

EMPREGO DE REVESTIMENTOS HÍBRIDOS À BASE DE SILANOS E SAIS DE CÉRIO NA PROTEÇÃO À CORROSÃO DA LIGA AA 3105 H16¹

Vanessa Biondo Rosa²
Lisete Cristine Scienza³

Resumo

Revestimentos sol-gel à base de silanos representam uma alternativa na proteção à corrosão e que podem substituir tratamentos baseados na cromatização. Contudo, apenas silanos não providenciam efeito de auto-regeneração, como acontece na cromatização. Neste trabalho, o alumínio foi revestido com quatro tipos de filmes, sendo primeiramente cério incorporado a solução de silano (*Ce incorporado*), bicamada de silanos intercalada com bicamada de cério (*Sandwich*), além de filmes contendo apenas silano na forma de mono ou bicamada, a fim de avaliar a inibição à corrosão providenciada pelos filmes. A partir das curvas de polarização constatou-se uma zona de passivação mais extensa no filme tipo *Sandwich*, sendo que nas curvas catódicas houve significativa redução nos valores de densidades de corrente para os filmes *Sandwich* e bicamada VT+VT. As curvas de potencial *versus* tempo demonstraram que a presença de Ce não possibilita a regeneração de filmes passivos no alumínio. Resultados promissores na proteção à corrosão do alumínio apontam para o uso de multicamadas de silanos, com ou sem a intercamadas de cério.

Palavras-chave: AA 3105 H16; Corrosão; Sais de cério; Viniltrietóxisilano.

EMPLOYMENT OF HYBRID COATINGS BASED ON SILANES AND CERIUM SALTS USED IN THE CORROSION PROTECTION OF AA 3105 H16 ALUMINUM ALLOY

Abstract

Sol-gel coatings represent an alternative corrosion protection method to the chromate based systems which must be replaced. However, silane based sol-gel systems are not able to provide the self-healing effect which is the peculiar property of chromate conversion coatings. In this work, aluminum alloy 3105 was coated with four different films in order to evaluate the coatings behavior against corrosion. The first layer was cerium incorporated in silane solution (*Ce incorporated*), double cerium layer between silane layers (*Sandwich*), beyond the layers containing only silane as single or double layers. Based on the polarization curves it was found a more extensive passivation zone for the *Sandwich* type film, in special under cathodic polarization the *Sandwich* and bilayer VT+VT films showed significative reduction on the current density values. The potential *versus* time curves showed that Ce did not provide self-sealing of the passive films on aluminium. Concerning the corrosion protection of aluminium, results are promising for the use of multilayers of silane, with or without cerium interlayers.

Keywords: AA 3105 H16; Corrosion; Cerium salts; Triethoxyvinylsilane.

¹ Contribuição técnica ao 68^o Congresso Anual da ABM - Internacional, 30 de julho a 2 de agosto de 2013, Belo Horizonte, MG, Brasil.

² Graduanda de Engenharia Química, Universidade de Caxias do Sul, Bolsista Fapergs, Caxias do Sul, RS, Brasil.

³ Engenheira Química, Professora Doutora em corrosão (PhD), Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, RS, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

O alumínio é o metal não-ferroso mais consumido no mundo por apresentar propriedades tais como baixa densidade, alta resistência a corrosão e boa conformabilidade.^(1,2)

As ligas da série 3XXX tem o manganês como principal elemento de liga, sendo que na liga 3105 H16 a percentagem deste elemento é de 1,38%. Suas principais aplicações são em carrocerias de ônibus, equipamentos rodoviários e industriais e na construção civil.⁽²⁾

Apesar das ligas de alumínio apresentarem óxido de alumínio como uma barreira natural contra a corrosão, quando substratos deste metal são expostos a atmosferas mais agressivas esta não é capaz manter a passividade proporcionando o surgimento de corrosão localizada.⁽¹⁾

A corrosão por puntiforme é uma das formas de ataque localizado mais comuns no alumínio e suas ligas.⁽³⁾ Corrosão por pites são ataques localizados em forma de “pontos” de pequeno diâmetro e grande profundidade (pites) sobre o alumínio. A formação de pites ocorre principalmente em meios que contenham íons cloretos e outros halogênios.⁽¹⁾

Para combater também a corrosão do alumínio e suas ligas é comum o uso de tratamentos à base de cromo hexavalente (cromatização), cuja alta toxicidade ocasiona riscos à saúde humana e o meio ambiente. Assim, objetivando o uso de processos alternativos à cromatização, tratamentos à base de silanos, considerados ambientalmente amigáveis, têm sido propostos desde a década de 1990.⁽⁴⁾ Além de conferirem proteção à corrosão também são agentes interfaciais onde fazem a ligação entre o substrato metálico e um revestimento orgânico.⁽⁵⁾

Silanos são moléculas orgânicas-inorgânicas com estrutura química geral do tipo $X_3Si(CH_2)_nY$, sendo X um grupo alcóxi hidrolisável tal como etóxi (-OCH₂CH₃) ou metóxi (-OCH₃), enquanto Y é um grupo funcional orgânico não hidrolisável como vinil (CH₂=CH₂) ou amina (-NH₂), e n normalmente é 3.⁽⁶⁾

Esses filmes orgânico-inorgânicos podem agir como agentes de acoplamento entre o substrato metálico e uma posterior camada orgânica. O alumínio passa por um pré-tratamento alcalino antes que o filme de silano seja aplicado. Isso é feito para remover oleosidades e também para formar hidroxilas sobre a superfície, que serão capazes de se ligar com as hidroxilas da solução de silano.⁽⁷⁾

Os silanos precisam ser hidrolisados em uma solução água/etanol antes da sua aplicação sobre o alumínio e o pH ajustado entre 4 e 5. Os grupos alcóxi (OR) das moléculas de silano sofrem reações de hidrólise para formar suficientes grupos silanol (Si-OH) para interagir com as hidroxilas presentes na superfície do metal.^(8,9)

Após a hidrólise, a solução de silano é aplicada sobre o metal, seguindo-se o processo de cura. Nessa etapa ocorrem reações de condensação entre grupos silanos (Si-OH) da solução e os grupos Al-OH e reações de condensação entre o excesso de grupos Si-OH adsorvidos no metal, formando um reticulado de ligações Si-O-Si sendo este o filme passivador do substrato metálico.⁽⁸⁻¹⁰⁾

Contudo, é sabido que os filmes de silano não tem o poder da auto-regeneração (*self-sealing*) como os cromatos e os sais de cério, o que abre um campo para ser explorado combinando a ação de silanos e cério.

Sais de terras raras estão sendo empregados em revestimentos de conversão e aplicados na proteção a corrosão de metais com grande sucesso por apresentarem, geralmente, propriedade de auto-regeneração.⁽⁶⁾ Os sais de cério são reconhecidos por sua característica de auto-regeneração. Porém, o mecanismo de

como esses filmes aumentam a proteção à corrosão ainda não são totalmente conhecidos.⁽¹¹⁾ Hinton⁽¹²⁾ propõe que a reação catódica (redução do oxigênio e a evolução de hidrogênio) gera um ambiente que leva a precipitação de óxidos de terras raras e então a formação filme de proteção no substrato. Já Davenport, Isaacs e Kendig⁽¹³⁾ propuseram que o cério em solução é oxidado de Ce^{3+} para Ce^{4+} pelo oxigênio dissolvido na solução e, por fim, se precipita como CeO_2 nas áreas catódicas.

A precipitação e a dissociação do cério também é sensível ao pH da solução. A precipitação de íons Ce^{4+} pode iniciar em pHs inferiores a 5, enquanto que os íons de Ce^{3+} podem começar a precipitar em pHs ácidos até pH 8. Em valores de pHs mais altos, a hidrólise de Ce^{3+} resulta em complexos de $Ce(OH)^{n+}$. É esperado que íons de cério III dissolvam-se em ambientes ácidos a neutros e precipitem em ambientes alcalinos.⁽¹¹⁾

Atualmente, novas tendências surgem para aumentar a ação anticorrosiva dos filmes de silanos. A utilização de silanos juntamente com sais de cério vem sendo estudada por serem ambientalmente amigáveis e de fácil adaptação à indústria. Além disso, espera-se uma proteção ativa onde haja a formação de novos compostos e de filmes que possam auto regenerar-se formando compostos inertes, de modo a retardar ainda mais o avanço da corrosão.⁽¹⁴⁾

Sabe-se que diversos fatores como natureza e pH da solução, tempo de imersão, sequencia de etapas do processo de silanização, bem como a composição do substrato metálico podem influenciar significativamente na proteção à corrosão por filmes de silanos. No presente estudo foi investigado o efeito da incorporação de nitrato de cério e amônio em filmes de viniltrióxissilano em uma liga de alumínio da série 3XXX.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

Os corpos de prova utilizados foram substratos da liga de alumínio 3105 H16, nas dimensões de 2 x 10 cm, fornecidas pela empresa Marcopolo S.A. A análise por espectroscopia de emissão ótica é apresentada na Tabela 1.

Tabela 1. Composição da liga de alumínio (valores expressos em % em massa)

Liga/Elemento	Al	Fe	Si	Mn	Mg	Cu	outros
AA 3105	97,8	0,488	0,185	1,38	0,011	0,076	0,06

O silano utilizado foi o viniltrióxissilano (VT) (Figura 1), produzido pela Sigma-Aldrich.

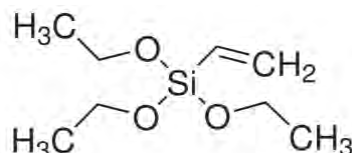


Figura 1. Representação estrutural da molécula de VT.

Os filmes foram sintetizados com álcool etílico P.A. e nitrato de cério IV e amônio P.A., ambos do fabricante Vetec.

2.1 Pré-tratamento dos Corpos de Prova

Previamente à aplicação dos filmes, os substratos sofreram um pré-tratamento. As amostras foram imersas em banho ultrassônico com álcool etílico comercial por 5 minutos seguido por secagem com ar quente por 30 segundos. Após, as amostras foram imersas em uma solução de NaOH 2,5% por 2 minutos, enxágue abundante com água DI e secagem com ar quente por 30 segundos.

2.2 Preparação e Aplicação dos Filmes

Para formar o filme *Ce incorporado* foram misturados sob leve agitação: 90%(v/v) etanol, 5%(v/v) solução de nitrato de cério e amônio ((NH₄)₂Ce(NO₃)₆) a 50 ppm e 5%(v/v) de silano; sendo o pH ajustado para valores entre 4 e 6. A solução permaneceu sob agitação por 1h (hidrólise do silano), seguido de uma estabilização sem agitação à temperatura ambiente por 48 h.

Para os filmes contendo apenas silano não foi adicionada a solução contendo cério. Foram formadas monocamadas (VT), com apenas uma imersão seguida de cura, e bicamadas (VT+VT), com duas imersões na solução de silano, intercaladas com um processo de cura.

Para formar filmes tipo *Sandwich* foram feitas quatro aplicações de filmes sobre os substratos na seguinte ordem: solução de VT →cura →solução de nitrato de cério e amônio 0,01M →cura→solução de nitrato de cério e amônio 0,01M →cura→ solução de VT → cura.

Em todos os casos a aplicação dos filmes foi feita por imersão (*dipcoating*). Os substratos ficaram imersos nas soluções por 5 minutos e retirados a uma velocidade constante de 12 cm/min. Os processos de cura foram realizados em estufa a 100°C por 30 minutos.

2.3 Curvas de Polarização Anódicas e Catódicas

As curvas de polarização (CP) foram obtidas utilizando um potenciostato modelo MQPG-01 marca Micro Química, com célula eletroquímica de três eletrodos: eletrodo de trabalho (alumínio), eletrodo de referência (calomelano saturado com KCl(ECS)) e contra eletrodo (platina). As curvas foram realizadas com o potencial variando de -2.500 mV(ECS) até+2.500 mV(ECS), com velocidade de varredura de 5 mV.s⁻¹, a temperatura ambiente.

2.4 Curvas de Potencial de Circuito Aberto Versus Tempo

O ensaio de Potencial de Circuito Aberto (ECA) foi realizado em duplicata para substratos silanizados com mono e bicamada de VT, alumínio sem tratamento, filme tipo *Sandwich* e *Ce incorporado* em meio salino (NaCl 0,1 M). Para acompanhar as medidas de potencial utilizou-se um multímetro da marca Minipa ET-1600 e um eletrodo de referência de calomelano saturado com KCl (ECS).

2.5 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR-ATR)

Esta análise foi realizada no equipamento ThermoScientificNicoletiS10, com acessório porta-amostra Smart ITR, na faixa espectral de 400 a 4000 cm^{-1} , utilizando o modo ATR.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Curvas de Polarização Potenciodinâmicas

O meio salino (NaCl 0,1M) é caracterizado por um pH próximo à neutralidade ($\text{pH}=5,6$) e por conter íons cloretos. Estes são responsáveis por acelerar a corrosão, de forma localizada, dando origem a pites.⁽¹⁴⁾ Na Figura 2 pode-se perceber que os filmes VT+VT e *Sandwich* apresentaram uma extensa zona de passivação, com potencial de ruptura próximo a 500 mV(ECS) e 900 mV(ECS), respectivamente. Neste caso fica evidente o efeito protetor do cério quando na forma de multicamadas com silanos. Ao contrário do que Zanotto et al.⁽¹⁵⁾ afirmam em seus trabalhos, o filme *Ce incorporado*, onde o cério foi adicionado à solução de silano, se comportou de maneira inferior aos filmes compostos de apenas por silano, ou seja, não exercendo o efeito *self-sealing* esperado.

Houve um aumento significativo nas densidades de corrente para os filmes que continham cério após a ruptura da passivação (Figura 2). Já nos filmes livres de sais de cério pode-se constatar que as densidades de corrente mantiveram-se em valores inferiores às do alumínio puro na região transpassiva. A partir desse forte aumento das densidades de corrente é possível que tenham se estabelecidos sítios propícios ao desenvolvimento de corrosão localizada.

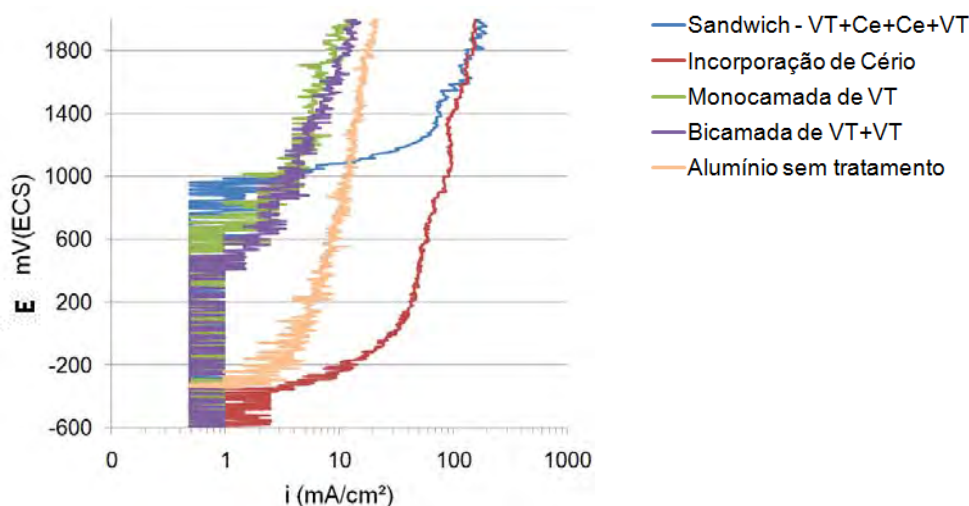


Figura 2. Curvas de polarização potenciodinâmica anódica em NaCl 0,1 M da liga AA 3105 H16 com diferentes tratamentos.

A forma da curva do filme *Ce incorporado* na Figura 2 revela que o nitrato de cério e amônio deteriora de maneira significativa a propriedade barreira do filme de silano. De acordo com trabalho de Kozhukharov et al.,⁽¹⁶⁾ pode-se entender que esse fato ocorreu devido à mudança na estrutura do filme ou à desativação do inibidor.

A ação protetora do cério fica mais evidente sob polarização catódica (Figura 3), o que pode ser explicado em partes pela precipitação de óxidos de cério nas áreas catódicas.⁽¹³⁾

Houve uma diminuição das densidades de corrente quando os filmes passivos foram rompidos nos substratos tratados, chegando a uma densidade de corrente muito menor no filme tipo *Sandwich* quando comparado ao alumínio sem tratamento (Figura 3). De acordo com Joshi et al.⁽¹⁷⁾ a ausência de tal aumento da densidade de corrente para as curvas de polarização das amostras revestidas revela que o processo de dissolução catódica foi bloqueado.

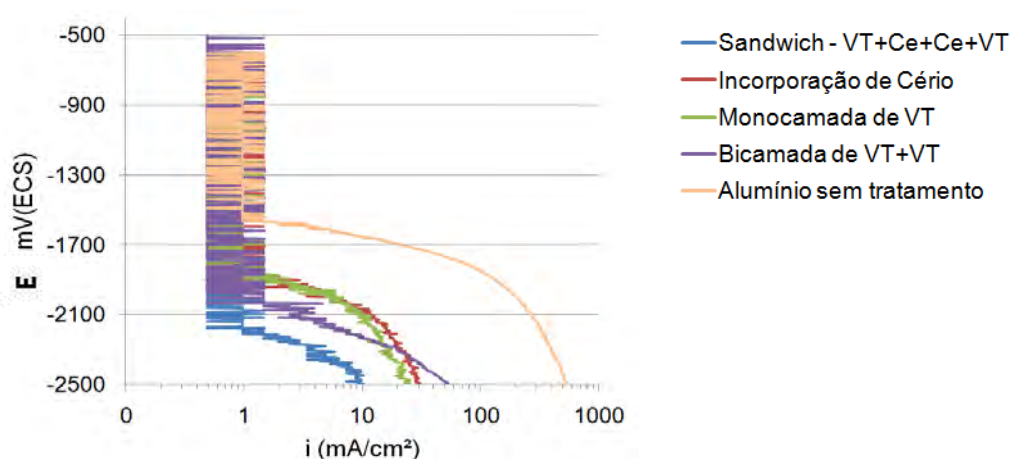


Figura 3. Curvas de polarização potenciodinâmica catódica em NaCl 0,1 M da liga AA 3105 H16 com diferentes tratamentos.

A zona de passivação no filme tipo *Sandwich* estendeu-se até -2200 mV(ECS), ou seja, cerca de 600 mV a mais do que o obtido para o alumínio sem tratamento. Os melhores resultados evidenciados nesse filme, em ambas as curvas de polarização (Figuras 2 e 3), podem ser explicados pela maior espessura do filme.

Os filmes de silano intercalados com filmes de cério constituíram uma camada mais fechada e interconectada, levando a um efeito barreira mais eficaz, também constatado por Zanotto et al.⁽¹⁵⁾

3.3 Curvas de Potencial de Circuito aberto Versus Tempo

A Figura 4 apresenta as curvas do potencial de circuito aberto em função do tempo de imersão. Todos os filmes apresentaram variações de potenciais nas primeiras horas de imersão, mostrando um potencial inicial mais nobre em presença das camadas de silanos e/ou sais de cério.

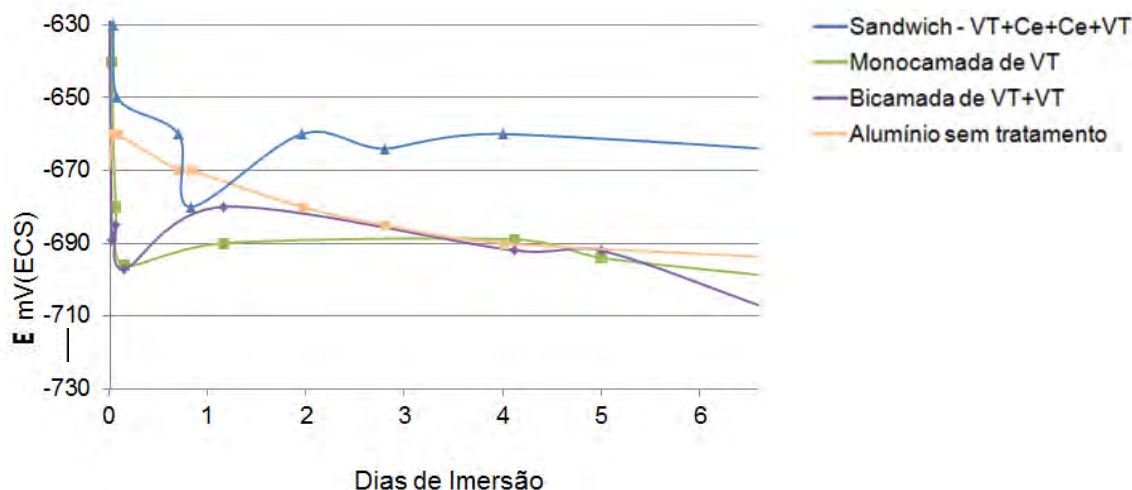


Figura 4. Curvas de potencial versus tempo para as amostras de alumínio com diferentes tratamentos em solução de NaCl 0,1 M.

O filme tipo *Sandwich*, ao término do experimento, apresentou um potencial de 50 mV mais nobre quando comparado com o alumínio sem tratamento (Figura 4).

Contudo, as ligas tratadas apenas com VT apresentaram potenciais próximos aos do alumínio sem tratamento. Isto pode ter ocorrido devido à presença de íons Cl^- , cujo tamanho reduzido e a forte eletronegatividade tendem a romper filmes de óxidos originando corrosão localizada (Figura 5), inclusive na presença das camadas de silano.

As imagens da Figura 5 evidenciaram o melhor comportamento dos filmes de silanos e cério. Após quatro dias de imersão em solução salina, os substratos tratados não apresentaram nenhum indício de corrosão, enquanto o alumínio sem tratamento apresentou manchas e pites.

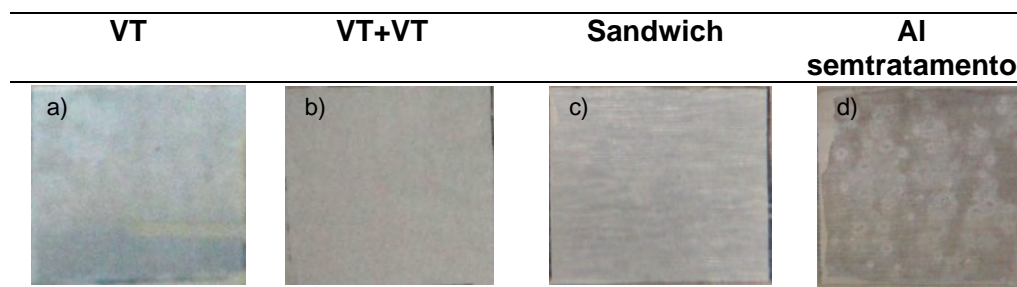


Figura 5. Aspectos das superfícies de alumínio a) tratadas com VT, b) VT+VT, c) *Sandwich* e d) sem tratamento após quatro dias de imersão em solução de NaCl 0,1 M.

A partir da análise visual constatou-se a formação de pontos de coloração esbranquiçada e escuras sugerindo assim, a ocorrência de oxidação ao final de 16 dias de imersão. As reações que podem ocorrer durante a corrosão e que aumentam o pH são a redução do oxigênio nas áreas catódicas (Equação 1) e a oxidação do alumínio nas área anódicas⁽¹⁸⁾ (Equação 2):



3.4 Espectroscopia de Infravermelho (FTIR-ATR)

Os espectros foram obtidos na faixa de 4.000-400 cm^{-1} e realizados em amostras de alumínio com e sem tratamento que são apresentados nas Figuras 6 e 7. A ampla banda centralizada perto de 3.400 cm^{-1} , identificada em todos os espectros, pode ser designada as vibrações de alongamento do Si-OH e as ligações de hidrogênio da água no caso do alumínio sem tratamento.

A partir de análise pode-se observar que os filmes formados apenas por silano (Figuras 6 e 7), sem a adição de sais de cério, apresentaram picos mais intensos. Nos filmes de VT e VT+VT evidenciam-se fortes picos entre 1.100 e 1.000 cm^{-1} , atribuído ao estiramento de Si-O-Si, indicando a formação de ligações de siloxano por hidrólise do grupo Si-O-CH₃ e subsequente condensação de grupos Si-OH.⁽¹⁷⁾ Já no filme de *Ce Incorporado* o pico entre 1.100 e 1.000 cm^{-1} é menos evidente, de maneira a sugerir que o sal de cério dificulta a reticulação do silano.

Além disso, esse filme apresentou as menores zonas de passivação nas curvas de polarização, o que pode estar associado à dificuldade de formação de uma estrutura mais compacta.

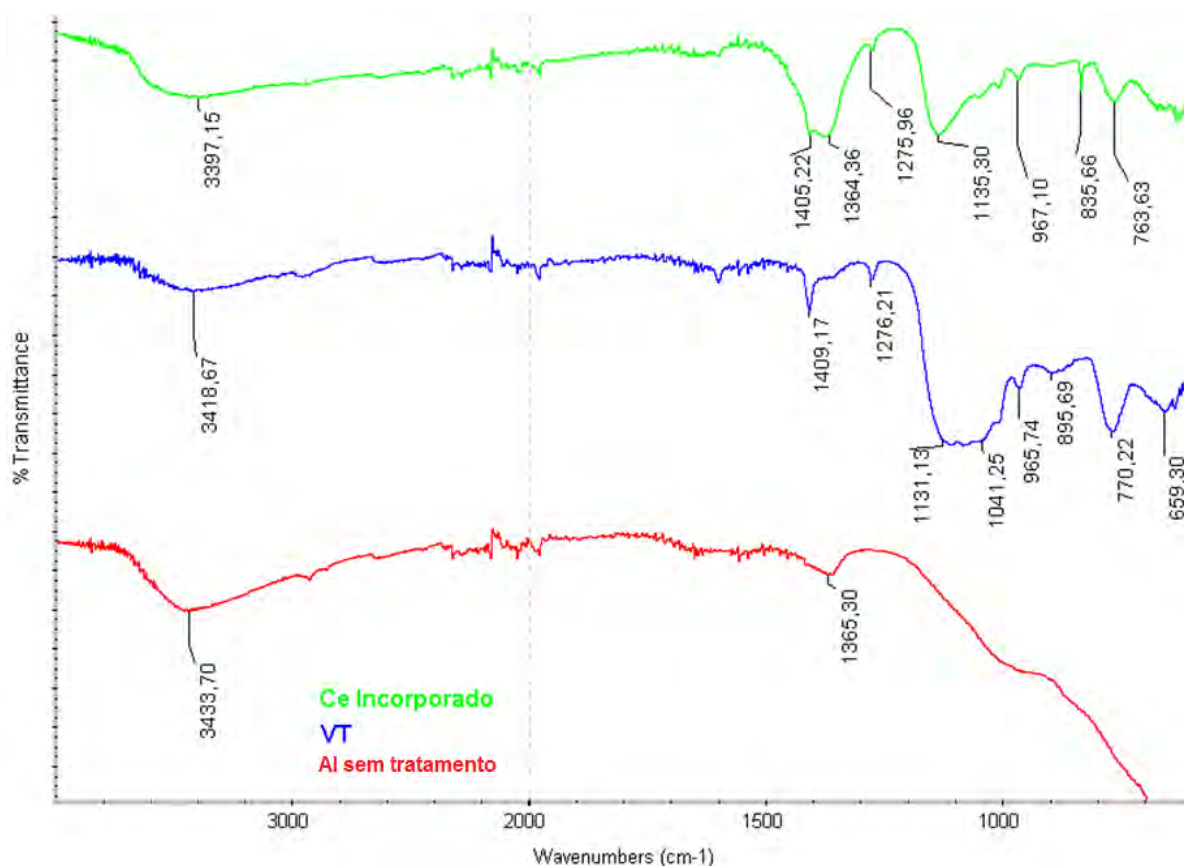


Figura 6. Análise de infravermelho da superfície do alumínio: (a) sem tratamento, (b) com monocamada de VT e (c) *Ce Incorporado*.

Segundo Lakshmi et al.,⁽¹⁹⁾ pequenos picos observados perto de 2.970 cm^{-1} no filme de VT+VT (Figura 7) corresponde ao estiramento C-H. No mesmo filme, além dos filmes VT e *Ce Incorporado*, são evidenciados picos em 1.276 cm^{-1} devido aos grupos Si-CH₃.

A maioria dos picos citados referentes a aplicação do vinitrietóxisilano não aparecem no filme *Sandwich* (Figura 7). Isso pode ser atribuído à sequência na qual

o filme foi aplicado. A última camada de VT aplicada após o tratamento com cério não sofreu adsorção, pois não haviam hidroxilas livres na superfície capazes de formar ligações Si-OH.

A larga banda entre 1.405 e 1.364 cm^{-1} observada no filme *Ce Incorporado* (Figura 6) pode ser atribuída ao amônio (NH_4^+).⁽¹⁸⁾ A detecção desse cátion sugere a real deposição, incorporado em solução, do sal nitrato de cério e amônio no substrato de alumínio.

De acordo com a literatura,⁽²⁰⁾ picos médios entre 840 - 815 cm^{-1} e fortes picos entre 1.380 - 1.350 cm^{-1} podem ser atribuídos ao íon nitrato (NO_3^-). Esta banda foi evidenciada no filme de *Ce incorporado* (Figura 6) e no *Sandwich* (Figura 7) com baixa intensidade, de maneira a comprovar a deposição das moléculas de nitrato de cério e amônio.

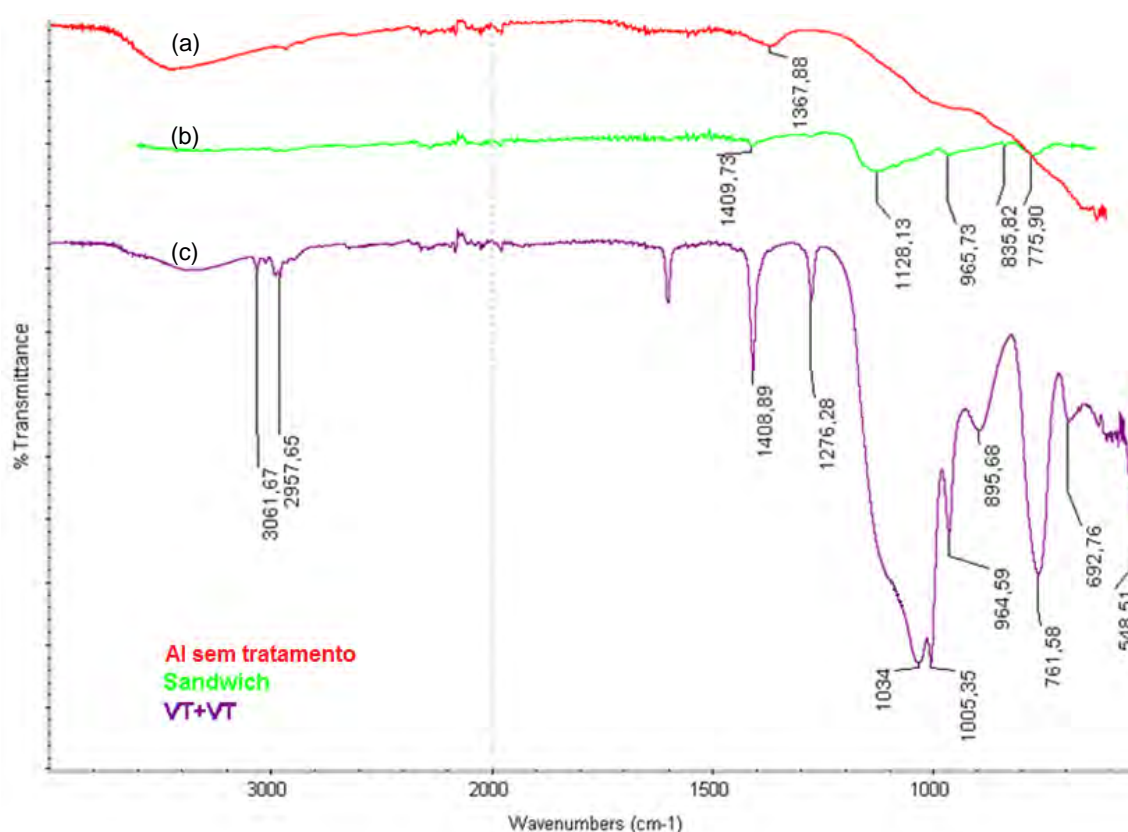


Figura 7. Análise de infravermelho das superfícies de alumínio: (a) sem tratamento, (b) *Sandwich* e (c) Bicamada VT+VT.

4 CONCLUSÃO

Revestimentos sol-gel de silano e cério foram desenvolvidos a fim de proteger a liga AA 3105 da corrosão.

Os filmes de bicamadas de viniltrióxissilano (VT+VT) e o tipo *Sandwich* mostraram-se promissores na proteção à corrosão, pois apresentaram baixas densidades de corrente e extensa zona de passivação nas curvas de polarização.

Já o filme tipo *Ce incorporado* mostrou-se inferior na proteção a corrosão. O nitrato de cério e amônio pode ter modificado a estrutura do filme de silano tornando-a mais porosa, ou seja, mais susceptível à interação eletrólito/metal.

A espectroscopia de infravermelho comprovou a deposição dos filmes de silano e sais de cério através de bandas características comparadas na literatura.

De maneira geral os filmes não corresponderam de maneira satisfatória ao ensaio de circuito aberto. Porém, o efeito protetor destes filmes possa ser mais efetivo quando associado a outros revestimentos, como tintas, por exemplo.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Universidade de Caxias do Sul; a FAPERGS e à empresa Marcopolo S.A. pelo apoio dado a esta pesquisa.

REFERÊNCIAS

- 1 HANDBOOK of Aluminum: Physical Metallurgy and Processes. Marcel Dekker, Inc, 2003. 1296 p.
- 2 ABAL. *Fundamentos e Aplicações do Alumínio*. São Paulo, 2007. 68 p.
- 3 GENTIL, V. *Corrosão*. 3 ed. Rio de Janeiro: LTC– Livros Técnicos e Científicos, 1996. 345 p.
- 4 FERREIRA, M.G.S.; DUARTE, R.G.; MONTEMOR, M.F.; SIMÕES, A.M.P. Silanes and rare earth salts as chromate replacers for pre-treatments on galvanized steel. *Electrochemical Acta*, p. 2927-2935, 2004.
- 5 OOIJ, W.J.V.; ZHU, D.; PALANIVEL, V.; LAMAR, J. A.; STACY, M. Potential of silanes for chromate replacement in Metal finishing industries. *Silicon Chemistry*, p. 1-46, 2002.
- 6 BAJAT, J. B.; MILOŠEV, I.; JOVANOVIĆ, Z.; MIŠKOVIĆ-STANKOVIĆ, V.B. Studies on adhesion characteristics and corrosion behaviour of vinyltriethoxysilane/epoxy coating protective system on aluminium. *Applied Surface Science*, p. 3508-3517, 2010.
- 7 ROMANO, A. P. et al. Silane sol-gel film as pretreatment for improvement of barrier properties and filiform corrosion resistance of 6016 aluminium alloy covered by cathodic coating. *Progress in Organic Coating*, v. 72, p. 695-702, 2011.
- 8 ZHU, D.; OOIJ, W. J. V. Structural characterization of bis-[triethoxysilylpropyl]tetrasulfide and bis-[trimethoxysilylpropyl]amine silanes by Fourier-transform infrared spectroscopy and electrochemical impedance spectroscopy. *Adhesion Science and Technology*, v.16, p.1235-1260, 2002.
- 9 ZHU, D.; OOIJ, W. J. V. Corrosion protection of metals by water-based silane mixtures of bis-[trimethoxysilylpropyl]amine and vinyltriacetoxysilane. *Progress in Organic Coatings*, v.49, p.42-53, 2004.
- 10 LU, X.; ZUO, Y.; ZHAO, X.; TANG, Y. The improved performance of a Mg-rich epoxy coating on AZ91D magnesium alloy by silane pretreatment. *Corrosion Science*, v.60, p.165-172, 2012.
- 11 MONTEMOR, M. F.; PINTO, R.; FERREIRA, M. G. S. Chemical composition and corrosion protection of silane films modified with CeO₂ nanoparticles. *Electrochimica Acta*, v. 54, p. 5179-5189, 2009.
- 12 HINTON, B. R. W. Corrosion inhibition with rare earth metal salts. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 180, p. 15-25, 1992.
- 13 DAVENPORT, A. J.; ISAACS, H. S.; KENDIG, M. W. X. Investigation of the role of cerium compounds as corrosion inhibitors for aluminum. *Corrosion Science*, v. 32, p.653-663, 1991.
- 14 PANOSSIAN, Z. *Manual – Corrosão e proteção contra a corrosão em equipamentos e estruturas metálicas*. São Paulo: IPT, 1993.
- 15 ZANOTTO, F.; GRASSI, V.; FRIGNANI, A.; ZUCCHI, F. Protection of the AZ31 magnesium alloy with cerium modified silane coatings. *Materials Chemistry and Physics*, v. 129, p. 1-8, 2011.

- 16 KOZHUKHAROV, S.; KOZHUKHAROV, V.; SCHEM, M.; ASLAN, M. WITTMAR, M.; WITTMAR, A.; VEITH, M. Protective ability of hybrid nano-composite coatings with cerium sulphate as inhibitor against corrosion of AA2024. *Progress in Organic Coatings*, v. 73, p. 95-103, 2011.
- 17 JOSHI, S.; KULP, E. A.; FAHRENHOLTZ, W. G.; O'KEEFE, M. J. Dissolution of cerium from cerium-based conversion coatings on Al 7075-T6 in 0,1M NaCl solutions. *Corrosion Science*, v. 60, p. 290-295, 2012.
- 18 NAKANISHI, K; SOLOMON, P. H. *Infrared Absorption Spectroscopy*. 2.ed. San Francisco: Holden-Day, 1977.
- 19 LAKSHMI, R. V.; YOGANANDAN, G.; KAVYA, K. T.; BASU, B. J. Effective corrosion inhibition performance of Ce³⁺ doped sol-gel nanocomposite coating on aluminum alloy. *Progress in Organic Coatings*, v. 76, p. 367-374, 2013.
- 20 GARCIA-HERAS, M.; JIMENEZ-MORALES, A.; CASAL, B.; GALVAN, J. C.; RADZKI, S.; VILLEGAS, M.A. Preparation and electrochemical study of cerium-silica sol-gel thin films. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 380, p.219-224, 2004.