

ESTUDO MORFOLÓGICO E ELETROQUÍMICO DA INFLUÊNCIA DO TEMPO DE HIDRÓLISE NA OBTENÇÃO DE UM FILME HÍBRIDO COM ADIÇÃO DE ÍONS CÉRIO PARA A PROTEÇÃO CONTRA CORROSÃO DO AÇO GALVANIZADO

Sandra Raquel Kunst²
Deisi Vieira³
Leonardo Marasca Antonini⁴
Karine Parise³
Caroline Antunes Correa³
Célia de Fraga Malfatti⁵

Resumo

Os filmes híbridos agem principalmente como uma camada do tipo barreira entre o substrato e o meio. Dessa forma, reduzem a velocidade de entrada da água, eletrólito, oxigênio e a permeação de espécies até a interface do metal, diminuindo a velocidade de corrosão do substrato. Sendo assim, são propriedades importantes desses filmes o grau de hidrofobicidade e a aderência ao substrato (formação de fortes ligações covalentes MeOSi). No entanto, muitas variáveis influenciam na resistência à corrosão dos revestimentos híbridos. Por esta razão a espessura dos revestimentos tem sido muito investigada. Os principais fatores que podem influenciar na espessura dos filmes são: a temperatura, o tempo de cura, a concentração do banho, o pH da solução de hidrólise, o tempo de imersão do substrato na solução e o tempo de hidrólise. No presente trabalho, o aço galvanizado foi revestido com um filme híbrido obtido a partir de um sol constituído pelos precursores alcoóxidos 3-(trimetoxisililpropil)metacrilato (TMSPMA) e Tetraetoxisilano (TEOS) com adição de nitrato de cério na concentração de 0,01 M. Variou-se em quatro níveis o tempo de hidrólise (1, 3, 24 e 48 horas). Para a obtenção dos filmes empregou-se o processo de *dip-coating* com velocidade de retirada do sol de 10 cm.min⁻¹. A caracterização dos filmes foi realizada por MEV, perfilometria, determinação do ângulo de contato, polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica. Resultados preliminares mostraram que o tempo de hidrólise interfere na obtenção do filme híbrido e, conseqüentemente nas propriedades protetivas do filme na superfície de aço galvanizado.

Palavras-chaves: Filme híbrido; Tempo de hidrólise; Impedância eletroquímica.

ELECTROCHEMICAL AND MORPHOLOGICAL STUDY OF THE INFLUENCE OF HYDROLYSIS TIME TO OBTAIN AN HYBRID FILM WITH CERIUM IONS ADDITION TO THE CORROSION PROTECT OF GALVANIZED STEEL

Abstract

The hybrid films act as a barrier layer between the substrate and the environment. This kind of coating reduces the electrolyte permeability, decreasing the corrosion rate of the substrate. Thus, two important properties of these films are the degree of hydrophobicity and adhesion to the substrate (formation of strong covalent bonds MeOSi). However, many variables influenced the corrosion resistance of hybrid coatings. For this reason the thickness coating has been widely investigated. The main factors that influence the thickness of the films are: temperature, curing time, the concentration alcoxide precursors on the bath, the pH of the hydrolysis, the immersion time of the substrate in solution and the hydrolysis time. In this study, the galvanized steel was coated with an hybrid film obtained from precursors consisting of a sol alcoxide 3 - (trimetoxisililpropil) methacrylate (TMSPMA) and tetraethoxysilane (TEOS) with cerium nitrate addition in a concentration of 0.01 M. The hydrolysis time was varied in four levels of (1, 3, 24 and 48 hours). The films were obtained by dip-coating process with a withdrawal speed of 10 cm.min⁻¹. The characterization of the films was performed by SEM, profilometry, contact angle determination, polarization and electrochemical impedance spectroscopy measurements. Preliminary results showed that the hydrolysis time presented influence on the hybrid film properties and consequently on the protection of the galvanized steel.

Key words: Hybrid film; Hydrolysis time; Electrochemical impedance.

¹ Contribuição técnica ao 67º Congresso ABM - Internacional, 31 de julho a 3 de agosto de 2012, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

² Doutoranda – Laboratório de Pesquisa em Corrosão /LAPEC/ PPGEM/UFRGS.

³ Graduada Eng. Metalúrgica – Laboratório de Pesquisa em Corrosão /LAPEC/ PPGEM/UFRGS.

⁴ Mestrando – Laboratório de Pesquisa em Corrosão /LAPEC/ PPGEM/UFRGS.

⁵ Professora Doutora – Laboratório de Pesquisa em Corrosão /LAPEC/ PPGEM/UFRGS.

1 INTRODUÇÃO

A propriedade de proteção contra a corrosão do zinco mostra que apesar de apresentar um valor de potencial padrão de redução mais eletronegativo que o aço, o zinco apresenta taxas de corrosão inferiores ao aço em atmosferas naturais.⁽¹⁾ Assim, sua adequação como revestimento protetor do aço é devida a dois fatores:

- proteção catódica oferecida ao aço nas descontinuidades do revestimento.
- taxas de corrosão baixas permitindo longos períodos de proteção.⁽²⁾

Camadas de cromato apresentam excelente desempenho frente aos processos corrosivos para uma série de materiais metálicos. Porém, estas camadas estão sendo abandonadas devido à utilização do cromo hexavalente que é altamente tóxico e carcinogênico.^(3,4) Uma alternativa ambientalmente correta aos processos de cromatização envolve a utilização de camadas híbridas orgânica-inorgânicas.⁽⁵⁾ Estes compostos têm despertado grande interesse uma vez que fornecem proteção à corrosão a diferentes metais e conferem ótima adesão, tanto ao substrato metálico quanto a camadas de tintas, permitindo sua utilização como pré-tratamentos nos processos de pintura industrial.^(6,7)

A formação de um filme silano envolve alguns passos importantes. Primeiro, as moléculas de silano sofrem uma reação de hidrólise, em soluções a base de água e álcool, onde vai haver a formação de grupos silanóis (SiOH).⁽⁸⁾ Quando uma quantidade suficiente de grupos silanóis é gerada e o substrato metálico é imerso nesta solução de silano, ocorre uma interação entre a superfície do substrato (a qual deve ser rica em grupos hidróxidos) e os silanóis. Estabelecem-se, então, ligações de hidrogênio entre os hidróxidos metálicos (MeOH) e grupos OH dos silanóis. Os silanóis restantes, que não se aproximam do substrato metálico, estabelecem ligações de hidrogênio entre si. O substrato metálico é retirado da solução e submetido a um processo de cura. Durante este processo, ocorrem reações de condensação, com liberação de moléculas de água, e as ligações de hidrogênio são convertidas em ligações siloxano (Si-O-Si) e metalosiloxano (Si-O-Me) de acordo com as reações abaixo.⁽⁹⁾

Uma variável importante para a formação da camada de silanos é o tempo de hidrólise. Dependendo da solução de silano, esse pode variar de 15 minutos até 1 hora para silanos à base de água e de 18 horas até 48 horas para silanos à base de álcool.⁽¹⁰⁾ Caso o tempo necessário para a hidrólise não tenha sido atingido, ou seja, não tenha sido um número suficiente de grupos SiOH para reagir com as hidroxilas presentes no substrato, um filme oleoso se formará sobre a superfície. Desse modo, não fornece boa proteção ao substrato devido à falta de uma estrutura reticulada com boa aderência ao substrato.⁽¹¹⁾ Conforme Child e Ooij⁽¹²⁾ normalmente a hidrólise é suficiente, embora não completa, quando a solução se torna clara. Qualquer turbidez que venha a se formar indica a presença de produtos de condensação e a solução deve ser descartada. Neste contexto, o objetivo do presente trabalho foi revestir o aço galvanizado com um filme híbrido obtido a partir de um sol constituído pelos precursores alcoóxidos 3-(trimetoxisililpropil)metacrilato (TMSPMA) e Tetraetoxisilano (TEOS) com adição de nitrato de cério na concentração de 0,01M. Variou-se em quatro níveis o tempo de hidrólise (1 hora, 3 horas, 24 horas e 48 horas).

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Preparação da Superfície

Os substratos de aço galvanizado foram lavados com etanol e secos com ar quente e posteriormente, foram desengraxados 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 com ar quente.

2.2 Elaboração dos Filmes de Silanos

As reações de hidrólise do filme híbrido foram conduzidas com os precursores silanos (TMSPMA) 3-(trimetoxisililpropil)metacrilato ($C_{10}H_{20}SiO_5$) e (TEOS) Tetraetoxisilano ($C_8H_{20}SiO_4$) com adição de nitrato de cério na concentração de 0,01 M, utilizou-se água e álcool como solventes. Variou-se em quatro níveis o tempo de hidrólise (1 hora, 3 horas, 24 horas e 48 horas). A aplicação das soluções contendo a solução híbrida hidrolisada foi realizada pelo processo de *dip-coating*, com velocidade de retirada de 10 cm.min⁻¹ e com tempo de permanência na solução de 10 minutos.⁽¹³⁾ Após o processo de *dip-coating*, os substratos pré-tratados com os filmes híbridos foram curados empregando-se o mecanismo de cura térmica à temperatura de 60°C ± 2 por 20 minutos em estufa. A Tabela 1 mostra a descrição das amostras utilizadas.

Tabela 1. Descrição das amostras utilizadas

Amostra	Descrição
AG	Aço galvanizado sem filme híbrido.
1hHd	Aço galvanizado revestido com filme híbrido com tempo de hidrólise de 1 hora.
3hHd	Aço galvanizado revestido com filme híbrido com tempo de hidrólise de 3 horas.
24hHd	Aço galvanizado revestido com filme híbrido com tempo de hidrólise de 24 horas.
48hHd	Aço galvanizado revestido com filme híbrido com tempo de hidrólise de 48 horas.

2.3 Caracterização dos Revestimentos

2.3.1 Caracterização morfológica

A morfologia dos revestimentos foi avaliada com uso de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Foi utilizado o microscópio da marca JEOL 6060, com sistema computacional de aquisição de imagens. As amostras foram observadas em vista de topo para identificação da morfologia superficial e também em corte transversal para observação da espessura dos filmes obtidos.

A microrugosidade das superfícies foi avaliada pelo perfilômetro (PRO500 3D), registrando os movimentos de uma sonda que se move sobre a superfície do material, gerando sinais elétricos que são representados graficamente. A técnica de perfilometria é empregada para quantificar a topografia superficial de um material.

2.3.2 Molhabilidade

O teste foi realizado pelo método da gota séssil a partir de um equipamento desenvolvido pelo Laboratório Pesquisa em Corrosão (LAPEC) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. O ângulo de contato foi determinado por meio de um programa de análise de imagens.

2.3.3 Caracterização eletroquímica

Para as medidas de impedância eletroquímica foi utilizado um potenciostato (Omnimetra Mod. PG-05) acoplado a um analisador de reposta em frequência (Solartron 1255). As medidas foram realizadas aplicando-se um sinal senoidal de 10 mV e varredura de 100 kHz a 10 mHz. O eletrólito utilizado foi uma solução de NaCl na concentração de 0,05 M. O monitoramento do potencial de circuito aberto foi realizado em um potenciostato PAR 273 acoplado a um computador para aquisição de dados. As curvas de polarização foram obtidas com velocidades de varredura de 1 mV/s em uma faixa de potencial de 200 mV (abaixo do potencial de circuito aberto) até 400 mV (acima do potencial de circuito aberto). As análises eletroquímicas foram realizadas empregando-se uma célula de três eletrodos, sendo o eletrodo de referencia de calomelano saturado e o contra-eletrodo de platina.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização Morfológica

A Figura 1 apresenta as micrografias obtidas por MEV para os sistemas estudados: 1 hHd (1 hora de hidrólise), 3 hHd (3 horas de hidrólise), 24 hHd (24 horas de hidrólise) e 48 hHd (48 horas de hidrólise). O aspecto morfológico dos revestimentos obtidos para 1 (Figura 1a) e 3 horas (Figura 1b) de hidrólise mostra a presença de descontinuidades no revestimento, sendo esse efeito mais acentuado para o sistema com 1 hora de hidrólise. Enquanto, que o revestimento com 48 horas de hidrólise (Figura 1d) apresentou fissuras no filme formado. O sistema com 24 horas de hidrólise (Figura 1c) apresentou um filme homogêneo sem fissuras e com pouca descontinuidade, de forma bem menos significativa quando comparada aos sistemas de 1 hHd e 3 hHd. Esse resultado indica que o sistema 24 hHd ficou com um aspecto morfológico devido ao fato desse tempo de 24 horas de hidrólise ter sido o tempo necessário para a hidrólise ter sido atingido, ou seja, houve um número suficiente de grupos SiOH para reagir com as hidroxilas presentes no substrato.

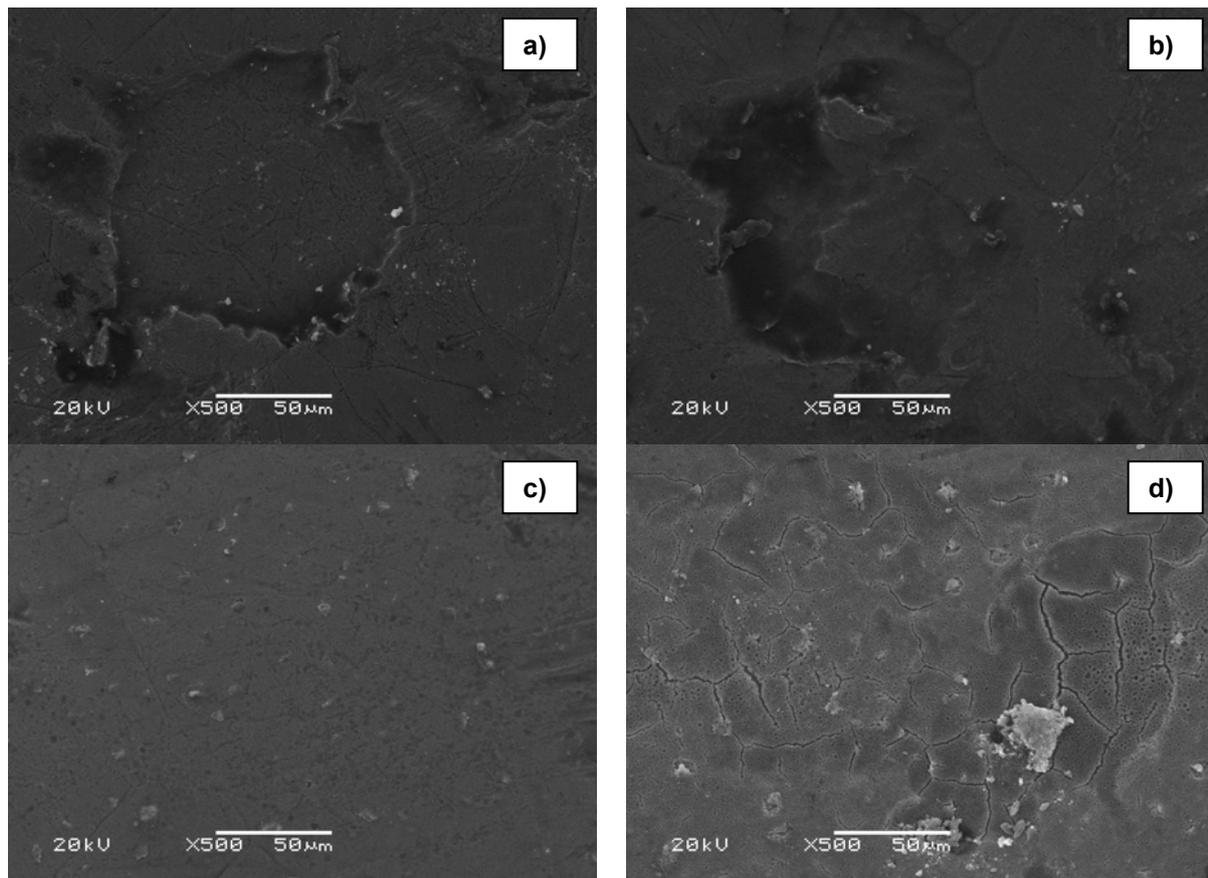


Figura 1. Micrografias obtidas ao MEV para os filmes híbridos com tempo de hidrólise: (a) 1 hora, (b) 3 horas, (c) 24 horas e (d) 48 horas.

A Figura 2 apresenta as imagens tridimensionais obtidas por perfilometria para todos os sistemas estudados e para o aço galvanizado sem revestimento. Os valores de rugosidade determinados estão apresentados na Tabela 2.

Observa-se que o revestimento obtido apresentou o menor valor de rugosidade em comparação com os outros sistemas estudados e valores próximos ao AG, isso indica que esse revestimento foi o que apresentou um filme mais homogêneo conforme observado nas imagens da Figura 1. Entretanto, o filme formado com 48 horas de hidrólise foi o que obteve maiores valores de rugosidade, como pode-se observar na Figura 2 e Tabela 2, isso está associado ao fato desse revestimento ter apresentado fissuras conforme observado nas imagens obtidas por MEV (Figura 1).

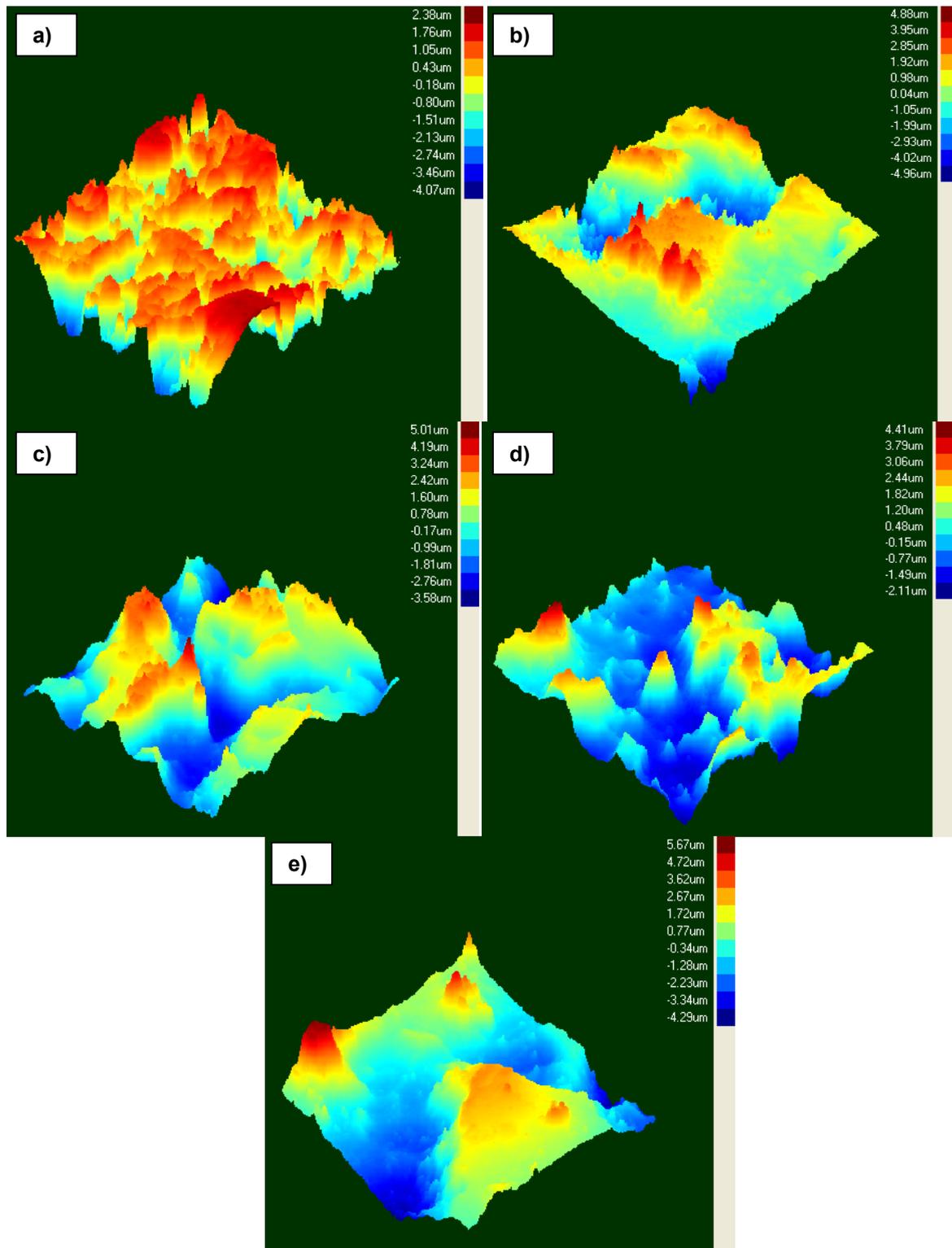


Figura 2. Imagens tridimensionais obtidas por perfilometria para o aço galvanizado sem revestimento (a) e para os revestimentos estudados: 1 hHd (b), 3 hHd (c), 24 hHd (d) e 48 hHd (e).

Tabela 2. Valores de rugosidade determinados por perfilometria

Rugosidade da superfície			
Amostras	Ra médio (µm)	Rms médio (µm)	Pico a pico médio (µm)
AG	0,99 ± 0,23	1,21 ± 0,20	4,61 ± 0,57
1hHd	1,27 ± 0,31	1,56 ± 0,44	9,84 ± 1,63
3hHd	1,32 ± 0,16	1,56 ± 0,13	8,51 ± 0,65
24hHd	0,98 ± 0,36	1,18 ± 0,33	6,52 ± 0,47
48hHd	1,44 ± 0,56	1,71 ± 0,56	9,96 ± 0,62

A espessura de camada dos filmes por determinada por análise de imagens obtidas por MEV da secção transversal (Figura 3) e os resultados estão apresentados na Tabela 3.

Analisando os dados da Figura 3 e da Tabela 3 observa-se que a maior espessura de camada obtida foi no sistema com tempo de hidrólise de 1 hora. Contudo, observou-se que a espessura de camada ficou praticamente constante (considerando os desvios padrões) com o aumento do tempo de hidrólise de 3 horas, 24 horas e 48 horas. Entretanto, esses resultados são contraditórios aos reportados na literatura, pois se esperava que quanto maior o tempo de hidrólise, maior seria o número de grupos SiOH para reagir com as hidroxilas presentes no substrato, formando mais grupos siloxanos com densidade de 2,2 g/cm³, ou seja, maior valor de espessura de camada, e conseqüentemente maior viscosidade podendo afetar no tempo de vida útil da solução.⁽⁹⁾

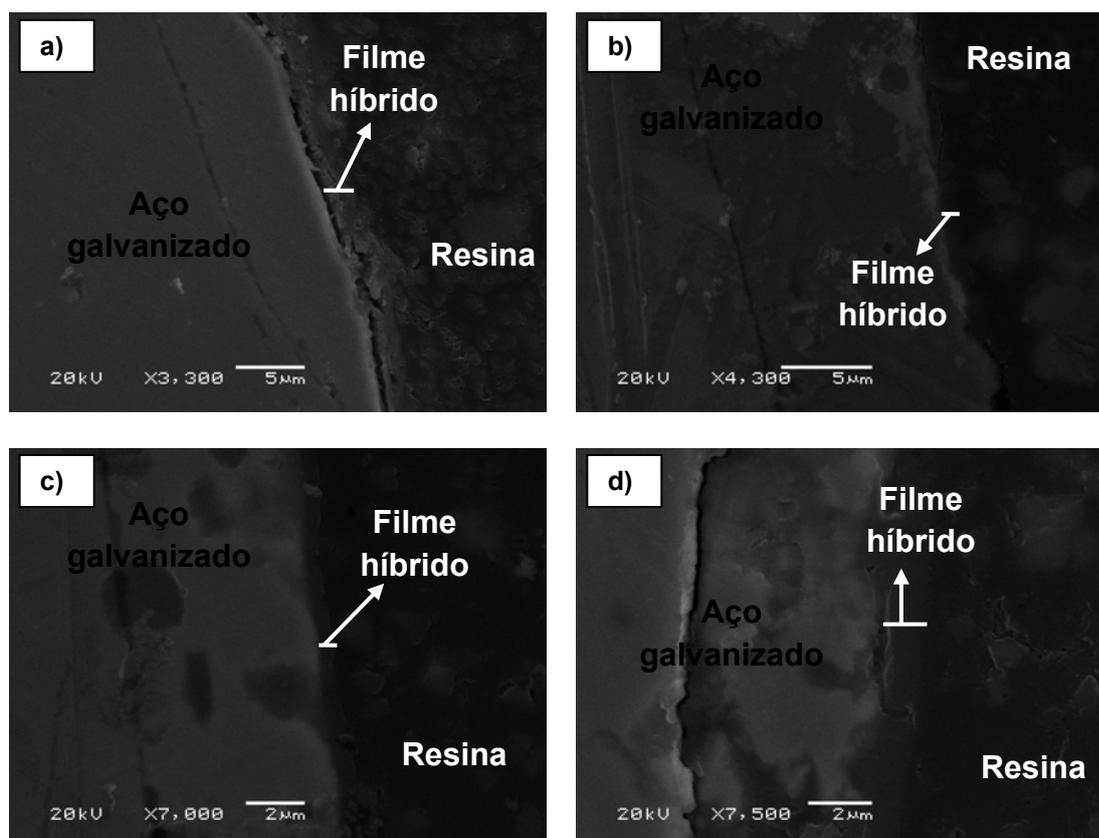


Figura 3. Micrografias obtidas por MEV com corte transversal para a determinação da espessura de camada para os sistemas: (a) 1 hHd (b) 3 hHd (c) 24 hHd e (d) 48 hHd.

Tabela 3. Espessura de camada dos revestimentos obtidos

Amostra	Espessura (μm)	Desvio Padrão (μm)
1hHd	2,27	$\pm 0,48$
3hHd	1,36	$\pm 0,57$
24hHd	0,64	$\pm 0,28$
48hHd	1,22	$\pm 0,87$

3.2 Ângulo de Contato

A partir da Tabela 4 é possível observar os valores dos ângulos de contato obtidos para os sistemas estudados (1 hHd, 3 hHd, 24 hHd e 48 hHd) e para o aço galvanizado sem revestimento obtidos pelo método da gota séssil.

Pode-se observar, que o sistema 24 hHd, com 24 horas de hidrólise foi o que apresentou o maior valor de ângulo de contato, e conseqüentemente a menor molhabilidade, comparativamente aos demais sistemas estudados e ao aço galvanizado sem revestimento. Isso indica que o revestimento 24 hHd reduziu a molhabilidade da superfície por apresentar um filme homogêneo e compacto, entretanto, esse valor não apresentou um número expressivo, pois nesse revestimento também houve descontinuidades, ainda que de forma menos acentuada, conforme analisado nas imagens de MEV (Figura 1) e perfilometria (Figura 2). Esse resultado indica que o tempo de 24 horas de hidrólise foi o melhor tempo obtido para que haja um maior número de grupos SiOH para reagir com as hidroxilas presentes no substrato formando os grupos siloxano (Si-O-Si) estáveis, atuando como uma barreira hidrofóbica.

Tabela 4. Ângulo de contato médio e desvio padrão obtidos

Amostra	Valor
1hHd	$57^\circ \pm 0,64$
3hHd	$66^\circ \pm 1,74$
24hHd	$75^\circ \pm 0,73$
48hHd	$58^\circ \pm 0,64$
AG	$66^\circ \pm 0,53$

3.3 Caracterização Eletroquímica

3.3.1 Potencial de circuito aberto e curvas de polarização

Os valores dos potenciais de circuito aberto (Figura 4a) para todos os sistemas estudados ficaram muito próximos dos valores do potencial de circuito aberto do aço galvanizado. Isso evidencia que todos os filmes obtidos apresentam descontinuidades e fissuras na superfície, conforme mostrado nas imagens por MEV (Figura 1).

Os resultados obtidos a partir do ensaio de polarização (Figura 4b e Tabela 5) mostraram que os pré-tratamentos com os filmes híbridos estudados promoveram o aumento da resistência de polarização (R_p) e a diminuição do icorr, comparativamente ao aço galvanizado não revestido, para todos os sistemas obtidos (Tabela 5) evidenciando a ação protetora desses revestimentos. A partir dos resultados obtidos pelas curvas de polarização não foi possível observar diferença significativa quanto ao desempenho em corrosão em função das quatro variáveis do tempo de hidrólise empregado.

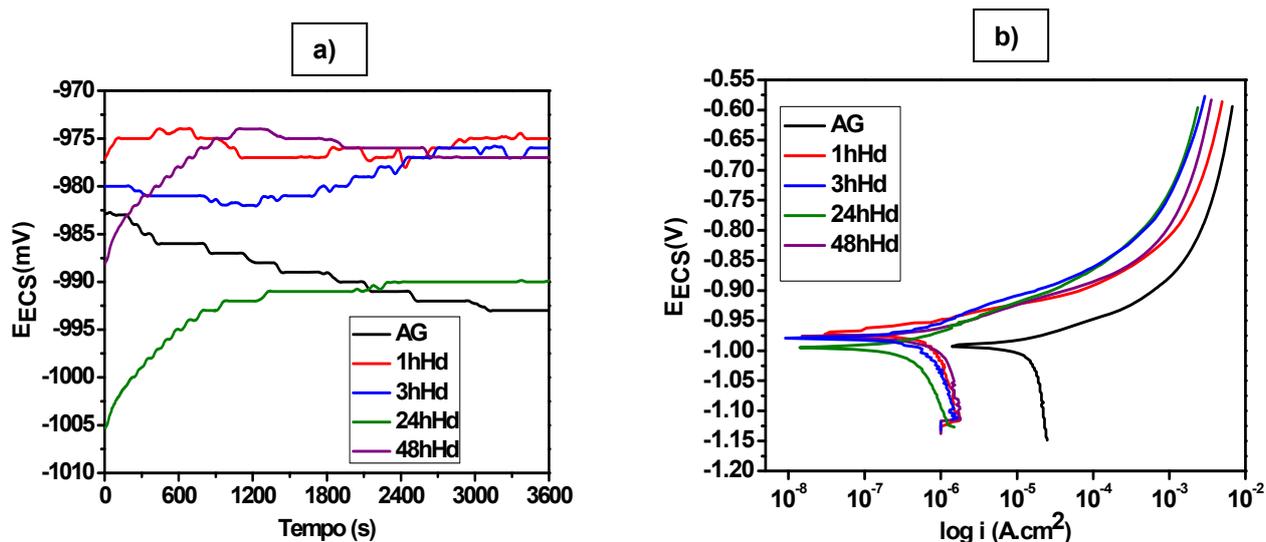


Figura 4. Gráficos: (a) medida de potencial de circuito aberto e (b) curvas de polarização obtidas para todos os sistemas estudados e o aço galvanizado sem revestimento.

Tabela 5. Dados obtidos partir da extrapolação das retas de Tafel

Amostras	i_{corr} (A/cm ²)	E_{corr} (mV)	R_p (Ω)
AG	$4,07 \times 10^{-5}$	-992	$6,41 \times 10^2$
1hHd	$1,02 \times 10^{-6}$	-969	$2,55 \times 10^4$
3hHd	$1,34 \times 10^{-6}$	-979	$1,94 \times 10^4$
24hHd	$1,05 \times 10^{-6}$	-995	$2,48 \times 10^4$
48hHd	$2,08 \times 10^{-6}$	-977	$1,25 \times 10^4$

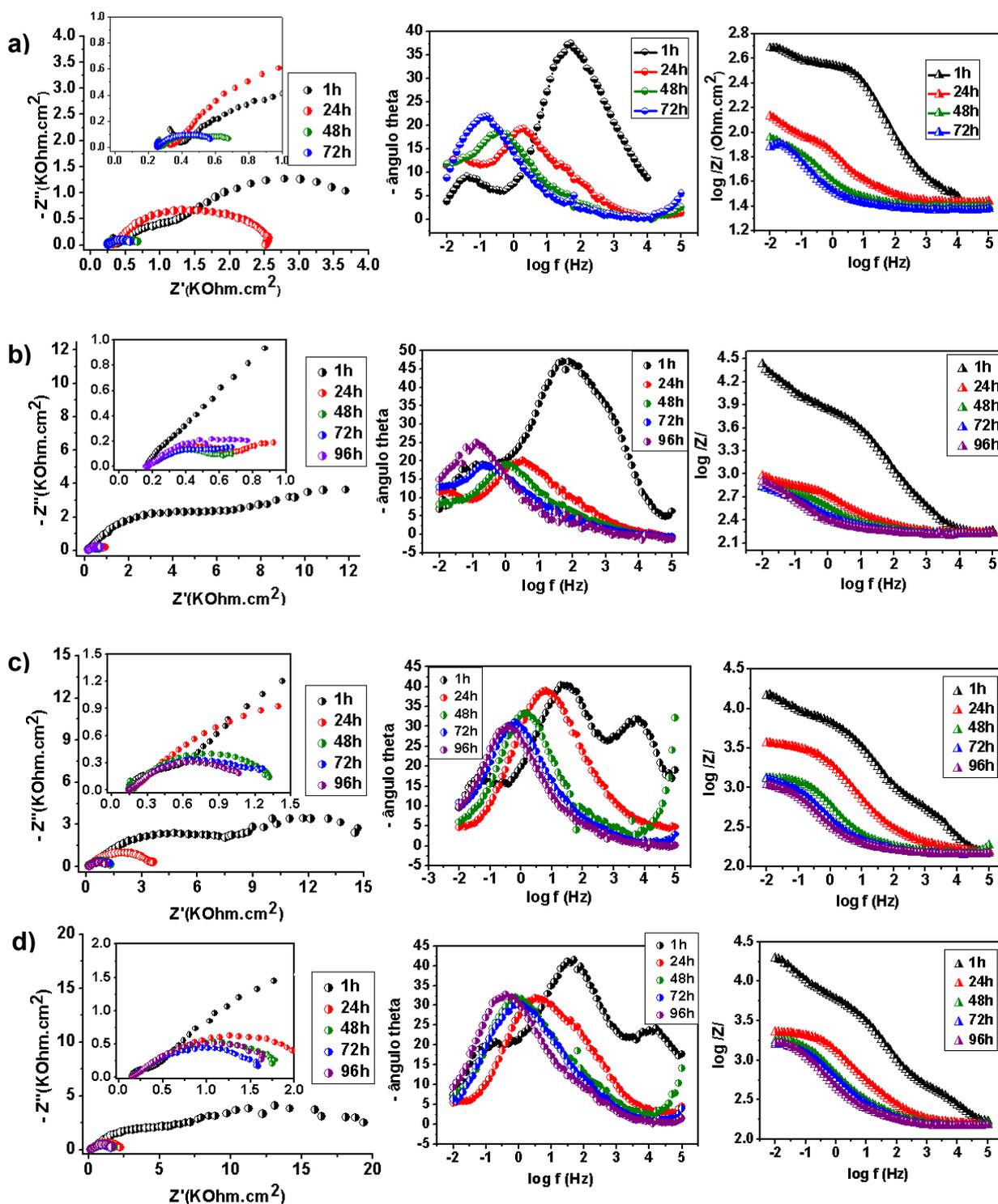
3.3.2 Espectroscopia de impedância eletroquímica

Na Figura 5 são apresentadas o gráfico de impedância para os todos os sistemas estudados em função do tempo de imersão (1 hora, 24 horas, 48 horas, 72 horas e 96 horas) no eletrólito de NaCl 0,05M. Para o aço galvanizado sem revestimento foi apresentado em função do tempo de imersão (1 hora, 24 horas, 48 horas e 72 horas) no eletrólito de NaCl 0,05M este foi avaliado até 72 horas devido ao substrato sem revestimento já ter apresentado a corrosão do ferro em 72 horas de imersão. Esses diagramas foram obtidos sequencialmente para uma mesma amostra e, portanto, representam a evolução da resposta do eletrodo em função do tempo de imersão na solução de ensaio.

Para o aço galvanizado sem revestimento (Figura 5a), o sistema 1 hHd (Figura 5b) e sistema 48 hHd (Figura 5e) observa-se na primeira hora de imersão um fenômeno em média frequência possivelmente associado ao efeito da permeabilidade do eletrólito através de produtos de corrosão do zinco, neste caso para o substrato, e para os sistemas 1 hHd e 48 hHd um fenômeno em média frequência, possivelmente associado ao efeito da permeabilidade do eletrólito através do filme, pois esses apresentaram valores maiores que o AG, isso indica a deficiência desses revestimentos por terem apresentado descontinuidades e fissuras no filme formado. Em todo o tempo de imersão (1 hora, 24 horas, 48 horas, 72 horas e 96 horas) observa-se um fenômeno em baixa frequência para o AG e para os sistemas 1 hHd e 48 hHd, que está associado à presença de produtos de corrosão do zinco.

Para os sistemas 3 hHd (Figura 5c) e 24 hHd (Figura 5d) observa-se apenas na primeira hora de imersão um fenômeno em alta frequência associado ao efeito barreira do filme. Após 24 horas de imersão há o surgimento de um fenômeno em

média frequência, possivelmente associado, ao efeito da permeabilidade do eletrólito através do filme. O comportamento observado para esses sistemas após 24 horas de imersão se mantém até o final do ensaio 96 horas de imersão. Contudo, foi observado valores de resistência maiores para o sistema 24 hHd, isso indica conforme observado nas imagens de MEV (Figura 1) e com o maior valor de ângulo de contato (Tabela 4) a formação de um filme mais homogêneo, porém, ainda assim com descontinuidades.



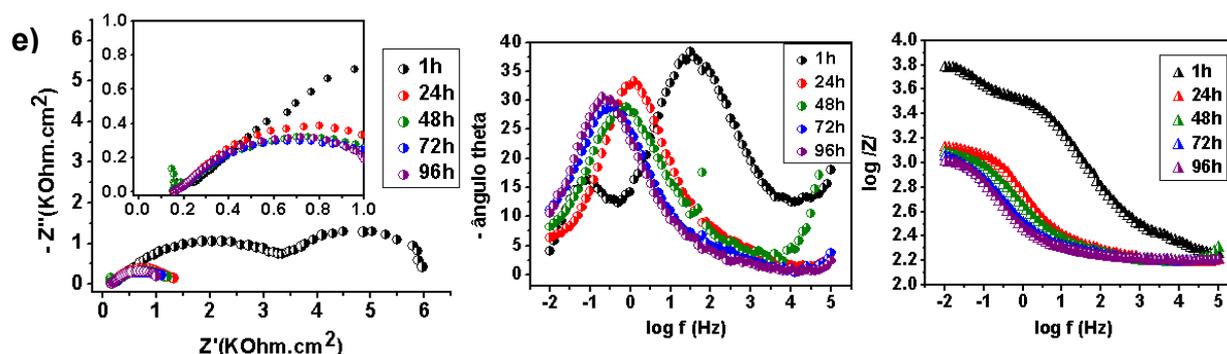


Figura 5. Diagramas de impedância obtidos em função do tempo de exposição em solução de NaCl 0,05M, sendo que: (a) AG, (b) 1 hHd, (c) 3 hHd, (d) 24 hHd e (e) 48 hHd.

4 CONCLUSÃO

Os resultados mostraram que o tempo de hidrólise interfere na formação do filme, e conseqüentemente nas propriedades protetivas do revestimento sobre o aço galvanizado.

Contudo, 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.

Os sistemas 3 hHd e 24 hHd foram os que apresentaram nos ensaios eletroquímicos melhores desempenho como efeito barreira contra a corrosão.

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.

REFERÊNCIAS

- 1 Standart definitions of terms relating to electroplating", B374, Book of ASTM Standarts, American Society for testing and materials.
- 2 WILLEY J. Modern Electroplanting; 4^a edition. The Electrochemical Society, 2000.
- 3 GRAEVE D., VEREECKEN J., FRANQUET A., SCHAFTINGHEN T. V., TERRYH H.; Silane coating of metal substrates: Complementary use of electrochemical, optical and thermal analysis for the evaluation of film properties. **Progress in Organic Coatings**, v. 59, p. 224-229, 2007.
- 4 FRANQUET A., TERRYH H., VEREECKEN J. Composition and thickness of non-functional organosilane films coated on aluminium studied by means of infra-red spectroscopic ellipsometry. **Thin Solid Films**, v. 441, p.76-84, 2003.
- 5 FRANQUET A., LAET D. J., SCHRAM T., TERRYH H., SUBRAMANIAM V., OOIJ W. J. V., VEREECKEN J.; Determination of the thickness of thin silane films on aluminium surfaces by means of spectroscopic ellipsometry. **Thin Solid Films**, v. 384, p. 37-45, 2001.
- 6 SETH A., OOIJ W. J. V., PUOMI P., YIN Z., ASHIRGADE A., BAFNE S., SHIVANE C.; Novel, one-step, chromate-free coatings containing anticorrosion pigments for metals-An overview and mechanistic study. **Progress in Organic Coatings**, v. 58, p. 136-145, 2007.
- 7 ZHELUDKEVICH M.L., SERRA R., MONTEMOR M. F., SALVADO I.M., FERREIRA M.G.S.; Corrosion protective properties of nanostructured sol-gel hybrid coating to AA2024-T3. **Surface & Coating Technology**, v. 200, p. 3084-3094, 2006.

- 8 MONTEMOR M. F., FERREIRA M. G. S.; Electrochemical study of modified bis-[triethoxysilylpropyl] tetrasulfide silane films applied on the AZ31 Mg alloy. **Electrochimica Acta**, v. 52, p. 7486-7495, 2007 .
- 9 PALOMINO L.H.M.; Caracterização microestrutural e eletroquímica de revestimentos ambientalmente amigáveis aplicados sobre a liga de Al 2024-T3. São Paulo, p.5-15, 2007.
- 10 OOIJ W. J. V., ZHU D., PALANIVEL V., LAMAR J. A., STACY M. “Potencial of silanes for chromate replacement in metal finishing industries”, Department of Materials Science Engineering. University of Cincinnati, Ohio, 2002 , http://www.eng.uc.edu/~wvanooij/SILANE/pot_chromate_rpl.pdf. Acesso em 27 de fevereiro de 2011.
- 11 ZHU D. “Corrosion protection of metals by silane surface treatment”, Dissertation – Doctor of Philosophy. Department of Materials and Engineering – University of Cincinnati, Ohio, 2005.
- 12 T. Child, W. J. V. Ooij. “Application of silane thecnology to prevent corrosion of metals improve paint adhesion”, **Coatings World**, p. 42-53, 1999.
- 13 KUNST S. R., MATOS J. F., SANTOS J. G., MALFATTI C. F. “Tratamiento superficial del acero galvanizado con peliculas hibridas constituidos por TMSPMA y TEOS”, **Información Tecnológica**, V. 22, N.5, p. 67-76, 2011.