



FILMES OBTIDOS A PARTIR DOS PRECURSORES SILANOS 3- (TRIMETÓXISILILPROPILO)METACRILATO E TETRAETÓXISILANO COM ADIÇÃO DE ÍONS CÉRIO: INFLUÊNCIA DO PROCESSO DE CURA ¹

Sandra Raquel Kunst²
Deisi Vieira³
Matias De Angelis Korb³
Jhuly Santos⁴
Tiago Lemos Menezes⁵
Célia de Fraga Malfatti⁶

Resumo

O aço galvanizado contém uma camada protetora de zinco, que tem por objetivo a proteção do aço. Entretanto, essa camada apresenta baixa aderência a sistemas de pinturas e baixa resistência à corrosão. Um método muito eficiente na proteção contra a corrosão desses substratos são as camadas de cromato, que fornecem excelentes propriedades anticorrosivas, além de boas propriedades de adesão. Porém, estão sendo abandonadas devido à utilização do cromo hexavalente que é carcinogênico. Uma alternativa ambientalmente correta é o uso do processo sol-gel para obter revestimentos híbridos orgânico-inorgânicos. Esses filmes combinam propriedades de materiais poliméricos e cerâmicos. Os componentes inorgânicos contribuem para o aumento da resistência, durabilidade e adesão ao substrato metálico e os componentes orgânicos aumentam a densidade, flexibilidade e compatibilidade funcional com sistemas orgânicos, como por exemplo, pinturas. No presente trabalho, o aço galvanizado foi revestido com um filme de silano obtido a partir de um sol constituído pelos precursores silanos 3-(trimetoxisililpropil) metacrilato (TMSPMA) e Tetraetoxisilano (TEOS) com adição de nitrato de cério na concentração de 0,01M. Diferentes processos de cura (ar, térmico e UV) foram utilizados. A caracterização dos filmes foi realizada por MEV, ângulo de molhabilidade, potencial de circuito aberto e polarização potenciodinâmica, EIS e FTIR. Os resultados obtidos mostraram que íons cério aumentam a deposição do revestimento, sem modificar suas propriedades de barreira. Além disso, o processo de cura influenciou sobre o efeito barreira do filme silano melhorando seu desempenho quanto à corrosão.

Palavras-chave: Silano; Corrosão; Aço galvanizado.

SILANE FILMS OBTAINED FROM SILANE PRECURSORS 3 - (TRIMETOXISILILPROPILO) METHACRYLATE AND TETRAETHOXYSILANE WITH CERIUM IONS ADDITION: INFLUENCE OF THE CURING PROCESS

Abstract

In galvanized steel, the metal is protected by a zinc layer, but this layer shows poor adhesion to painting systems and low corrosion resistance. A very efficient way of protecting against corrosion is to utilize chromate layers which provide excellent anticorrosive properties and good adhesion, but this strategy is being abandoned since it employs hexavalent chromium which is carcinogenic. An environmentally-friendly alternative is the use of a sol-gel process to obtain organic-inorganic hybrid coatings. These films combine the properties of polymeric and ceramic materials, increasing density, flexibility and functional compatibility with organic systems and contributing to increase the strength and adhesion to the metallic substrate. In this context, galvanized steel was coated with a silane film obtained from a solution consisting of silane precursors 3-(trimethoxysilylpropyl) methacrylate (TMSPMA) and tetraethoxysilane (TEOS) with addition of cerium nitrate (0.01 mol.L⁻¹). Different curing process (air, heat and UV) were used. The films were characterized by scanning electron microscopy (SEM), contact angle, open-circuit potential, potentiodynamic polarization, EIS and FTIR. The results showed that the cerium ions promoted coating deposition and did not alter the barrier properties. Besides, the particular curing process used, influenced the barrier effect of the silane film and therefore its corrosion performance.

Key-words: Silane; Corrosion; Galvanized steel.

¹ Contribuição técnica ao 66º Congresso Anual da ABM, 18 a 22 de julho de 2011, São Paulo, SP, Brasil.

² Graduanda em Engenharia Metalúrgica, DEMET, UFRGS, Porto Alegre, RS.

³ Mestrando em Engenharia - PPGEM/ DEMET/LAPEC, UFRGS, Porto Alegre, RS.

⁴ Doutorando em Engenharia - PPGEM/ DEMAT/LACOR, UFRGS, Porto Alegre, RS

⁵ Dr^a. Professora, PPGEM/ DEMET/LAPEC, UFRGS, Porto Alegre, RS.

1 INTRODUÇÃO

A pintura de aços galvanizados constitui uma solução eficaz para a proteção anticorrosiva de superfícies expostas a ambientes corrosivos. Tem sido comprovado que nos casos em que materiais como o aço ou aço galvanizado são expostos a ambientes altamente agressivos ou onde o acesso é difícil requerendo períodos muito longos para a manutenção, a pintura promove uma boa proteção.^(1,2) Dois fatores são críticos para o desempenho de uma pintura aplicada sobre o aço galvanizado: a aderência e a resistência à corrosão. A aderência é alcançada pela utilização de um *primer* adequado que promova a base para as camadas seguintes. A utilização de tintas incompatíveis e a aplicação direta de acabamentos inadequados, sem o *primer* correto ou sem um pré-tratamento adequado resulta na falha prematura da pintura promovendo a corrosão.⁽¹⁾ Tradicionalmente, a cromatização ou fosfatização são pré-tratamentos empregados em aço para melhorar as características frente à corrosão e para promover uma maior aderência à camada orgânica aplicada posteriormente.⁽³⁻⁶⁾

Diretrizes européias já têm estabelecido há alguns anos a restrição à cromatização à base de cromo hexavalente, estimulando o desenvolvimento de novas formulações de passivantes para o zinco e suas ligas.⁽⁷⁾ Neste contexto, os silanos surgem como alternativas ao pré-tratamento superficial destes substratos, pois são moléculas que podem atuar como agentes promotores de adesão e como protetores de superfícies.

O processo de silanização vem sendo estudado já há algum tempo visando à substituição dos processos de cromatização e de fosfatização nos sistemas de pinturas automotivas para o aço, aço galvanizado e alumínio.⁽⁸⁾ Sua aplicação consiste no depósito de um filme de polissilano por imersão, em solução hidrolisada de silanos, formando silanóis que se adsorvem na superfície do metal via os grupos hidroxila ali formando ligações estáveis de polissiloxanos.⁽⁹⁾

Os filmes silanos e ou filmes híbridos atuam como um revestimento barreira, retardando a penetração de espécies agressivas até o substrato metálico e promovendo dessa forma a proteção contra corrosão.⁽¹⁰⁾ Os grupos inorgânicos apresentam características de materiais cerâmicos, contribuindo para o aumento da resistência ao desgaste.⁽¹¹⁾

Um método de aplicação desses filmes é o processo de *dip-coating*, que se baseia no princípio de imersão e retirada com velocidade controlada, o que permite controlar a espessura do filme formado em função da velocidade de retirada.⁽¹²⁾

Descobriu-se os efeitos particularmente positivos dos revestimentos silanos sobre a aderência de revestimentos não ferrosos de difícil adesão como alumínio e zinco para posterior revestimento de tinta sobre esses substratos, este pode ser feito através da liberação do silicone por cura ultravioleta pelos componentes siloxanos funcionais⁽¹³⁾. Além disso, surge um novo ramo de estudo no qual a proteção à corrosão do aço galvanizado é realizada de forma ambientalmente correta, permitindo um emprego mais amplo nas indústrias de interesse.

No presente trabalho, o aço galvanizado foi revestido com um filme de silano obtido a partir de um sol constituído pelos precursores silanos 3-(trimetoxisililpropil) metacrilato (TMSPMA) e Tetraetoxisilano (TEOS) com adição de nitrato de cério na concentração de $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$. Diferentes mecanismos de cura (ar, térmico e ultravioleta) foram empregados. A caracterização e a espessura dos filmes foram realizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), além disso, foram avaliados ângulo de molhabilidade, potencial de circuito aberto e polarização potenciodinâmica.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Preparação da Superfície

Os substratos de aço galvanizado foram lavados com etanol e secos sob ar quente e posteriormente, foram desengordurados com detergente neutro (pH=7), à 70°C por imersão de 10 minutos. Em seguida foram lavados com água deionizada e secos e novamente foram lavados com etanol e secos sob ar quente.

2.2 Elaboração dos Filmes de Silanos

As reações de hidrólise dos silanos (TMSPMA) 3-(trimetoxisililpropil) metacrilato ($C_{10}H_{20}SiO_5$) e (TEOS) Tetraetoxisilano ($C_8H_{20}SiO_4$) foram conduzidas em soluções silano/álcool/água com adição de nitrato de cério na concentração de 0,01M. Em uma das amostras foi adicionado 1% do fotoiniciador α,α -dimetoxi- α -hidroxiacetofenona, que possui absorção de UV de 245-331 nm para o processo de cura UV. Após 24 horas de hidrólise da solução resultou no valor de pH final de 4,75.

A aplicação das soluções contendo os silanos hidrolisados foi realizada pelo processo de *dip-coating*, com velocidade de retirada de 20 $cm \cdot min^{-1}$ e com tempo de permanência na solução de 2 minutos. Após o processo de *dip-coating*, os substratos pré-tratados com os filmes silanos foram curados empregando-se três mecanismos de cura diferentes: o processo ao ar a uma temperatura de $25^\circ C \pm 2$ por 24 horas, o processo de cura térmica à temperatura de $60^\circ C \pm 2$ por 20 minutos em estufa e o processo de cura por radiação ultravioleta, com uma velocidade de esteira de 9,7 $m \cdot min^{-1}$ e uma intensidade de 146 $mJ \cdot cm^{-2}$ com uma lâmpada de mercúrio de média pressão dopada com Gálio. A tabela 1 mostra a descrição das amostras utilizadas.

Tabela 1. Descrição das amostras utilizadas

Amostra	Descrição
AG	Aço galvanizado sem filme silano.
AG/Sol-gelAR	Aço galvanizado revestido com filme silano com cura ao ar.
AG/Sol-gelTR	Aço galvanizado revestido com filme silano com cura térmica.
AG/Sol-gelUV	Aço galvanizado revestido com filme silano com cura por radiação ultravioleta.

2.3 Caracterização dos Revestimentos

2.3.1 Caracterização morfológica

A análise morfológica da superfície foi realizada a partir da técnica MEV-EDS. O equipamento utilizado foi um JEOL-JSM 5800 Scanning Microscope, com tensão de aceleração 20 keV.

2.3.2 Caracterização eletroquímica

Para a investigação eletroquímica foi utilizado um potenciostato (Omnimtra Mod. PG-05) acoplado a um analisador de resposta em frequência (Solartron 1255), para as medidas de impedância eletroquímica.

O eletrólito utilizado foi NaCl 5%. O potencial de circuito aberto foi monitorado durante a primeira hora de imersão das amostras no eletrólito. As curvas de polarização foram obtidas com velocidades de varredura de 1mV/s em uma faixa de

potencial de 200 mV (abaixo do potencial de circuito aberto) até 1000mV (acima do potencial de circuito aberto).

2.3.3 Ângulo de contato

O teste foi realizado pelo método da gota séssil a partir de um aparato desenvolvido pelo Laboratório de Óptica & Laser do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul que determina o ângulo de contato. O ângulo de contato foi determinado por meio de um programa de análise de imagens.

2.3.4 Espectroscopia no infravermelho

As medidas de espectroscopia no infravermelho foram realizadas no laboratório de Design e seleção de materiais da UFRGS utilizando um espectrofotômetro Spectrum ASCII 100. As amostras foram inseridas diretamente no compartimento de amostras, e as análises foram feitas com o feixe na região do infravermelho médio ($4.000 - 650 \text{ cm}^{-1}$).

Os espectros foram obtidos a partir de filmes sem o substrato (*free-standing films*). Para esta caracterização, uma certa quantidade de solução constituída pelos precursores silanos 3-(trimetoxisililpropil)metacrilato (TMSPMA) e Tetraetoxisilano (TEOS) com adição de nitrato de cério na concentração de $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ foi depositada sobre uma placa de Petri, e curada nos três sistemas estudados: 24 horas ao ar, 20 minutos a 60°C e por radiação ultravioleta. Após a obtenção do filme uma pequena quantidade de cada sistema para a análise foi retirado para análise.

3 RESULTADOS

3.1 Caracterização Morfológica

A Figura 1 são as micrografias obtidas no MEV para todos os sistemas estudados AG/Sol-gelAR, AG/Sol-gelTR e AG/Sol-gelUV após processo de *dip-coating* e cura dos sistemas.

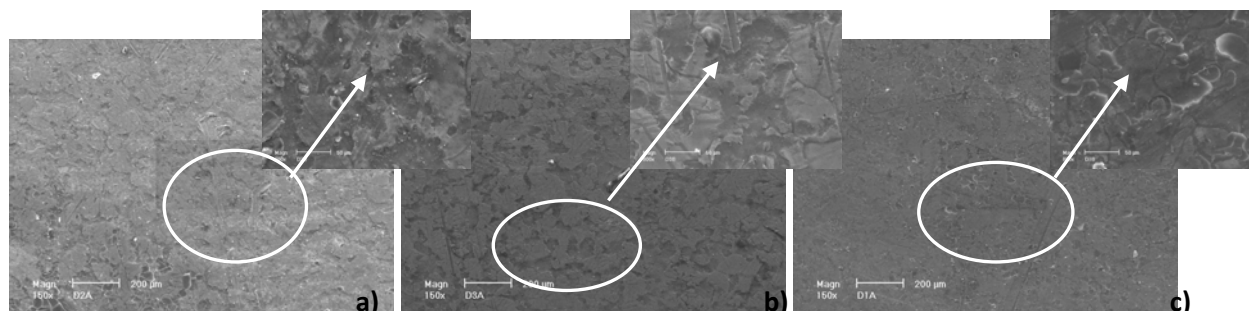


Figura 1 – Micrografias obtidas no MEV para os sistemas estudados a) AG/Sol-gelAR; (b) AG/Sol-gelTR e (c) AG/Sol-gelUV.

A espessura de camada dos filmes foi observada por MEV e os resultados estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Espessura de camada dos filmes silanos obtidos

Amostra	Espessura (μm)	Desvio Padrão
AG/Sol-gelAR	1,87	0,17
AG/Sol-gelTR	0,88	0,24
AG/Sol-gelUV	1,19	0,38

3.2 Ângulo de Contato

A Figura 2 mostra as imagens obtidas para a determinação do ângulo de contato pelo método da gota séssil. A partir da Tabela 3 é possível observar as medidas de ângulo de contato obtidas para os sistemas estudados.

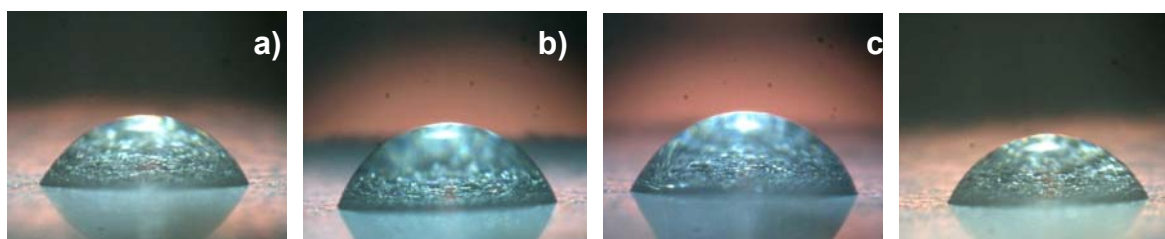


Figura 2 - Imagens obtidas para a determinação do ângulo de contato para os sistemas: (a) AG/Sol-gelAR; (b) AG/Sol-gelTR; (c) AG/Sol-gelUV e (d) AG.

Tabela 3. Ângulo de contato médio e desvio padrão obtidos.

Amostra	Ângulo de contato
AG/Sol-gelAR	$76^\circ \pm 1$
AG/Sol-gelTR	$88^\circ \pm 1$
AG AG/Sol-gelUV	$86^\circ \pm 1$
AG	$66^\circ \pm 1$

3.3 Caracterização Eletroquímica

3.3.1 Potencial de circuito aberto

Foram realizadas medidas de potencial de circuito aberto com o objetivo de monitorar a variação do potencial com o tempo de imersão, em solução de NaCl 5%, conforme ilustrado na Figura 3.

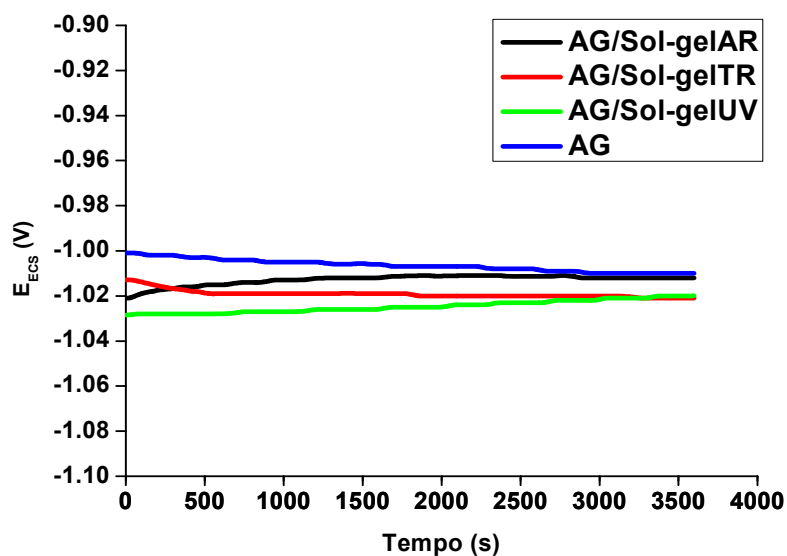


Figura 3 – Curvas de potencial de circuito aberto obtidas para os sistemas estudados.

3.3.2 Curvas de polarização

A partir da extrapolação das retas de Tafel, aplicada às curvas de polarização obtidas (Figura 4), foram determinados o potencial de corrosão (E_{corr}), a corrente de corrosão (i_{corr}) e a resistência de polarização (R_p) para os sistemas estudados (Tabela 4).

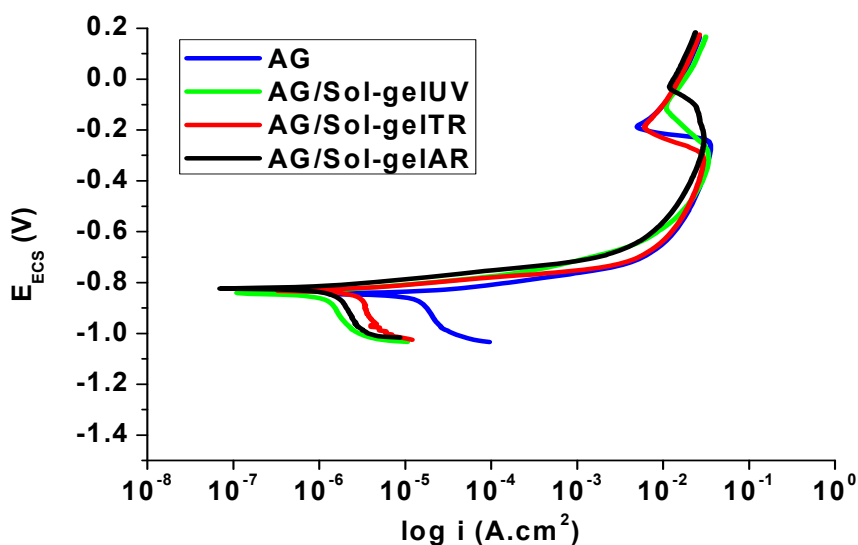


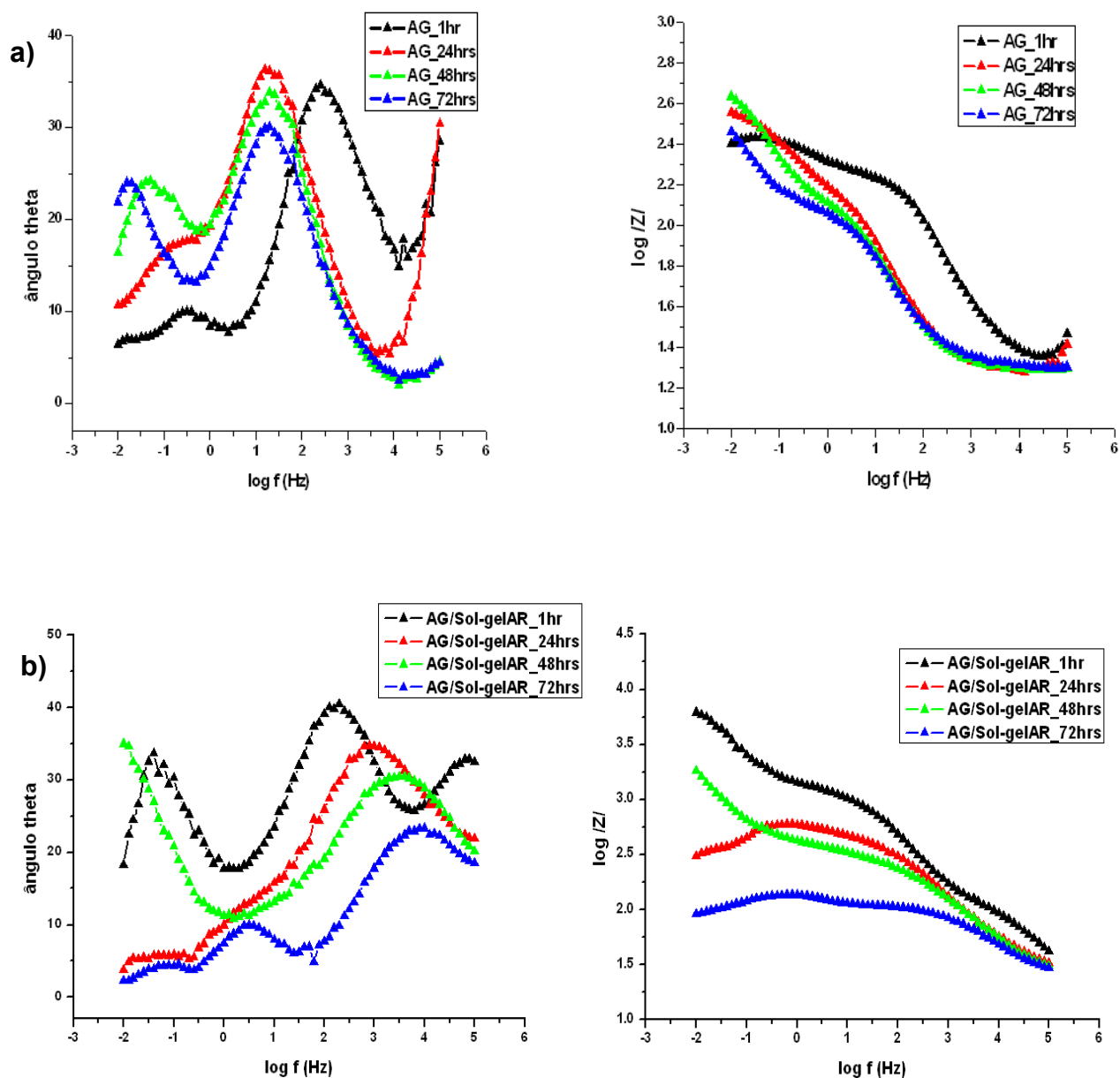
Figura 4 – Curvas de polarização obtidas para os sistemas estudados.

Tabela 4. Dados obtidos partir extrapolação das retas de Tafel

Amostra	i_{corr} (A/cm^2)	E_{corr} (mV)	R_p (Ω/cm^2)
AG/Sol-gelAR	$1,19 \times 10^{-6}$	-1039	$2,19 \times 10^4$
AG/Sol-gelTR	$3,09 \times 10^{-6}$	-1050	$8,45 \times 10^3$
AG AG/Sol-gelUV	$1,43 \times 10^{-6}$	-1048	$1,82 \times 10^4$
AG	$1,84 \times 10^{-5}$	-1045	$1,42 \times 10^3$

3.3.3 Espectroscopia de impedância eletroquímica

Os diagramas de Bode obtidos por ensaio de impedância eletroquímica realizados durante 72 horas de imersão estão apresentados na Figura 5.



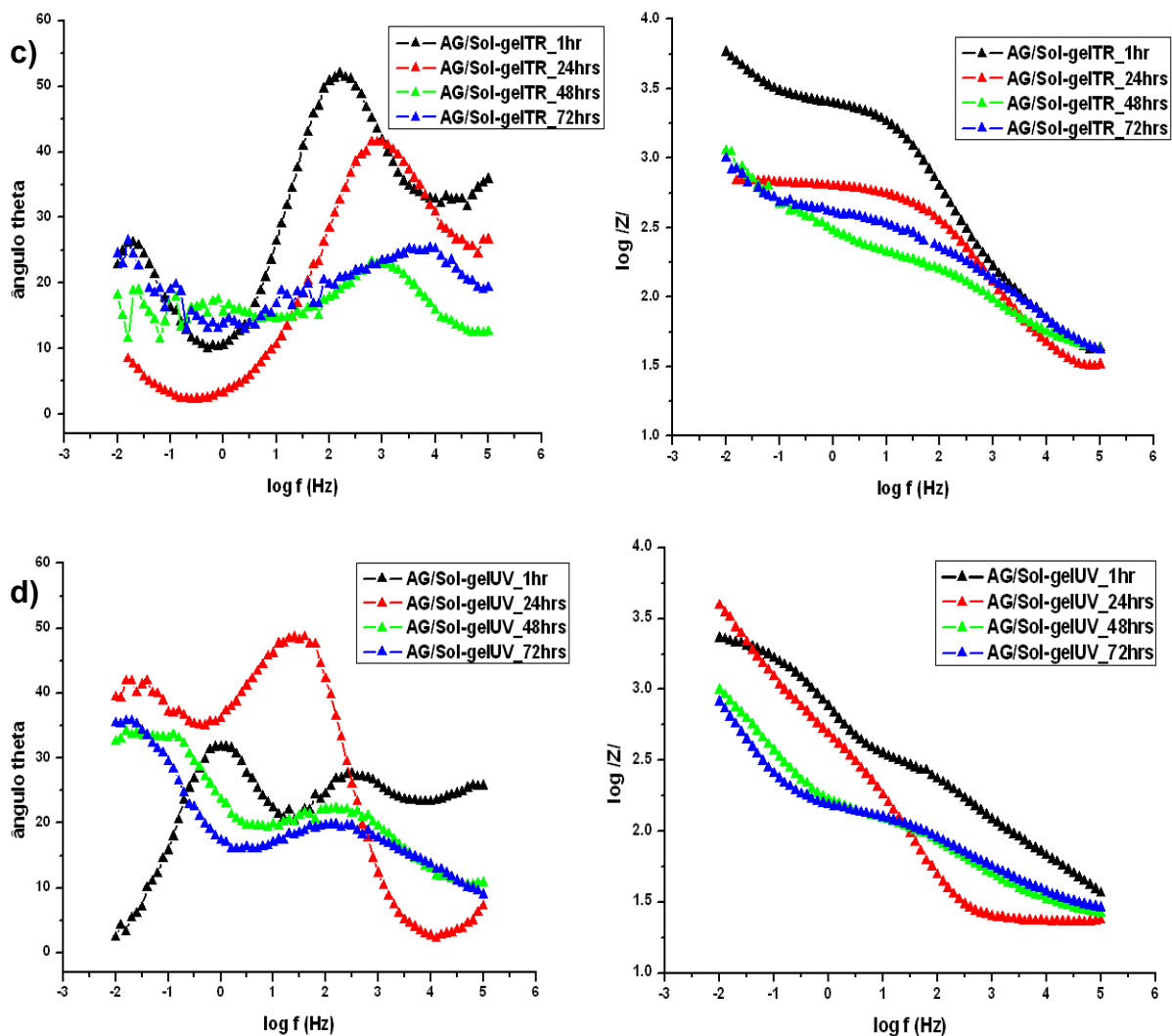


Figura 5 - Diagramas de impedância com o tempo de imersão em NaCl 5% para os sistemas: (a) AG; (b) AG/Sol-gelAR; (c) AG/Sol-gelTR; (d) AG/Sol-gelUV.

3.4 Espectroscopia de Infravermelho

A Figura 6 mostra o espectro total no infravermelho (no comprimento de onda de 4.000 até 650 cm^{-1}) para amostra constituída pelos silanos TMSMA e TEOS com adição de nitrato de cério.

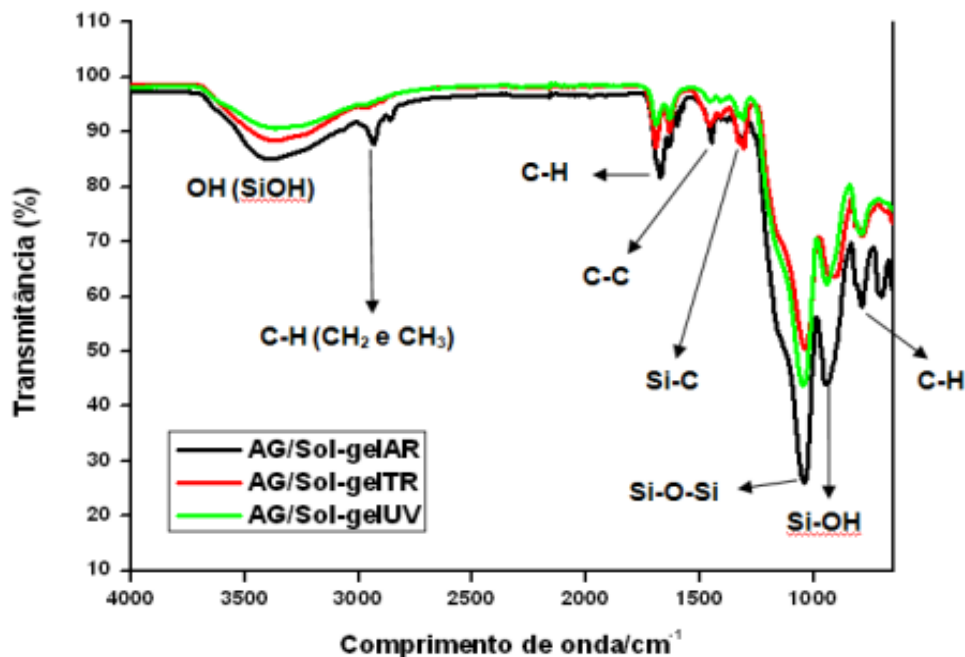


Figura 6 – Espectro total no infravermelho para os sistemas: (a) AG/Sol-gelAR; (b) AG/Sol-gelTR; (c) AG/Sol-gelUV. Filmes livres, obtidos sem a presença do substrato.

4 DISCUSSÃO

Nas micrografias obtidas pode-se observar (Figura 1) que todos os sistemas estudados AG/Sol-gelAR, AG/Sol-gelTR e AG/Sol-gelUV, apresentaram boa cobertura e compatibilidade com o substrato. Contudo, para o sistema obtido AG/Sol-gelTR, o revestimento obtido apresentou irregularidades (Figura 1-b) enquanto que o sistema AG/Sol-gelAR apresentou irregularidades e fissuras no filme, isso indica que o processo de cura não foi efetivo. No caso do sistema AG/Sol-gelUV (Figura 1-c), houve a formação de pequenas fissuras, indicando o comprometimento da aderência do filme ao substrato, entretanto, neste sistema pode-se observar um filme mais homogêneo. Como se pode observar na Tabela 2, quanto menor o tempo de cura, maior foi a espessura da camada obtida.

Os resultados de ângulo de contato (Figura 2 e Tabela 3) para todos os sistemas estudados AG/Sol-gelAR, AG/Sol-gelTR e AG/Sol-gelUV, apresentaram um ângulo de contato maior em relação ao aço galvanizado sem revestimento (AG), o que indica que o filme obtido reduziu a molhabilidade da superfície. Contudo, pode-se observar que o sistema AG/sol-gelAR, curado pelo processo de cura ao ar, foi o que apresentou, entre os filmes estudados, o mais baixo valor para o ângulo de contato, e, conseqüentemente, a maior molhabilidade. Isso pode estar associado à cura insuficiente do filme, que se apresenta mais reativo comparativamente aos demais.

Os valores dos potenciais de circuito aberto (Figura 3) de todos os sistemas estudados ficaram muito próximos aos valores do potencial de circuito aberto do aço galvanizado. Isso evidencia que todos os filmes obtidos apresentam descontinuidades na superfície, o que foi mostrado nas imagens por MEV (Erro! Fonte de referência não encontrada.1).

Os resultados obtidos a partir do ensaio de polarização (Figura 4 e Tabela 4) mostraram que o pós-tratamento com o filme silano promoveu o aumento da resistência de polarização (R_p) e a diminuição do icorr para todos os sistemas estudados (Tabela 4) evidenciando a ação protetiva desses revestimentos.

A partir dos resultados obtidos pelas curvas de polarização não foi possível observar diferença significativa quanto ao desempenho em corrosão em função do processo de cura empregado. Entretanto, o processo de cura por radiação UV (AG/Sol-gelUV) obteve o mesmo desempenho dos outros sistemas de cura estudados (AG/Sol-gelAR e AG/Sol-gelTR). Isso evidencia o efeito positivo dos pós-tratamentos estudados na proteção contra a corrosão do aço galvanizado, mas também evidencia a possibilidade do desenvolvimento de corrosão localizada nas descontinuidades presentes nesses filmes.

Nos gráficos de impedância (Erro! Fonte de referência não encontrada.5), é possível observar que o módulo de impedância é maior para sistemas pré-tratados estudados (figura 5 – b,c,d) em comparação ao substrato de aço galvanizado sem revestimento (figura 5 – a), isso mostra o bom desempenho nos pré-tratamentos estudados.

Foi possível verificar nos sistemas estudados, os revestimentos AG/Sol-gelAR e AG/Sol-gelTR (Figura 5 – b, c) apresentaram maiores valores de módulo de impedância comparativamente ao pré-tratamento AG/Sol-gelUV (Figura 5 – d) durante a primeira hora de imersão, porém, o sistema AG/Sol-gelUV (Figura 5 – d) foi o único revestimento que em 24 horas de imersão em NaCl 5% obteve maior módulo de impedância, obtendo a estabilização do sistema em 48 e 72 horas, enquanto que os outros sistemas (AG/Sol-gelAR e AG/Sol-gelTR) a partir de 24 horas de imersão apresentaram valores próximo ao aço galvanizado sem revestimento, isso pode estar associado ao fato de que os sistema de cura UV, devido a alta radiação, possui uma melhor condição de hidrólise e conseqüente reticulação apresentando uma maior densificação do filme formado. Esse fato pode ser observado na espessura de camada (Tabela 2), entretanto todos os filmes obtidos apresentaram descontinuidades como observados nas imagens ao MEV (Figura 1).

No espectro de infravermelho (Figura 6) pode-se observar na banda cujo pico encontra-se em 910 cm^{-1} tanto os picos referentes ao estiramento Si-O da ligação Si-OH, como os picos referentes ao estiramento simétrico das ligações Si-O-C que não foram hidrolisadas. Este pico é menos intenso para os sistemas AG/Sol-gelTR e AG/Sol-gelUV indicando uma melhor condição de hidrólise e conseqüente reticulação. A formação da ligação Si-O-Si dá a camada um efeito protetor ao substrato de aço galvanizado. Pode-se observar que as intensidades dos sinais associados aos hidrocarbonetos são maiores no sistema AG/Sol-gelAR, indicando maior densidade de ligações.

5 CONCLUSÃO

Os resultados mostraram que os filmes híbridos obtidos apresentaram cobertura regular, porém, foi observada a presença de descontinuidades para todos os filmes elaborados. Ainda assim, todos os filmes obtidos apresentaram um significativo aumento da resistência de polarização e diminuição da densidade de corrente de corrosão comparativamente ao aço galvanizado sem revestimento. Além disso, o sistema AG/Sol-gelUV foi o que apresentou melhor desempenho como efeito barreira contra a corrosão.

As análises do infravermelho e do ângulo de contato mostraram que para o sistema AG/Sol-gelAR, este sistema apresentou maior quantidade de grupos hidrofílicos, ou seja, para esse sistema a cura foi ineficiente e a barreira houve a formação de uma barreira efetiva contra a corrosão.

Portanto, o processo de cura por radiação ultravioleta no silano estudado mostrou resultados positivos na proteção contra a corrosão, tendo em vista, que esse



processo, é facilmente automatizado, possui uma economia de espaço e possui uma cura instantânea, ou seja, economia de processo.

Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com o apoio da CAPES, entidade do Governo Brasileiro voltada para a formação de recursos humanos. Os autores agradecem também o apoio financeiro do CNPq e da FAPERGS, ao Centro de microscopia da UFRGS pelas análises de MEV e ao Laboratório de Óptica & Laser do Instituto de Física da UFRGS pelas análises de ângulo de contato.

REFERÊNCIAS

- 1 ¹ Cabral E.R. and Mannheim W.A.; Galvanização, sua aplicação em equipamentos elétricos; Livro técnico s/a, indústria e comércio, Rio de Janeiro, (1979).
- 2 Jones D.A.; *Principles and prevention of corrosion*, 2nd ed., prentice-hall inc; USA, p. 477 (1996).
- 3 OOIJ V.W.J. and CHILD T.; Protecting metals with silanes coupling agents. *Chemthec*, 26 (1998).
- 4 CHILD, T.F. And OOIJ V.W.J., Application of silane technology to prevent corrosion of metals improve paint adhesion. *Trans imf*; v.77, n.2, p.64 (1999).
- 5 SUBRAMANIAN V. and OOIJ V.W.J.; Effect of the amine functional group corrosion rate of iron coated with organofunctional silanes. *Surface engineering* 15 (1999).
- 6 ZUCCHI F., TRABANELLI G., GRAS V., FRIGNANI A.; Inhibition of copper corrosion by silane coatings. *15th International Corrosion Congress* ; 22-27 de setembro; Granada, Espanha (2002).
- 7 PLUEDDEMANN E.P.; *Silane coupling agents*. 2nd ed., Plenum Press., New York (1991).
- 8 OOIJ V.W.J., ZHU D., STACY M., SETH A., MUGADA T., GANDHI J., PUOMI P.; Corrosion protection properties of organofunctional silanes. *Science and technology* 6, 639 (2005).
- 9 YASAKAU K.A, ZHELUDKEVICH M.L., KARAVAI O.V, FERREIRA M.G.S; Influence of inhibitor addition on the corrosion protection performance of sol-gel coatings on AA2024. *Progress in organic coatings* 63 (2007) 352-361.
- 10 TRABELSI W., SERRA R.; MONTEMOR M.F., ZHELUDKEVICH M.L., FERREIRA M.G.S.; The use of pre-treatments based on doped silane solutions for improved corrosion resistance of galvanized steel substrates. *Corrosion science* , oxford, v. 48 (2006) 3740-3758.
- 11 CORREA P.S., Comportamento corrosivo da liga de magnésio AZ91 revestida com filmes de metiltrietóxi silano e íons cério. Porto Alegre. 2008. 84p. Dissertação (mestrado em química)- Instituto de química, curso de pós-graduação em química da UFRGS.
- 12 AQUINO I.P., Caracterização da superfície do aço-carbono ABNT 1008 revestida com organo-silanos por meio de técnicas eletroquímicas e físico-químicas. São Paulo, 2006 129p. Dissertação (mestrado) – Escola politécnica, Universidade de São Paulo.
- 13 DÓHLER H., FERENZ M., HERWETH S.; Utilização de silanos epóxi-funcionais como aditivos de aderência para revestimentos de liberação de silicone – Patente PI0603786-0A (2007).