

Avaliação da resistência à corrosão do filme de silanoviniltrimetoxissilano modificado com íons Ce (III) e Ce (IV) como pré-tratamento do aço carbono

Evaluation of the corrosion resistance of the vinyltrimethoxysilane film modified with Ce(III) or Ce(IV) ion as carbon steel pretreatment

Javan Grisente dos Reis da Costa¹, Kleber Gustavo da Silva¹,
Franco Dani Rico Amado¹, Vera Rosa Capelossi¹,
Fernando Cotting², Idalina Vieira Aoki²

¹Universidade Estadual de Santa Cruz, Campus Soane Nazaré de Andrade (Salobrinho), Km 16 - BR-415, CEP 45662-900, Ilhéus, Bahia, Brasil.

²Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Av. Prof. Gualberto, nº 308, CEP 05508-000, São Paulo, São Paulo, Brasil.

e-mail: javan-grisente@hotmail.com, gustavo.souza.ht@gmail.com, franco.amado@gmail.com, vera.rosa@gmail.com, fernandocotting@gmail.com, idavaoki@usp.br

RESUMO

Silanos são compostos organo funcionais utilizados como agentes de acoplamentos entre interfaces orgânico-inorgânicas, com boas propriedades de adesão. Por esta razão, o uso de silanos como pré-tratamento para aços, vem ganhando espaço já que também são geradores de resíduos de menor toxicidade ao meio ambiente e à saúde humana. Para melhorar a barreira de proteção do filme de silano e conferir propriedades de autorreparação, esses filmes podem ser modificados com íons cério. Assim, esse trabalho tem como objetivo avaliar a resistência à corrosão do filme de silanoviniltrimetoxissilano (VTMOS) modificado com íons Ce(III) ou íons Ce(IV) aplicado em aço carbono, utilizando a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), técnica de varredura por eletrodo vibratório (*Scanning Vibrating Electrode Technique* - SVET), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e transformada de Fourier de espectroscopia na região do infravermelho (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy* - FTIR). Os resultados mostraram que os filmes com adição de íons Ce(IV) apresentaram uma melhor resistência à corrosão se comparados aos filmes com íons Ce(III), isto porque o filme formado com a adição de íons Ce(IV) mostrou um melhor efeito barreira devido à uma maior reticulação do filme.

Palavras-chave: Silanos, corrosão, EIE, SVET, íons cério.

ABSTRACT

Silanes are organo functional compounds used as coupling agents between organic-inorganic interfaces, with good adhesion properties. For this reason, the use of silanes as pre-treatment for carbon steel is becoming more and more applicable, since they are also generators of less toxicity residues to the environmental and human health. In order to improve the barrier protection of the silane film and confer self-healing properties, these films can be modified by addition of cerium ions. Thus, these work aims to evaluate the corrosion resistance of vinyltrimethoxysilane (VTMOS) film modified with Ce(III) ions or Ce(IV) ions for carbon steel, using the electrochemical impedance spectroscopy (EIS), scanning vibrating electrode technique (SVET), scanning electron microscopy (SEM) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The results show that Ce(IV) ions addition improved better corrosion resistance than the films with Ce(III) ions. The higher barrier effect is since the film formed in the presence of Ce(IV) ions is better reticulated.

Keywords: Silane, corrosion, EIS, SVET, cerium ions.

1. INTRODUÇÃO

Na indústria automotiva, de eletrodomésticos da linha branca, aeronáutica e informática pré-tratamentos anticorrosivos são largamente utilizados, aumentando a vida útil dos materiais metálicos. Atualmente, os processos mais utilizados para conferir uma maior proteção aos metais nestas indústrias são a anodização, a cromatização e a fosfatização [1,2]. Esses pré-tratamentos, apesar de eficazes, apresentam elevada toxicidade e um alto impacto ao meio ambiente [3-6].

A exposição ao cromo pode causar lesões na pele, bronquite e em doses elevadas pode causar muitos tipos de câncer. Visto isso, abre-se espaço para o desenvolvimento de novos pré-tratamentos que sejam menos nocivos à saúde humana e menos prejudiciais ao meio ambiente. Uma dessas alternativas pode ser o uso de silanos, cuja utilização gera resíduos de baixa toxicidade e que necessitam de pouco tratamento para o seu descarte adequado [2,3,4].

Atualmente, os silanos têm grande destaque quando utilizados como agentes de acoplamento entre interfaces orgânico-inorgânicas e são conhecidos como organosilanos, já que possuem boas propriedades de adesão, formando fortes ligações resistentes à água e outros reagentes químicos [2-9]. Devido a essa característica e por possuir grande reatividade com os metais, os silanos vêm sendo utilizados como agentes promotores de aderência por formarem películas finas que promovem a proteção contra a corrosão comparável à pré-tratamentos baseados em fosfatos e cromatos [3-6]. Porém, apenas com o pré-tratamento de silano a duração da proteção conferida ao metal contra a corrosão é de cerca de 6 meses, o que torna necessário propor aditivos ao mesmo, como adicionar inibidores de corrosão, para que o tempo de proteção aos ataques corrosivos seja mais longo. A combinação silanos/inibidores também se mostra promissora, pois podem melhorar a reticulação do filme formado e potencializar a proteção das ligas metálicas [3-12].

Dentre esses inibidores de corrosão se destacam os íons de cério (Ce), que é comumente encontrado em forma de óxido ou sais de cério, que dissociados em água podem formar duas espécies, íons de Ce(III) e/ou íons de Ce(IV) [7,11]. Os íons cério agem como um agente oxidante de compostos orgânicos formando então complexos desse mesmo composto, que ao se decompor produzem radicais livres, que iniciam a polimerização. Uma das características importantes nestas reações, é que elas podem ocorrer em solução aquosa, em baixas temperaturas e podem ser controladas, variando a quantidade de íons de elementos de terras-raras [7,11,20].

Entre os complexos de lantanídeos, somente o cério tem um estado de oxidação tetra positivo suficientemente estável para coexistir com ligantes orgânicos e sua natureza oxidante é grande a ponto de limitar seus complexos para aqueles com ligantes que não são facilmente oxidáveis [7,20,21]. Porém, tratamentos com apenas íons cério não possuem uma longa durabilidade, no entanto, quando adicionados aos filmes de silano, promovem uma redução do íon adquirindo propriedades de autoregeneração (self-healing) [7,20,21], similares às do íon Cr(VI) no processo de cromatização, além de melhorar as propriedades de reticulação (cross-linking) [7,15] da camada de silanos, pois, sabe-se é muito difícil que os silanos se depositem de maneira uniforme e que todas as ligações siloxano (Si-O-Si) sejam formadas. Sendo assim, a adição de íons cério pode melhorar a reticulação e uniformidade do filme formado, assim como as suas propriedades barreira [3-10, 16,17,20].

Este trabalho tem como objetivo avaliar a resistência à corrosão de um pré-tratamento de superfície para aço carbono a base de silano, para uma possível substituição dos atuais pré-tratamentos à base de fosfato e/ou cromo.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Preparo das amostras

As amostras de aço carbono 1020 foram cortadas em dimensões de 2,5 cm x 2,5 cm x 5 mm e em seguida lixadas numa lixadeira Politriz Fortel, utilizando uma sequência de lixas de carbetto silício (granos 80, 120, 220, 400, 600 e 1200) e enxaguadas com água destilada para garantir que nenhum produto de corrosão esteja presente antes do ensaio. As amostras lixadas foram imersas por 10 min em solução aquosa de NaOH (2,5%) e enxaguadas com água destilada para que a ativação de moléculas de oxigênio na superfície do metal. Em seguida, foram imersas na solução hidrolisada de silano, por 2 min, pelo processo de *dip-coating*. Após a imersão, as amostras foram levadas à cura em estufa à 150°C por 30 min.

2.2 Preparo da solução hidrolisada

A solução hidrolisada de silano foi obtida adicionando-se 50 ppm de íons Ce(III) ou Ce(IV) em uma solução solvente de água e etanol (50% v/v) com pH ajustado em 4,0 (com ácido acético glacial). Essa solução foi levada ao ultrassom por 10 min em intensidade sônica de 22 kHz. Em seguida adicionou-se 6% (%v) de silano VTMOs ($C_5H_{12}O_3Si$) e levou-se à hidrólise sob agitação constante, por 120 min. As amostras de aço carbono com e sem pré-tratamento com os filmes de silano foram avaliadas quanto à resistência à corrosão através de técnicas eletroquímicas. Os ensaios eletroquímicos foram conduzidos em uma célula eletroquímica de três eletrodos, sendo o eletrodo de referência um eletrodo de $Ag|AgCl|KCl_{sat}$, o contra-eletrodo um fio de titânio revestido com ródio com 1,6 mm de diâmetro e 10 cm de altura e as amostras de aço carbono nas diferentes condições estudadas como eletrodo de trabalho com uma área exposta de 1 cm^2 .

2.3 Equipamentos eletroquímicos, de caracterização e morfológicos

O eletrólito utilizado para os ensaios eletroquímicos foi uma solução aquosa de NaCl 0,1 mol.L⁻¹. As medidas eletroquímicas foram realizadas em um potenciostato/galvanostato AUTOLAB modelo PGSTAT302N com módulo de impedância e controlado pelo software NOVA 1.11. Os ensaios de EIE foram realizados após 90 min de estabilização do potencial de circuito aberto (ECA), em um intervalo de frequência de 100 kHz a 10 mHz com amplitude de perturbação de 10 mV_{rms} e 10 pontos por década logarítmica de frequência. Em seguida, após 110 min de imersão em NaCl 0,1 mol.L⁻¹, foram obtidas as medidas de resistência de polarização linear num intervalo de potencial de ± 20 mV em relação ao ECA com velocidade de varredura de 0,166 mV.s⁻¹

Os ensaios de SVET foram realizados em um equipamento da marca *ApplicableElectronics*, controlado pelo software ASET-Sciencewares. O tratamento de dados foi realizado no software QuikGrid versão 5.4 Foi utilizado como eletrodo vibratório um microeletrodo de platina/irídio da marca MicroProbes contendo um depósito de platina em sua ponta de aproximadamente 10 μm de diâmetro. Em todos os ensaios de SVET a distância entre a amostra e o eletrodo vibratório foi de 150 μm e o eletrólito empregado foi uma solução de NaCl 0,01 mol.L⁻¹. Para avaliar um possível efeito de autorreparação, promovido pelos íons cério, os filmes de silano foram danificados com o auxílio de um estilete e a análise por SVET foi conduzida na região do defeito. Para as amostras sem defeito as medidas foram realizadas após 90 min e 24 h de imersão e para as amostras com defeito as medidas foram realizadas após 90 min e 240 min de imersão no eletrólito.

As amostras pré-tratadas com filme de silano e aditivadas com íons Ce(III) ou Ce(IV) na melhor condição, foram analisadas quimicamente por FTIR com objetivo de caracterizar os grupos funcionais de silano e cério no filme depositado. As análises por FTIR foram obtidas em um espectrofotômetro Thermo Scientific Nicolet, modelo is10, na faixa média de comprimento de onda de 4000 a 620 cm^{-1} , com resolução de 0,04 cm^{-1} .

A análise morfológica foi realizada para as amostras com e sem filme de silano, sem e com imersão de 24 h em solução de NaCl 0,1 mol.L⁻¹. As imagens foram obtidas no CME (Centro de Microscopia Eletrônica) da UESC no instrumento de MEV modelo QUANTA F250, fabricante FEI. Amostras de aço sem pré-tratamento também foram analisadas para efeito comparativo.

3. RESULTADOS

3.1 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

Os resultados obtidos por EIE estão expostos na figura 1. A figura 1A mostra os Diagramas de Nyquist para as amostras de aço carbono com e sem filme de silano, cujo componente real da impedância (Z') apresentou maiores valores para a condição do VTMOs com íons Ce(IV), representando uma maior proteção contra a corrosão. Este melhor desempenho pode estar associado a uma melhor reticulação (do filme de silano na superfície do aço carbono na presença dos íons de Ce (IV), como é reportado na literatura [7,11-20]. A figura 1B representa o diagrama de Bode módulo de impedância, onde é possível observar que o filme de silano modificado com íons Ce (IV) apresentou o maior valor de módulo de impedância em baixas frequências. Já na figura 1C, no diagrama de Bode ângulo de fase, pode-se observar a existência de duas constantes de tempo para a amostra com filme de silano modificado com íons Ce(IV). Observa-se um alargamento da constante de tempo em médias frequências para altas frequências, indicando um maior efeito barreira do filme modificado se comparado às demais condições, cuja constante de tempo é estreita e deslocada para baixas frequências. Em baixas frequências a resposta está relacionada às reações interfaciais do eletrólito/substrato enquanto em

altas frequências às respostas do filme/eletrólito [7,11-20].

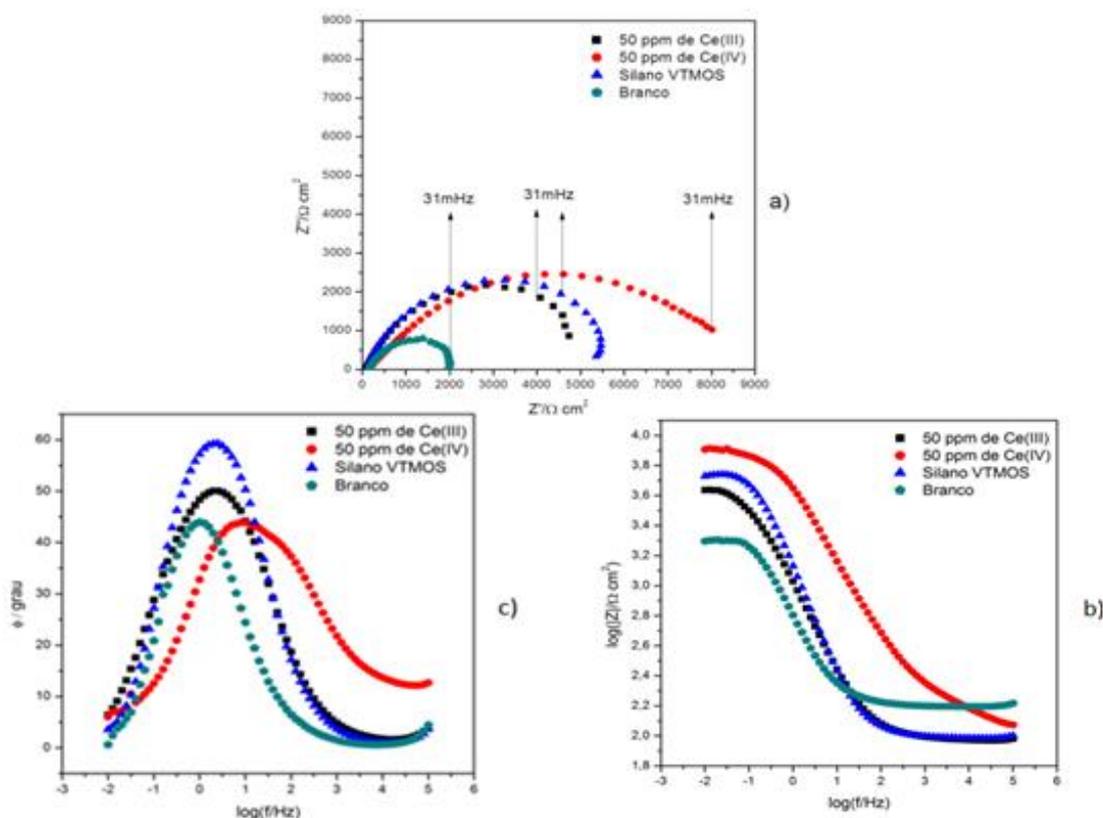


Figura 1: Diagramas de: a) Diagrama de Nyquist, b) Modulo de Impedância c) Bode ângulo de Fase, para as amostras com e sem pré-tratamento com filme de silano modificado ou não com íons Ce(III) ou Ce(IV), obtidos após 90 min de imersão em solução de NaCl 0,1 mol.L⁻¹.

3.2 Resistência de polarização linear (Rp)

A Tabela 1 apresenta os valores de Rp obtidos após os ensaios de EIE e 110 min de imersão em solução de NaCl 0,1 mol.L⁻¹. Os valores de Rp, também conhecida como “taxa instantânea de corrosão” [15], são maiores para o filme de VTMOs aditivado com os inibidores de corrosão a base de cério, quando comparados com a amostra sem aditivação e também com o aço carbono sem revestimento. Dentre as condições estudadas neste trabalho, a amostra de aço carbono revestida com silano aditivado com íons de Ce(IV) apresentou maior valor de Rp indicando uma maior resistência à corrosão (Tab. 1).

Tabela 1: Resistência de polarização linear

AMOSTRA	Rp (kΩ.cm²)
Branco	2,52
Silano VTMOs	5,88
50 ppm de Ce(III)	5,21
50 ppm de Ce(IV)	8,24

3.3 Técnica de varredura de eletrodo vibratório (Scanning Vibrating Electrode Technique - SVET)

A Figura 2 apresenta os mapas de correntes iônicas para as amostras revestidas com silano e intactas, ou seja, sem a confecção dos defeitos com estilete. Através dos mapas obtidos nota-se que a amostra não aditivada apresenta grande área com correntes iônicas anódicas, revelando a fragilidade e poros no filme de silano. Já a amostra aditivada com íons Ce(III) apresenta, na área varrida, ilhas de correntes iônicas catódicas e que não são observadas na amostra aditivada com íons de Ce(IV). Os íons Ce(III) são conhecidos inibidores de corrosão catódicos que atuam pela formação de camada de óxido e hidróxidos de Ce(III), justificando-se as

elevadas correntes catódicas (cor azul) nos mapas de correntes iônicas obtidos pela técnica de SVET. Na amostra aditivada com Ce(IV) a distribuição das densidades de corrente é mais homogênea evidenciando a melhoria de reticulação nos filmes de silano, quando são aditivados com esses íons [11,16-23]. Ainda que os valores de densidade de corrente catódica apresentados para a amostra aditivada com íons de Ce(III) sejam relativamente baixos, estas ilhas catódicas estão evidenciando a redução do oxigênio nestes pontos e após 24h de imersão a diminuição na intensidade dessas regiões catódicas está revelando atuação do Ce(III) como inibidor de corrosão catódico. A amostra aditivada com íons Ce(IV) apresenta um comportamento bem estável, com correntes iônicas bem distribuídas e com valores de densidade de correntes anódicas e catódicas muito próximas a zero. Este comportamento confirma o seu melhor desempenho na proteção contra a corrosão do aço [11,18,19].

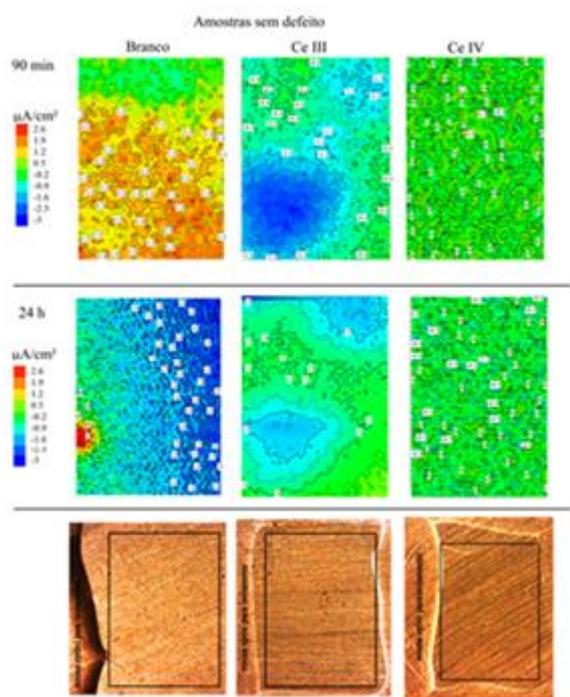


Figura 2: Imagens para as amostras após 24 h de imersão em NaCl 0,01 mol.L-1 e mapas de correntes iônicas após 90 min e 24 h para as amostras revestidas com silano, sem defeito artificial e aditivadas com íons de Ce(III) ou íons de Ce(IV).

A Figura 3 apresenta os mapas de correntes iônicas para as amostras revestidas com silano, com diferentes íons de cério e danificadas com um estilete. Através dos mapas obtidos após 90 min de imersão podemos notar que o filme aditivado com íons de Ce(III) apresenta uma atividade anódica muito mais intensa do que o filme aditivado com íons de Ce(IV) na região de defeito. Após 240 min de imersão, as intensas correntes anódicas apresentadas para a amostra contendo íons de Ce(III) não são mais observadas e sim uma região catódica de grande área devido à formação dos hidróxidos e óxidos protetores nessas regiões. Como os íons de Ce(IV) não possuem a propriedade de autorreparação, após 240 minutos de imersão ainda são observadas correntes anódicas na região do defeito para esta amostra, como também uma maior quantidade de produtos de corrosão quando comparada à amostra contendo íons de Ce(III).

Pelos resultados de SVET observa-se que os íons de Ce(III) oferecerem uma proteção prolongada contra a corrosão ao substrato, por atuarem como inibidores de corrosão catódicos. No entanto, os íons de Ce(IV) melhoram a reticulação do filme de silano, formando um filme mais compacto, menos permeável e consequentemente com um desempenho superior na proteção contra a corrosão do substrato a ser avaliado.

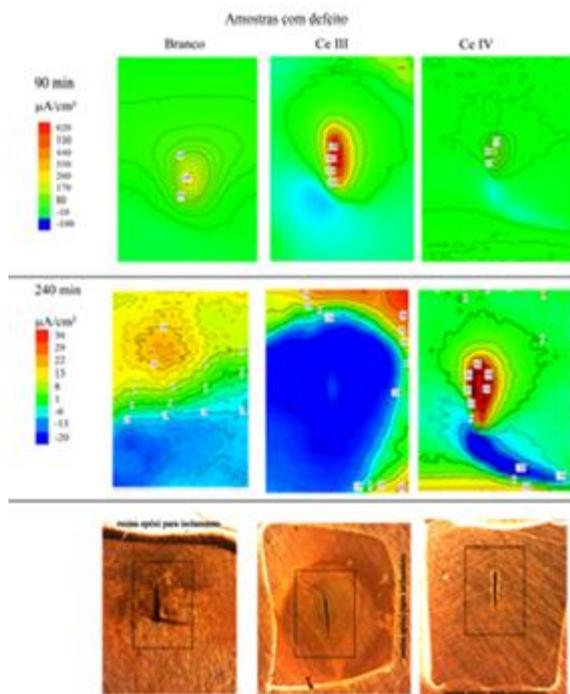


Figura 3: Imagens das amostras após 240 min de imersão em NaCl 0,01 mol.L-1 e mapas de correntes iônicas após 90 min e 240 min para as amostras revestidas com silano, com defeito artificial e aditivadas com íons de Ce(III) ou íons de Ce(IV).

3.4 Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier

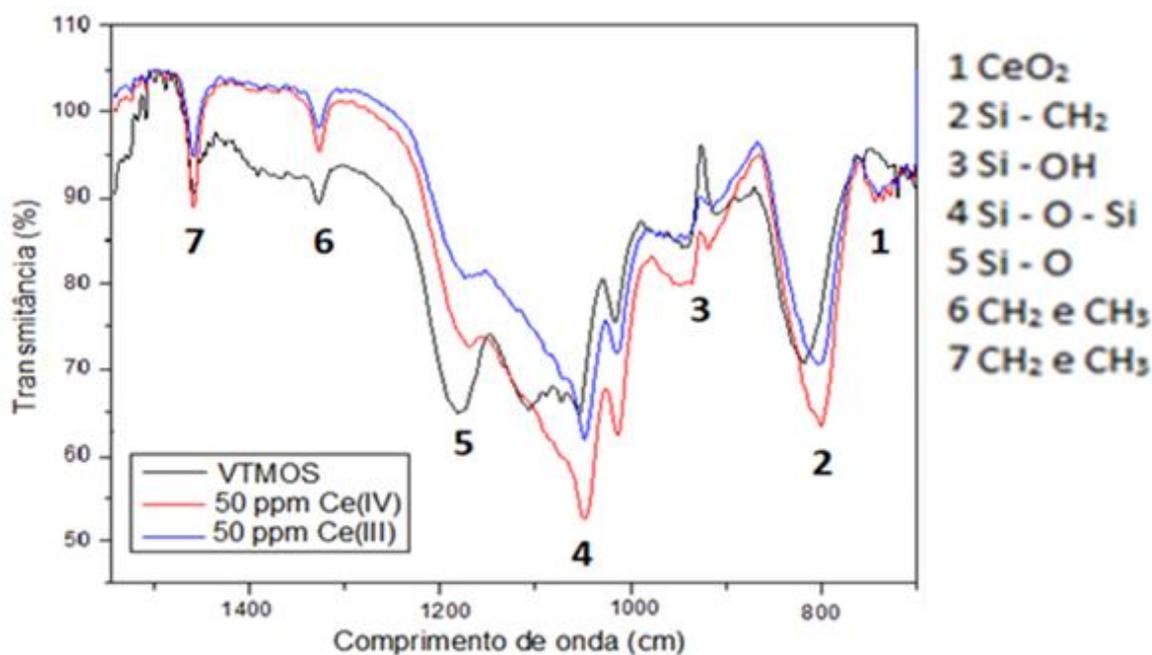
A Figura 4 apresenta os espectros no infravermelho para a amostra tratada com filme de silano VTMOs, e também para os filmes modificados com 50 ppm de íons Ce (III) ou com 50 ppmCe (IV). A Tabela 2 apresenta as possíveis bandas que podem ser encontradas no espectro, de acordo com a literatura [15,24,25]. A Figura 5 mostra a presença das ligações existentes nos silanos para as amostras com VTMOs e que são caracterizadas pelas bandas de absorção 2, 3, 4, 5.

As bandas 2, 3, 4 e 5 aparecem com maior intensidade para as amostras que foram modificadas com íons Ce(IV), quando comparada com o VTMOs e o íon Ce(III). As bandas 2 e 3 se referem aos grupos Si-CH₂ e silanol Si-OH, respectivamente, ambos estão relacionados ao processo de hidrólise e apresentam uma intensidade para a amostra revestida com Ce(IV). A banda 4 referente ao grupo Si-O-Si, é a banda de maior intensidade, indicando a reticulação do filme formado na superfície do metal, portanto, essa reticulação é melhor para a condição do filme modificado com íons Ce(IV), indicando que a reação de condensação é mais efetiva. Observa-se que para a condição do filme sem cério e com íons Ce(III), a banda 4 apresenta menor intensidade se comparada à condição com íons Ce(IV).

A banda 5 (Figura 4), referente ao grupo Si-O, representa o silano original e está presente com grande intensidade na amostra de VTMOs sem íons cério, indicando a presença do grupo Si-O devido aos silano de partida. Já as bandas 1 (Figura 4) aparece nas amostras de VTMOs modificado com íons Ce(IV) (em maior intensidade) e com íons Ce(III) (em menor intensidade), indicando a presença desses íons no filme formado na superfície do metal terra-rara. Essas bandas 1 não aparece na amostra de VTMOs sem modificação com íons Ce.

Tabela 2: Bandas de Absorção no infravermelho

Nº DA BANDA	Nº DE ONDA DA BANDA (cm ⁻¹)	ATRIBUIÇÃO DA BANDA	INTENSIDADE
1	463 – 465	CeO ₂	
2	700 – 800	Estiramento C - H (Si-CH ₂ -CH ₂ -Si)	
3	900 – 960	Estiramento simétrico Si-OH dos grupos não hidrolisados este é de silanol	
4	1000 – 1100	Estiramento Si-O-Si das ligações reticuladas (pico duplo)	
5	1250	Grupo Si-O do silano original	
7	1300 - 1400	Dobramento de CH ₂ e CH ₃	


Figura 4: Espectros de infravermelho para as amostras revestidas com VTMOs, e também dopadas íons Ce (III) ou Ce (IV).

3.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A Figura 5 apresenta as imagens de MEV dessas amostras obtidas após 24 h de imersão em solução de NaCl 0,1 mol.L⁻¹. Comparando as imagens da Figura 4, observa-se que a amostra de aço carbono sem o pré-tratamento com filme do silano (Figura 5A) apresenta produtos de corrosão por toda a superfície se comparado às demais condições (Figuras 5B, 5C e 5D). Já a amostra pré-tratada com filme de silano (Figura 5B) apresenta uma quantidade menor de produtos de corrosão, se comparada à amostra sem pré-tratamento (Figura 5A), indicando que o filme de silano retarda o processo corrosivo do aço carbono após 24 h. No entanto, se comparada às amostras pré-tratadas sem íons cério, apresenta uma quantidade de produtos de corrosão maior (Figura 5B) do que as tratadas com íons cério (Figuras 5C e 5D), revelando que a presença do Ce melhora a reticulação do filme formado, tornando-o mais homogêneo na superfície, como pode ser observado pela distribuição do produto de corrosão ao longo da superfície (Figuras 5B, 5C e 5D). Para as amostras pré-tratadas com íons Ce (Figuras 5C e 5D), nota-se que os produtos de corrosão formados são distribuídos ao longo da superfície, em menor quantidade se comparado às demais condições (Figuras 5A e 5B), de forma puntiforme, indicando que o filme formado é mais homogêneo e melhor reticulado (Figuras 5C e 5D). Entretanto, comparando a Figura 5C com a Figura 5D, observa-se que a reticulação e homogeneidade do filme é melhor formado para a condição com íons Ce(IV) (Figura 5D), onde não há produtos de corrosão na superfície do substrato.

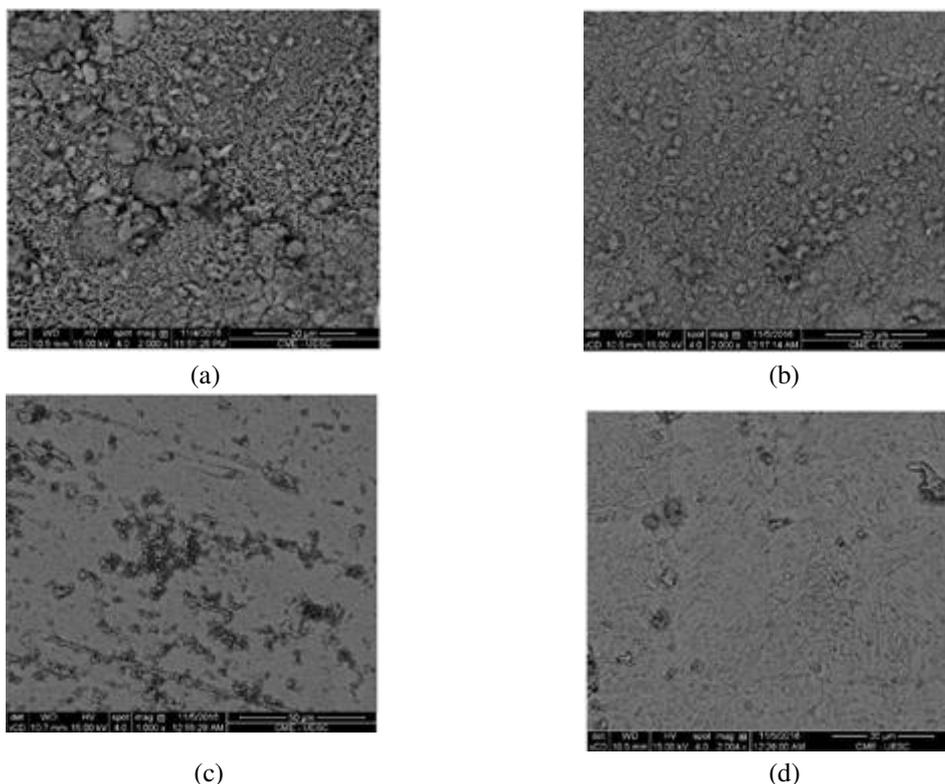


Figura 5: Imagens de MEV para o aço carbono 1020 a) sem pré-tratamento; b) pré-tratado com VTMOs; c) pré-tratado com VTMOs e modificado com íon Ce(III); d) pré-tratado com VTMOs e modificado com íons Ce(IV), obtidas após 24 h de imersão em solução de NaCl 0,1 mol.L⁻¹.

4. CONCLUSÕES

Os resultados das técnicas eletroquímicas como EIE e R_p revelaram que os íon Ce(IV) melhoram as propriedades de resistência à corrosão do filme quando comparado com o Ce(III), indicando maior reticulação do filme e maior efeito barreira do filme modificado com Ce (IV).

Os resultados de SVET revelaram que a amostra aditivada com íons Ce(IV) e sem defeito apresentou valores de correntes iônicas anódicas e catódicas muito próximas a zero e bem distribuídas, mostrando um melhor desempenho na proteção contra corrosão do aço carbono. Nas amostras com defeito, a técnica revelou que a amostra aditivada com íons de Ce (IV) mostrou atividade anódicas na região do defeito, não apresentando essa espécie Ce(IV) o efeito self-healing. As imagens de MEV revelaram uma melhor resistência à corrosão do filme revestido com VTMOs e modificado com íon Ce(IV), onde há uma menor quantidade de pontos de corrosão após 24 h de imersão numa solução salina.

Sendo assim, todos os resultados de ensaios e técnicas utilizados neste trabalho convergem mostrando a concentração de 50 ppm de Ce(IV) adicionada ao filme de silano VTMOs como a que conduz à melhor proteção contra a corrosão no pré-tratamento do aço carbono.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESB (11325/2015), aos Laboratórios: de Materiais e Meio Ambiente (LAMMA) pela infraestrutura, de Bioenergia e Meio Ambiente (BIOMA) e ao Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da Universidade Estadual de Santa Cruz. Agradecem também ao Laboratório de Eletroquímica e Corrosão do Departamento de Engenharia Química da Universidade de São Paulo pela realização dos ensaios de SVET.

6. BIBLIOGRAFIA

- [1] CALLISTER, W. D., *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*. John Wiley & Sons, Inc., 2002.
- [2] FERNANDES, B., “Avaliação da influência de parâmetros experimentais na formação de um filme de silanoviniltrimetoxissilano na proteção contra a corrosão do aço carbono 1010”, M.Sc. Programa de Pós-graduação em ciência, inovação e modelagem em materiais, Universidade Estadual de Santa Cruz, Ilhéus, BA 2011.
- [3] MONTEMOR, M. F., CABRAL, A. M., ZHELUDKEVICH, M. L., *et al.*, “The corrosion resistance of hot dip galvanized steel pretreated with Bis-functional silanes modified with microsilica”, *Surface and Coatings Technology*, v. 200, pp. 2875-2885, 2006.
- [4] OLIVIER M.-G., FEDEL M., SCIAMANNA V., *et al.*, “Study of the effect of nanoclay incorporation on the rheological properties and corrosion protection by a silane layer”, *Progress in Organic Coatings*. September–October, pp. 15–20, 2011.
- [5] RAMOS, J.T. “Obtenção e caracterização de revestimentos protetores a base de silano e sua ação combinada com tintas na proteção do aço carbono”, M.Sc. Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.
- [6] FERRARI, J. V., “Contaminação com sal de cloreto e cromatização da superfície do aço zincado no processo não-contínuo de zincagem por imersão a quente: influencia no desempenho de tintas e determinação de pré-tratamento para pintura adequados”, M.Sc. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.
- [7] CAPELOSSI, V. R., AOKI, I. V., “Influence of sonication on anticorrosion properties of a sulfursilane film doped with Ce (IV) on galvanized steel”, *Progress in Organic Coatings*, v. 76, pp. 812-820, 2013.
- [8] FELIX, A. H. O., *Compósitos de polipropileno com fibra de vidro utilizando viniltrióxido de silano como agente de adesão*, Dissertação de M.Sc, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2002.
- [9] DIAS, D. T., “Estudo da reticulação do polietileno enxertado (PEBD +VTS) e do copolímero de etileno/viniltrimetoxilano (EVS) usando métodos fototérmicos”, Dissertação de M. Sc., Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2001.
- [10] PALANIVEL, V. M. *Modified Silane Thin Films as an Alternative to Chromates for Corrosion Protection of AA2024-T3 Alloy*, University of Cincinnati, M. Sc, Engineering, Materials Science, 2003.
- [11] LIN, C., LI, W. “Corrosion Resistance of Cerium-Conversion Coated AZ31 Magnesium Alloys in Cerium Nitrate Solutions”, *Materials Transactions*, v. 47, pp. 1020 – 1025, 2006.
- [12] BASTOS A. C., DIAS S. A. S., DIAMANTINO T. C., *et al.*, *Uma introdução à técnica SVET. Corrosão e Proteção de Materiais*, v.32, n. 2, Lisboa, jun. 2013
- [13] CARDOSO, E. S. F. “Camada de conversão e filmes híbridos de TEOS – GPTMS aditivados com íons cério como pré – tratamentos protetores contra corrosão do cobre”, Dissertação de M. Sc., Universidade Federal da Grande Dourados, Dourados – MT, 2014.
- [14] SILVA, F. S. “Filmes híbridos de TEOS - MPTS / TEOS - GPTMS aditivados com íons cério como pré-tratamentos protetores contra corrosão do aço carbono”, Dissertação de M. Sc – Universidade Federal da Grande Dourados, Dourados – MT, 2013.
- [15] CAPELOSSI V. R., “Filmes à base de polissilanos com pré-tratamentos protetores contra corrosão de aço “galvanized”, Tese de D. Sc., Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.
- [16] BALAN, P., RAMAN, R. K. S., CHAN, E., *et al.*, “Effectiveness of lanthanum triflate activated silica nanoparticles as fillers in silane films for corrosion protection of low carbon steel”, *Progress in Organic Coating*, v 90, pp. 222–234, 2016.
- [17] BRAVO-ANAGUA, E., VIEIRA AOKI, I. V. “Influence of cerium ions and shelf-life of hybrid solution as pretreatment for AA 2024 aluminum alloy on its anticorrosion performance”, *Surface and Interface Analysis*, 2015.
- [18] TRABELSI, W., CECILIO, P., FERREIRA, M. G. S., *et al.*, “Surface evaluation and electrochemical behaviour of doped silane pré-treatments on galvanised steel substrates”, *Progress in Organic Coatings*, v. 59, pp. 214-223 2007.

- [19] OLIVEIRA M. F., “Estudo da influência de organo-silanos na resistência a corrosão de aço-carbono por meio de técnicas eletroquímicas”, Tese de D. Sc, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.
- [20] SUEGAMA, P. H., MELO, H.G., BENEDETTI, A.V., *et al.*, “Influence of cerium (IV) ions on the mechanism of organosilane polymerization and on the improvement of its barrier properties”, *ElectrochimicaActa*, v. 54, pp. 2655-2662, 2009.
- [21] ZAND, R.Z., FLEXER, V., KEERSMAECKER, M., *et al.*, “Self-healing silane coatings of cerium salt activated nanoparticles”, *Materials and Corrosion*, n.67, v. 7, pp. 693 – 701, 2016.
- [22] LEI, L., SHIN, J., WANG, X., *et al.*, “Microstructure and electrochemical behavior of cerium conversion coating modified with silane agent on magnesium substrates”, *Applied Surface Science*, v. 376, pp. 161-171, 2016.
- [23] ZAND, R.Z., VERBEKEN, K., ADRIAENS, A. “Influence of the Cerium Concentration on the Corrosion Performance of Ce-doped Silica Hybrid Coatings on Hot Dip Galvanized Steel Substrates”, *Int. J. Electrochem. Sci.*, pp. 548 – 563, 2013.
- [24] WOLYNEC, S. *Técnicas eletroquímicas em corrosão*. São Paulo, Editora da Universidade de São Paulo – EDUSP, 2003.
- [25] SKOOG, D. A., HOLLER, F. J., NIEMAN, T. A., *Princípios de Análise Instrumental*, 5ª ed., Bookman, São Paulo, 2002.

ORCID

Javan Grisente dos Reis da Costa	https://orcid.org/0000-0002-3178-3816
Kleber Gustavo da Silva Souza	https://orcid.org/0000-0001-6070-995X
Franco Dani Rico Amado	https://orcid.org/0000-0001-7555-1876
Fernando Cotting	https://orcid.org/0000-0001-5980-0078
Idalina Vieira Aoki	https://orcid.org/0000-0002-8203-2625
Vera Rosa Capelossi	https://orcid.org/0000-0002-0212-8388