).

Parâmetros elipsométricos Ψ e Δ são respectivamente, a amplitude da razão entre os coeficientes de Fresnel e a diferença de fases entre as fases componentes p e s da direção de polarização. Estes têm valores encontrados o que torna possível fazer a conversão em importantes informações, como índice de refração e coeficiente de extinção. Modelos computacionais são necessário para que parâmetros elipsométricos sejam transformado em valores da espessura de filmes finos e de propriedades elétricas, como resistividade elétrica e constante dielétrica (GARCIA, 2016).

Por ser uma técnica indireta, a elipsometria precisa de um modelo óptico específico para chegar às constantes ópticas e da espessura. O software adequado, neste trabalho, trata-se de software proprietário da SEMILAB, realiza ajuste das curvas de $\tan(\Psi)$ e $\cos(\Delta)$ obtidas no processo de medição e comparação com um banco de dados o chamado nkfile. Tal processo só é possível através da modelagem computacional, o que era o calcanhar de Aquiles da técnica de elipsometria até os ano de 1970 (GONÇALVES; IRENE, 2002). Quando no banco de dados não existir dados do material analisado lança-se uso de leis de dispersão, que são equações que consideram as propriedades dielétricas do material e, tem por objetivo caracterizar o material em questão (GARCIA, 2016). Como produto do uso do modelo matemático é plotada uma curva teórica, que é confrontada à curva medida e assim chegar a valores de espessura de filmes e propriedades dielétricas do material analisado. O uso de indicadores estatísticos se torna essencial para formar juízo dos ajustes das curvas, sendo os mais usados R^2 e RMSE (*root of mean square error*) (ZOLTAN et al., 2012).

Para cada valor de espessura, n e k das sobre camadas e do substrato valores de $\tan(\Psi)$ e $\cos(\Delta)$ serão medidos. Sendo assim há relação do tipo $(\tan\Psi, \cos\Delta) = f(n_i, k_i, d_i)$, deve-se adicionar informações sobre cada camada, para que o software responsável tenha projeção dos valores a serem obtidos, fazendo uso de relações matemáticas determinado assim a espessura e propriedades dielétricas (ZOLTAN et al., 2012).

3.3.3 Equação fundamental

Para caracterização da técnica é necessário se chegar à uma Equação fundamental da elipsometria, para isto alguns conceitos, referentes à interação da luz com o meio, serão novamente tratados.

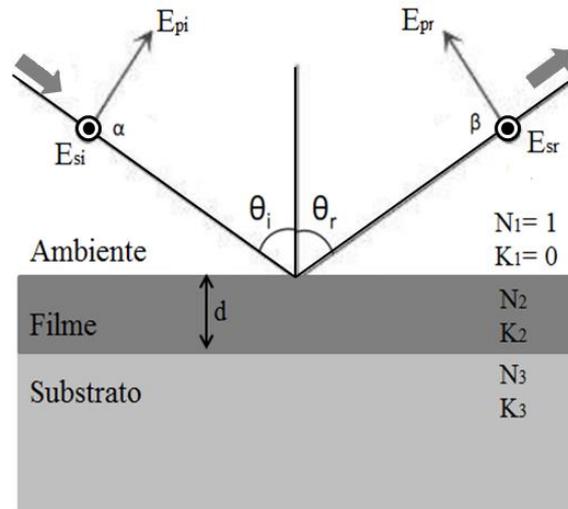


Figura 11: Incidência e reflexão de uma luz polarizada na superfície de uma amostra com um filme fino de espessura d sobre um substrato. Adaptado de Fujiwara (2007).

É mostrado na Figura 11 que E_{pi} e E_{si} correspondem às componentes do vetor campo elétrico incidente e E_{pr} e E_{sr} são as refletidas. As fases do vetor campo elétrico serão denotadas pela letra grega α , para o feixe incidente e β , para o feixe refletido (GARCIA, 2016). Os subíndices p e s se referem, respectivamente, as componentes paralela e perpendicular ao plano de incidência.

Com isso, para o campo elétrico incidente têm-se:

$$E_{pi} = E_{0pi} e^{i\alpha_p} \quad (21)$$

$$E_{si} = E_{0si} e^{i\alpha_s} \quad (22)$$

E com deduções realizadas em (GARCIA, 2016), podemos chegar a Equação Fundamental da Elipsometria:

$$\rho = \tan \psi e^{i\Delta} \quad (23)$$

Considera-se uma amostra que contém um filme fino depositado sobre um substrato, ilustrado na Figura 11, possibilitando avaliar as constantes ópticas do substrato, do filme fino e também sua espessura, através das medidas das alterações nos parâmetros Ψ e Δ , grandezas medidas de forma direta pelo elipsômetro.

3.3.4 Modelagem computacional e leis de dispersão

Para obtenção das propriedades ópticas e dielétricas dos materiais medidos no elipsômetro, se faz necessário o uso de leis de dispersão, para compor um modelo do que é esperado fisicamente do material em medição. A Figura 12 mostra um exemplo de modelo usado como base para a modelagem computacional.

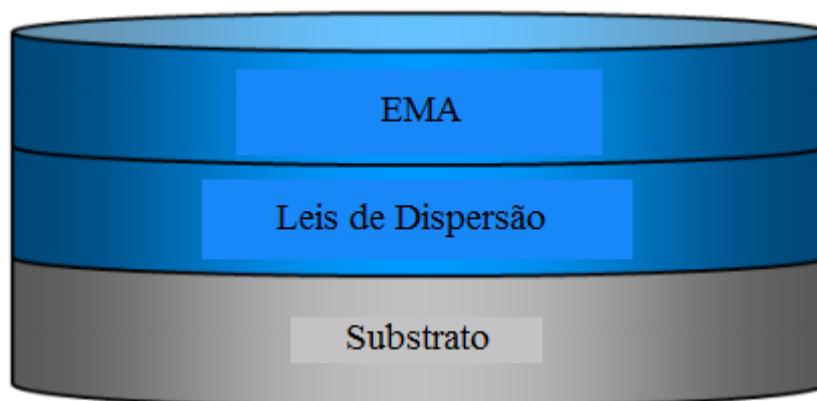


Figura 12: Modelo base para modelagem computacional. Adaptação de (ZOLTAN et al., 2012).

Esse modelo é composto pelo EMA, pelas leis de dispersão e pelo substrato.

3.3.4.1 Aproximação efetiva do meio

Esse é um tipo de modelo utilizado quando se tem uma camada onde mais de uma elemento está presente, ou quando um elemento apresenta vazios. É também conhecido como *Effective medium approximation* (EMA) em inglês. Com esse modelo pode-se determinar a porcentagem de cada elemento. Esse modelo busca obter a constante dielétrica dos materiais macroscopicamente homogêneos que são microscopicamente heterogêneos. Diversos modelos de EMA estão presentes na literatura como por exemplo Lorentz-Lorentz e o Maxwell-Garnett e Bruggerman (FUJIWARA, 2007).

3.3.4.2 Modelo de Drude

O modelo de Drude retrata a movimentação de elétrons livres na presença de um campo elétrico variável no tempo. Isso concorda com o comportamento dos metais, pois maioria dos metais exibe as características ópticas dos elétrons ligados e livres dentro da mesma faixa de frequência.

Quando sujeitos a frequências ópticas (luz faixa do visível), os elétrons passam a oscilar fora de fase no tocante ao campo elétrico incidente, fazendo com que a constante elétrica desses metais seja negativa. O modelo de Drude prevê obter a constante dielétrica ϵ_{Drude} :

$$\epsilon_{Drude} = 1 - \frac{\omega_{p1}^2}{\omega^2 - i\Gamma_D \omega} \quad (24)$$

Em que ω_{p1} é a frequência de oscilações conjunta dos elétrons ou a frequência de plasma, Γ_D é o termo de amortecimento das oscilações, ω retrata a frequência angular do campo elétrico (ZOLTAN et al., 2012).

3.3.4.3 Modelo de Tauc-Lorentz

Este modelo tem é utilizado para descrever constante dielétrica de semicondutores amorfos assim como óxidos condutores transparentes em função de poucos parâmetros (LIKHACHEV; MALKOVA; POSLAVSKY, 2015), sendo uma combinação entre o oscilador de Lorentz com o modelo de estado de densidade de Tauc (JELLISON; MODINE, 1996). O modelo de Tauc-Lorentz prevê a constante dielétrica ϵ_2 :

$$\epsilon_2(E) = 2n(E)k(E) = A_T \frac{(E - E_g)^2}{E^2} \Theta(E - E_g) \quad (25)$$

A energia de fóton é representada pela letra E, com E_g sendo a energia de gap do material, A_T é uma constante e Θ é função Heaviside Theta que em $\Theta(x < 0) = 0$ e $\Theta(x \geq 0) = 1$. O ϵ_2 faz parte da função dielétrica complexa, esta função tem relação estreita com índice de refração complexo dada pela expressão:

$$\epsilon = \epsilon_1 + \epsilon_2 = \tilde{n} = (n + ik)^2 \quad (26)$$

Tem-se que ϵ representa a função dielétrica, ϵ_1 a parte real da função dielétrica, com n sendo o índice de refração e k o coeficiente de extinção.

3.4 Microscopia confocal

O microscópio confocal foi inventado por Minsky em 1955, por um desejo pessoal dele de saber mais sobre a conexão entre células cerebrais (PADDOCK, 1998). No primeiro microscópio confocal de Minsky, a luz era gerada a partir de um orifício confocal tipo *pinhole* postado em frente de um arco de zircônio. Assim focalizando um pequeno ponto dentro do corpo de prova. A luz que surge do ponto que está iluminado é focalizado pela lente objetiva em um pequeno ponto no plano da imagem (CONN, 2010). Desta forma a fonte luz pontual está no foco conjugado (confocal) na amostra e no plano da imagem. Fazer uma pequena abertura em um material opaco no plano da imagem faria com que somente a luz derivada do ponto focal da amostra passasse ao detector. Agora a luz vinda de cima para baixo do plano de foco não estará focada no plano da imagem e será rejeitada pelo material opaco que envolve o orifício. Este arranjo também pode ser obtido pela configuração epi-iluminada como na Figura 13 (JEROME; PRICE, 2003).

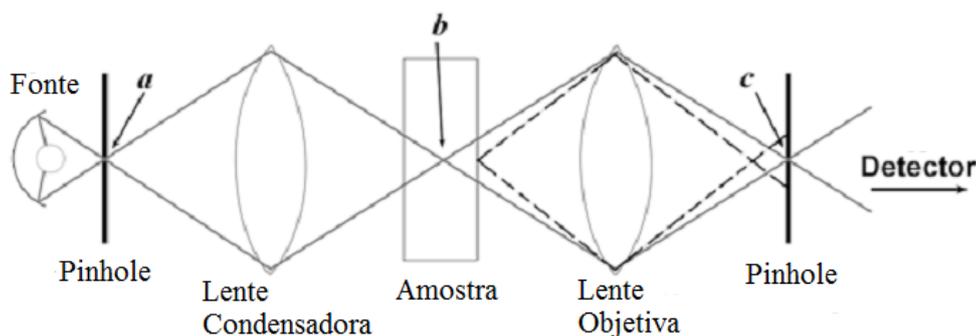


Figura 13: Microscópio confocal em configuração convencional epi-iluminada. Adaptado de (JEROME; PRICE, 2003)

Uma fantástica função presente em microscópios atuais é o fato dos mesmos, poderem fazer uma topografia da amostra que está sendo analisada. Tal função é como uma tomografia, que nada mais é do que uma sequência óptica de seções coletadas em sucessivas profundidades da amostra (PADDOCK, 1998). Na Figura 14 pode-se ver as seções ópticas necessárias para uma reconstituição em 3D.

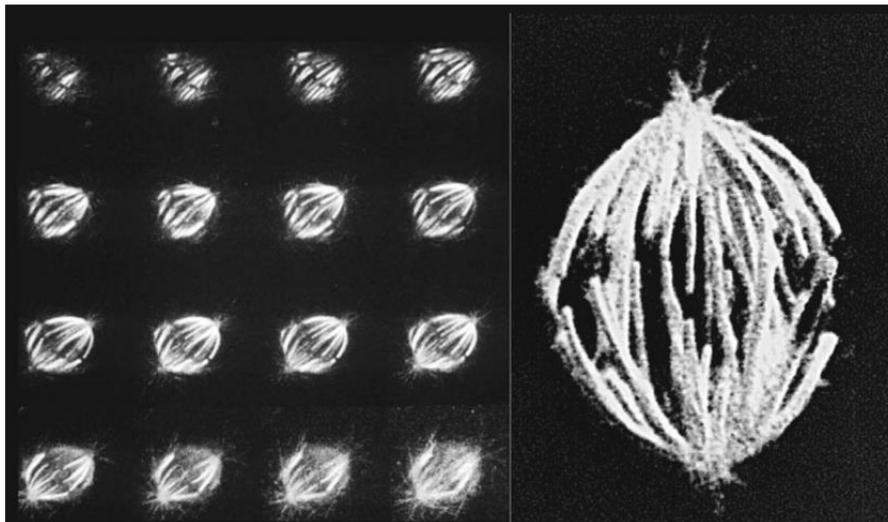


Figura 14: Séries Z de secções ópticas recolhidas de um fuso mitótico fixo e imunofluorescente marcado a partir de uma célula HeLa. Adaptado de (PADDOCK; WALKER, 2014).

3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura

3.5.1 Histórico

O início da microscopia eletrônica de varredura se deu entre as décadas de 1930 e 1940, possibilitando um grande avanço no estudo de microestrutura, composição e propriedades das matérias (STOKES, 2008). Em 1935, Knoll foi responsável por desenvolver o primeiro equipamento microscópio eletrônico de varredura (MEV), tendo o trabalho divulgado junto a Theile em 1939. Estes trabalhos ainda se focavam em várias características de interesse de como estudo de propriedades da superfície como emissão secundária. Eles não utilizaram lentes de desmagnetização para gerar uma sonda muito fina e a resolução foi limitada pelo diâmetro do ponto focado na amostra a valores da ordem de 100 μm (OATLEY, 1982). Em 1938, von Ardenne incrementou o MEV de Knoll adicionando a formação da sonda de elétrons e sua deflexão, o posicionamento do detector e formas de amplificar a corrente de sinal muito pequena. Ele propôs a obtenção de uma sonda de elétrons adequadamente fina, através da amplificação do crossover com duas lentes magnéticas, entre as quais as bobinas de varredura seriam colocadas. Ele examinou as aberrações óptico-eletrônicas e calculou as correntes esperadas em pontos de sondas de vários diâmetros, assumindo que determinadas densidades de corrente deixavam o cátodo (HAWKES, 2004; STOKES, 2008).

O MEV combina imagens de alta resolução com uma grande profundidade de campo, graças aos curtos comprimentos de onda dos elétrons e sua capacidade de ser focado usando

lentes eletromagnéticas e eletromagnéticas. Além disso, a forte interação dos elétrons com a matéria produz uma grande variedade de sinais úteis que revelam todos os tipos de segredos sobre a matéria no nível microscópico e mesmo nanoscópico (STOKES, 2008).

3.5.2 Princípio de Funcionamento

O MEV é composto por diversas partes como mostrado na Figura 15 uma das principais é chamada coluna do microscópio e nesta está a maior parte de seus elementos, este está sob vácuo gerado por bombas, tendo uma pressão interna de usualmente 10^{-4} Pa. Esta coluna é composta basicamente por um canhão de elétrons, duas lentes eletromagnéticas que influenciam no caminho dos elétrons até que estes atinjam a amostra (GOLDSTEIN et al., 2003). O canhão de elétrons que consiste basicamente de um catodo de tungstênio e um anodo. Uma fonte de tensão passa pelo catodo, arrancando elétrons do filamento, dando energia de 0,1 a 30 KeV aos elétrons. O feixe de elétrons gerados tem diâmetro de alguns micrometros o que não seria o ideal para formação de imagens de qualidade. Para atender essa necessidade as lentes presentes internamente têm a função de colimar esse feixe a valores de diâmetro de 4 nm para produção de imagens de melhor qualidade (RAMOS, 2013). Para coleta e identificação dos sinais que serão produzidos após colisão dos elétrons (que formam o chamado feixe primário) com a amostra, detectores são utilizados nesse microscópio para que os sinais resultantes sejam coletados e visualizados e em alguns casos até gravados. Os sinais usados para a criação de imagens são os elétrons secundários (*“secondary electron”* – SE) e os retroespalhados (*“backscattering electron”*- BSE).

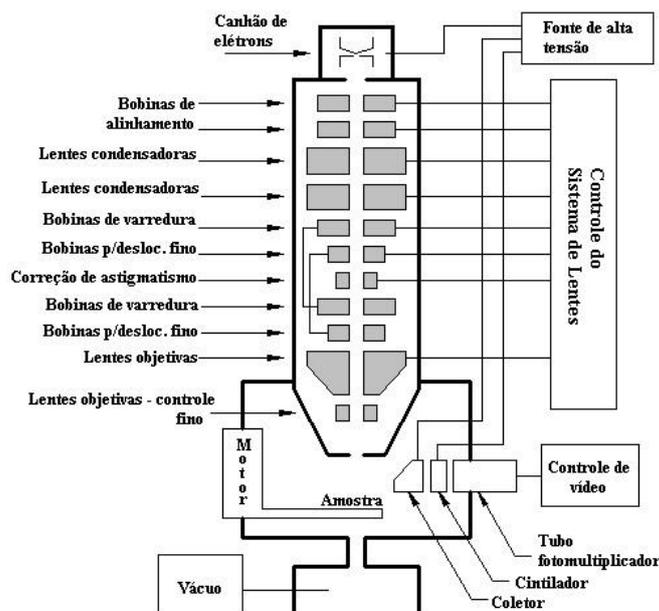


Figura 15: Desenho esquemático do microscópio eletrônico de varredura (MEV) (TEIXEIRA, [s.d.]).

3.5.3 *Energy Dispersive X-Ray Detector (EDS)*

O EDS em português espectrômetro de raios-x por dispersão de energia é mais um detector que pode estar presente no MEV, baseia-se que a energia do fóton (E) está correlacionada de forma proporcional a frequência eletromagnética(ν) como expressa em $E = h\nu$, sendo h a constante de Planck (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

A identificação de qual elemento está sendo analisado é possível através de um banco de dados que contém as energias dos raios-X característico e intensidades dos picos de raios X característicos, sendo que as energias identificam os elementos da amostra já os picos permitem que as concentrações dos elementos sejam quantificados. A análise gerada pelo EDS é do tipo semiquantitativa de amostra analisada, excluindo assim elementos atômicos menores e iguais a nove (RAMOS, 2013).

3.6 **Técnicas Eletroquímicas**

Técnicas para determinação de parâmetros eletroquímicos, são de suma importância para entendimento do comportamento do cobre, isso pode ser visto em diversos trabalhos na bibliografia como em Carreon-Alvarez et al. (2012); Chen; Erbe (2018); Cheng; Luo; Chen (2019); Liao et al. (2011); Tüken; Yazici; Erbil (2006) e Velazquez-Torres et al. (2018). No presente estudo, o potencial em circuito aberto, também conhecido com OCP (*open circuit potential*) e a polarização cíclica foram os escolhidos para uma avaliação do comportamento do cobre. Ambas técnicas fazem uso de um potenciostato que mantém constante o potencial entre o eletrodo de referência e o eletrodo de trabalho, que é a amostra, fazendo uso de um eletrodo auxiliar para capturar a corrente gerada (ARAÚJO, 1999).

3.6.1 **Potencial de Circuito Aberto**

Um parâmetro de relativa facilidade de obtenção é o potencial de corrosão, uma medição direta pode ser obtida em relação ao eletrodo de referência ao decorrer do tempo, sendo que o fator que irá fazer com que a curva apresente mudanças será a variação de estados ativos e passivos de corrosão. O potencial é obtido quando alcança estado em que a passivação ocorre ou quando o processo de corrosão passa a ser ditado pelo ritmo da difusão que estabiliza o mesmo (WOLYNEC, 2003).

Informações relevantes podem ser obtidas por essas curvas de potencial pelo tempo, no caso em que o potencial se inicia com valor elevado e com o decorrer este cai de forma abrupta fica evidenciado que ocorre a dissolução de uma película de óxido (WOLYNEC, 2003), representada pela Figura 16.

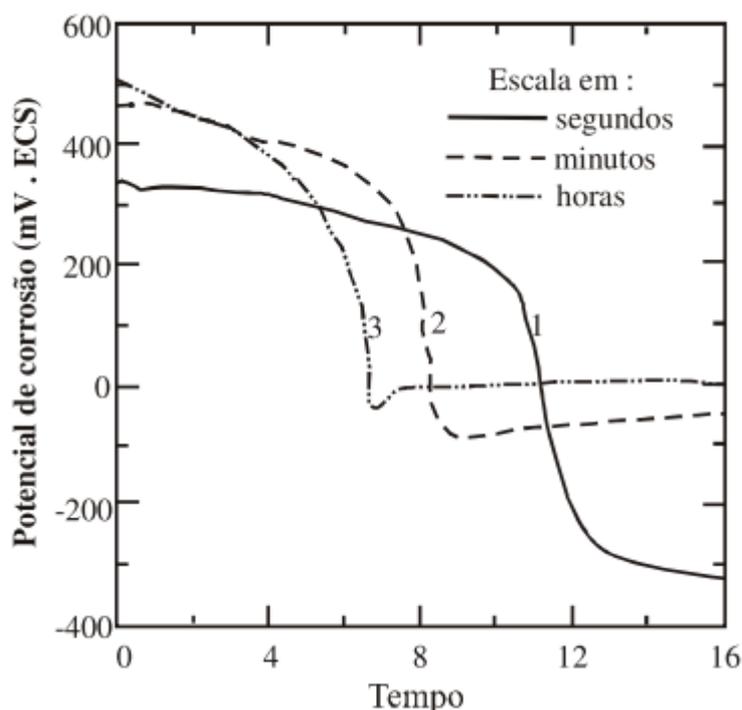


Figura 16: Variação do potencial de corrosão, em função do tempo, do aço inoxidável AISI 304, em solução de 5 % HNO₃ (WOLYNEC, 2003).

Para o caso em que um patamar mais baixo é mantido no início do ensaio e com o decorrer do tempo o potencial de corrosão se torna mais elevado está ligado ao fato de que em alguns meios o metal em ensaio pode formar por precipitação uma película passiva ou pseudo-passiva. Mesmo essa película se formar de forma quase imediata no início do ensaio, somente com o decorrer do tempo de precipitação o potencial se elevará (WOLYNEC, 2003), como mostrado na Figura 17.

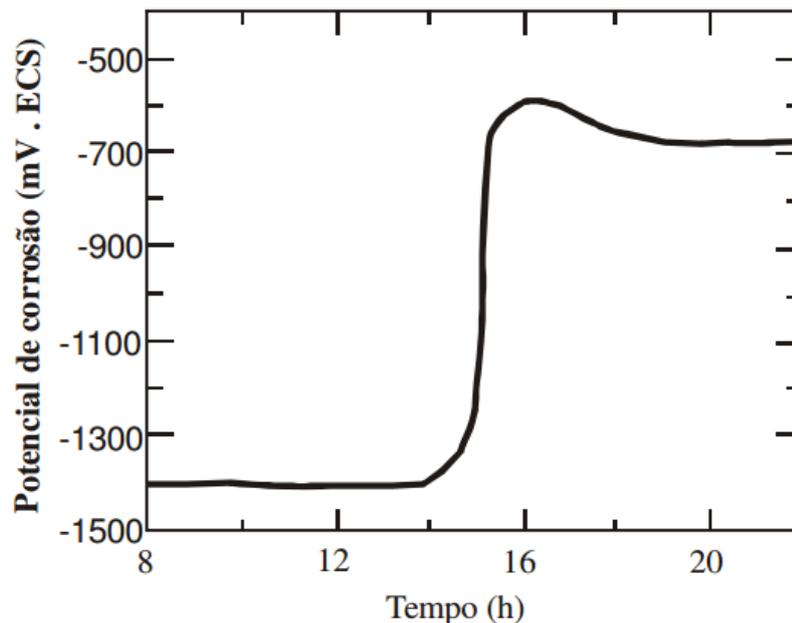


Figura 17: Variação do potencial de corrosão do zinco, em função do tempo, em solução saturada de hidróxido de cálcio (WOLYNEC, 2003).

3.6.2 Curvas de Polarização

Antes do entendimento da curva de polarização se faz necessário ter em mente, o que é de fato a polarização na eletroquímica. Pode-se entender que a polarização é a situação em que um eletrodo se encontra fora de seu potencial de equilíbrio, por qualquer processo que seja, como no caso de um potencial externo forçado (NÓBREGA, 2008).

Esta é uma ferramenta que visa demonstrar a relação entre polarização e densidade de corrente, a polarização é criada por uma sobretensão proveniente do potenciostato e a corrente medida pelo mesmo (DOMINGUES, 2010), podendo a curva do ser tipo E versus $\log |i|$, mas também ocorre com $\log |i|$ versus E , como no presente estudo. Uma curva de polarização não representa somente uma reação que ocorre no eletrodo mas sim um conjunto global que ocorrem concomitantemente sobre o eletrodo (WOLYNEC, 2003).

A Figura 18 retrata os dois casos, polarização anódica e polarização catódica, representadas num mesmo diagrama, onde as densidades de correntes assumindo valores relativos, sendo os valores positivos (i_a) e valores negativos (i_c), para a polarização anódica e polarização catódica respectivamente (WOLYNEC, 2003), sendo η_a e η_c as diferenças de potencial entre o potencial de equilíbrio E_e e os potenciais anódicos e catódicos,

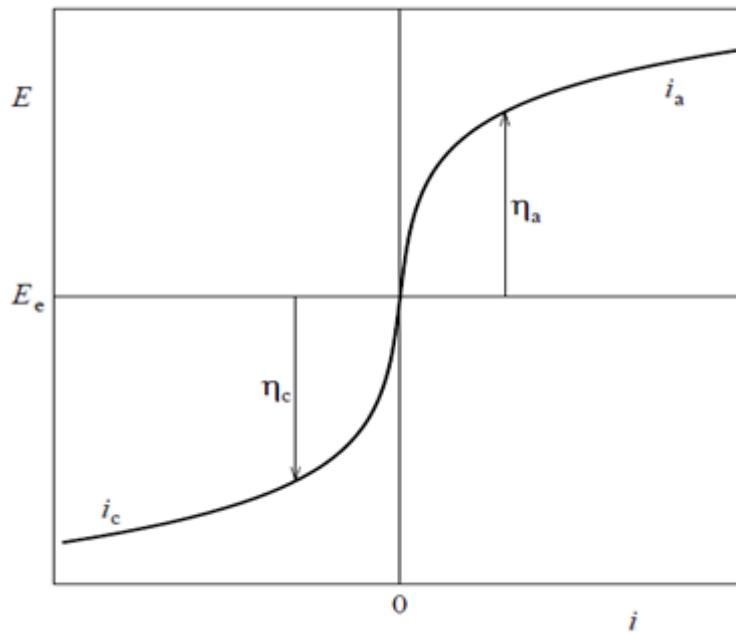


Figura 18: Curva de polarização anódica (i_a) e catódica (i_c) num diagrama em que as densidades de corrente assumem valores relativos: i_a é positivo e i_c é negativo. E_e é o potencial de equilíbrio (WOLYNEC, 2003).

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Material

Para este trabalho o material utilizado foram seis amostras de cobre, oriundas de uma placa de cobre, cortadas no formato quadrado de lado igual a 20 mm e espessura de 2,5mm, conforme a Figura 19.

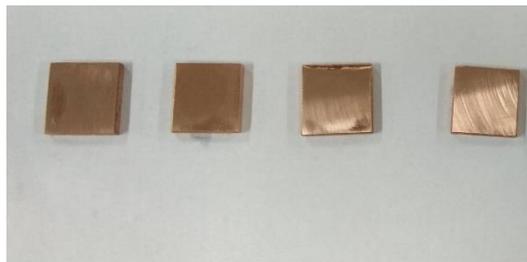


Figura 19: Amostras de cobre usadas no estudo.

Outros materiais podem ser listados:

- Lixas metalográficas
- Lixadeira metalográfica da marca AROTEC
- Panos para polimento
- Pasta de diamante para polimento
- Cloreto de sódio
- Água ultrapura
- Potenciostato modelo EmSat
- Alcool etílico absoluto

4.1.1 Microscópio Confocal Interferométrico Leica DCM 3D

O microscópio confocal utilizado foi o Leica DCM 3D, do Laboratório Multiusuários de Caracterização de Materiais do Instituto de Ciências Exatas – ICEX, situado na Universidade Federal Fluminense.

Uma das técnicas utilizadas para caracterização das amostras em diversos ensaios e etapas desse estudo é o microscópio confocal que pode ser utilizado dentre suas possibilidades para analisar a topografia do material e também sua rugosidade. O que possibilita ter um conjunto de dados auxiliares que acrescentam aos resultados obtidos em outras técnicas desse estudo. O microscópio confocal não tem como objetivo principal a ampliação como se faz

imaginar quando se fala em microscópio, tendo aumentos de 5, 10, 20, 50 e 100X para medidas não interferométricas e de 20X, 50X e 100X para interferométricas. Dois LED são responsáveis por serem as fontes de luz para coleta de dados, uma azul por meio do qual é possível obter imagens de maior resolução e a outra de cor branca para interferometria. Tem-se como resultado imagem tridimensional de relevo de amostras tão sensíveis como amostras biológicas, isso se torna possível pela luz utilizada não ser de alta intensidade que gere calor demais, o que assegura que o cobre não sofrerá aquecimento significativo e possível transformação de fase.

4.1.2 Elipsômetro GES 5S SEMILAB

O Elipsômetro Espectroscópico da marca SEMILAB do modelo GES 5S que está no Laboratório Multiusuários de Caracterização de Materiais do Instituto de Ciências Exatas – ICEX, situado na Universidade Federal Fluminense. Este modelo possui fonte de luz arco de xenônio com polarizador rotativo, é possível variar o comprimento de onda da luz que incidirá sobre a amostra num intervalo de 200 a 1000nm aproximadamente. O SEMILAB GES 5S é capaz de realizar medidas tanto de elipsometria quanto de fotometria, sendo assim possível caracterizar diversas propriedades como constantes dielétricas, ópticas e espessuras dos filmes a serem medidos. Tudo isso com um grande intervalo de ângulo de incidência que vai de 17° a 90°. Quanto ao feixe de luz usado tem-se duas possibilidades, o chamado macrospot, que se trata de um feixe que atinge uma área maior e o microspot que é um feixe de menor tamanho e mais preciso.

4.1.3 Microscópio Eletrônico de Varredura FEI QUANTA 3D FEG 450

A fim de se obter uma maior ampliação da superfície das amostras lançou-se mão do uso da técnica de microscopia eletrônica de varredura que apresenta qualidade adequadas a esse estudo. Esta alta ampliação se deve ao fato de se usar feixe de elétrons e não a luz para criar imagens. Para tal fez-se uso do microscópio eletrônico de varredura FEI QUANTA 3D FEG 450 da Figura 20 que se encontra no laboratório do centro de pesquisa da Companhia Siderúrgica Nacional – CSN em Volta Redonda.



Figura 20: Microscópio Eletrônico de Varredura FEI QUANTA 3D FEG 450.

4.1.4 Células de Ensaio Químico

Uma das etapas deste estudo foi avaliar o comportamento do cobre sob a ação de determinados elementos e quais os produtos gerados nessas interações. Tem-se como parâmetro as mudanças de rugosidade e comportamento óptico e dielétrico do filme fino gerado. Um meio encontrado para realizar este ensaio foi a confecção de uma célula produzida em nosso laboratório Multiusuário de caracterização. A célula é constituída por duas partes de madeira e no centro uma parte de vidro, onde fica a solução que entre em contato com o cobre, conforme mostrado na Figura 21.



Figura 21: Célula de ensaio químico.

4.1.5 Célula de Ensaio Eletroquímico

Células eletroquímicas do tipo Tait, da Figura 22, montada de forma que o eletrodo de trabalho seja a amostra de cobre utilizada no momento onde a área exposta foi de 1cm^2 . Os outros eletrodos serão o eletrodo referência prata/cloreto de prata (Ag/AgCl).



Figura 22: Células eletroquímicas do tipo Tait.

4.2 Métodos

A Tabela 1 descreve todos os processos realizados.

Tabela - 1: Experimentos realizados.

Processo	Número de amostras	Tempos de ensaios	Meio da amostra
Oxidação Natural	1 amostra	Até 29 dias	Ar ambiente
Ensaio Químico	6 amostras	1h 30min; 8h; 24h e 48h.	Soluções de álcool etílico e água ultra pura nos percentuais de 20, 30, 40, 50, 100 de álcool etílico em volume. E também cachaça.
Circuito aberto	3 amostra	1h 30min	Solução de 3,5% em massa de NaCl em água ultra pura.
Polarização Cíclica	1 amostra	1h	Solução de 3,5% em massa de NaCl em água ultra pura.

Fonte: (Acervo pessoal)

Em todos os processos os primeiro passo é sempre realizar a preparação metalográfica que será descrita em 4.2.1.

4.2.1 Preparação metalográfica

As amostras da forma que foram obtidas não apresentam qualquer aspecto de preparo prévio, sendo necessário realizar uma preparação que tem como objetivo entregar um cobre livre de sujeiras e uma superfície com baixa rugosidade que torna possível coletar dados sobre propriedades ópticas, as quais são sensíveis a estas variáveis. A preparação metalográfica descrita abaixo segue a norma ASTM E3-95 (AMERICAN; STANDARD, [s.d.]), operando etapas habituais de lixamento com uso de lixas metalográficas de carbeto de silício de granulometria de 120 mesh, 220 mesh, 320 mesh, 600 mesh, 800 mesh, 1200 mesh, 2000 mesh.

Esta etapa é realizada com uma lixadeira metalográfica da marca AROTEC do tipo Aropol S com uso de água para refrigeração entre amostra e lixa. Entre a troca de uma lixa e outra, gira-se a amostra em 90°. o processo se inicia da lixa mais grossa para a lixa mais fina sempre atentando se as marcas das lixas anteriores foram eliminadas pela lixa em uso. Após o lixamento ser completado com uso de todas as lixas, outra etapa é necessária que é a de polimento. O polimento realizado foi do tipo mecânico com uso de politriz metalográfica com uso de panos adequados para serem usados juntamente ao abrasivo de diamante. Foram utilizadas pasta de diamante de 3 μ m e de 1 μ m no polimento e usa-se líquido refrigerante específico para não ferrosos (JOHNSON; CHRISTY, 1972) .

4.2.2 Microscópio Eletrônico de Varredura FEI QUANTA 3D FEG 450

Um microscópio eletrônico de varredura tem importância para identificação das amostras que não tinham nenhuma especificação prévia de seus constituintes. Além de poder-se visualizar partes das amostras com aumento que podem chegar na casa milhares de vezes, tem-se uma função que nos auxilia em nossas demandas que é identificar constituintes presentes nas amostras. O chamado EDS (*energy dispersive x-ray spectroscopy*) em português espectroscopia por dissipação e energia, vem a atender essa necessidade, pois essa função presente neste MEV, é capaz de detalhar os constituintes presentes.

4.2.3 Ensaio Químico

Este ensaio foi realizado de forma a expor o cobre das amostras de forma superficial a concentrações diferentes de álcool etílico e água ultra pura sendo assim possível avaliar a influência dessa concentrações no comportamento superficial tanto de rugosidade como nos valores de $\text{tg}(\Psi) \cos(\Delta)$ para posterior modelamento. Aqui também buscou-se avaliar o comportamento do cobre na presença de Cachaça que apresenta um teor alcóolico próximo a 39%, analisando a influência de outros componentes presentes na mesma, se estes trazem um comportamento diferenciado. As concentrações de trabalho foram 20, 30, 40, 50 e 100% de álcool em água ultrapura e para todas essas concentrações foram utilizados de tempos de 1 hora e meia, 8 horas, 24 horas e 48 horas.

4.2.4 Ensaio Eletroquímico

A célula eletroquímica do tipo Tait citada anteriormente foi ligada um potenciostato do modelo EmSat controlado pelo software PS TRance 4.2. A solução utilizada é de 3,5% de NaCl em massa, assim é possível de realizar medidas de potencial de circuito aberto e curvas de polarização cíclicas, buscando avaliar as mudanças superficiais sofridas pelo cobre em partes

específicos da curva de polarização cíclica, tanto evolução do crescimento de camada fina quando da mudança de rugosidade.

4.2.4.1 Potencial de circuito aberto

Este procedimento também é conhecido como método da evolução potencial, que nada mais é do que é variar a tensão com o tempo de forma a gerar uma curva de estabilização de potencial aberto. No presente estudo foi usado um intervalo de 30 minutos para determinação do mesmo.

4.2.4.2 Polarização cíclica

Buscou-se obter curva de polarização para o cobre onde as variáveis são a corrente e o potencial elétrico assim como ilustrada na Figura 23.

Para efeito de comparação do que a polarização cíclica realizou sobre uma amostra cobre, analisou-se antes a topografia e rugosidade com microscópio confocal, espessura de óxido e parâmetros elipsométricos como $\cos(\Delta)$ e $\tan(\Psi)$ com o elipsômetro, após os ensaios eletroquímicos repetiu-se o uso do microscópio confocal e elipsômetro para se obter as mesmas variáveis e imagens.

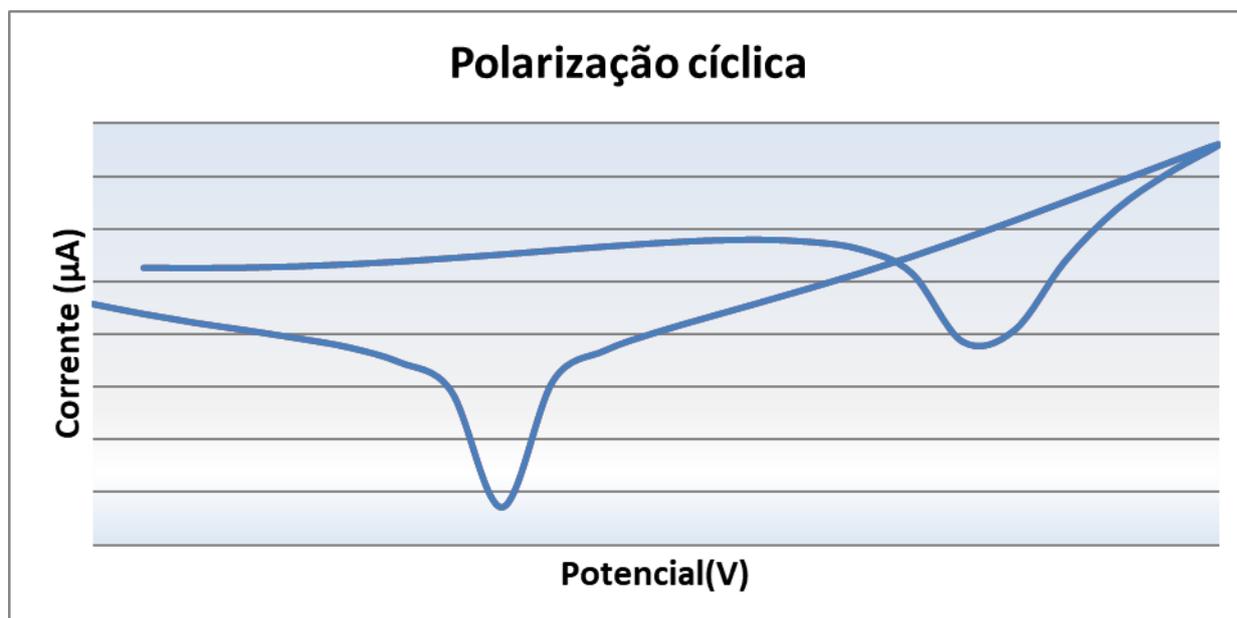


Figura 23: Polarização cíclica.

4.2.5 Crescimento de Camada Natural de Óxidos

Nessa etapa buscou-se entender através da elipsometria o crescimento natural de óxidos em amostra de cobre preparada metalograficamente, o crescimento foi observado também no microscópio confocal para mensurar a variação da rugosidade e visualizar o aspecto

microscópico. O período de análise foi de 31 dias, em que 22 dias destes houve medições efetivas mapeando o crescimento dos óxidos nas amostras de cobre. Em todo esse período a amostra se manteve envolvida em algodão dentro de pote de vidro no Laboratório Multiusuários de Caracterização de Materiais do Instituto de Ciências Exatas – ICEX, sendo o algodão retirado apenas no momento da medição. A temperatura ambiente foi mantida variando de 20 a 22°C e umidade relativa do ar entre 40 a 45% no laboratório.

4.2.6 Microscopia Confocal

Para que a coleta de dados sobre o comportamento óptico seja precisa é necessário manter a rugosidade dentro de um valor aceitável para se ter seguridade quanto a esse valor, o uso de uma ferramenta como o microscópio confocal é explicado pois nele é possível analisar a topografia, o quanto a preparação deixou ou não inclinação no plano da amostra (AZEVEDO, 2015). O método para obtenção do valor de rugosidade respeitou a norma DIN 4768 (1990).



Figura 24: Microscópio Confocal Interferométrico Leica DCM 3D usado no estudo.

4.2.7 Formação dos filmes finos

Uma etapa posterior desejada é realizar o crescimento de uma camada de filme fino contendo óxido de cobre utilizando uma fonte de tensão contínua. Pela revisão bibliográfica pode-se ver que existem dois óxidos de cobre, com preferência para formação de Cu_2O por questões termodinâmicas, o que pode tornar possível testar se a transição de Cu_2O para CuO ocorre dentro da deposição de óxido a ser realizada de forma controlada e se óxido depositado de forma controlada é o mesmo óxido que aparece naturalmente quando o cobre é exposto a

condições ambientais, e para estes pretende-se analisar as propriedades ópticas do óxido crescido.

4.2.8 Elipsometria

Utilizou-se o ângulo de incidência de 75° pois o mesmo apresentou intensidade alta no feixe refletido, isso junto de um ajuste no conjunto mesa-suporte até uma altura que maximiza esta intensidade. Para dados mais preciso fez-se uso de microspot pois mesmo que com o preparo metalográfico adequado pode-se ter uma superfície com diferença na rugosidade e também na espessura do filme fino (FUJIWARA, 2007; LOSURDO et al., 2009). Assim que foi obtido um valor de feixe refletido satisfatório seguiu-se para a medição das variáveis que são suscetíveis de serem adquiridos no elipsômetro. Dentre as variáveis que se pode obter usualmente se utiliza com maior frequência $\tan(\Psi)$ pelo comprimento de onda, e $\cos(\Delta)$ pelo comprimento de onda. Este conjunto retrata medidas características para cada material analisado, que podem sofrer alterações conforme a composição o tratamento térmico, processos de fabricação, etc. (GONÇALVES; IRENE, 2002).

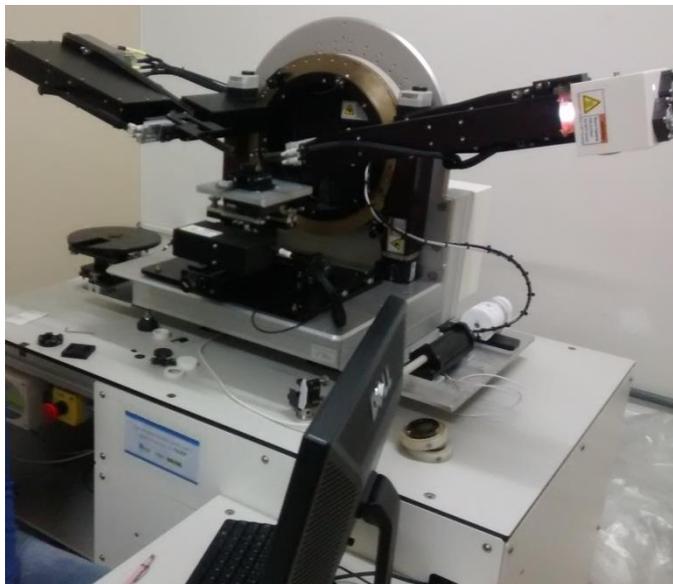


Figura 25: Elipsômetro Espectral SEMILAB GES 5S

O banco de dados *nk file* foi usado levando em conta um substrato de cobre metálico para se realizar o modelamento. É natural que se tenha uma camada de óxido de cobre, para esta se utiliza leis de dispersão que mais se adequarem.

5 RESULTADOS

5.1 Microscópio Eletrônico de Varredura FEI QUANTA 3D FEG 450

Uso da função EDS traz a possibilidade de identificar-se os constituintes das amostras. Para o presente caso foi possível observar que o material em análise trata de um cobre com 99,99% de pureza com partes diminutas (0,01%) de outros materiais, conforme a microscopia e espectrograma de dispersão mostradas nas Figuras 26 e 27, respectivamente.

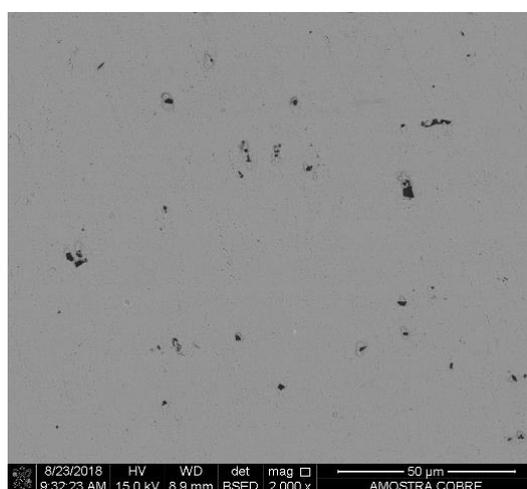


Figura 26: Micrografia do MEV da amostra de cobre com ampliação de 2000x

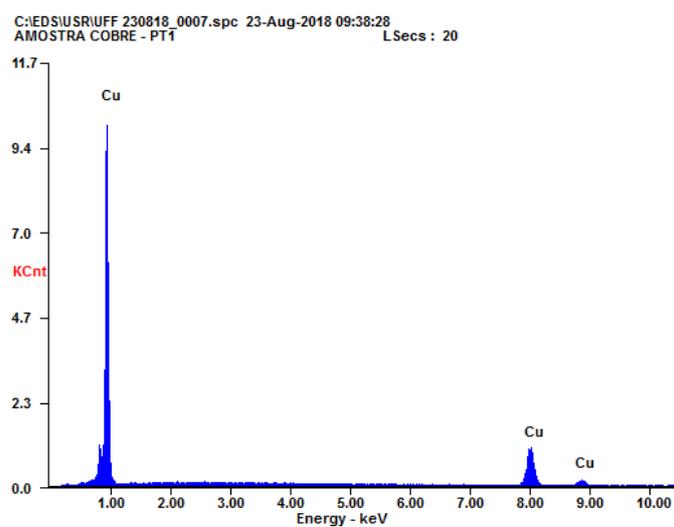


Figura 27: Espectrograma que mostra a composição da amostra.

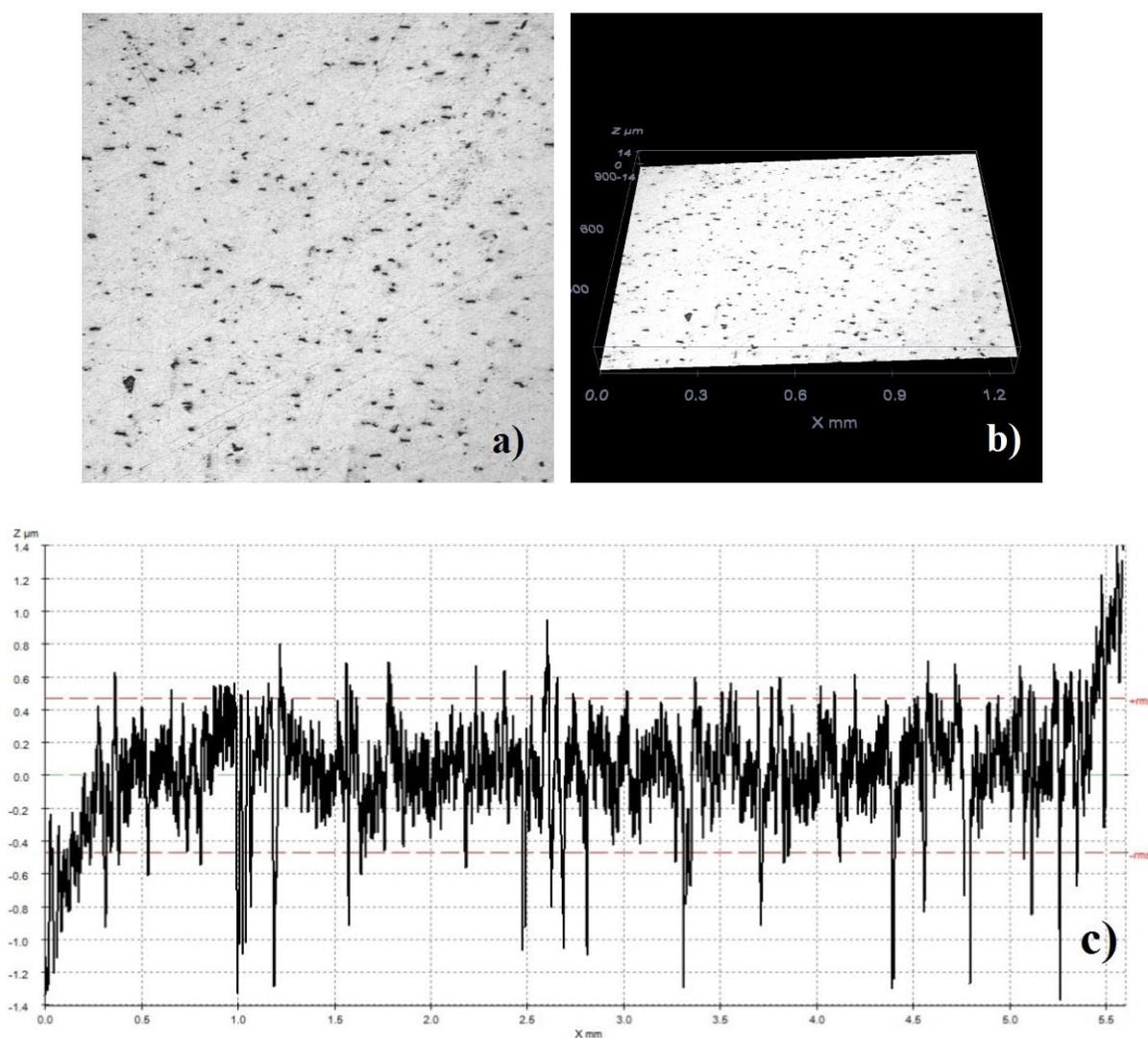
5.2 Microscopia Confocal

Com o uso da técnica de microscopia confocal foi avaliado o comportamento do cobre logo após preparado metalográfico, também diante de alguns testes, como no crescimento natural dos óxidos, nos ensaios químico e no ensaio eletroquímico.

5.2.1 Amostras de Cobre Preparadas Metalograficamente

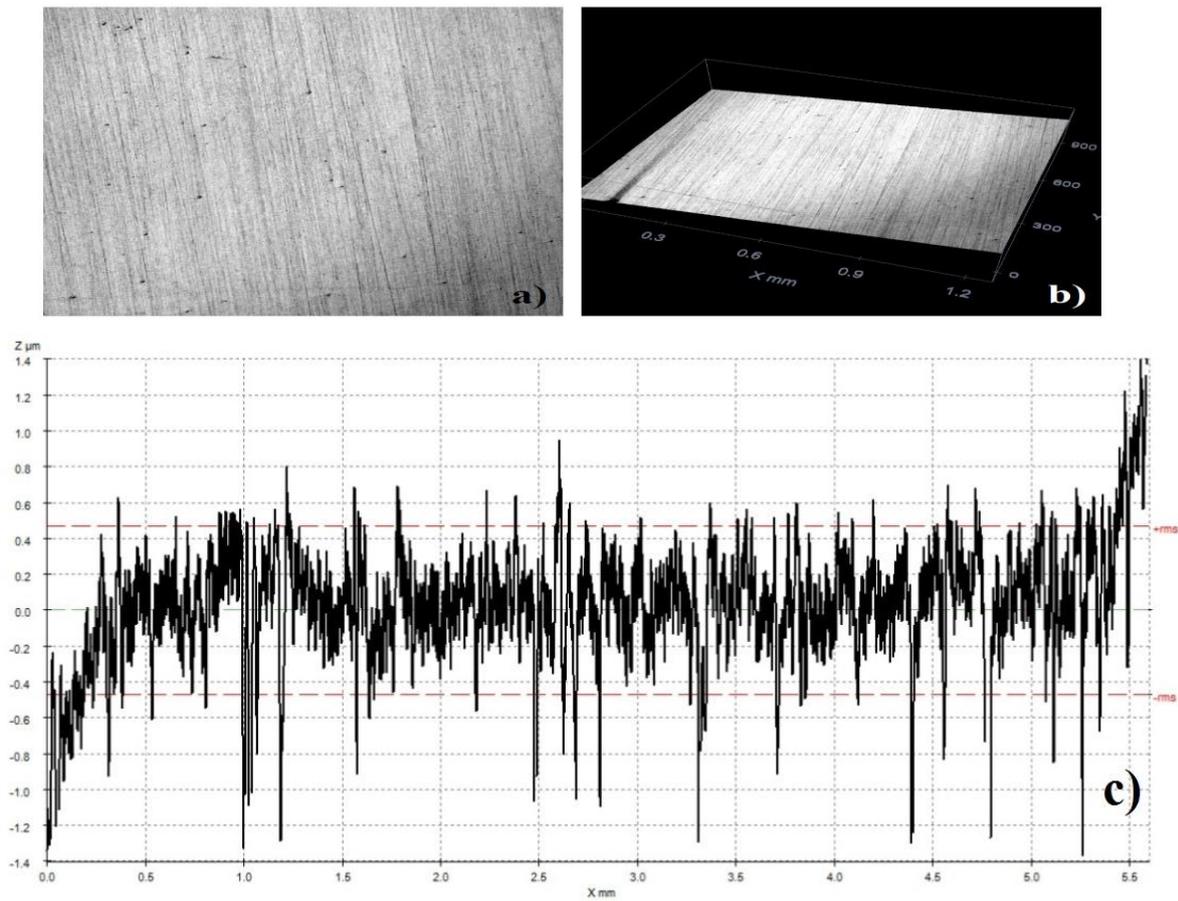
Seis amostras que pertenciam a uma mesma chapa de cobre foram preparadas metalograficamente e medidas quanto suas características de rugosidade, aspecto metalográfico e topografia. As Figuras 28, 29 e 30 mostram o típico comportamento das demais amostras em imagens em 2D, topografia 3D e perfil de rugosidade da linha central de amostras.

Figura 28: Amostra 1. a) Imagem microscópica. b) Topografia de superfície em 3D. c) Perfil de rugosidade.



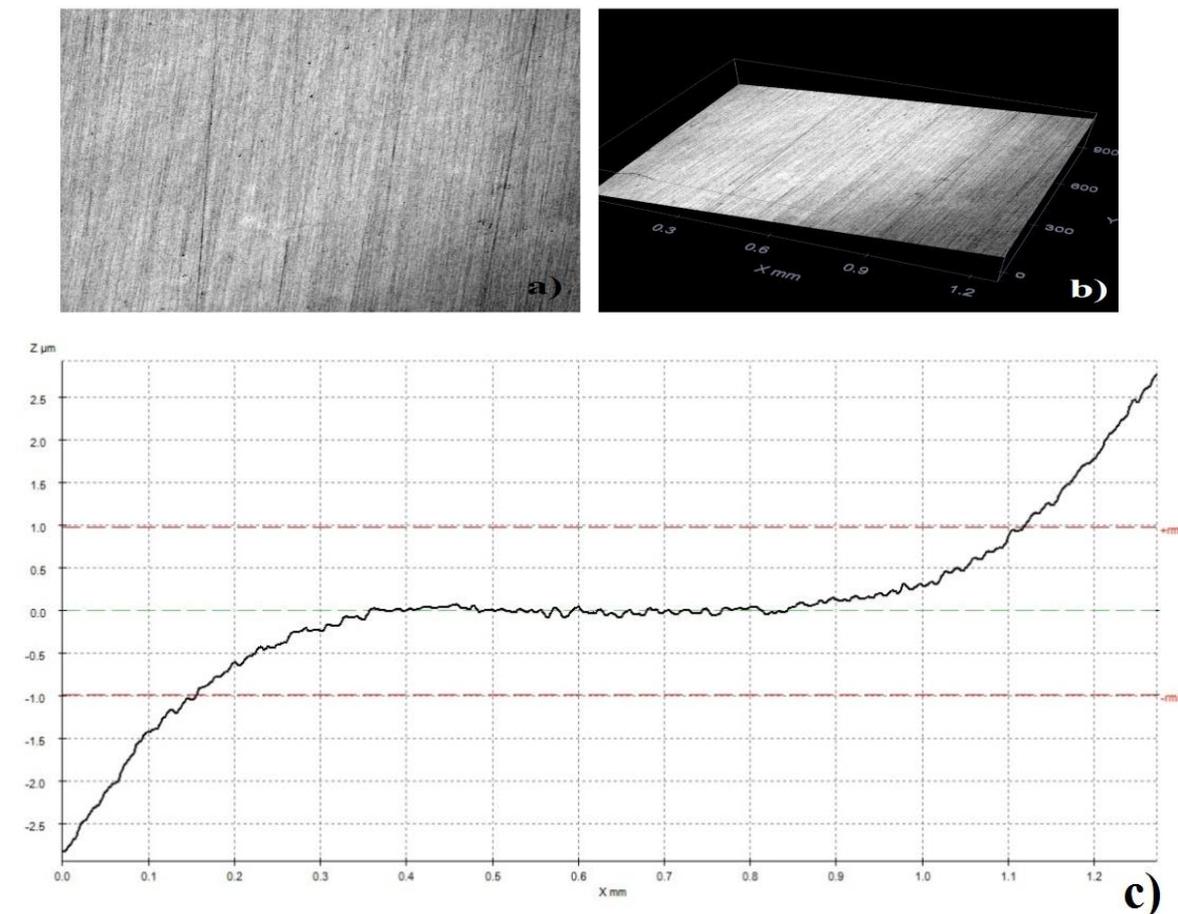
Fonte: (Acervo pessoal)

Figura 29: Amostra 2. a) Imagem microscópica. b) Topografia de superfície em 3D. c) Perfil de rugosidade.



Fonte: (Acervo pessoal)

Figura 30: Amostra 3. a) Imagem microscópica. b) Topografia de superfície em 3D. c) Perfil de rugosidade.



Fonte: (Acervo pessoal)

Buscou-se no primeiro momento avaliar as condições das amostras assim que preparadas metalograficamente. O que se pode constatar é a semelhança dos perfis e aspectos de planicidade, o que de fato é bom porém outra variável que pode trazer uma outra propriedade importante para elipsometria é um valor de rugosidade baixo (FUJIWARA, 2007; TOMPKINS, 1993). A tabela 2 apresenta os valores médios de rugosidades para cada uma das amostras junto dos desvios padrão.

Tabela 2- Medidas de rugosidade.

Amostras	Rugosidade Média – Ra (μm)	Desvio Padrão (μm)
Amostra 01	0,1806	0,0290
Amostra 02	0,2108	0,0249
Amostra 03	0,1798	0,0050
Amostra 04	0,1480	0,0012

Amostra 05	0,1496	0,0139
Amostra 06	0,1464	0,0095

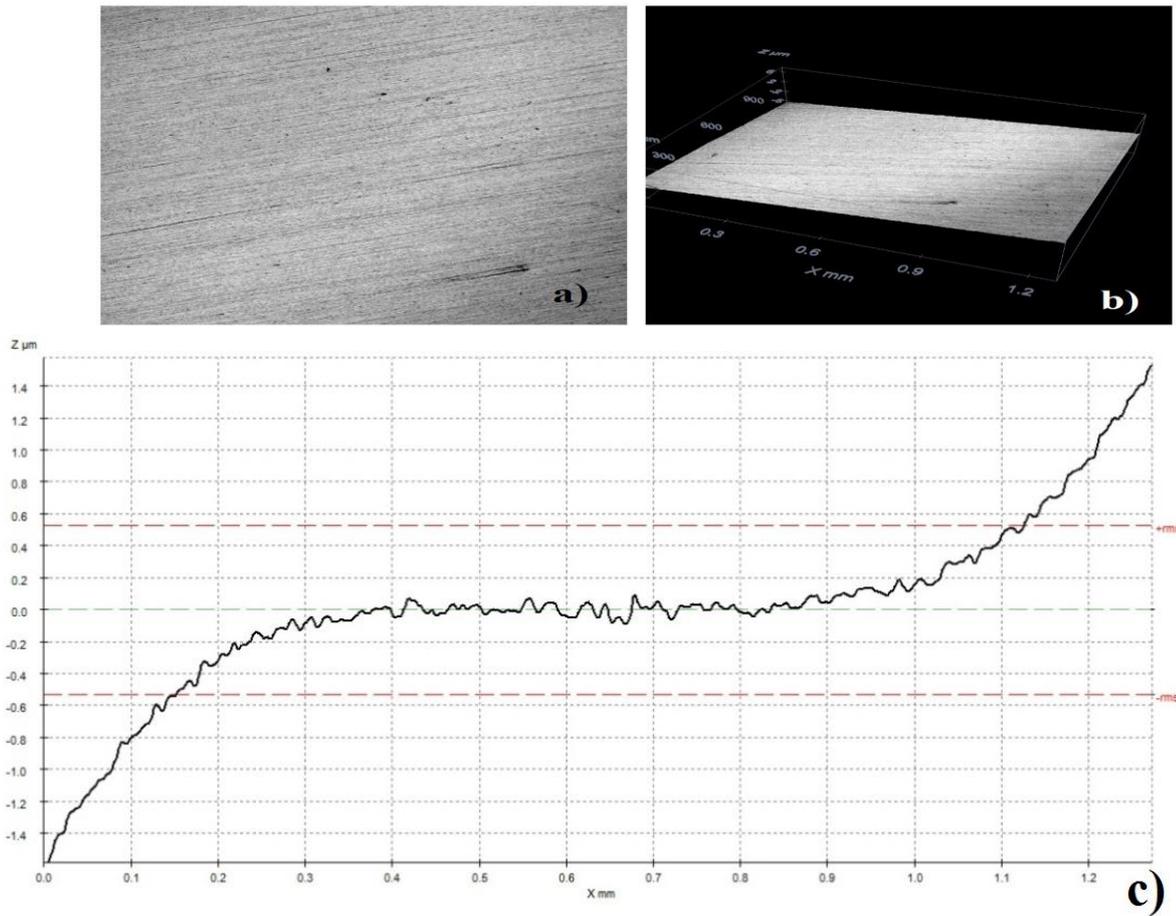
Fonte: (Acervo pessoal)

Os resultados acima mostram que as rugosidades ficaram em valores baixos para os valores típicos de metais e devido ao desvio padrão baixo os pontos medidos não apresentam diferenças significativas entre si. Pode ser visto em Aastrup et al. (2000) que o valor esperado de rugosidade para amostras de cobre é de 0,2 μm , o que condiz com os valores da Tabela 1. Rugosidade baixa e desvio padrão trazem confiabilidade para as medidas elipsométrica realizadas posteriormente.

5.2.2 Crescimento natural de óxidos

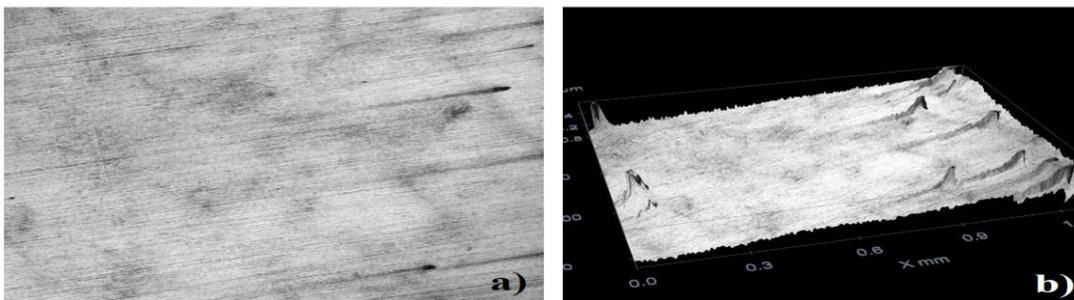
O acompanhamento do crescimento de óxidos que surgem naturalmente na superfície do cobre é importante pois modifica a mesma, no caso do presente estudo como já dito foi realizado a temperatura na faixa de 21-24 graus e umidade de 40 a 45%, e por causa disso buscou-se observar sua topografia rugosidade e perfil da linha central. Abaixo tem-se alguns dias da evolução do cobre. As Figuras 31, 32, 33, 34 e 35 mostram as micrografias, topografias e perfil da linha central, no período de tempo de 1, 7, 14, 21 e 29 dias respectivamente.

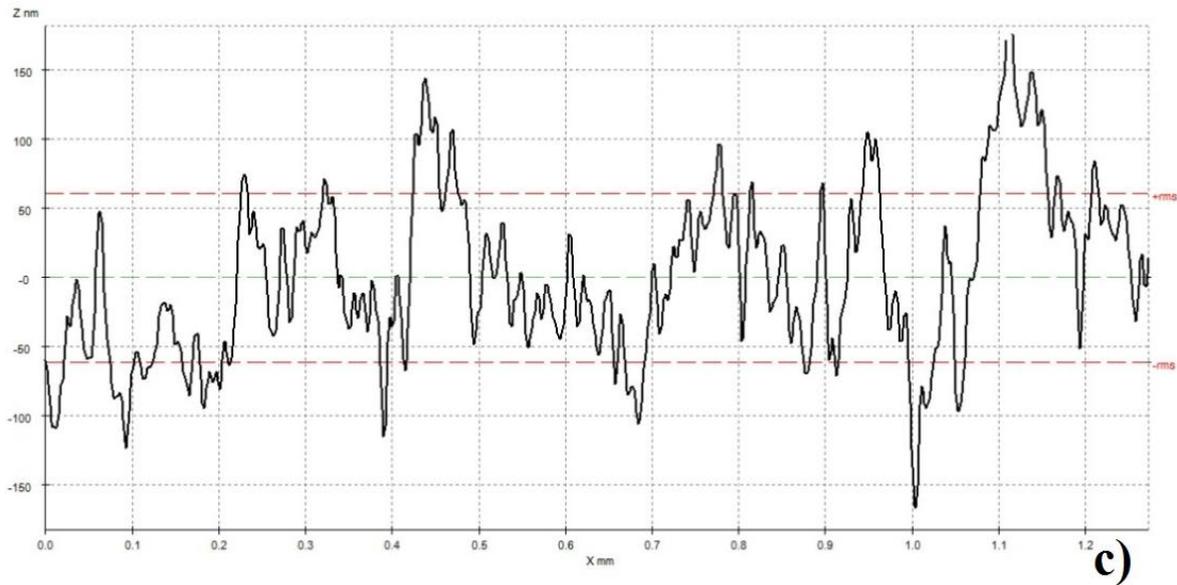
Figura 31- Amostra com exposição de 1 dia. a) Imagem microscópica em 2D. b) Topografia de superfície em 3D. c) Perfil de rugosidade.



Fonte: (Acervo pessoal)

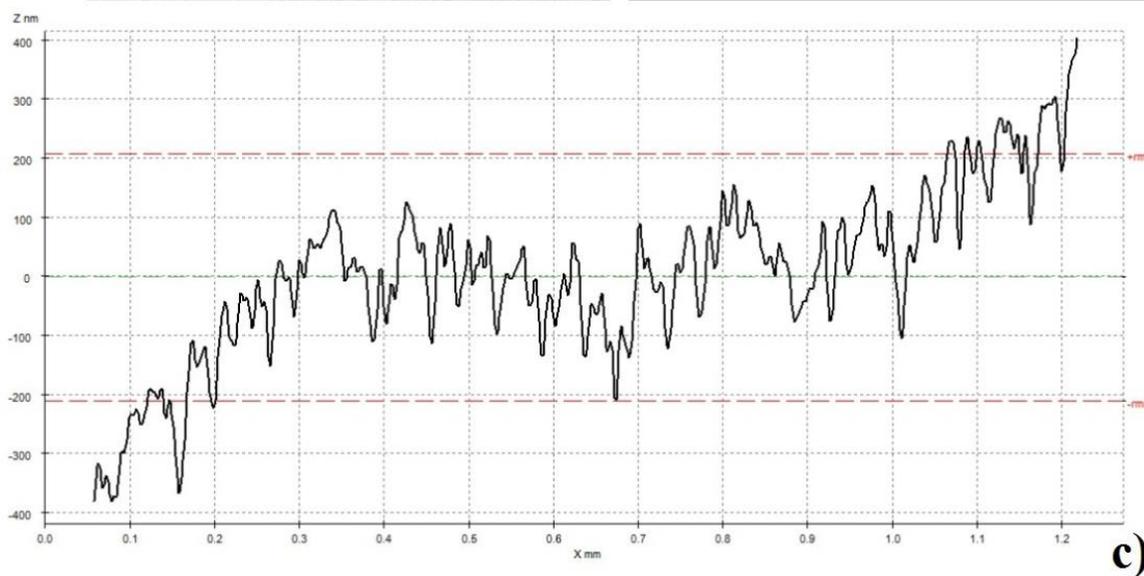
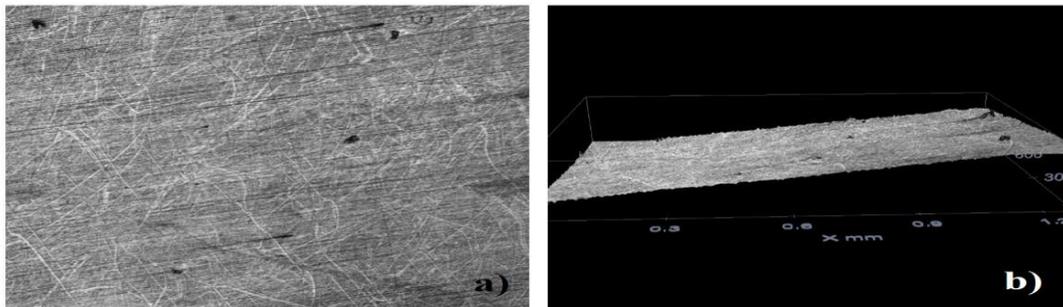
Figura 32 - Amostra com exposição de 7 dias. a) Imagem microscópica em 2D. b) Topografia de superfície em 3D. c) Perfil de rugosidade





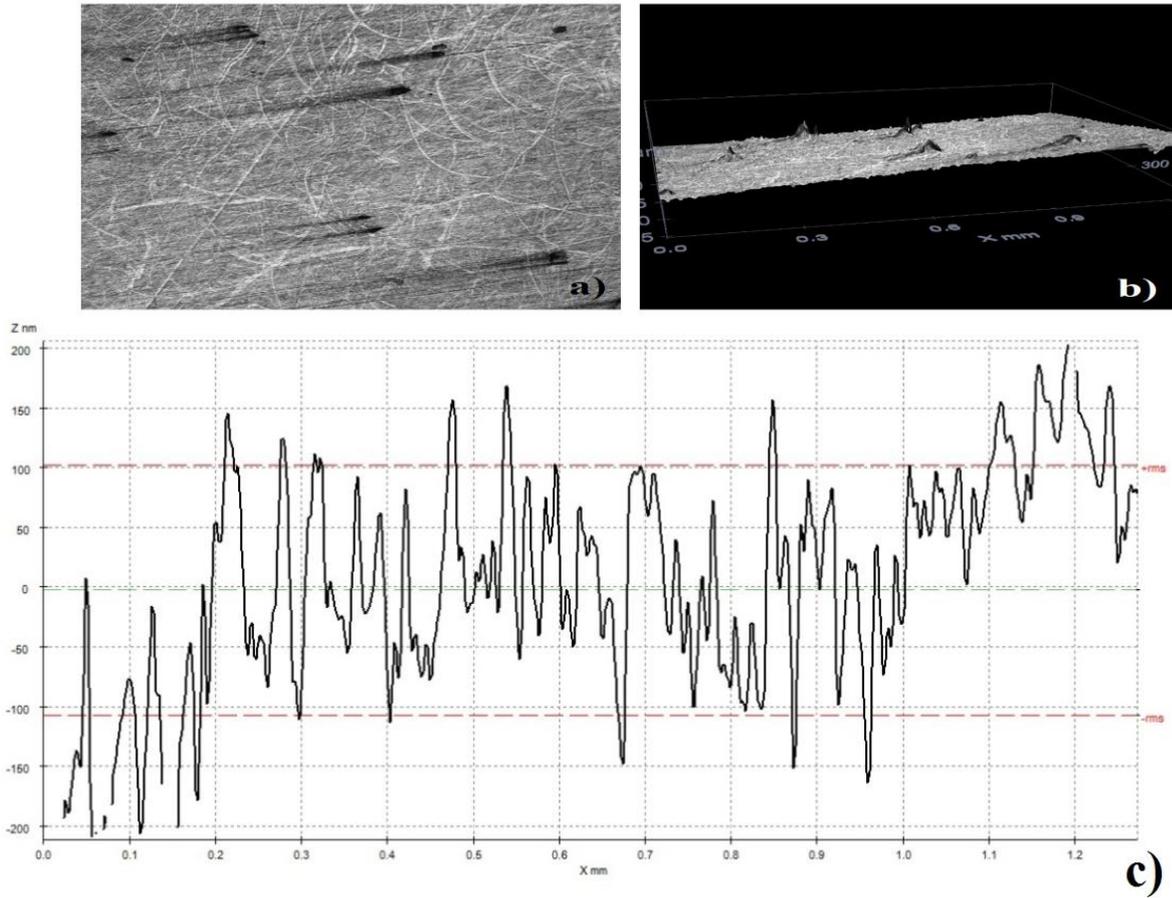
Fonte: (Acervo pessoal)

Figura 33 - Amostra com exposição de 14 dias. a) Imagem microscópica em 2D. b) Topografia de superfície em 3D. c) Perfil de rugosidade.



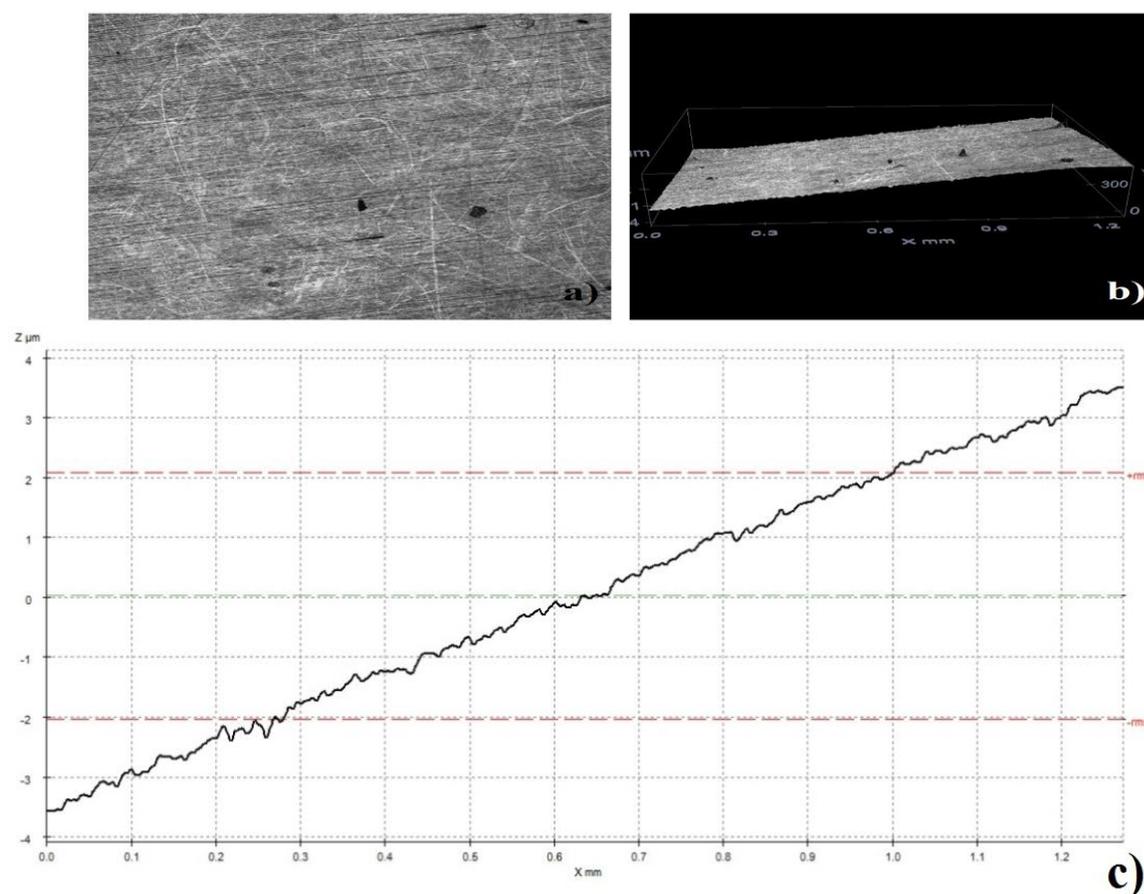
Fonte: (Acervo pessoal)

Figura 34 - Amostra com exposição de 21 dias. a) Imagem microscópica em 2D. b) Topografia de superfície em 3D. c) Perfil de rugosidade.



Fonte: (Acervo pessoal)

Figura 35 - Amostra com exposição de 29 dias. a) Imagem microscópica em 2D. b) Topografia de superfície em 3D. c) Perfil de rugosidade.



Fonte: (Acervo pessoal)

É possível verificar alterações no decorrer dos dias analisados, o crescimento do óxido tornou escurecido aspecto micrográfico, quanto a topografia a mudança já não é tão clara não podendo ser mensurada.

A tabela 3 apresenta as medidas de rugosidade seguidos dos respectivos desvios padrão no decorrer dos 29 dias de experimento, tempo suficiente para que as alterações no valor da rugosidade alcançassem um patamar onde o mesmo não se alterasse de forma a caracterizar estabilidade.

Tabela 3 - Medidas de Rugosidade de amostra de cobre com óxidos crescidos naturalmente.

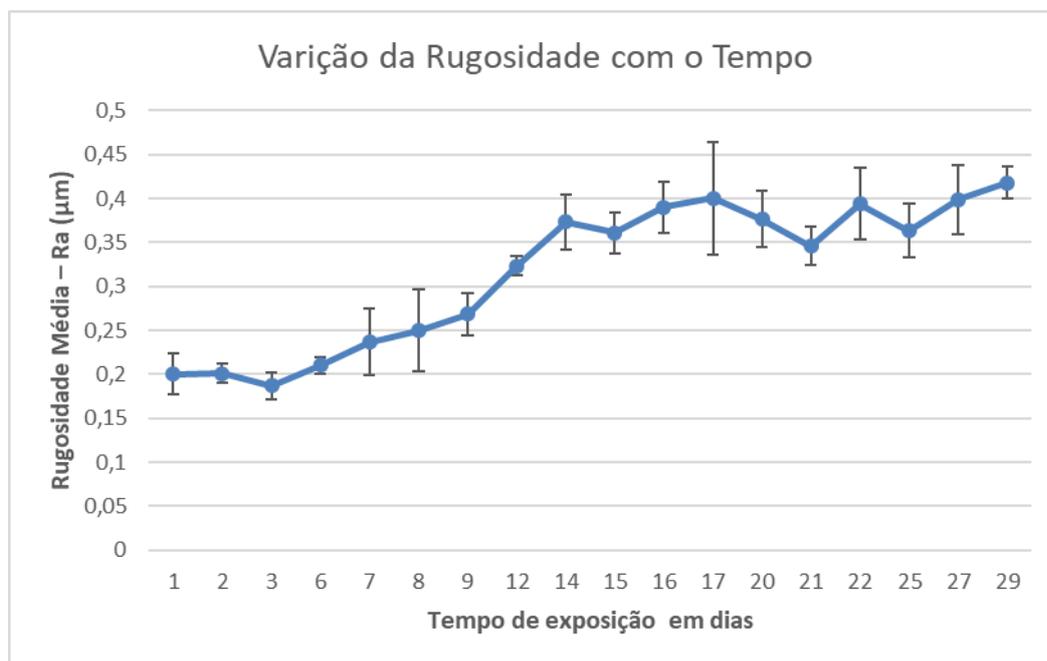
Tempo de Exposição (Dias)	Rugosidade Média – Ra (μm)	Desvio Padrão (μm)
1	0,2002	0,0235

2	0,2008	0,0108
3	0,1868	0,0148
6	0,2102	0,0090
7	0,2364	0,0379
8	0,2494	0,0465
9	0,2682	0,0243
12	0,3234	0,0114
14	0,3736	0,0312
15	0,361	0,0234
16	0,3902	0,0291
17	0,4000	0,0640
21	0,3764	0,0317
22	0,3460	0,0217
25	0,3938	0,0410
27	0,3632	0,0305
29	0,3988	0,0389

Fonte: (Acervo pessoal)

A estabilização pode ser constatada na Figura 36.

Figura 36 - Variação da rugosidade com o tempo.



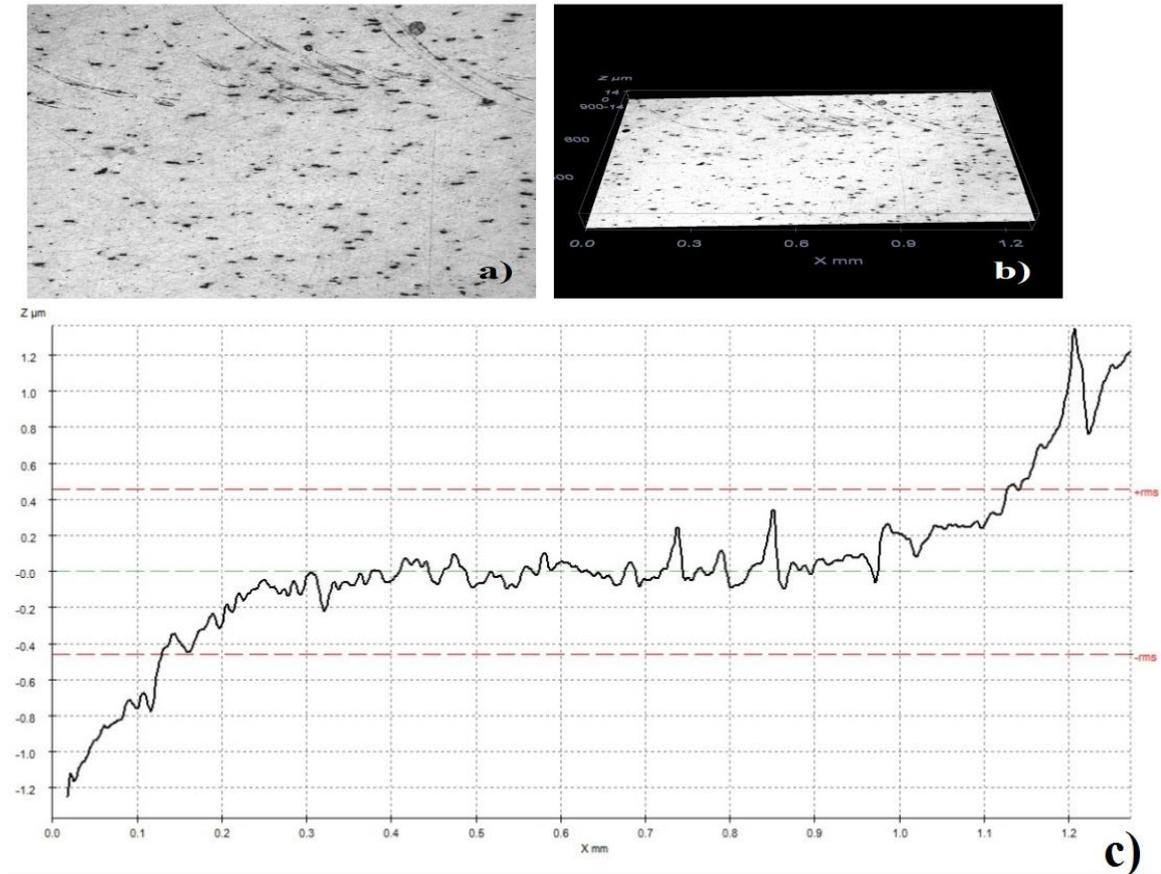
Fonte: (Acervo pessoal)

A partir do 14º a rugosidade se estabelece num intervalo com limites próximos a 0,4µm a 0,36µm o qual foi em grande parte mantido até o final do experimento. No 17º tem-se outro intervalo com limites com valores próximos a 0,46 a 0,34 µm que em grande parte também concatena com o que é visto posteriormente. No último dia de experimento o intervalo tem extremos próximos a 0,44 e 0,36 µm o que faz conceber entendimento quanto a estabilidade da rugosidade.

5.2.3 Ataque Químico em Amostras de Cobre

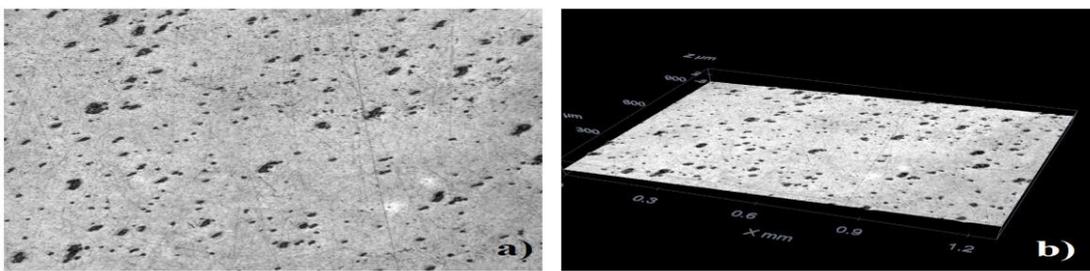
Ensaio buscam verificar consequências de exposição de amostras de cobre na presença de álcool etílico absoluto formando solução com água ultra pura e também quais resultados quando expostas a cachaça de marca 51. Usou-se os recursos também usados como imagens microscópicas 2D, topografia e perfil da superfície na linha central. Abaixo tem-se imagem microscópicas, topografia e perfil de linha central para amostras expostas ao tempo de 48 horas.

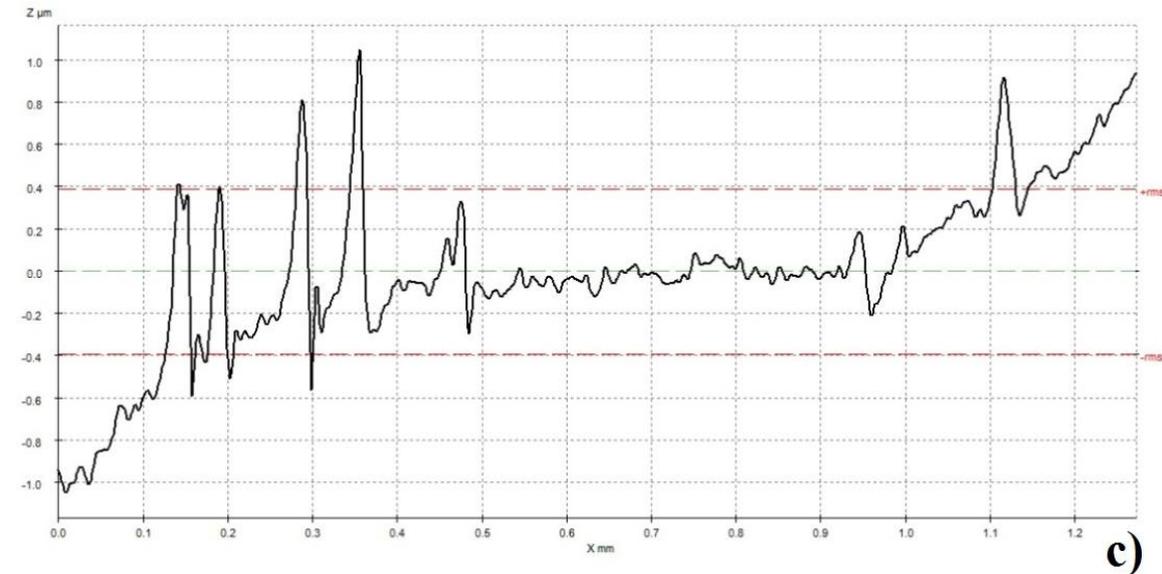
Figura 37 - Amostra com exposição de 48h em ataque químico de 20% C₂H₅OH / 80% H₂O. a) Imagem microscópica em 2D. b) Topografia de superfície em 3D. c) Perfil de rugosidade.



Fonte: (Acervo pessoal)

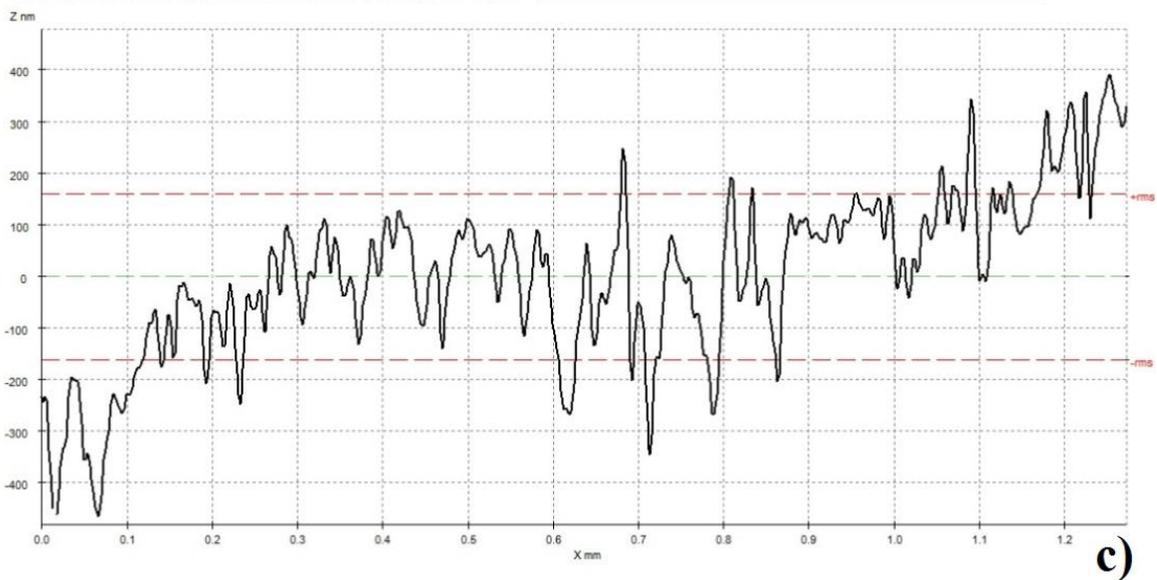
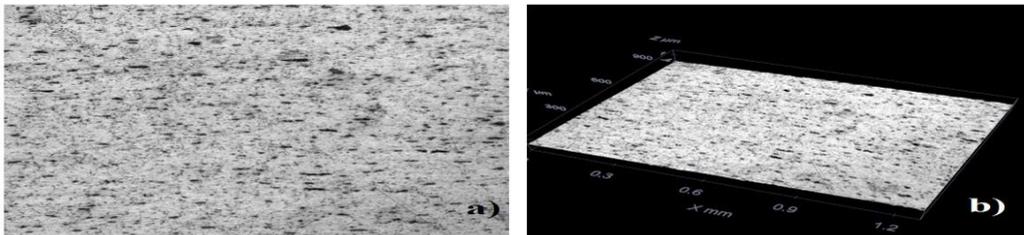
Figura 38 - Amostra com exposição de 48h em ataque químico de 30% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ / 70% H_2O . a) Imagem microscópica em 2D. b) Topografia de superfície em 3D. c) Perfil de rugosidade





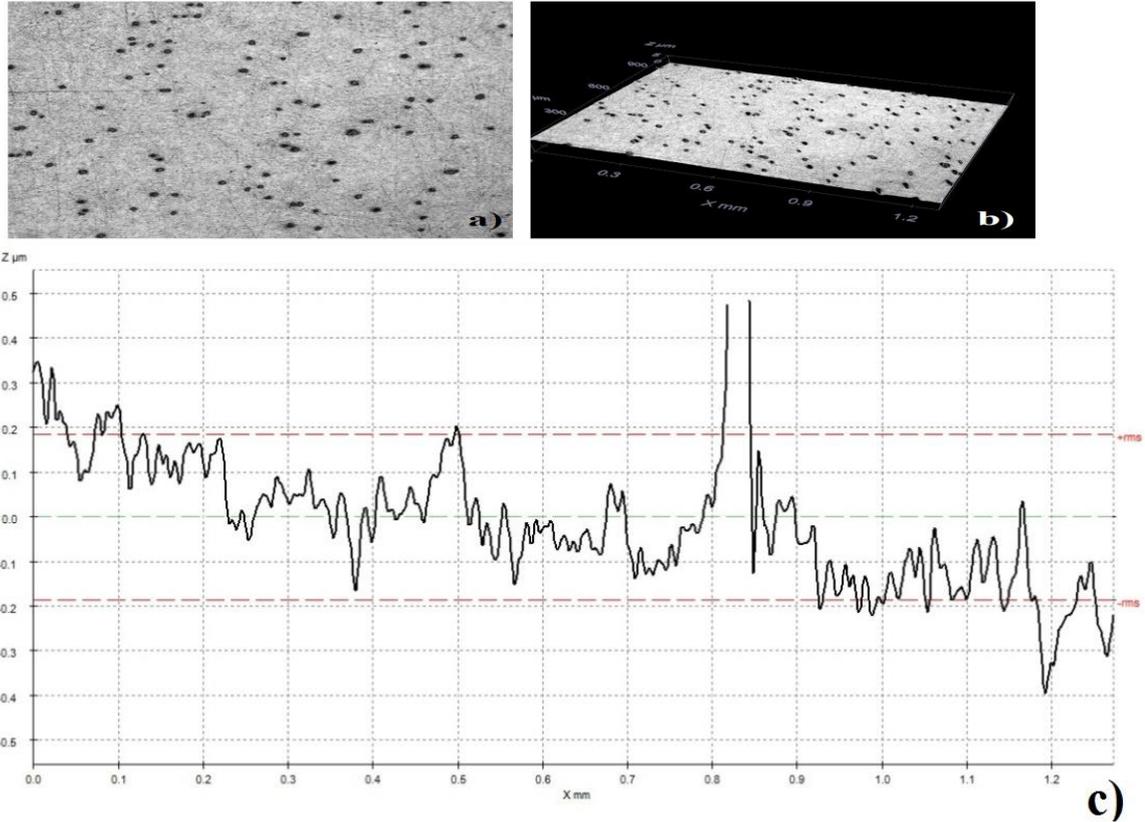
Fonte: (Acervo pessoal)

Figura 39 - Amostra com exposição de 48h em ataque químico de 40% C_2H_5OH / 60% H_2O . a) Imagem microscópica em 2D. b) Topografia de superfície em 3D. c) Perfil de rugosidade.



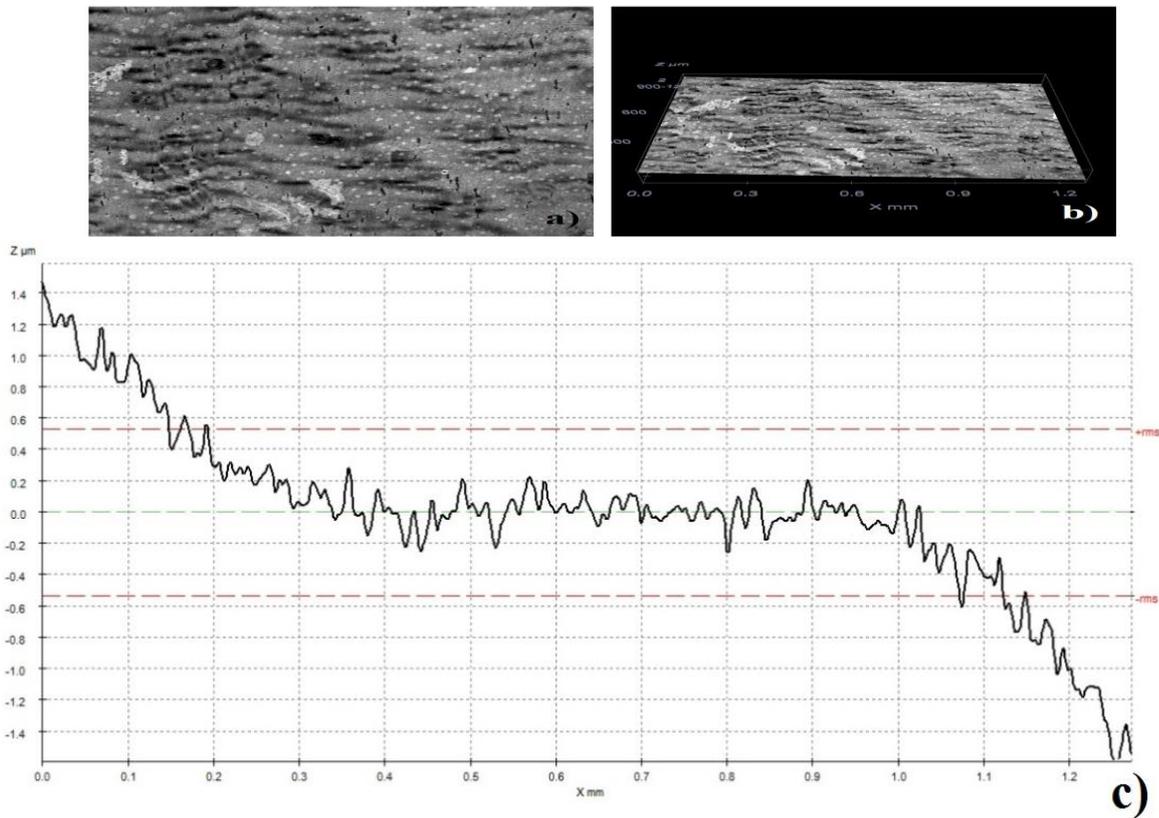
Fonte: (Acervo pessoal)

a) Figura 40 - Amostra com exposição de 48h em ataque químico de 50% C_2H_5OH / 50% H_2O . Imagem microscópica em 2D. b) Topografia de superfície em 3D. c) Perfil de rugosidade.



Fonte: (Acervo pessoal)

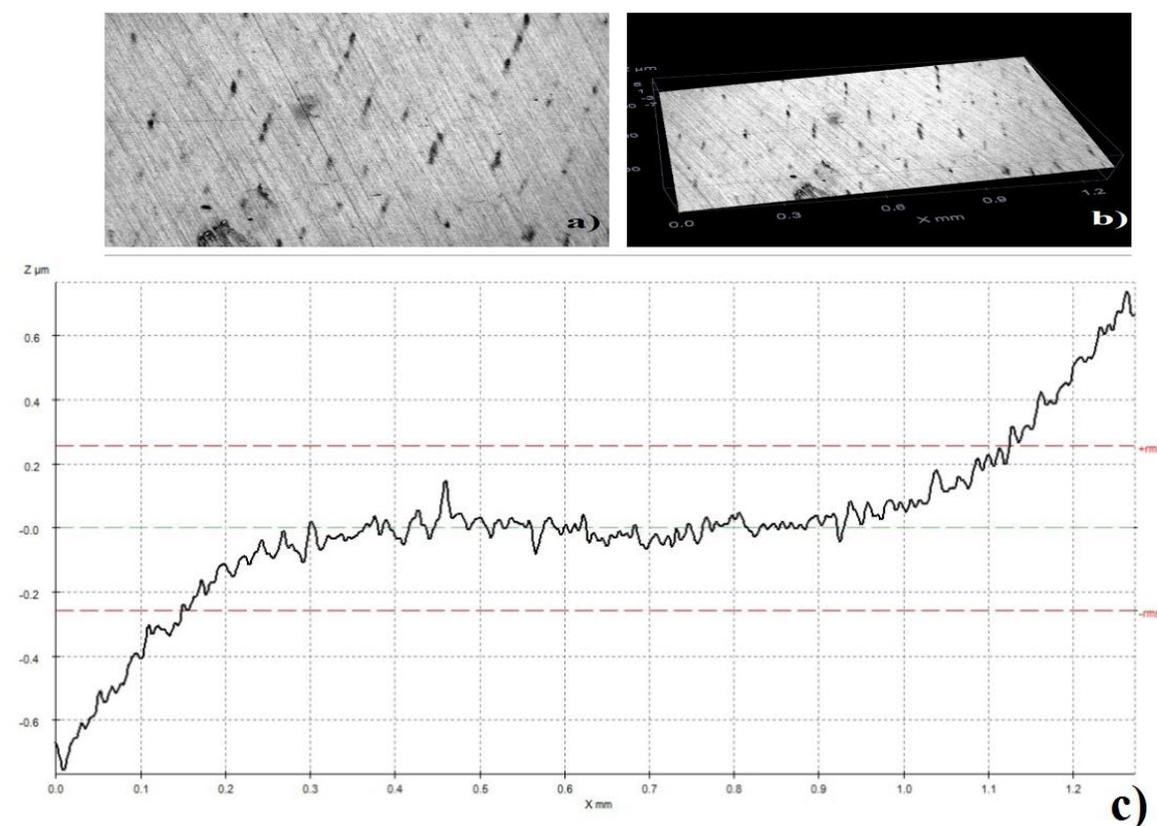
Figura 41 - Amostra com exposição de 48h em ataque químico de 100% C_2H_5OH . a) Imagem microscópica em 2D. b) Topografia de superfície em 3D. c) Perfil de rugosidade.



Fonte: (Acervo pessoal)

Figura 42 - Amostra com exposição de 48h em ataque químico com cachaça da marca 51.

a) Imagem microscópica em 2D. b) Topografia de superfície em 3D. c) Perfil de rugosidade.



Fonte: (Acervo pessoal)

As imagens micrográficas de topografia e do perfil da linha central exprimem a evolução de que diferentes teores de álcool etílico podem ter sobre a superfície do cobre. Teores de 20, 30, 40 e 50% de álcool etílico para o intervalo de 48 horas, que é o maior intervalo entre os ataques, para mostrar o maior efeito sofrido pela superfície do cobre.

Para cada um dos percentuais utilizados, 20, 30, 40 e 50% de álcool etílico como também para a cachaça 51, intervalos de tempo de 1h30min, 8h, 24 e 48h foram utilizados de forma a expor o comportamento da rugosidade. Nas Tabelas 4, 5, 6, 7, 8 e 9 abaixo são apresentadas as rugosidades com seus respectivos desvios padrão, para cada percentual de álcool etílico.

Tabela 4 - Medidas de rugosidade do cobre com óxidos crescidos por ataques químicos com concentração de 20% C₂H₅OH / 80% H₂O.

Tempo de Exposição Rugosidade Média -R_a (µm) Desvio Padrão (µm)

1h30min	0,148	0,038
8h	0,194	0,026
24h	0,195	0,028
48h	0,268	0,029

Tabela 5 - Medidas de Rugosidade do cobre com óxidos crescidos por ataques químicos com concentração de 30% C₂H₅OH / 70% H₂O.

Tempo de Exposição	Rugosidade Média - Ra (µm)	Desvio Padrão (µm)
1h30min.	0,194	0,026
8h	0,187	0,017
24h	0,231	0,038
48h	0,303	0,026

Fonte: (Acervo pessoal)

Tabela 6 - Medidas de rugosidade do cobre com óxidos crescidos por ataques químicos com concentração de 40% C₂H₅OH / 60% H₂O.

Tempo de Exposição	Rugosidade Média - Ra (µm)	Desvio Padrão (µm)
1h30min.	0,195	0,028
8h	0,146	0,009
24h	0,228	0,033
48h	0,408	0,028

Fonte: (Acervo pessoal)

Tabela 7 - Medidas de rugosidade do cobre com óxidos crescidos por ataques químicos com concentração de 50% C₂H₅OH / 50% H₂O.

Tempo de Exposição	Rugosidade Média - Ra	Desvio Padrão
---------------------------	------------------------------	----------------------

	(μm)	(μm)
1h30min.	0,268	0,029
8h	0,195	0,011
24h	0,245	0,030
48h	0,235	0,029

Fonte: (Acervo pessoal)

Tabela 8 - Medidas de rugosidade do cobre com óxidos crescidos por ataques químicos com concentração de 100% C₂H₅OH.

Tempo de Exposição	Rugosidade Média – Ra (μm)	Desvio Padrão (μm)
1h30min.	0,199	0,008
8h	0,162	0,002
24h	0,275	0,018
48h	0,298	0,042

Fonte: (Acervo pessoal)

Tabela 9 - Medidas de Rugosidade do cobre com óxidos crescidos por ataques químicos com cachaça da marca 51.

Tempo de Exposição	Rugosidade Média – Ra (μm)	Desvio Padrão (μm)
1h30min.	0,121	0,005
8h	0,148	0,002
24h	0,205	0,013
48h	0,147	0,008

Fonte: (Acervo pessoal)

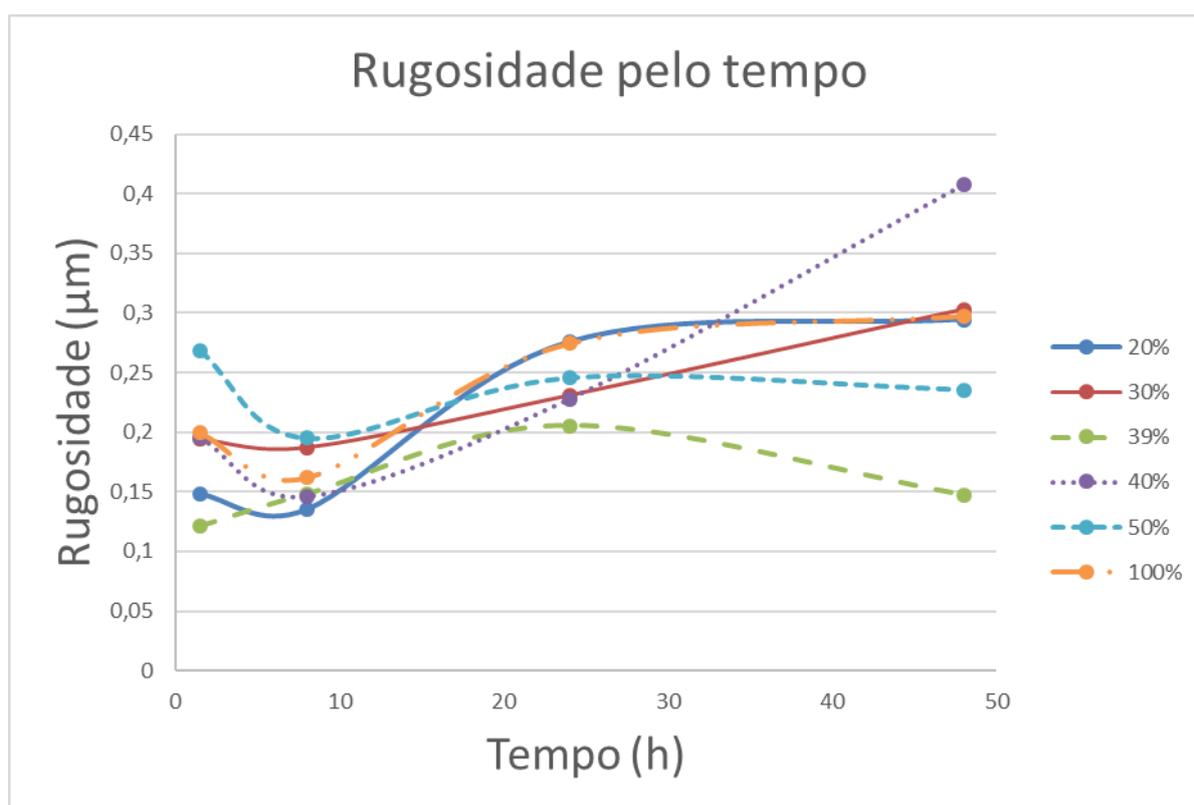
Fica evidenciado que um maior tempo tende a fazer a rugosidade aumentar, muito provavelmente pelo ataque que a solução opera sobre a superfície. Outro fator que chama

atenção é o fato de que com um ataque de 8h, as rugosidades apresentam um menor valor para as diferentes concentrações utilizadas, o mesmo acontece no ataque utilizando cachaça 51, o que leva a crer que tal tempo homogeneiza a superfície quanto a rugosidade.

A cachaça se encontra entre os valores percentuais utilizados de álcool etílico no estudo que a temperatura de 20°C deve de 38 a 54% em volume de graduação alcoólica (AZEVEDO et al., 2003; GARBIN; BOGUSZ JUNIOR; MONTANO, 2005). A cachaça da marca 51 apresenta 39% de volume de álcool, então esta sempre será o ponto com 39% de álcool nos gráficos,

Pode-se também realizar a análise por outra perspectiva onde passa-se a ter os percentuais de álcool etílico como termo fixo onde se avalia a influência do tempo podendo assim entender como o tempo de ensaio altera a rugosidade. A Figura 43 cada linha representa o comportamento da rugosidade pelo tempo de ensaio para cada uma das concentrações de álcool etílico ensaiadas.

Figura 43 - Gráfico de rugosidade pelo tempo.



Fonte: (Acervo pessoal)

Maiores tempos de ensaio levam geralmente a patamares maiores de rugosidade pela ação das soluções. Atentando-se que para o intervalo de 8 horas todas as concentrações de álcool

etílico apresentaram uma queda sensível, excluindo dessa observação a cachaça que manteve tendência de alta. Este efeito, de diminuição e depois aumento da rugosidade, também é verificado para outros materiais como a os cones de Gutta-Percha (John et al.,2017) usados em tratamentos dentários. Para o ensaio de uma hora e meia tinha valor de rugosidade de $0,121\mu\text{m}$, menor do que $0,148\mu\text{m}$, $0,1938\mu\text{m}$, $0,1952\mu\text{m}$, $0,2678\mu\text{m}$, com teores de álcool etílico de 20%, 30%, 40%, 50%, 100%.

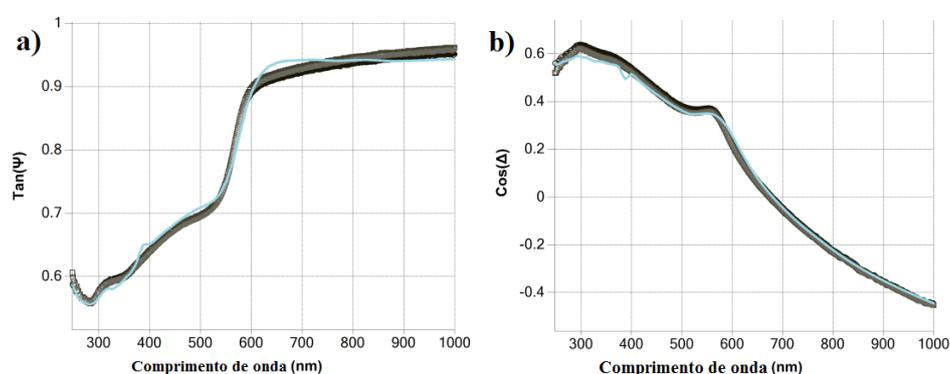
As amostras com cachaça obtiveram valores de rugosidades mais baixa que as demais soluções, destoando quando o ensaio chega a 48 horas, essa diferença pode ter ocorrido pela presença de diversos constituintes presentes na mesma.

5.3 Elipsometria

5.3.1 Elipsometria de amostras de cobre

Este passo visa medir pontos nas amostras de cobre que foram preparadas metalograficamente, fazendo um paralelo entre estes pontos medidos e o que é esperado pelo modelo matemático utilizado. As variáveis escolhidas para iniciar essa comparação foram Ψ e Δ , na forma de $\tan(\Psi)$ e $\cos(\Delta)$, usando a dispersão dessas variáveis pelo comprimento usado pelo equipamento. Estes formam curvas esperadas pelo modelo matemática e aquelas obtidas pelas medidas obtidas pelo elipsômetro. Na Figura 44 podemos ver essas curvas em um único gráfico, para $\tan(\Psi)$ em a) e $\cos(\Delta)$ em b).

Figura 44 - Gráficos de $\cos(\Delta)$ e $\tan(\Psi)$.



Fonte: (Acervo pessoal)

Pontos mais espessos representam os pontos medidos que em conjuntos formam a curva dos pontos medidos enquanto o que foi modelado através do modelo matemático é dado pela curva em mais fina. Então quando as curvas estiverem em concordância tem-se a situação de uma curva sobre a outra logo teórico e medido estão em concordância, e de fato é isso que se busca, quanto mais estas curvas estiverem em consonância mais elas traduzem características ópticas e dielétricas das amostras de cobre. Uma forma de mensurar isso é o parâmetro raiz quadrada do erro médio (RMSE em sua sigla em inglês de *root-mean-squared error*). Quanto menor esse valor mais próximas estarão as curvas teóricas e medidas. Outra medida que mostra o quanto a modelagem das curvas teóricas se aproxima das curvas medidas é o coeficiente de determinação (R^2), que é o percentual de ajuste entre essas curvas.

Na Tabela 10 tem-se os valores de R^2 e RMSE para amostras de cobre utilizadas nesse estudo.

Tabela 10 - Valores R^2 e RMSE das amostras polidas.

Amostras	R^2	RMSE
Amostra 01.	0,99558	0,01277
Amostra 02.	0,99677	0,01119
Amostra 03.	0,99682	0,01075
Amostra 04.	0,99387	0,0152
Amostra 05.	0,99467	0,01744
Amostra 06.	0,9959	0,01174

Fonte: (Acervo pessoal)

Os valores de R^2 estão muito próximos de 1, que é o valor máximo, enquanto RMSE estão na casa de 1×10^{-2} a 2×10^{-2} , o que valida notável proximidade entre valores teóricos e medidos.

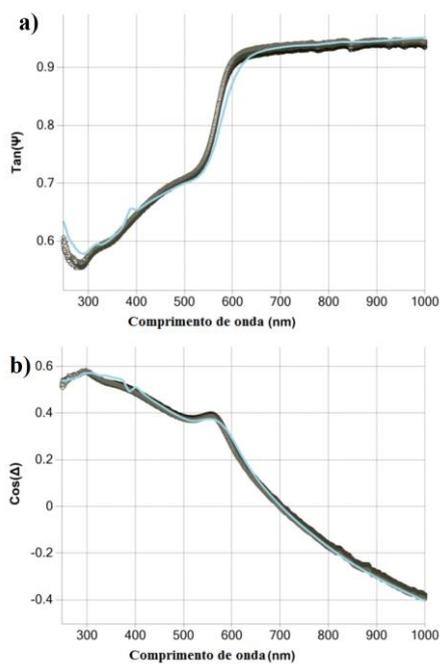
Através disso é possível obter um dado de suma importância para o presente estudo que é espessura da camada que se encontra logo a cima do cobre polido.

5.3.2 Crescimento natural de óxidos

Da mesma forma como aconteceu com as amostras de cobre polidas, uma amostra que já tenha sido exposta uma atmosfera qualquer, pode ser submetida a medições elipsométricas de forma a ter-se curvas em função de Ψ e Δ , na forma de $\cos(\Delta)$ e $\tan(\Psi)$ ambas em relação ao comprimento de onda. Por meio de computação pôde-se perceber que há de fato uma

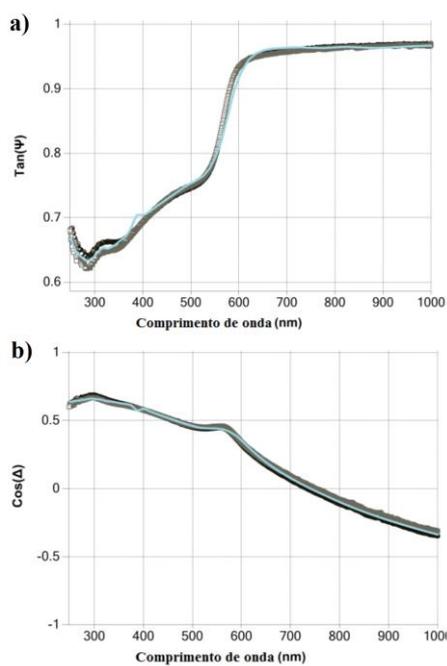
concordância entre as curvas teóricas e medidas. Nas Figuras de 45 a 49 estão as curvas que descrevem $\cos(\Delta)$ e $\tan(\Psi)$ em função do comprimento de onda para 5 dias diferentes:

Figura 45 - Comparação das curvas teóricas e experimentais com óxidos crescidos naturalmente por 1 dia de exposição. a) $\tan(\Psi)$ e b) $\cos(\Delta)$.



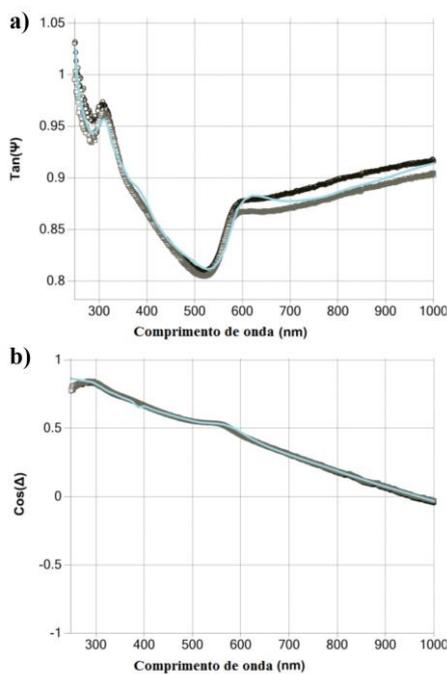
Fonte: (Acervo pessoal)

Figura 46 - Comparação das curvas teóricas e experimentais com óxidos crescidos naturalmente por 7 dia de exposição. a) $\tan(\Psi)$ e b) $\cos(\Delta)$.



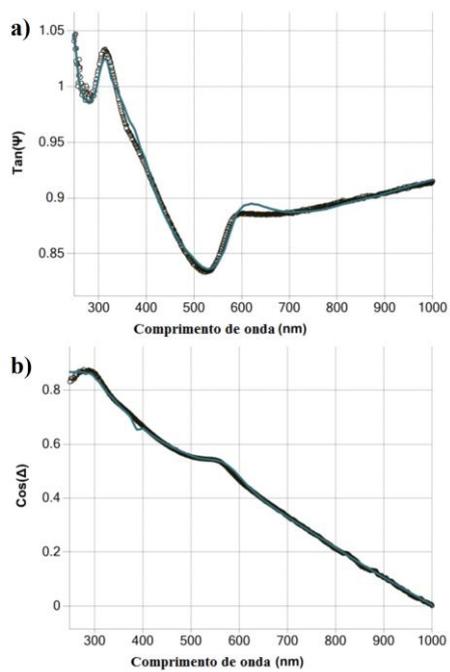
Fonte: (Acervo pessoal)

Figura 47 - Comparação das curvas teóricas e experimentais com óxidos crescidos naturalmente por 14 dia de exposição. a) $\tan(\Psi)$ e b) $\cos(\Delta)$.



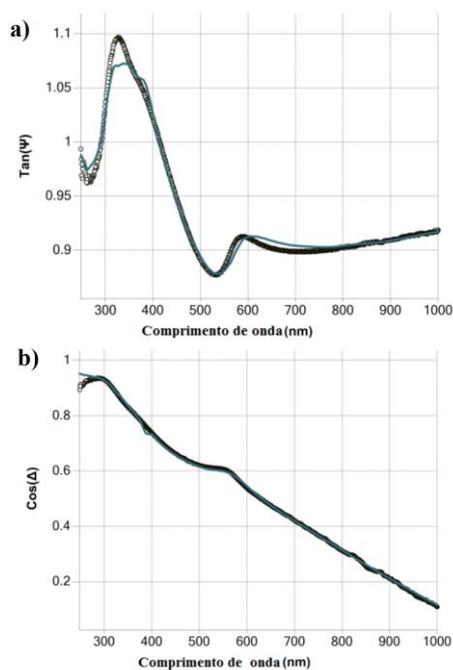
Fonte: (Acervo pessoal)

Figura 48 - Comparação das curvas teóricas e experimentais com óxidos crescidos naturalmente por 21 dia de exposição. a) $\text{Tan}(\Psi)$ e b) $\text{Cos}(\Delta)$.



Fonte: (Acervo pessoal)

Figura 49 - Comparação das curvas teóricas e experimentais com óxidos crescidos naturalmente por 29 dia de exposição. a) Tan (Ψ) e b) Cos (Δ).



Fonte: (Acervo pessoal)

Na Tabela 11 tem-se os dados de R^2 e RMSE para tan (Ψ) e Cos (Δ).

Tabela 11 - R^2 e RMSE para cada dia de exposição.

Tempo de Exposição (Dias)	R^2	RMSE
1	0,99362	0,0159
2	0,99542	0,01619
3	0,99238	0,02071
6	0,99279	0,01584
7	0,99697	0,0127
8	0,99425	0,01574
9	0,99136	0,01072
12	0,94493	0,0148
14	0,97943	0,0107
15	0,9724	0,00643
16	0,98134	0,00835
17	0,94825	0,0076

21	0,99391	0,00652
22	0,99024	0,00737
25	0,99156	0,00653
27	0,99087	0,00875
29	0,99287	0,00771

Fonte: (Acervo pessoal)

Na Tabela 12 tem-se a evolução das espessuras com o decorrer dos dias de ensaio.

Tabela 12 - Espessura de filme fino pelo tempo.

Tempo de Exposição (Dias)	Espessura de filmes finos de óxidos (nm)
1	18,9
2	22,9
3	26,9
6	22,4
7	35,1
8	34,2
9	36,8
12	34,4
14	32,9
15	34,9
16	35,937
17	35,7
21	38,237
22	40,5
25	51,56
27	56,1
29	53,929

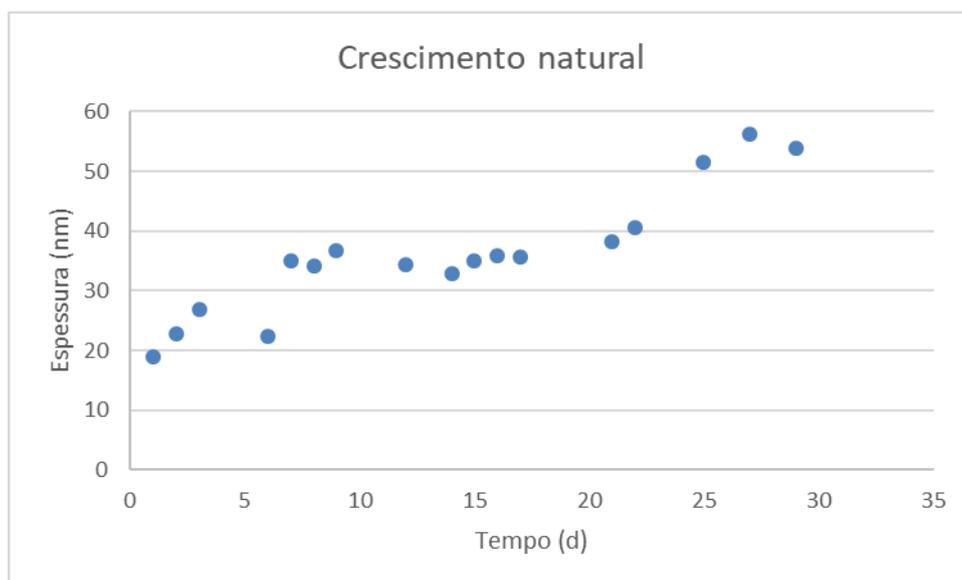
Fonte: (Acervo pessoal)

Para melhor visualização a Tabela 12 pode ser apresentada no gráfico da Figura 50 que mostra que a camada vai de valores próximos a 18nm até o valor máximo próximo 56 nm,

mostrando que o valor da camada fina de óxido natural quase que triplica durante o período de 29 dias.

Este crescimento concorda de certa forma com o que diz GONG et al.(2014), em que os autores afirmam que o crescimento do óxido natural ocorre de forma muito rápida e depois se torna muito lento. Apesar de se tratar de uma crescimento de 18nm para 56nm isto ocorre em 29 dias e na escala manométrica.

Figura 50 - Crescimento natural da camada óxidos.



Fonte: (Acervo pessoal)

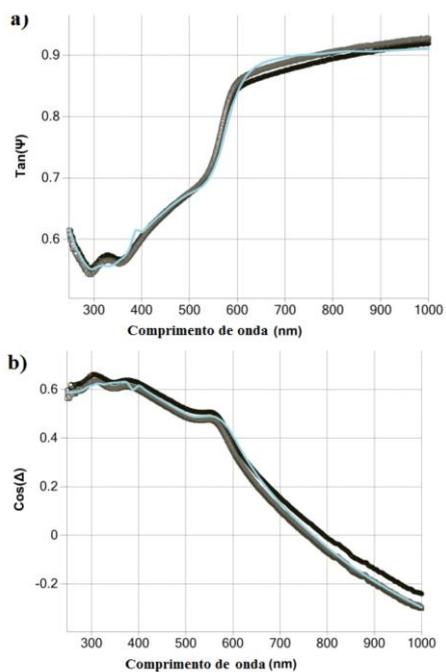
5.3.3 Ataque químico com álcool

Nesta etapa buscou-se entender as consequências de ataques superficiais de álcool etílico com água ultrapura quando variado o percentual álcool etílico, expondo também as amostras de cobre à cachaça da marca 51. Sendo analisadas as curvas teóricas e experimentais e também o comportamento da espessura para tempos e concentrações experimentadas.

5.3.3.1 Curvas teóricas e experimentais

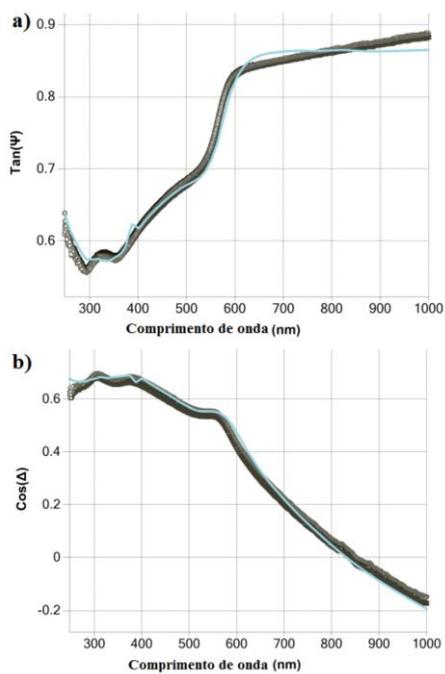
Assim como amostras de cobre polidas pode-se obter curvas experimentais através de medições no elipsômetro e curvas teóricas através de modelo matemáticas executadas via computadores. Essas curvas são criadas a partir de Ψ e Δ , gerando curvas de $\tan(\Psi)$ e $\cos(\Delta)$ pelo comprimento de onda para soluções e tempos utilizados. Nas Figuras 51 a 55 tem-se as curvas experimentais e teóricas, formas por pontos pretos e azuis respectivamente.

Figura 51- Comparação das curvas teóricas e experimentais da amostra com exposição de 48h em ataque químico de 20% C₂H₅OH / 80% H₂O. a) Tan (Ψ) e b) Cos (Δ).



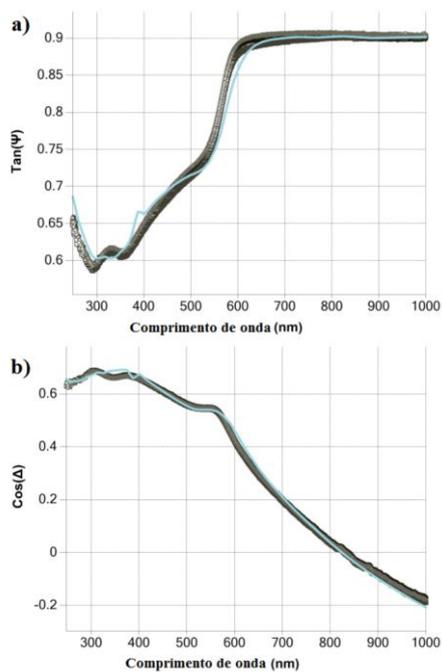
Fonte: (Acervo pessoal)

Figura 52 - Comparação das curvas teóricas e experimentais da amostra com exposição de 48h em ataque químico de 30% C₂H₅OH / 70% H₂O. a) Tan (Ψ). b) Cos (Δ).



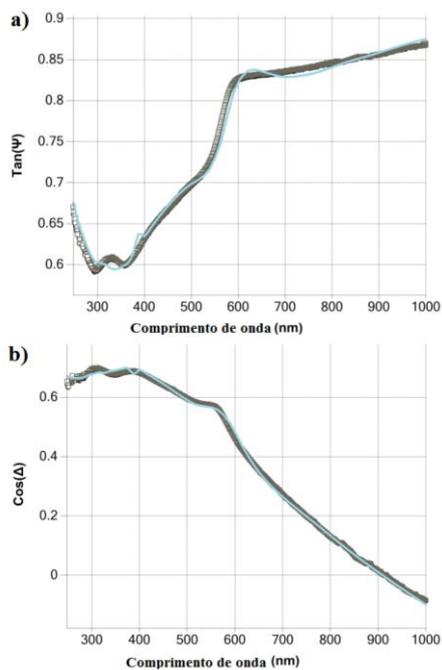
Fonte: (Acervo pessoal)

Figura 53 - Comparação das curvas teóricas e experimentais da amostra com exposição de 48h em ataque químico de 40% C₂H₅OH / 60% H₂O. a) Tan (Ψ). b) Cos (Δ).



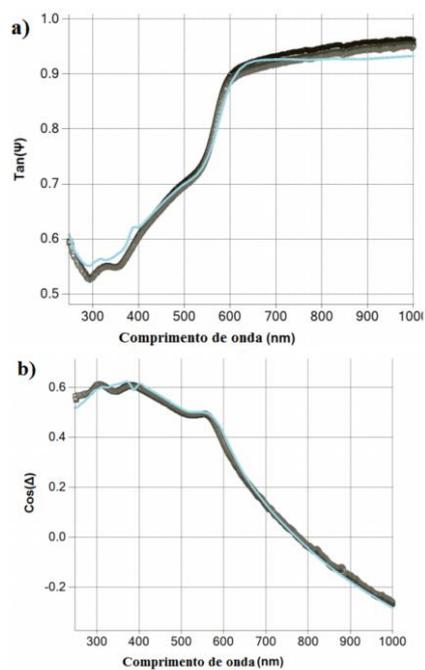
Fonte: (Acervo pessoal)

Figura 54 - Comparação das curvas teóricas e experimentais da amostra com exposição de 48h em ataque químico de 50% C₂H₅OH / 50% H₂O. a) Tan (Ψ). b) Cos (Δ).



Fonte: (Acervo pessoal)

Figura 55 - Comparação das curvas teóricas e experimentais da amostra com exposição de 48h em cachaça da marca 51. a) Tan (Ψ). b) Cos (Δ).



Fonte: (Acervo pessoal)

Para obtenção das curvas das Figuras de 51 a 55 fez-se uso de concentrações de 20, 30, 40,50 e 100% de álcool etílico e também cachaça da marca 51, com tempos de 1h30min, 8h, 24h e 48h, assim como para os ensaios realizados no microscópio confocal. Com pode ser percebido as curvas experimentais e teóricas se comportam de forma bem semelhantes desta forma afirmando que, o modelo citado em 3.3.2, formado por EMA, misto de cobre e ar, leis de dispersão (Drude e Tauc-Lorentz) e substrato de cobre atendem bem de mesmo modo como para a situação em que as amostras de cobre são expostas as misturas de água ultrapura e álcool etílico.

As Tabelas de 13 a 18 mostram o coeficiente de correlação (R^2) e a raiz quadrada do erro médio (RMSE), e é possível perceber que há um ajuste entre as curvas teóricas e curvas dos dados medidos.

Tabela 13 - Parâmetros estatísticos R^2 e RMSE para amostra de cobre e com óxidos crescidos por ataques químicos com concentração de 20% C₂H₅OH / 80% H₂O.

Tempo de Exposição	R^2	RMSE
1h30min.	0,9971	0,00932
8h	0,98941	0,02814
24h	0,99339	0,01398
48h	0,99322	0,02008

Fonte: (Acervo pessoal)

Tabela 14 - Parâmetros estatísticos R^2 e RMSE para amostra de cobre com óxidos crescidos por ataques químicos com concentração de 30% C₂H₅OH / 70% H₂O.

Tempo de Exposição	R^2	RMSE
1h30min.	0,99677	0,01119
8h	0,99509	0,02026

24h	0,99184	0,01584
48h	0,89749	0,01687

Fonte: (Acervo pessoal)

Tabela 15 - Parâmetros estatísticos R^2 e RMSE para amostra de cobre com óxidos crescidos por ataques químicos com concentração de 40% C₂H₅OH / 60% H₂O.

Tempo de Exposição	R^2	RMSE
1h30min.	0,98095	0,03584
8h	0,98505	0,03124
24h	0,98909	0,01666
48h	0,99142	0,01544

Fonte: (Acervo pessoal)

Tabela 16 - Parâmetros estatísticos R^2 e RMSE para amostra de cobre com óxidos crescidos por ataques químicos com concentração de 50% C₂H₅OH / 50% H₂O.

Tempo de Exposição	R^2	RMSE
1h30min.	0,98094	0,0152
8h	0,99447	0,01566
24h	0,99631	0,01174
48h	0,99644	0,00807

Fonte: (Acervo pessoal)

Tabela 17 - Parâmetros estatísticos R^2 e RMSE para amostra de cobre com óxidos crescidos por ataques químicos com concentração de 100% C₂H₅OH.

Tempo de Exposição	R^2	RMSE
1h30min.	0,99467	0,01744
8h	0,99521	0,01744
24h	0,98946	0,01174

Fonte: (Acervo pessoal)

Tabela 18 - Parâmetros estatísticos R^2 e RMSE para amostra de cobre com óxidos crescidos por ataques químicos com cachaça da marca 51.

Tempo de Exposição	R^2	RMSE
1h30min.	0,98742	0,02576
8h	0,99417	0,01704
24h	0,9967	0,01182
48h	0,99239	0,01690

Fonte: (Acervo pessoal)

O modelo constituído pro EMA, leis de dispersão (Drude Tauc-Lorentz) e cobre se adequa a essa situação onde as amostras de cobre são expostas às misturas de água ultrapura e álcool etílico, com isso há confiabilidade nas medidas das espessuras encontradas sobre o cobre das amostras. As tabelas de 19 a 24 mostram os valores obtidos para essa camada fina que se formou logo acima das amostras de cobre para cada caso de ensaio.

Tabela 19 - Espessuras de filmes finos de óxidos crescidos por ataques químicos com concentração de 20% C_2H_5OH / 80% H_2O .

Tempo de Exposição	Espessura de filmes finos de óxidos (nm)
1h30min.	6,3
8h	19,3
24h	31,2
48h	26,3

Fonte: (Acervo pessoal)

Tabela 20 - Espessuras de filmes finos de óxidos crescidos por ataques químicos com concentração de 30% C_2H_5OH / 70% H_2O .

Tempo de Exposição	Espessura de filmes finos de óxidos (nm)
---------------------------	---

1h30min.	6,0
8h	17,1
24h	33,3
48h	27,2

Fonte: (Acervo pessoal)

Tabela 21 - Espessuras de filmes finos de óxidos crescidos por ataques químicos com concentração de 40% C₂H₅OH / 60% H₂O.

Tempo de Exposição	Espessura de filmes finos de óxidos (nm)
1h30min.	10,9
8h	13,6
24h	32,4
48h	30,0

Fonte: (Acervo pessoal)

Tabela 22 - Espessuras de filmes finos de óxidos crescidos por ataques químicos com concentração de 50% C₂H₅OH / 50% H₂O.

Tempo de Exposição	Espessura de filmes finos de óxidos (nm)
1h30min.	1,2
8h	16,3
24h	29,4
48h	25,2

Fonte: (Acervo pessoal)

Tabela 23 - Espessuras de filmes finos de óxidos crescidos por ataques químicos com concentração de 100% C₂H₅OH

Tempo de Exposição	Espessura de filmes finos de óxidos (nm)
1h30min.	24,1

8h	15,1
24h	27,4

Fonte: (Acervo pessoal)

Tabela 24 - Espessuras de filmes finos de óxidos crescidos por ataques químicos com cachaça da marca 51.

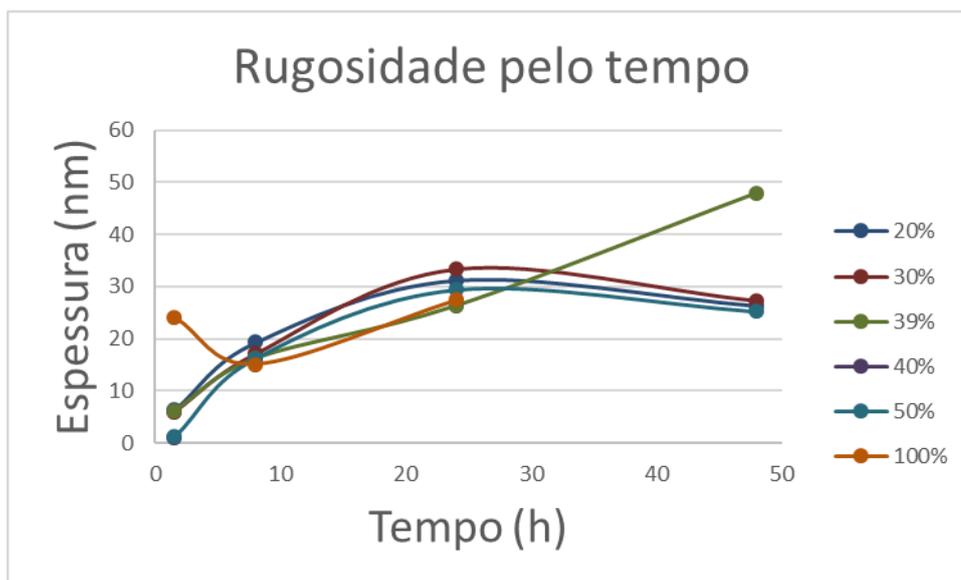
Tempo de Exposição	Espessura de filmes finos de óxidos (nm)
1h30min.	6,2
8h	16,2
24h	26,3
48h	47,9

Fonte: (Acervo pessoal)

Para valores de 20, 30, 40 e 50% o comportamento das espessuras é típico, valores crescentes de espessura de 1h30min, 8h até chegar a 24h, de 24h a 48h a tendência é de queda para esses percentuais de álcool. A cachaça apresentou espessura crescente para os intervalos pré-estabelecidos.

Uma outra forma de se analisar as camadas crescidas pode ser examinando como para cada intervalo de tempo os percentuais de concentração de álcool irá influenciar na espessura dessas camadas. A Figura 56 mostra como cada tempo de ensaio influência. Como podemos ver, cada curva representa um tempo de ensaio e estas curvas obedecem a uma sequência. Quanto maior for o tempo deste ataque, maior será o patamar de valores para essa espessura de filme fino criado.

Figura 56 - Rugosidade pelo tempo para cada concentração de álcool etílico ensaiado.



Fonte: (Acervo pessoal)

5.4 Polarização

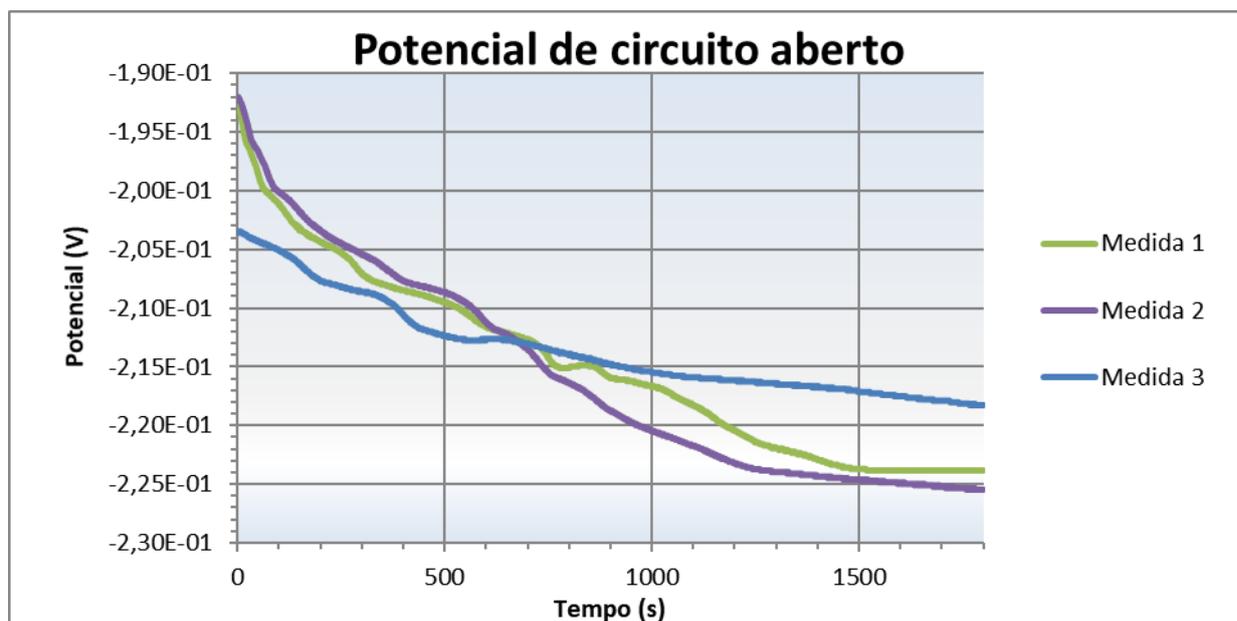
Para a metodologia adotada em que quatro pontos da curva de polarização foram escolhidos por estarem em partes distintas (como descritas em 4.2.4), adotou-se a medição de rugosidade antes de se realizar a polarização e após a polarização em cada ponto ser atingido para verificar o que de fato aconteceu na amostra em relação a rugosidade. O mesmo foi realizado para o comportamento elipsométrico, onde $\tan(\Psi)$ e $\cos(\Delta)$ descrevem curvas conforme o comprimento de onda é mudado pelo elipsômetro.

O primeiro resultado que se obtém de fato é o potencial de circuito aberto seguido pela curva de polarização.

5.4.1 Potencial em Circuito Aberto

Para a determinação do potencial de circuito aberto das amostras de cobre que foram previamente lixadas e polidas, três medidas uma para cada amostra foram realizadas por 30 minutos. Pode-se ver na Figura 57 que as medidas 1, 2 e 3 apresentam semelhanças quanto a suas curvas, o que nos garante que o potencial encontrado foi realmente aquele de amostras de cobre com esse preparo de lixamento e polimento.

Figura 57- Potencial em circuito aberto pelo tempo.



Fonte: (Acervo pessoal)

O comportamento global encontrado nas três medidas é de ocorrer a dissolução anódica contínua da superfície metálica mostrada no gráfico pelas curvas terem orientação de potencial mais catódicos no decorrer do ensaio eletroquímico, isto é, iniciarem com potencial mais elevados e com o decorrer do ensaio chegarem a valores mais baixos, o que também é observado por (Kilinççeker; Demir, 2013). Por volta de aproximadamente 1500 segundos de ensaio tem-se o início do estado de passivação de forma mais clara parada as medidas 2 e 3.

O potencial de corrosão das três medidas é dado pela tabela 25.

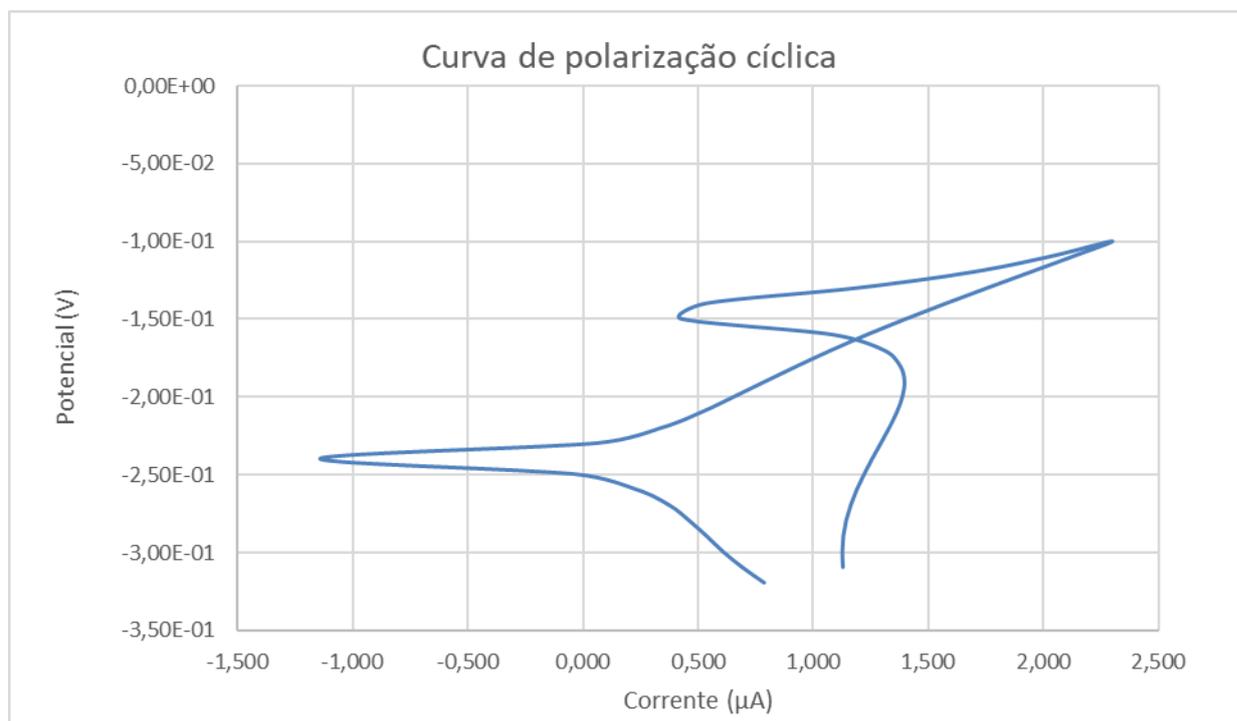
Tabela 25 - Potenciais em circuito aberto para cada medida realizada.

Medida	1	2	3	Média	Desvio padrão
Voltagem (V)	-0,22387	-0,22550	-0,21825	-0,22254	0,00270

5.4.2 Curvas de polarização

A curva foi usada para analisar o comportamento do cobre quanto a corrosão, representada na Figura 58, esta é uma curva cíclica onde o ensaio termina com potencial próximo ao potencial inicial do ensaio.

Figura 58 - Curva de polarização cíclica de amostra de cobre.



Fonte: (Acervo pessoal)

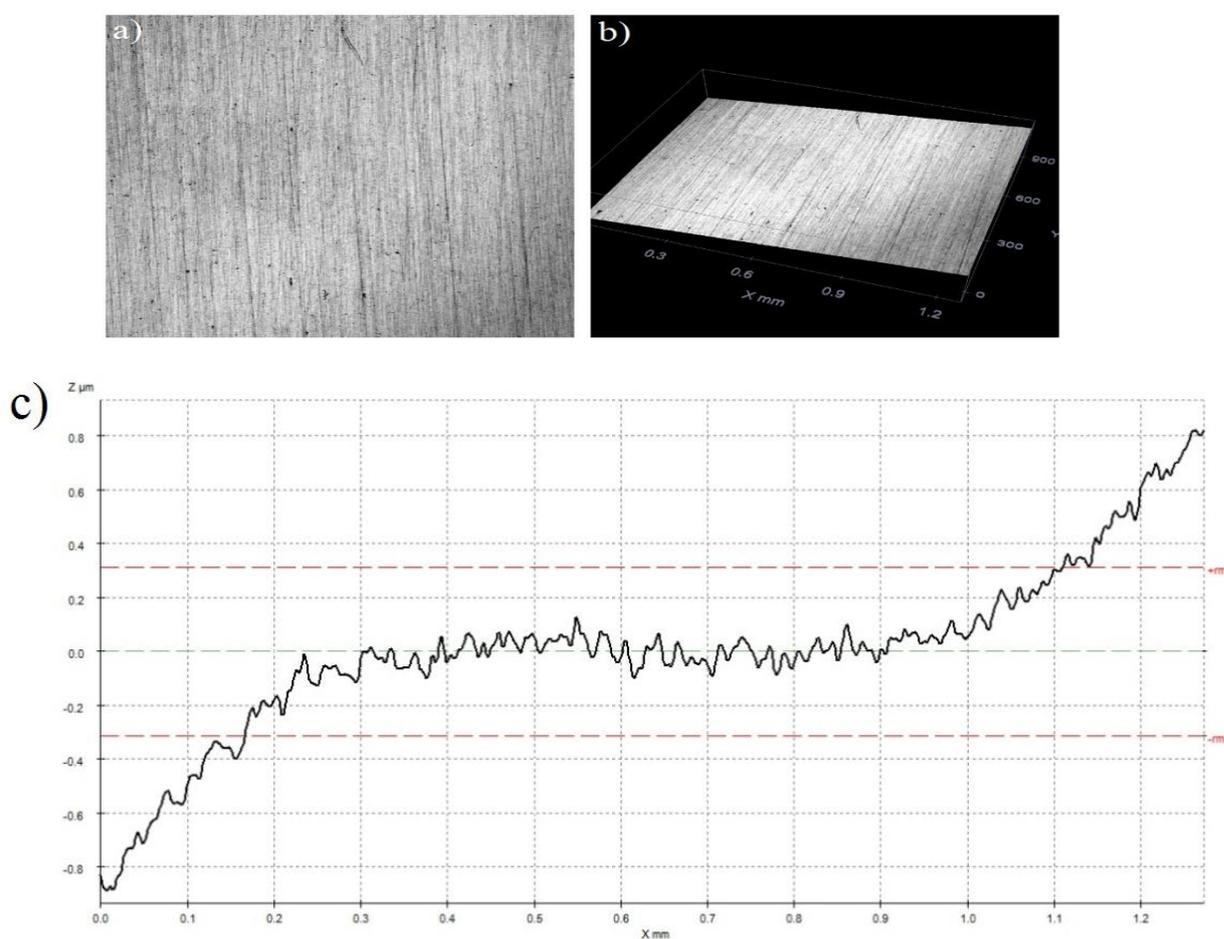
O que se pode obter assim que o ensaio termina é que o valor de potencial de corrosão que é aproximadamente 0,23975 V para curva de polarização cíclica (SHI et al., 2018). Do seu formato se pode saber que ocorre uma dissolução, pois após se atingir o valor de potencial de corrosão a curva não apresenta nenhum ponto ou trecho em que a corrente atinja valores tão baixos ou uma estabilização do valor de tensão com elevação da corrente (GENTIL, 2012), desta forma não ocorre passivação logo que se passar o potencial de corrosão (região anódica da curva), o mesmo ocorre para situações em que cobre está exposto a corrosão em meio que apresentam cloreto de sódio (DHAR et al., 1985).

A curva de polarização cíclica tem comportamento que muito se assemelha a obtida/exibida por (Shi et al., 2018) e (Kilinççeker; Demir, 2013), isso traz segurança para avaliar através da elipsometria se há mudanças na espessura devido a um crescimento de óxido pela polarização cíclica realizada na amostra. Já com o microscópio confocal avaliar as mudanças na topografia e na rugosidade.

5.4.1 Microscopia Confocal

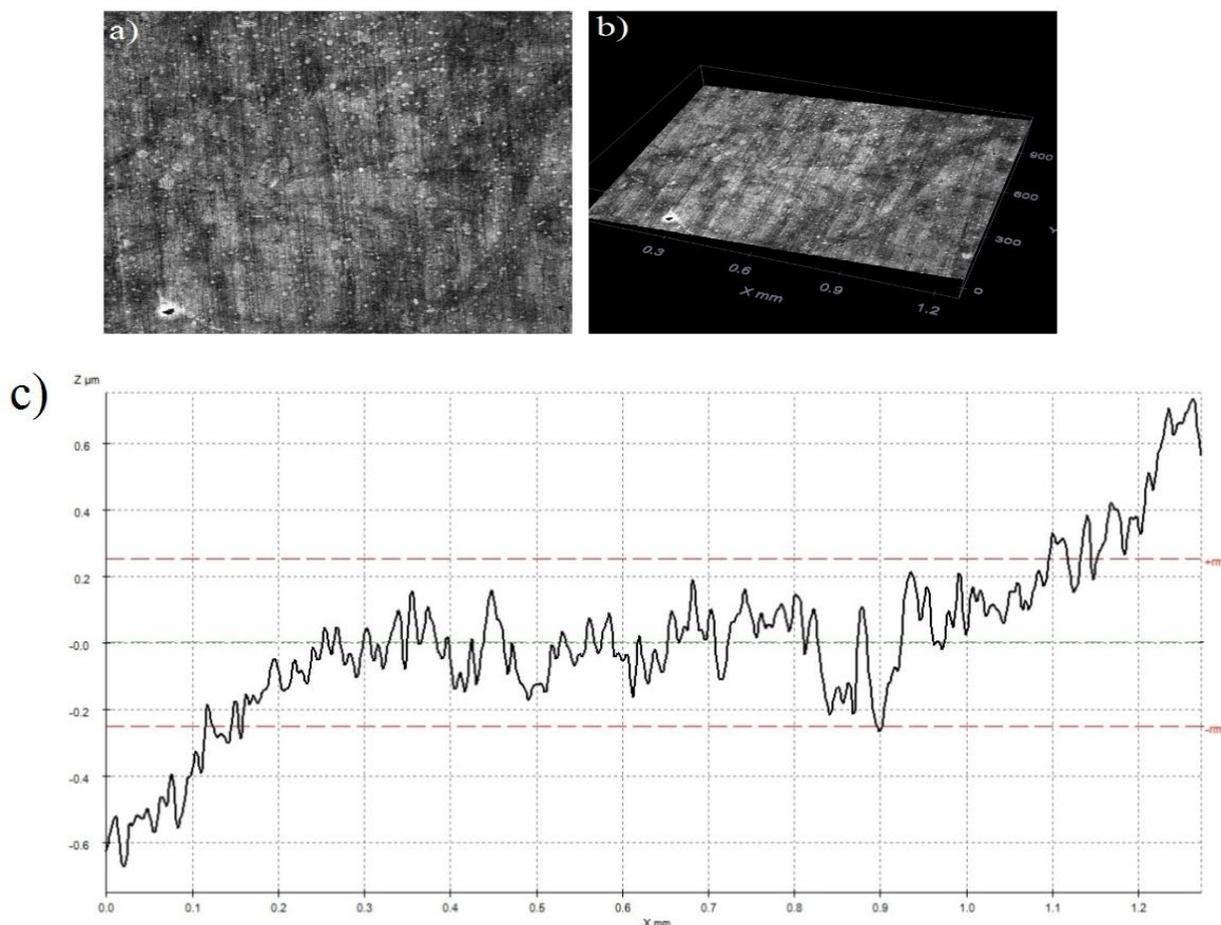
Para uma mesma amostra obteve-se com o uso do microscópio confocal a topografia e medição da rugosidade antes e depois da execução dos ensaios eletroquímicos de potencial de circuito aberto e polarização cíclica. Nas Figuras 59 e 60 tem-se imagem microscópica, topografia de superfície em 3D e perfil de rugosidade, para uma amostra antes e depois dos ensaios eletroquímicos.

Figura 59 - Antes dos ensaios eletroquímicos: a) Microscópica da amostra. b) Topografia de superfície em 3D. c) Perfil de rugosidade da linha central.



Fonte: (Acervo pessoal)

Figura 60 - Após ensaios eletroquímicos: a) Microscópica da amostra. b) Topografia de superfície em 3D. c) Perfil de rugosidade da linha central.



Fonte: (Acervo pessoal)

Pode-se analisar nas Figuras 59-a) e 60-a) que de fato ocorreu uma modificação quanto a superfície em sua cor, o que pode ser gerado pelos óxidos nascido nos ensaios eletroquímicos, como forma de agregar mais informações sobre os resultados dos ensaios tem-se na Tabela 26, os valores de rugosidades de uma mesma amostra preparada metalograficamente e depois submetidas aos ensaios eletroquímicos.

Tabela 26 - Rugosidade antes e após ensaios eletroquímicos.

Medição	Rugosidade Ra					Média	Desvio Padrão
	L1 (μm)	L2 (μm)	L3 (μm)	L4 (μm)	L5 (μm)		
Antes	0,155	0,153	0,151	0,148	0,151	0,152	0,002
Depois	0,285	0,249	0,240	0,224	0,252	0,250	0,020

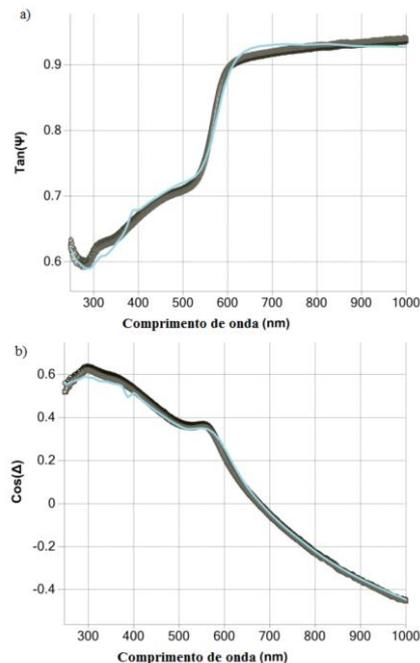
Fonte: (Acervo pessoal)

Fica claro que os ensaios eletroquímicos trazem mudanças na rugosidade, muito provavelmente ligada a dissolução anódica e o ataque sofrido por estar em uma solução com 3,5% de cloreto de sódio, também pode-se afirmar que o valor de rugosidade aumenta cerca de 64% uma alteração considerável. Do desvio pode-se obter a informação que a superfície se tornou menos uniforme, pelo fato desse parâmetro ter aumentado 10 vezes.

5.4.2 Elipsometria

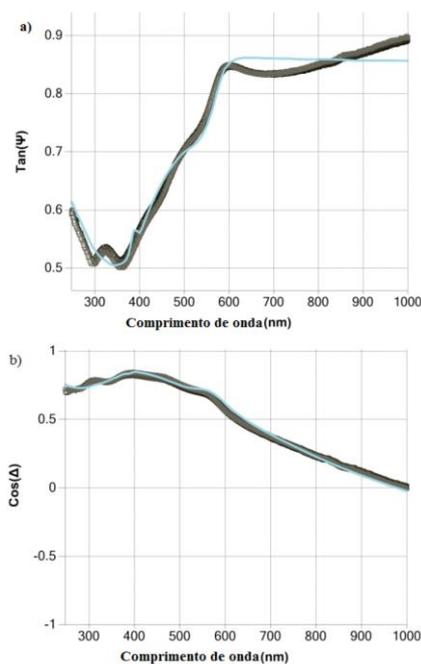
A análise seguiu a mesma lógica, medidas antes e depois dos ensaios eletroquímicos, para avaliar a variação nas curvas de $\cos(\Delta)$ e $\tan(\Psi)$. O que de fato é importantíssimo é verificar se ocorre crescimento de óxidos observando as espessuras da camada fina logo acima do substrato de cobre. As Figuras 61 e 62 mostram as curvas de $\cos(\Delta)$ e $\tan(\Psi)$ antes de depois dos ensaios eletroquímicos.

Figura 61 - Comparação das curvas teóricas e experimentais antes dos ensaios eletroquímicos. a) $\tan(\Psi)$ e b) $\cos(\Delta)$.



Fonte: (Acervo pessoal)

Figura 62 - Comparação das curvas teóricas e experimentais após os ensaios eletroquímicos. a) $\tan(\Psi)$ e b) $\cos(\Delta)$



Fonte: (Acervo pessoal)

Os ensaios eletroquímicos trouxeram como consequências, mudança nas curvas de $\cos(\Delta)$ e $\tan(\Psi)$ mais acentuadas na faixa superior a 600nm, adentrando o infravermelho. Outra consequência foi o aumento na espessura da camada de óxido, expressa na Tabela 27 onde estão os valores de espessura antes e depois dos ensaios eletroquímicos com os respectivos RMSE e R^2 .

Tabela 27 - Espessuras, R^2 e RMSE antes e depois dos ensaios eletroquímicos.

Etapa	Espessura óxidos (nm)	R^2	RMSE
Antes	26,4	0,99503	0,01596
Depois	33	0,98665	0,02154

Fonte: (Acervo pessoal)

Fica evidente um comportamento do cobre, que o mesmo não é um metal muito suscetível a formação de camada de oxido, o que pode estar ligada a dissolução que ocorre durante a curva de polarização cíclica.

6 CONCLUSÃO

Três partes constituíram esse estudo, o crescimento natural de óxidos de cobre para uma única amostra, o comportamento do cobre exposto a misturas de álcool etílico e água ultra pura em diferentes percentuais e também cachaça, outro ensaio foi a polarização do cobre em solução de água ultra pura e 3,5% em massa de cloreto de sódio. Todos experimentos tendo na elipsometria uma ferramenta de análise de parâmetros elipsométricos e espessura do filme formado acima do substrato e tendo a microscopia confocal com complementar trazendo topografia e a rugosidade que é importante para o entendimento dos efeitos dos ensaios. Do conjunto de ensaios é possível concluir que:

- O modelo constituído por EMA, leis de dispersão e substrato atendeu bem a todos os casos, obtendo R^2 superior a 0,95 o que traz confiança no modelo escolhido, pois os dados medidos e modelados então em concordância muito grande.
- As leis de dispersão de Drude e Tauc-Lorentz foram capazes de ajustar curvas as adequando para as curvas dos dados medidos.
- As células de ensaio químico desenvolvidas para esses estudos foram eficientes para colocar as misturas em contato com a superfície do cobre pelos tempos determinados.
- Há de fato um crescimento de óxido natural a temperatura ambiente para o cobre, sendo que a espessura de óxido apresenta uma tendência de patamar a partir do décimo quarto de exposição onde não há mais mudanças significativas.
- Pode-se inferir aumento na rugosidade no cobre exposto a atmosfera gasosa de ar e temperatura ambiente concomitantemente ao crescimento do filme fino de óxido.
- Quando analisado o crescimento de filme fino sobre o cobre quando em contato com solução de água ultra pura e álcool etílico o percentual entre estes não é o fator mais marcante, mas sim o tempo de exposição, sendo o tempo de 24 horas o de maior espessura e que a cachaça tende a ter crescimento semelhantes às misturas.
- A rugosidade tem linha geral de crescimento para diferentes concentrações de água ultra pura e álcool etílico com queda no tempo de 8 horas em relação ao ensaio de 1 hora e 30 minutos, voltando a crescer para intervalos de 24 e 48 horas.

- O processo de polarização cíclica faz com que a rugosidade cresça em cerca de 60% enquanto a espessura em 25%, assim o cobre não é um material capaz de apresentar uma grande espessura de óxidos sobre o cobre metálico.

Continuidade do estudo

Diversos trabalhos podem ser realizados usando o presente estudo como base:

- Realizar o ensaio de 48 horas para 100% de álcool etílico e a posterior modelagem.
- Ensaiar misturas de álcool etílico e água ultra pura em intervalos de 72 horas.
- Medidas de ultra micro dureza para entendimento da camada fina gera nos ensaios.
- Proceder polarização in situ no elipsômetro.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AASTRUP, T. et al. Experimental in situ studies of copper exposed to humidified air. **Corrosion Science**, v. 42, n. 6, p. 957–967, 2000.

AMARAL, S. T. G. **CORROSÃO DE VÁRIOS MATERIAIS METÁLICOS EM ÁLCOOL ETÍLICO HIDRATADO COMBUSTÍVEL E SUA INIBIÇÃO A “25°C”**. Porto Alegre: UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL, 1984.

AMERICAN, A.; STANDARD, N. **Designation: E 3-95 Preparation of Metallographic Specimens 1**. [s.l: s.n.].

ANTIMICROBIAL COPPER. **A Vantagem do Cobre: Um Guia para Trabalhar com o Cobre e suas Ligas**. [s.l: s.n.].

ARAÚJO, C. R. **ESTUDO DO COMPORTAMENTO ANÓDICO DO AÇO INOXIDÁVEL ABNT 304 COM FILME DE INTERFERÊNCIA, EM NaCl 3,5% E FeCl₃.6H₂O 6% p/v**. Belo Horizonte: UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS, 1999.

AZEVEDO, C. G. G. DE. **Caracterização óptica e eletrônica de filmes semicondutores usando espectros de transmitância e refletância**. [s.l.] Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, 2015.

AZEVEDO, S. M. DE et al. Levantamento da contaminação por cobre nas aguardentes de cana-de-açúcar produzidas em Minas Gerais. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 27, n. 3, p. 618–624, jun. 2003.

CARREON-ALVAREZ, A. et al. Corrosion of aluminum, copper, brass and stainless steel 304 in tequila. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 7, n. 9, p. 7877–7887, 2012.

CARREON-ALVAREZ, M. A. et al. **Copper Removal in Tequila and Ethyl Alcohol by Cementation**. 2010 Disponível em: <<http://ecst.ecsdl.org/cgi/doi/10.1149/1.3532324>>

CHAND, P.; GAUR, A.; KUMAR, A. Structural, optical and ferroelectric behavior of CuO nanostructures synthesized at different pH values. **Superlattices and Microstructures**, v. 60, p. 129–138, 2013.

CHEN, Y.-H.; ERBE, A. The multiple roles of an organic corrosion inhibitor on copper investigated by a combination of electrochemistry-coupled optical in situ spectroscopies. **Corrosion Science**, 3 out. 2018.

CHENG, W.; LUO, S.; CHEN, Y. Use of EIS, Polarization and Electrochemical Noise Measurements to Monitor the Copper Corrosion in chloride media at different temperatures.

Int. J. Electrochem. Sci, v. 14, p. 4254–4263, 2019.

CHOUDHARY, S. et al. Oxidation mechanism of thin Cu films: A gateway towards the formation of single oxide phase. **AIP Advances**, v. 8, n. 5, p. 55114, 2018.

CONN, P. M. **Techniques in Confocal Microscopy**. Oxford: [s.n.].

DAVENPORT, W. G. et al. **Extractive Metallurgy of Copper**. Amsterdam: Elsevier, 2011. v. 1

DE LOS SANTOS VALLADARES, L. et al. Crystallization and electrical resistivity of Cu₂O and CuO obtained by thermal oxidation of Cu thin films on SiO₂/Si substrates. **Thin Solid Films**, v. 520, n. 20, p. 6368–6374, ago. 2012.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**. CEMM-Cen ed. Porto Alegre: Cambridge University Press, 2007.

DHAR, H. P. et al. CORROSION OF Cu AND Cu-Ni ALLOYS IN 0.5M NaCl AND IN SYNTHETIC SEAWATER. **Corrosion**, v. 41, n. 6, p. 317–323, 1985.

DOMINGUES, H. C. N. **Estudo do comportamento eletroquímico do aço carbono, em meio de bicarbonato de sódio e gás carbônico, utilizando a técnica de ruído eletroquímico**. [s.l.] UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ, 2010.

DONOSO MUÑOZ, M. J. El mercado del cobre a nivel mundial: evolución, riesgos, características y potencialidades futuras. **Ingeniare. Revista chilena de ingeniería**, v. 21, n. 2, p. 248–261, 2013.

FUJIWARA, H. **Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications**. [s.l.] John Wiley & Sons, 2007.

GAO, L. et al. Synthesis of Hierarchical Nanoporous Microstructures via the Kirkendall Effect in Chemical Reduction Process. **Scientific reports**, v. 5, p. 16061, 10 nov. 2015.

GARBIN, R.; BOGUSZ JUNIOR, S.; MONTANO, M. A. Níveis de cobre em amostras de cachaça produzidas na região noroeste do Rio Grande do Sul, Brasil. **Ciência Rural**, v. 35, n. 6, p. 1436–1440, dez. 2005.

GARCIA, M. T. D. **Caracterização de óleos e vidros por elipsometria**. Volta Redonda: Universidade Federal Fluminense, 2016.

GATTINONI, C.; MICHAELIDES, A. Atomistic details of oxide surfaces and surface oxidation: the example of copper and its oxides. **Surface Science Reports**, v. 70, n. 3, p. 424–447, 2015.

GATTO, F. R. **Projeto e construção de um elipsômetro**. [s.l.] Universidade Estadual

Paulista, 2007.

GENTIL, V. **Corrosão**. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Dois SA, 2012.

GOLDSTEIN, J. I. et al. **Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis**. Boston, MA: Springer US, 2003. v. 215

GONÇALVES, D.; IRENE, E. A. Fundamentals and applications of spectroscopic ellipsometry. **Química Nova**, v. 25, n. 5, p. 794–800, set. 2002.

GONG, J.-B. et al. Thickness dependence of the optical constants of oxidized copper thin films based on ellipsometry and transmittance. **Chinese Physics B**, v. 23, n. 8, p. 087802, 2014.

HAWKES, P. W. **Advances in Imaging and Electron Physics, Volume 133**. 1. ed. Toulouse, France: [s.n.].

HECHT, E. **Optics**. 4th. Inter ed. San Francisco: Addison-Wesley, 2002.

JELLISON, G. E.; MODINE, F. A. Parameterization of the optical functions of amorphous materials in the interband region. **Applied Physics Letters**, v. 69, n. 3, p. 371–373, 1996.

JEROME, G. (JAY) W.; PRICE, R. L. **More Basic Confocal Microscopy: A Tutorial**. [s.l: s.n.]. v. 9

JOHNSON, P. B.; CHRISTY, R. W. Optical constants of the noble metals. **Physical Review B**, v. 6, n. 12, p. 4370–4379, 1972.

KARAPETYAN, A. et al. Cuprous oxide thin films prepared by thermal oxidation of copper layer. Morphological and optical properties. **Journal of Luminescence**, v. 159, p. 325–332, 1 mar. 2015.

KILINÇÇEKER, G.; DEMIR, H. The inhibition effects of cysteine on the corrosion behaviour of copper in 3.5% NaCl solution. **Anti-Corrosion Methods and Materials**, v. 60, n. 3, p. 134–142, 2013.

LIAO, X. et al. Corrosion behaviour of copper under chloride-containing thin electrolyte layer. **Corrosion Science**, v. 53, n. 10, p. 3289–3298, 2011.

LIKHACHEV, D. V.; MALKOVA, N.; POSLAVSKY, L. Modified Tauc-Lorentz dispersion model leading to a more accurate representation of absorption features below the bandgap. **Thin Solid Films**, v. 589, p. 844–851, ago. 2015.

LIMA, D. DA C. **Evolução histórica do conceito físico da luz**. [s.l.] Universidade Federal de Rondônia, 2012.

LOSURDO, M. et al. Spectroscopic ellipsometry and polarimetry for materials and systems analysis at the nanometer scale: State-of-the-art, potential, and perspectives. **Journal of**

Nanoparticle Research, v. 11, n. 7, p. 1521–1554, 2009.

MALERBA, C. et al. Absorption coefficient of bulk and thin film Cu₂O. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 95, n. 10, p. 2848–2854, 2011.

MUSA, A. O.; AKOMOLAFE, T.; CARTER, M. J. Production of cuprous oxide, a solar cell material, by thermal oxidation and a study of its physical and electrical properties. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 51, n. 3–4, p. 305–316, 1998.

NÓBREGA, A. C. V. DA. **Estudos de Durabilidade Frente ao Ataque Ácido de Compósitos Portland-Polímero Para Cimentação de Poços de Petróleo**. Natal - RN: Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2008.

OATLEY, C. W. The early history of the scanning electron microscope. **Journal of Applied Physics**, v. 53, n. 2, p. R1–R13, fev. 1982.

PADDOCK, S. W. **Confocal Microscopy**. New Jersey: Humana Press, 1998. v. 122

PADDOCK, S. W.; WALKER, J. M. **Confocal Microscopy**. New York, NY: Springer New York, 2014. v. 1075

PARK, Y.-W. et al. Growth Mechanism of the Copper Oxide Nanowires from Copper Thin Films Deposited on CuO-Buffered Silicon Substrate. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 157, n. 6, p. K119, 1 jun. 2010.

PEDROTTI, F. L.; PEDROTTI, L. S. **Introduction to optics**. Second ed. Englewood Cliffs: Prentice-Hall International, 1989.

PELEGRINI, S. **Produção de semicondutores de óxido de cobre tipo - N eletrodepositados**. Florianópolis, SC: Universidade Federal de Santa Catarina, 2010.

RAGHAVENDRA, P. V.; BHAT, J. S.; DESHPANDE, N. G. Visible light sensitive cupric oxide metal-semiconductor-metal photodetectors. **Superlattices and Microstructures**, v. 113, p. 754–760, 2018.

RAMOS, T. M. **Potencialidades da microscopia eletrônica (transmissão e varredura) e microscopia confocal como ferramentas para análises de amostras biológicas**. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2013.

RICHARDSON, H. W. **Handbook of Copper Compounds and Applications**. New York: CRC Press, 1997.

RODRIGUES, M. A.; PEREIRA, P. S.; GUERRA, W. Cobre. **Química nova na escola**, v. 34, n. 3, p. 161–162, 2012.

SEBENIK, R. F. et al. Molybdenum and Molybdenum Compounds. In: **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH &

Co. KGaA, 2000. v. 23p. 522–566.

SECRÉTAN, P.-E.; WELTER, J.-M. *Archaeotechnology Overview Understanding the Copper of the Statue of Liberty*. 2006.

SHI, J. M. et al. Corrosion behaviors of pure copper and Cu-Ni-Zn alloy in NaCl solution and artificial salt water. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 292, n. 1, p. 012004, jan. 2018.

STOKES, D. J. **Principles and Practice of Variable Pressure/Environmental Scanning Electron Microscopy (VP-ESEM)**. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2008.

TEIXEIRA, F. S. **Portal da Microscopia**. Disponível em: <<http://fap.if.usp.br/~nandast/mev.html#1>>. Acesso em: 10 jul. 2019.

TOMPKINS, H. G. **A User's Guide to Ellipsometry**. Berlin, Heidelberg: Elsevier, 1993.

TÜKEN, T.; YAZICI, B.; ERBIL, M. The use of polyindole for prevention of copper corrosion. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, n. 16–17, p. 4802–4809, 2006.

VELAZQUEZ-TORRES, N. et al. Use of an amide-type corrosion inhibitor synthesized from the coffee bagasse oil on the corrosion of Cu in NaCl. **Green Chemistry Letters and Reviews**, v. 11, n. 1, p. 1–11, 2018.

VIEIRA, P. V. C. **Deposição e caracterização de filmes de óxidos de cobre por spray pirólise**. [s.l.] Universidade Federal de Sergipe, 2014.

WOLYNEC, S. **Técnicas eletroquímicas em corrosão**. Ed. da Uni ed. São Paulo: [s.n.].

YUNG, W. K. C. et al. Additive and Photochemical Manufacturing of Copper. **Scientific Reports**, v. 6, n. 1, p. 39584, 21 dez. 2016.

ZOLTAN, C. et al. **Spectroscopic Ellipsometry Analyzer – SEA User's Reference Manual**. Budapest, Hungary: [s.n.].