

# INFLUÊNCIA DO PÓS-TRATAMENTO POR PROCESSO SOL-GEL PARA REVESTIMENTOS COMPÓSITOS ZINCO/TALCO E ZINCO/BENTONITA<sup>1</sup>

Marlla Vallerius da Costa<sup>2</sup>  
Célia de Fraga Malfatti<sup>3</sup>  
Cláudia Trindade Oliveira<sup>4</sup>  
Tiago Lemos Menezes<sup>5</sup>  
J-P Bonino<sup>6</sup>  
Iduvirges Lurdes Müller<sup>3</sup>

## Resumo

Este trabalho tem como objetivo estudar e comparar o comportamento eletroquímico de revestimentos compósitos de zinco/talco e zinco/bentonita com e sem aplicação de um filme de silanos. Foram estudados revestimentos compósitos obtidos por eletrodeposição de zinco com a incorporação de partículas cerâmicas de talco e bentonita à matriz metálica. A aplicação dos filmes de xerogel foi realizada pela técnica de *dip-coating* a partir de um sol com adição de cério. A caracterização eletroquímica foi realizada por meio de ensaios de EIS, monitoramento do OCP e curvas de polarização. A morfologia dos revestimentos foi avaliada por MEV. Os resultados obtidos mostraram que os filmes de xerogel promoveram o aumento da Rp para todos os sistemas. No entanto, ficou também evidenciado que os filmes de silanos obtidos apresentaram descontinuidades.

**Palavras-chave:** Revestimentos compósitos; Corrosão; Filmes silanos; Sais de cério.

## INFLUÊNCIA DO PÓS-TRATAMENTO POR PROCESSO SOL-GEL PARA REVESTIMENTOS COMPÓSITO ZINCO/TALCO E ZINCO/BENTONITA

### Abstract

The present work studies and compares the electrochemical behavior of zinc/talc and zinc/bentonite composite coatings with and without the application of a silane film. Composite coatings obtained by electrodeposition of zinc with the incorporation of ceramic particles of talc and bentonite into the metal matrix were studied. The application of the xerogel films was performed by dip-coating technique, from the sol with addition of cerium. The electrochemical characterization was carried out by tests of EIS, monitoring the OCP and polarization curves. Morphology of the coatings was evaluated by SEM. The results showed that xerogel films increased Rp for all systems. However, it was also evident that the obtained silane films showed discontinuities.

**Key words:** Composite coatings; Corrosion; Silane films; Cerium salts.

<sup>1</sup> *Contribuição técnica ao 64º Congresso Anual da ABM, 13 a 17 de julho de 2009, Belo Horizonte, MG, Brasil.*

<sup>2</sup> *Mestranda em Engenharia, área de concentração Ciência e Tecnologia de Materiais – PPGEM, DEMET, UFRGS, Porto Alegre, RS*

<sup>3</sup> *Dra. Professora, DEMET, UFRGS, Porto Alegre, RS*

<sup>4</sup> *Dra. Professora, ICET, Feevale, Novo Hamburgo, RS.*

<sup>5</sup> *Msc. em Engenharia, área de concentração Ciência e Tecnologia de Materiais, Laboratório de Corrosão, DEMAT, UFRGS, Porto Alegre, RS*

<sup>6</sup> *Dr, CIRIMAT, UPS, Toulouse, França*

# 1 INTRODUÇÃO

O fenômeno da corrosão pode ser caracterizado como a degradação do metal a partir de uma ação mecânica, química ou eletroquímica.<sup>(1)</sup> A corrosão em meios aquosos é um processo espontâneo em que ocorrem duas ou mais reações eletroquímicas. A reação anódica corresponde à oxidação do metal, enquanto que a reação catódica poderá estar associada a fenômenos de diferentes naturezas, dependendo da solução eletrolítica.<sup>(2)</sup>

O zinco tem sido proposto como revestimento para proteção contra corrosão de substratos de aço.<sup>(3)</sup> Nesse caso, atua como ânodo de sacrifício e é corroído preferencialmente em relação ao metal base, precipitando hidróxidos e óxidos de zinco, formando dessa forma uma barreira protetora bastante efetiva quanto à resistência à corrosão.<sup>(4)</sup> Os revestimentos de zinco têm importante aplicação industrial por apresentarem um bom desempenho protetor aliado a um baixo custo. No entanto, as aplicações industriais têm exigido revestimentos de zinco cada vez mais otimizados. Nesse sentido, alternativas para aperfeiçoar as características dos revestimentos de zinco têm sido estudadas. Pesquisas relacionadas ao desenvolvimento de ligas de zinco<sup>(5)</sup> e revestimentos compósitos de zinco mostraram que esses sistemas apresentaram melhores resultados em relação ao comportamento mecânico e resultados similares quanto ao comportamento eletroquímico comparativamente ao revestimento de zinco puro.<sup>(6)</sup> Dupuy<sup>(7)</sup> observou que revestimentos compósitos com partículas lubrificantes fornecem características lubrificantes importantes ao revestimento de zinco. A incorporação de partículas de talco e bentonita à matriz metálica de zinco promove o aumento da resistência ao desgaste por adesão do revestimento, pois tornam o revestimento auto-lubrificante.<sup>(8)</sup>

Revestimentos de conversão química, como cromatos, são normalmente aplicados sobre o revestimento de zinco com o objetivo de conferir maior resistência à corrosão. Embora as camadas de cromatização sejam efetivas na proteção de diversos materiais, os compostos de  $\text{Cr}^{6+}$  são considerados agentes carcinogênicos o que têm restringido o seu uso.<sup>(9)</sup> Por esta razão, muitas pesquisas são propostas e incentivadas para a elaboração de revestimentos alternativos capazes de substituir a cromatização hexavalente e, até mesmo, a trivalente.<sup>(10)</sup> Além disso, existem pesquisas que comprovam que a estabilidade química ao longo do tempo da camada de cromato, obtida por cromatização é duvidosa.<sup>(11)</sup>

Entre os revestimentos protetores que podem ser considerados substitutos aos processos de cromatização e ambientalmente aceitáveis estão as camadas híbridas orgânico-inorgânicas. O silanos têm sido propostos como pós-tratamentos para melhorar a proteção contra a corrosão de revestimentos de zinco obtidos por galvanização a quente.<sup>(12)</sup> Compostos híbridos como os silanos, por exemplo, apresentam na sua estrutura grupos orgânicos e inorgânicos, conferindo maiores flexibilidade, densidade e compatibilidade funcional. A camada orgânica pode ser obtida por meio de pós-tratamento de revestimentos com filmes de silanos. A mesma age como um filme barreira, pois retarda a penetração de espécies agressivas até o substrato metálico, fornecendo proteção contra corrosão. Os grupos inorgânicos apresentam características de materiais cerâmicos, contribuindo para o aumento da resistência, durabilidade e adesão ao substrato metálico.<sup>(13)</sup>

Os revestimentos silanos obtidos pelo processo sol-gel baseiam-se em duas importantes reações: hidrólise e condensação.<sup>(14)</sup> Estas reações levam à obtenção de um xerogel, com as mesmas características da solução que lhe deu origem. Um método de aplicação deste sol-gel é o *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.<sup>(15)</sup> O desempenho dos revestimentos silanos pode ser melhorado a partir da adição de inibidores de corrosão. Estudos recentes demonstraram que os cátions de terras raras, em particular o cério, podem conferir proteção contra a corrosão comparável aos cromatos.<sup>(16)</sup> Dentre os possíveis aditivos, sais de cério e lantânio têm apresentado promissoras propriedades para inibir o processo de corrosão do aço,<sup>(17)</sup> aço galvanizado<sup>(18)</sup> e de alumínio e suas ligas.<sup>(19)</sup> A resistência à corrosão produzida pelo cério pode ser atribuída à formação e precipitação de óxidos ou hidróxidos de cério nos sítios catódicos.<sup>(20)</sup> A produção destes óxidos e hidróxidos, de forma alternada, promove uma redução da taxa de reações catódicas, aumentando a resistência à corrosão do material.<sup>(21)</sup>

No presente trabalho, estudou-se a influência do pós-tratamento com um filme de silano (elaborado com adição de cério) sobre o comportamento eletroquímico de revestimentos compósitos de zinco/talco e zinco/bentonita. Os filmes de silano foram obtidos por *dip-coating* com velocidade controlada de 20 cm.min<sup>-1</sup>.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Elaboração dos Revestimentos

Para elaboração dos revestimentos compósitos de zinco/talco e zinco/bentonita utilizou-se um eletrólito com a seguinte composição: ZnCl<sub>2</sub> 85g.L<sup>-1</sup>; KCl 210g.L<sup>-1</sup>, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 25g.L<sup>-1</sup>, sem adição de quaisquer aditivos, como abrillantadores ou niveladores. O sistema utilizado para eletrodeposição dos revestimentos compósitos de zinco foi constituído por uma célula na qual foram imersos dois eletrodos, em um eletrólito contendo partículas cerâmicas em suspensão. Agitação mecânica foi empregada para manter as partículas em suspensão e favorecer o deslocamento das mesmas em direção ao cátodo. A temperatura de operação ficou entre 20°C e 35°C e o pH ficou entre 4,8 – 5,2. Os revestimentos foram obtidos sobre um substrato de aço 1020. A eletrodeposição foi efetuada a uma densidade de corrente de 2 A/dm<sup>2</sup> por 30 minutos, esses parâmetros permitiram a obtenção de revestimentos com espessura em torno de 20µm.

Os revestimentos sol-gel foram obtidos por *dip-coating* a uma velocidade de retirada de 20 cm.min<sup>-1</sup> a partir de um sol constituído pelos silanos MAP (-3-(Trimethoxysilyl) propyl methacrylate) e TEOS (tetraethyl orthosilicate) com adição de cério na concentração de 0,01M.

## 2.2 Caracterização dos Revestimentos

### 2.2.1 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 de 20keV.

### 2.2.2 Caracterização eletroquímica

Para a investigação eletroquímica foi utilizado um potenciostato (AUTOLAB PGSTAT 30) acoplado a um analisador de resposta em frequência (FRA), para as medidas de impedância eletroquímica. Os ensaios foram realizados em uma célula eletroquímica de três eletrodos, onde se utilizou como eletrodo de trabalho as amostras de zinco, zinco/sol-gel, zinco/talco, zinco/talco/sol-gel, zinco/bentonita e zinco/bentonita/sol-gel (área aparente de 0,626 cm<sup>2</sup>), como eletrodo de referência calomelano saturado (ECS) e o como contra eletrodo, um fio de platina.

O eletrólito utilizado foi NaCl 5%. O potencial de circuito aberto foi monitorado durante a primeira hora de imersão das amostras no eletrólito. As medidas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) foram realizadas no potencial de circuito aberto na faixa de frequência de 100kHz a 10mHz, com amplitude de sinal senoidal de 10 mV. As curvas de polarização foram obtidas com velocidades de varredura de 5 mV/s (parâmetro definido de acordo com dados da literatura<sup>(13)</sup>) em uma faixa de potencial de 200 mV (abaixo do potencial de circuito aberto) até 200mV (acima do potencial de circuito aberto).

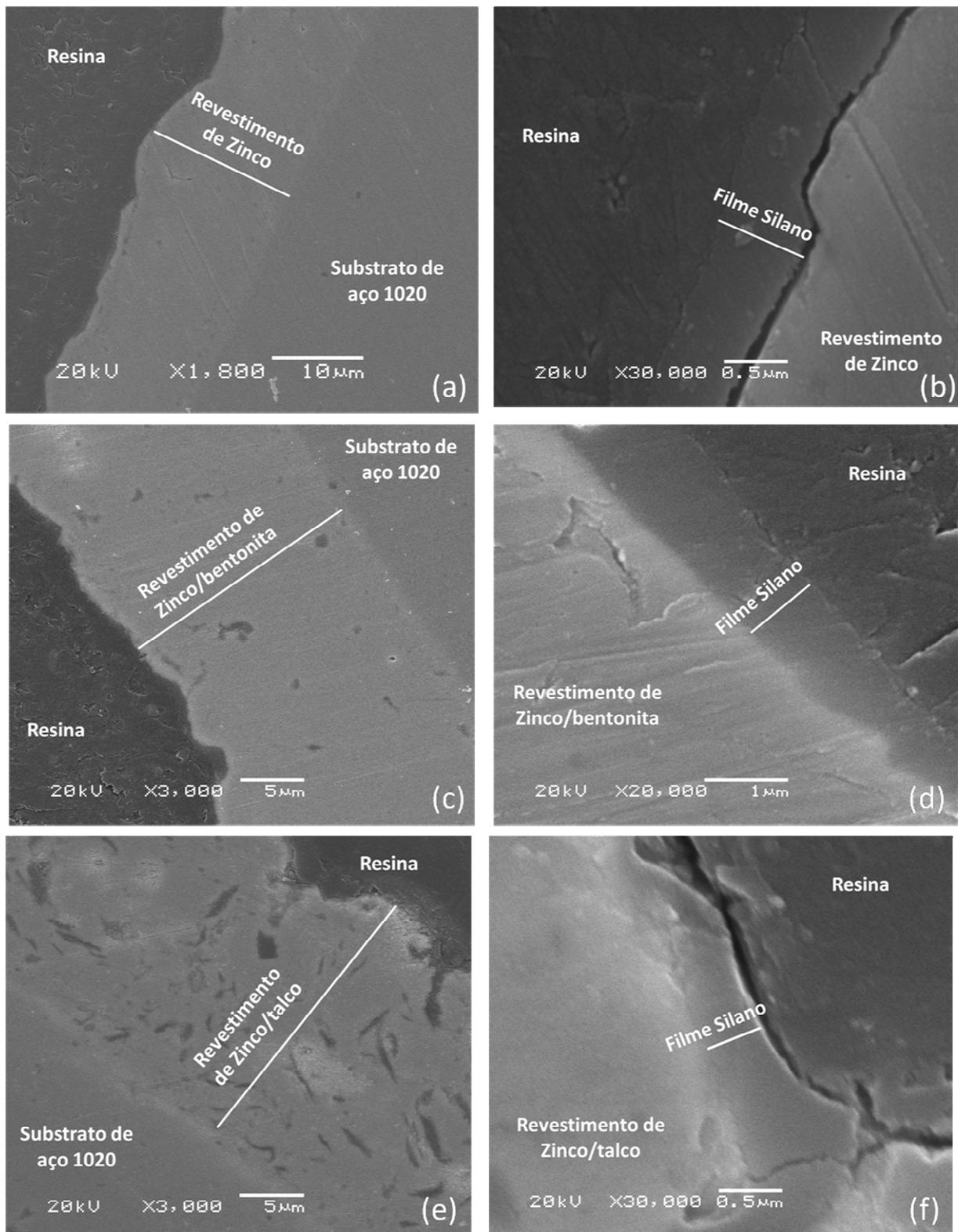
## 3 RESULTADOS

### 3.1 Caracterização Morfológica

Para os revestimentos silanos elaborados por *dip-coating*, a espessura do revestimento é função da velocidade de retirada, e a partir da análise em corte transversal dos revestimentos (Figura 1) pode-se determinar a espessura da camada (Tabela 1).

**Tabela 1:** Dados de cálculo da espessura do filme de sol-gel para os revestimentos compósitos

<b>Amostra</b>	<b>Espessura (µm)</b>	<b>Desvio padrão</b>
Zinco/sol-gel	0,604	0,060
Zinco/bentonita/sol-gel	0,490	0,035
Zinco/talco/sol-gel	0,490	0,088

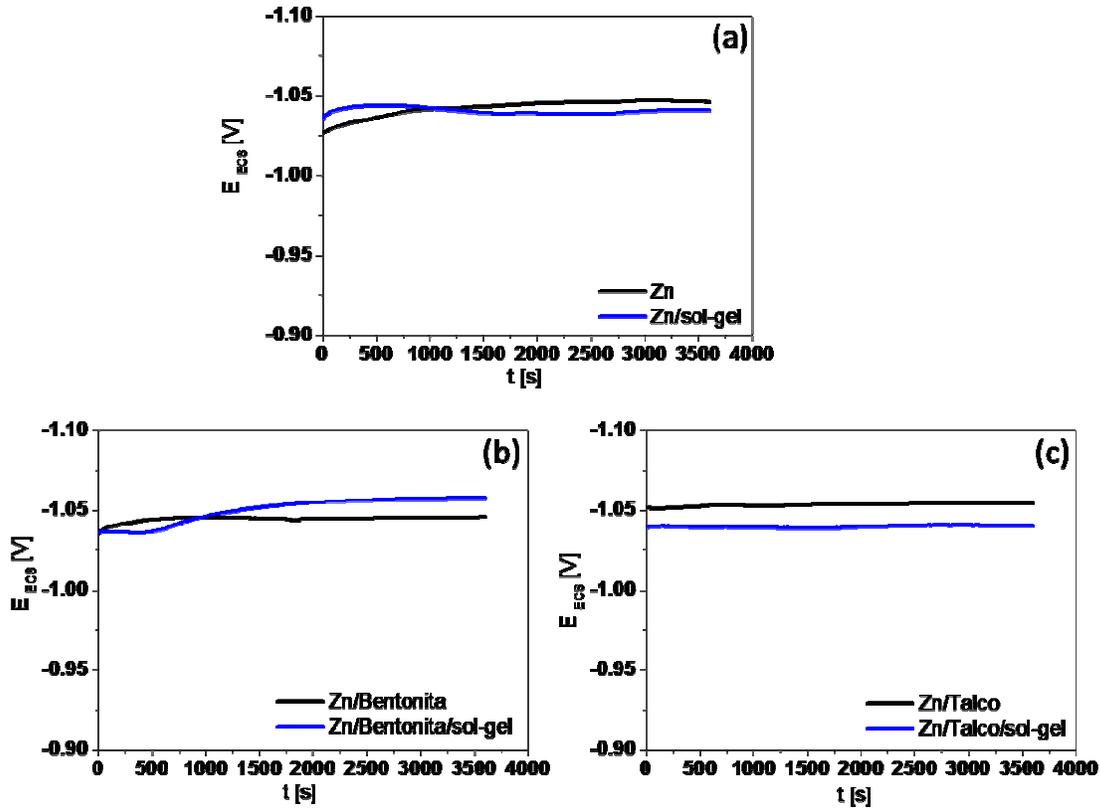


**Figura 1:** Micrografias obtidas ao MEV de corte transversal para os revestimentos: (a) revestimento de zinco/sol-gel; (b) revestimento de zinco/sol-gel evidenciando o filme silano; (c) revestimento de zinco/bentonita/sol-gel; (d) revestimento de zinco/bentonita/sol-gel evidenciando o filme silano; (e) revestimento de zinco/talco/sol-gel; (f) revestimento de zinco/talco/sol-gel evidenciando o filme silano.

## 3.2 Caracterização Eletroquímica

### 3.2.1 Potencial de circuito aberto x tempo

Foram realizadas medidas de potencial de circuito aberto a fim de monitorar a variação do potencial com o tempo de imersão (Figura 2/Figura 2).



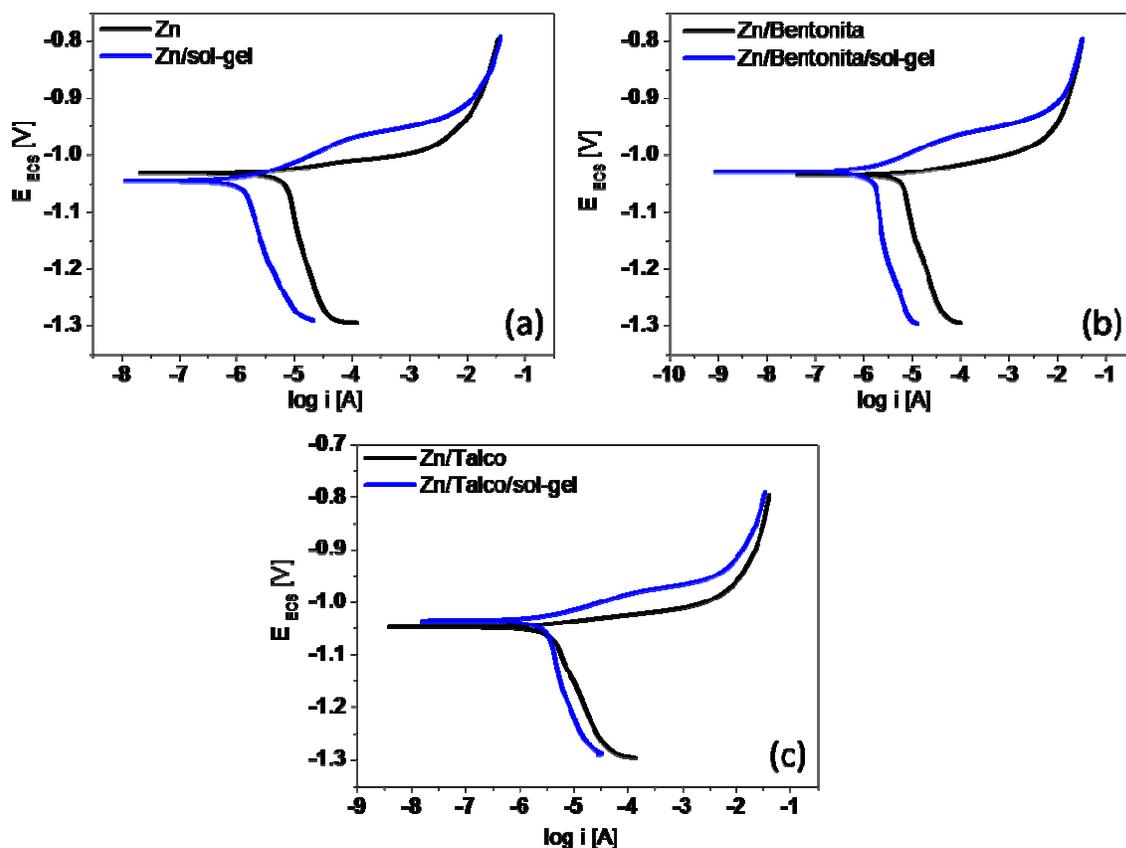
**Figura 2:** Gráficos de medida do potencial de circuito aberto: (a) revestimento de zinco e zinco/sol-gel (b) revestimento zinco/bentonita e zinco/bentonita/sol-gel; (c) revestimento composto zinco/talco e zinco/talco/sol-gel.

### 3.2.2 Curvas de polarização

A partir da extrapolação das retas de Tafel, aplicada às curvas de polarização obtidas na Figura 3/Figura 3, 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 2).

**Tabela 2:** Elementos obtidos na simulação das retas de Tafel com o programa GPES da AUTOLAB.

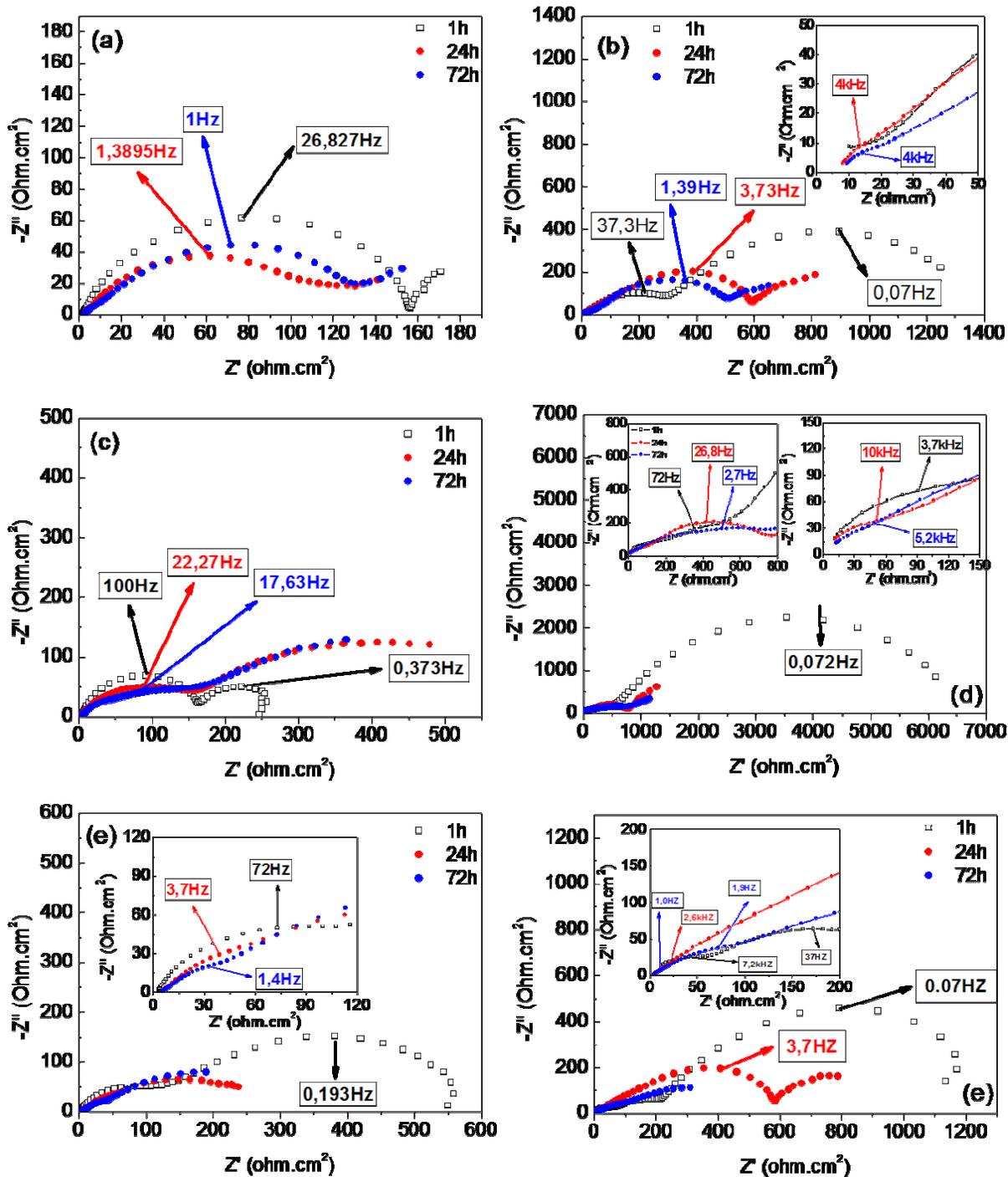
	Zn	Zn/sol-gel	Zn/Bentonita	Zn/Bentonita/sol-gel	Zn/Talco	Zn/Talco/sol-gel
$i_{corr}$ (A/cm <sup>2</sup> )	1,01E-5	2,03E-6	8,71E-6	2,39E-6	4,91E-6	2,445E-6
$E_{corr}$ (mV)	-1.026	-1.046	-1,036V	-1,024V	-1,042	-1.024
$R_p$	3.4E+2	4.17E+3	3.75E+2	5.37E+3	3.52E+2	5.61E+3



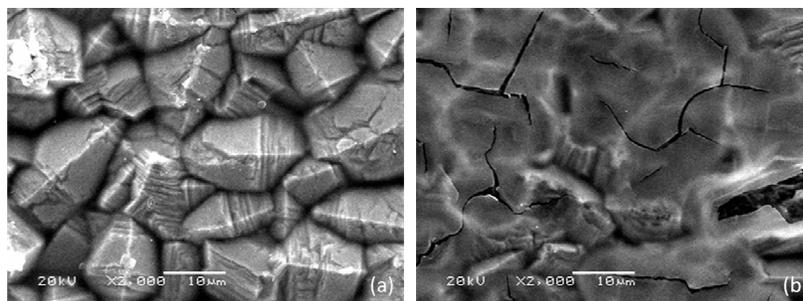
**Figura 3:** Curvas de polarização obtidas para as amostras de zinco compósito, sem e com pós-tratamento sol-gel com taxa de varredura de 5mV/s. (a) revestimento de zinco e zinco/sol-gel (b) revestimento zinco/bentonita e zinco/bentonita/sol-gel; (c) revestimento compósito zinco/talco e zinco/talco/sol-gel.

### 3.2.3 Espectroscopia de impedância eletroquímica

Os diagramas de Nyquist obtidos por ensaio de impedância eletroquímica realizados durante 72 horas de imersão estão apresentados na Figura 4. Observa-se ao final do ensaio de impedância o aspecto da amostra conforme Figura 5 (b).



**Figura 4:** Diagramas de impedância com o tempo de imersão em NaCl 5% para os revestimentos (a) revestimento de zinco; (b) revestimento de zinco/sol-gel; (c) revestimento de zinco/bentonita; (d) revestimento de zinco/bentonita/sol-gel; (e) revestimento de zinco/talco; (f) revestimento de zinco/talco/sol-gel.



**Figura 5:** Micrografias obtidas ao MEV Revestimento de zinco/sol-gel: (a) antes do ensaio de impedância; (b) após ensaios de impedância (72 horas de imersão).

#### 4 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Os filmes de xerogel obtidos sobre a superfície dos revestimentos de zinco e zinco compósito apresentaram um aspecto homogêneo e uma cobertura regular (Figura 1 e Figura 5 (a)). Os valores de espessura observados para o filme silano (Tabela 1) indicaram uma diminuição da espessura para os filmes elaborados sobre os revestimentos compósitos comparativamente ao revestimento de zinco. Isso pode estar relacionado com a rugosidade, que aparentemente é mais elevada para os revestimentos compósitos (Figura 1 (c) e (e)) devido à incorporação das partículas. Dessa forma, a espessura de filme silano parece sofrer influência da rugosidade da superfície tendo sido observado maiores espessuras para o filme nas regiões de vales e menores espessuras nas regiões de pico (Figura 1 (b), (d) e (f)). Além disso, é preciso considerar que o revestimento compósito apresenta áreas de interface entre a partícula e a matriz metálica, o que poderia favorecer a impregnação do filme nessas regiões.

Após o ensaio de polarização, as amostras (imagens de MEV não mostradas no corpo do trabalho) com revestimento de zinco sem pós-tratamento com filme de silano, apresentaram dissolução homogênea, enquanto as amostras recobertas com silanos apresentaram fissuras no revestimento de silano com redução do ataque ao revestimento de zinco e zinco-compósito.

Os valores dos potenciais de circuito aberto (Figura 2) ficaram muito próximos para todos os revestimentos com ou sem pós-tratamento com o filme de silano. Isso indica que o filme de silano provavelmente é permeável, fazendo com que o potencial de circuito aberto medido esteja associado principalmente ao revestimento de zinco e zinco compósito. O filme de silano deveria constituir uma barreira entre os revestimentos de zinco (ou zinco compósito) e o meio e, portanto, promover um deslocamento do potencial de circuito aberto no sentido de potenciais menos ativos, o que não foi verificado para os sistemas estudados.

Ainda que a adição de partículas não tenha modificado de modo importante o potencial de corrosão dos revestimentos compósitos sem pós-tratamento com silano, pode-se observar a diminuição do  $I_{corr}$  e o aumento da  $R_p$ , comparativamente ao revestimento de zinco sem incorporação de partículas (Tabela 2). Esse fato indica que a presença de partículas não prejudica a resistência à corrosão do revestimento de zinco nas condições investigadas, e que, além disso, pode inclusive melhorar o desempenho desses revestimentos. Porém, independente do tipo de partículas (talco

ou bentonita), os revestimentos compósitos apresentaram um comportamento semelhante quanto à resistência à corrosão.

O pós-tratamento com silano promoveu o aumento da resistência de polarização ( $R_p$ ) e a diminuição do  $I_{corr}$  para todos os revestimentos estudados (Tabela 2). Isso evidencia o efeito positivo da presença do filme de silano na proteção contra a corrosão dos revestimentos de zinco e zinco-compósito. Todos os sistemas (zinco e zinco-compósito), com pós-tratamento com silano, apresentaram deslocamento da curva catódica e da curva anódica (Figura 3). Esse efeito verificado era esperado considerando-se que ao revestimento silano foi adicionado Ce, que atua, de acordo com alguns autores, como inibidor catódico e anódico, ainda que alguns autores defendam a atuação do cério apenas como inibidor catódico.<sup>(22)</sup>

A partir do diagrama de Nyquist (Figura 4), é possível observar que os revestimentos de zinco e zinco/compósitos sem pós-tratamento com silano (Figura 4(a), (c) e (d)) apresentaram dois arcos capacitivos. No caso do revestimento de zinco, o arco em baixa frequência está associado, possivelmente, à difusão através do produto de corrosão formado sobre esse revestimento, enquanto o arco em média frequência está associado ao fenômeno de transferência de carga na interface do revestimento de zinco, o que concorda com resultados obtidos por outros autores.<sup>(23)</sup> Para os revestimentos de zinco compósito, o arco em baixa frequência, está, possivelmente, associado ao efeito de difusão através da interface partícula/zinco, enquanto o arco em média frequência está associado ao fenômeno de transferência de carga na interface do revestimento de zinco, comportamento também discutido por outros autores.<sup>(8)</sup>

Após o tratamento com silanos (Figura 4 (b), (d) e (e)), foi verificada a existência de três arcos capacitivos: o primeiro em alta frequência, o segundo em média frequência e o terceiro em baixa frequência. O arco capacitivo em média frequência está associado ao fenômeno de transferência de carga na interface do revestimento de zinco. Isso pode ser comprovado a partir da comparação dos valores de resistência, obtidos pela extrapolação dos arcos capacitivos em média frequência para os revestimentos de zinco sem filme silano (Figura 4 (a), (c) e (e)), e com filme silano (Figura 4 (b), (d) e (f)). Além disso, para os revestimentos de zinco e zinco-compósito com pós-tratamento com silano, o arco capacitivo em baixa frequência está, possivelmente, associado ao filme de silano, enquanto que o arco capacitivo em mais alta frequência está associado ao efeito de poros ou descontinuidades desse filme.

A resistência de transferência de carga do zinco ficou na ordem de  $120 \text{ Ohm.cm}^2$  para as amostras de zinco e zinco/compósito. Entretanto, para os revestimentos de zinco e zinco/compósito pós-tratados com filmes de silano foram observados valores de resistência do arco capacitivo em média frequência na ordem de  $300 \text{ Ohm.cm}^2$ , na primeira hora de imersão, evoluindo para valores entre  $400$  e  $800 \text{ Ohm.cm}^2$  após 24 horas de imersão, indicando dessa forma possíveis efeitos da proteção do filme de silano ou do inibidor de corrosão (cério) sobre a corrosão do revestimento de zinco.

O arco capacitivo em baixa frequência para as amostras com o pós-tratamento sol-gel apresentaram valores de resistência duas vezes maiores do que as resistências associadas ao arco capacitivo em média frequência, característico do revestimento de zinco e zinco compósito, para os três períodos de tempo considerados. Contudo, com a evolução do tempo de imersão para 24 horas e depois para 72 horas, os revestimentos

pós-tratados com silanos apresentam uma diminuição do arco capacitivo em baixa frequência, o que indica a diminuição da resistência do filme de silano, podendo essa diminuição estar associada à degradação desse filme pela formação de trincas que favoreceram a permeação do eletrólito e então, o ataque ao revestimento de zinco e zinco compósito em determinadas regiões, como pode ser visto na Figura 5 (b). A presença de defeitos pontuais no filme de silano pode favorecer a corrosão localizada do revestimento de zinco, por isso, normalmente são adicionados inibidores de corrosão ao filme de silano. No caso específico do presente trabalho, a adição de cério como inibidor de corrosão deveria contribuir para a reconstituição do filme barreira quando esse fosse danificado, e isso pode ser evidenciado pela evolução da resistência dos revestimento de zinco e zinco compósito (tratados com silanos) com o tempo de imersão.

## 5 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos mostraram que os filmes de silanos apresentaram-se aparentemente homogêneos na superfície dos revestimentos de zinco e zinco compósito. Porém, conforme o monitoramento do potencial de circuito aberto ficou evidenciado que os filmes de silanos apresentavam-se permeáveis ao meio, fato que diminuiu sua eficácia como um filme barreira. O revestimento de silano aplicado sobre os revestimentos de zinco e zinco-compósito promoveu o aumento da resistência de polarização promovendo uma conseqüente diminuição da taxa de corrosão. A adição de cério ocasionou deslocamentos nas curvas de polarização tanto anódica como catódica, apresentando dessa forma um comportamento de inibidor misto. Pela técnica de impedância, verificou-se que a resistência dos filmes silanos apresentou valores superiores a resistência dos revestimentos de zinco e zinco compósito. Contudo, é preciso considerar a forma de corrosão desenvolvida por esses sistemas. A presença de defeitos pontuais no filme de silano pode favorecer a corrosão localizada do revestimento de zinco.

## Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq e FINEP.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 GENTIL, V. **Corrosão**. 4ª ed. Rio de Janeiro: Ao Livro Técnico e Científico, 2003. p.14/15.
- 2 MULLER, I.L. Eletroquímica e Nanotecnologia. In: POHLMANN, A.R.; PETTER, O.P.; BALZARETTI, N.M.; GUTERRES, S.S. (Org.). **Tópicos em nanociência e Nanotecnologia**. Rio Grande do Sul: II Mostra CNANO UFRGS. Centro de Nanociência e Nanotecnologia, 2008. cap. 1, p. 09-21.
- 3 YE, M.; DELPLANCKE, J.L., BERTON, G.; SEGERS, L.; WINAND, R. Characterization and adhesion strength study of Zn coatings electrodeposited on steel substrates. *Surface and Coatings Technology* 105 (1998) 184–188.
- 4 PANOSSIAN, Z. Corrosão e proteção contra corrosão em equipamentos e estruturas metálicas. IPT, 1993. 2ª vol.
- 5 SPERB, A. L. Caracterização das Ligas Zinco-Níquel Eletrodepositadas a partir de Soluções de Cloreto. Porto Alegre. 2001. 80p. Dissertação (Mestrado em Engenharia)- Escola de

- 
- Engenharia, Curso de Pós-Graduação em Engenharias de Minas, Metalurgia e dos Materiais da UFRGS.
- 6 PRAVEEN, B.M.; VENKATESHA, T.V.; ARTHOBA NAIK, Y.; PRASHNTHA, K. Corrosion studies of carbon nanotubos-Zn composite coating. *Surface & Coating Technology* 210 (2007) 5836-5842.
  - 7 DUPUY, J.L. Elaboration et caracterisation de revêtements composites lubrifiants. 2003, 67P., Diplome D'études Superieures Specialisees, Universite Paul Sabatier, Toulouse, France.
  - 8 MENEZES, T. L. Elaboração e Caracterização de Revestimentos Compósitos de Zinco com Talco e Bentonita. Porto Alegre. 2008. 93p. Dissertação (Mestrado em Engenharia)- Escola de Engenharia, Curso de Pós-Graduação em Engenharias de Minas, Metalurgia e dos Materiais da UFRGS.
  - 9 SANTOS, F.R.S.; CHAO, L.Y.; SILVA, M.R.; LUI, A. Estudo Comparativo entre o Processo de Cromatização Hexavalente e Trivalente. In: XI ENCONTRO LATINO AMERICANO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA E VII ENCONTRO LATINO AMERICANO DE PÓS-GRADUAÇÃO – UNIVERSIDADE DO VALE DO PARAÍBA, 40., 2007, São José dos Campos. São Paulo: 2007. p. 576-578.
  - 10 GARCIA-HERAS, M.; JIMENEZ-MORALES, A.; CASAL,B.; GALVAN, J.C.; RADZK, S. I, M.A. VILLEGAS, J. *Alloys & Compounds*, 380, p 219-224, 2004.
  - 11 PANOSSIAN, Z., CROMATIZAÇÃO, PÓS TRATAMENTO DO REVESTIMENTO DE ZINCO: PARTE III, Tratamento de Superfícies, São Paulo, nº 87, páginas 16-22, 1998.
  - 12 FERREIRA, M. G. S. Silanes and rare earth salts as chromate replacers for pre-treatments on galvanised steel *Electrochimica Acta*. n. 49, p. 2927–2935, 2004.
  - 13 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.
  - 14 MONTEMOR, M.F.; FERREIRA, M.G.S. Electrochemical study of modified bis-[triethoxysilylpropyl] tetrasulfide silane films applied on the AZ31 Mg alloy. *Electrochimica Acta*. n. 52, p. 7486–7495, 2007.
  - 15 L.D. LANDAU, B.G. LEVICH, *Acta Physiochim.*, U.R.S.S, 17 (1942) 42-54.
  - 16 ARENAS M.A.; DE DAMBORENEA, J.J. Growth mechanisms of cerium layers on galvanised steel. *Electrochimica Acta* 48 (2003) 3693-3698.
  - 17 BERNAL, S.; BOTANA, F.J.; CALVINO, J.J.; MARCOS, M.; PÈREZ-OMIL, J.A.; VIDAL, H. Lanthanide salts as alternative corrosion inhibitors. *J. Alloys Compd.* 225 (1995) 638.
  - 18 ARAMAKI, K. The inhibition effects of cation inhibitors on corrosion of zinc in aerated 0.5 M NaCl *Corros. Sci.* 43 (2001) 1573.
  - 19 A.J. Aldykiewicz Jr, A.J. Davenport, H.S. Isaacs, *J. Electrochem.Soc.* 143 (1) (1996) 147.
  - 20 MONTEMOR, M.F.; SIMOES, A.M.; FERREIRA, M.G.S. Composition and corrosion behaviour of galvanised steel treated with rare-earth salts: the effect of the cation. *Progress in Organic Coatings* 44 (2002) 111-120.
  - 21 GEARY, M.; BRESLIN, C. B. The influence of dichromate and cerium passivation treatments on the dissolution of Sn/Zn coatings. *Corrosion Science*, 39, Issue 8, August 1997, Pages 1341-1350.
  - 22 FERREIRA, M.G.S.; DUARTE, R.G.; MONTEMOR, M.F.; SIMOES, A.M.P. Silanes and rare earth salts as chromate replacers forpre-treatments on galvanised steel *Electrochimica Acta* 49 (2004) 2927–2935.
  - 23 Manov S.; Lamazouère A.M.; Ariès L., Electrochemical study of the corrosion behavior of zinc treated with a new organic chelating inhibitor. *Corrosion Science* 42 (2000) 1235±1248.