

Copyright 2010, ABRACO Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2010, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2010. As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Estudo eletroquímico do efeito da concentração de íons de Ce(IV) na formação de um filme protetor a base de polissilano sobre aço carbono

Paulo R. de Souza¹, Patrícia H. Suegama², Assis V. Benedetti³, Idalina V. Aoki⁴

Abstract

The aim of this work is to study the effect provided by varying the concentration of Ce^{4+} ions in 50 ppm, 75 ppm, 150 ppm and 300 ppm in the corrosion resistance of films based on an organossilane, the bis-(trietoxysilyl)ethane (BTSE), applied by dip-coating on carbon steel suface. The films were evaluated by electrochemical impedance spectroscopy (EIS), linear polarization resistance (Rp) and potentiodynamic polarization curves techniques, in 0.1 mol L⁻¹ NaCl. The surface morphology was also analyzed by optical microscopy. The results show that the values of the impedance modulus increases significantly only at concentrations above 150 ppm of Ce(IV). The Bode plots show two time constants for all samples, and for increasing immersion time the maximum phase angle at high frequencies was shifted to lower frequencies, while in the low frequencies range the maximum was shifted to higher frequencies, indicating coating degradation.

The linear polarization resistance, Rp, in agreement with EIS, showed that the BTSE coatings containing 150 ppm of Ce⁴⁺ ions are more effective in the slowing down the substrate attack by the electrolyte, when compared to other concentrations. After one hour of immersion, the coatings containing 150 ppm and 300 ppm of Ce(IV) have very similar values of Rp (232 k Ω .cm² and 229 k Ω .cm², respectively), and a more gradual decrease of these values for increasing immersion time. EIS and Rp measurements show the necessity to monitor the coated samples performance with immersion time for better analysis of the layers behavior. The results have showed that the condition containing 150 ppm of Ce⁴⁺ is the most suitable for protection against corrosion.

Keywords: silane, cerium, carbon steel, protection

Resumo

O objetivo deste trabalho é estudar o efeito proporcionado na resistência à corrosão de filmes a base de um organosilano, o bis(trietoxisilil)etano (BTSE), pela variação da concentração de íons de Ce (IV) adicionada aos filmes, depositados por dip-coating sobre o aço carbono. As concentrações de Ce(IV) avaliadas foram: 50 ppm, 75 pmm, 150 ppm e 300 ppm. Foram realizadas medidas eletroquímicas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), resistência de polarização linear (Rp) e levantamento de curvas de polarização potenciodinâmicas, em solução de NaCl 0,1 mol.L⁻¹. A morfologia da superfície das amostras foi analisada por microscopia óptica. Os resultados mostram que os valores do módulo de

¹ Doutorando, Departamento de Engenharia Química - Escola Politécnica da USP

² Pesquisadora, Departamento Físico-Química - Instituto de Química da UNESP

³ Professor Dr., Departamento Físico-Química - Instituto de Química da UNESP

⁴ Professora Dr^a., Departamento de Engenharia Química - Escola Politécnica da USP

impedância aumentam de forma significativa apenas para concentrações superiores a 150 ppm de Ce⁴⁺. Os diagramas de Bode de ângulo de fase x log f mostram duas constantes de tempo para todas as amostras. Com o aumento do tempo de imersão o máximo do ângulo de fase em altas frequências desloca-se para baixas frequências, enquanto que os máximos em baixas frequências são deslocados para frequências mais altas, o que indica a degradação do revestimento. Os resultados de Rp, concordantes com os de EIS, mostram que os filmes depositados a partir da solução hidrolisada de BTSE contendo 150 ppm de íons de Ce(IV) retardam com maior eficiência o ataque ao substrato pelo eletrólito, quando comparado às concentrações de 50 ppm e 75 ppm. Após uma hora de imersão, os filmes contendo 150 ppm e 300 ppm de Ce(IV) apresentam valores muito próximos de Rp (232 k Ω cm² e 229 k Ω cm², respectivamente), sendo que em tempos de imersão maiores ocorre diminuição gradativa desses valores. Os resultados de EIS e de Rp evidenciam a necessidade de monitoramento do desempenho das amostras com o tempo de imersão para uma análise mais ampla do comportamento das diferentes camadas. Os resultados mostraram que a condição contendo 150 ppm de Ce⁴⁺ é a mais adequada para a proteção contra a corrosão do aço carbono.

Palavras-chave: silano, cério, aço, corrosão, proteção.

Introdução

Uma das mais exploradas áreas de estudo no domínio da corrosão é sobre prétratamentos de metais destinados à pintura que sejam ambientalmente menos agressivos que os utilizados atualmente [1]. Geralmente, boa aderência ao substrato metálico, ausência de defeitos e imperfeições no filme, espessura adequada e estabilidade, são requisitos para um eficiente revestimento, sendo que os pré-tratamentos a base de polissiloxanos podem satisfazer estas necessidades [2]. Os grupamentos silanóis, decorrentes do processo de hidrólise, se adsorvem na superfície do aço formando ligações metal-O-Si, pela cura do filme obtido. Além do mais, devido ao alinhamento de sua cadeia alifática e consequente condensação entre as moléculas (Figura 1) ocorre a formação de uma camada pouco defeituosa e relativamente bem organizada, diminuindo dessa forma a passagem de espécies capazes de oxidar o substrato [3].

Para proporcionar um melhor desempenho contra a corrosão dos substratos, recentemente, os filmes de polissiloxanos estão sendo modificados pela adição de certas espécies [4-6]. Dentre estas, uma das mais comuns são os íons de cério [6-10]. Estes íons podem adicionar características de *self-healing* aos revestimentos [11], favorecer a reticulação do filme [6,12,13], atuar como inibidores catódicos por formarem óxidos e/ou hidróxidos insolúveis na superfície do metal [9,14-16] e apresentar notáveis propriedades oxidantes [17]. Sendo assim, o objetivo deste trabalho é avaliar o efeito proporcionado pela variação da concentração dos íons de Ce(IV) na obtenção de filmes a base do silano bis-1,2-(trietoxisilil)etano (BTSE) depositados na superfície do aço carbono. Para tal avaliação, foram utilizadas as técnicas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), resistência de polarização linear (Rp) e curvas de polarização. A morfologia da superfície das amostras revestidas também foi avaliada por meio de um estereomicroscópio óptico.



Figura 1. Disposição sobre uma superfície metálica das moléculas de um filme de polissiloxano partindo de um bissilano.

Procedimento Experimental

O substrato utilizado neste estudo é um aço de baixo teor de carbono de uso frequente na indústria automotiva, cedido pela Companhia Siderúrgica Nacional (CSN), cuja composição é apresentada na Tabela 1. Foram confeccionados corpos-de-prova (cdp) de aço de dimensões (50x50x2) mm³ e sua limpeza consistiu na retirada do excesso de óleo com papel absorvente e xilol seguida da imersão em uma solução desengraxante alcalina comercial com concentração de 5 % (^m/_m) por 10 minutos à temperatura de 60 °C. O desengraxante utilizado foi o Surtec 185[®], fornecido pela Surtec.

Tabela 1. Composição química do aço carbono.

| C (%) | Mn (%) | S (%) | P (%) | Si (%) | Al (%) | Ti (%) | Fe (%) |
|-------|--------|--------------|-------|--------|--------|--------|--------|
| 0,003 | 0,230 | 0,009 | 0,008 | 0,050 | 0,029 | 0,012 | Bal. |

Preparou-se uma solução composta por 4 % em massa do silano BTSE (estrutura molecular apresentada na **Figura 2**) e 96 % de uma solução solvente, composta de água e etanol (50 % / 50 %, pH=4 ajustado com ácido acético). Os íons de Ce(IV) foram adicionados na forma de hexanitratocerato (IV) de amônio (CAN) à solução solvente de modo que a concentração de íons de cério final da solução fosse: 0, 50 ppm, 75 ppm, 150 ppm e 300 ppm de íons de Ce(IV), gerando as amostras **AR** (aço revestido) com 0 ppm, **50C4**, **75C4**, **150C4** e **300C4**, respectivamente . O tempo de hidrólise do silano na solução foi de seis horas, sendo que os cdp's foram imersos nesta pelo processo de *dip coating* com velocidade descendente e ascendente de 100 mm min⁻¹ com tempo total de imersão de 2 min, sendo em seguida curados em estufa por 40 min à temperatura de 150 °C.



Figura 2. Estrutura molecular do bis-1,2-(trietoxisilil)etano (BTSE).

Os ensaios eletroquímicos consistiram de medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), resistência de polarização linear (Rp) e curvas de polarização potenciodinâmicas anódicas e catódicas (CP), sendo estes realizados em uma célula convencional de três eletrodos (*flat cell*) da EG&G/PAR. O eletrodo de Ag|AgCl|KCl_{sat} foi usado como eletrodo de referência, como eletrodo auxiliar foi utilizada uma folha de platina de 15 cm² de área exposta e o aço-carbono pré-tratado ou não (área exposta de 1 cm²), como eletrodo de trabalho. Foi usada uma solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹, naturalmente aerada e não agitada à temperatura ambiente (23 ± 2) °C, como eletrólito.

Nos ensaios de EIS, o intervalo de frequências imposto foi de 40 kHz a 5 mHz com amplitude de perturbação do potencial de 10 mV rms e 10 medidas por década de frequência após uma hora de imersão. As medidas de (R_p) foram obtidas logo em seguida às medidas de EIS e o intervalo de potenciais varridos foi de -0,02 V $< \eta < +0,02$ V, sendo a velocidade de varredura de 0,167 mV s⁻¹. As curvas de polarização foram obtidas com velocidade de varredura de 0,5 mV s⁻¹, e o intervalo de potenciais varridos foi de -0,250 V $< \eta < +0,250$ V, relativos ao potencial de circuito aberto.

Todas as medidas eletroquímicas foram realizadas em um potenciostato-galvanostato EG&G/PAR, modelo 273 em conjunto com um analisador de frequências da Solartron modelo SI 1255B.

Resultados e Discussões

Os diagramas de impedância, obtidos após 1 h de imersão em solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹ para o aço-carbono revestido com o filme de BTSE dopado com 50 ppm (**50C4**), 75 ppm (**75C4**), 150 ppm (**150C4**) e 300 ppm (**300C4**) de Ce(IV) são apresentados na Fig. 3, o diagrama para o aço-carbono revestido apenas com o BTSE (**AR**) também é apresentado para efeito de comparação. Tanto nos diagramas de Nyquist, Fig. **3(A)**, quanto nos de Bode módulo de impedância, Fig. **3(B)**, observa-se o aumento da impedância total para os filmes dopados com íons de Ce(IV). Os diagramas de Bode ângulo de fase, Fig. **3(C)**, mostram para as amostras **75C4**, **150C4** e **300C4** a presença de duas constantes de tempo, uma entre (30-5) kHz que pode ser associada à resistência e a capacitância do filme, e outra a 10 Hz associada, provavelmente a resistência à transferência de carga na interface aço/eletrólito. A constante de tempo entre (30-5) kHz, não é observada para a amostra **50C4** e tão pouco para a amostra não-dopada, indicando que sob estas condições o filme apresenta caráter menos protetor quando comparada à presença de concentrações acima de 75 ppm de Ce(IV).

Na **Fig.** 4 são apresentados os diagramas de Nyquist (**Fig.** 4(A)) e Bode ângulo de fase (**Fig.** 4(B)) da amostra de aço revestido com filme de BTSE dopado com 150 ppm de íons de Ce(IV) para tempos de imersão de 1, 2, 6, 12 e 24 horas. Pode-se observar que os valores de impedância total diminuem para tempos de imersão crescentes, indicando degradação do revestimento, este comportamento é visto para todas as condições estudas e esta degradação é mais lenta para maiores concentrações de íons de Ce⁴⁺.

Nos diagramas de Bode ângulo de fase, **Fig. 4(B)**, observa-se que o máximo do ângulo de fase em altas frequências diminui para tempos maiores de imersão mostrando a degradação do filme, e que este decaimento dos valores de ângulo de fase é mais lento para maiores concentrações de Ce(IV). Já para os máximos em baixas frequências ocorre um aumento do valor do ângulo de fase com o aumento do tempo de imersão indicando a diminuição da velocidade dos processos interfaciais substrato/eletrólito devido provavelmente à formação de produtos de corrosão na interface metal/revestimento provenientes da oxidação do metal pelo

eletrólito, sendo que este comportamento é visto para todas as condições estudas (não apresentadas neste trabalho).



Figura 3. Diagramas de impedância para o aço-carbono revestido a partir de solução contendo 4 % de BTSE com 50 ppm (**50C4**), 75 ppm (**75C4**), 150 ppm (**150C4**) e 300 ppm (**300C4**) de íons de Ce(IV) após 1 hora de imersão em solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹. (a) Diagrama de Nyquist; (b) Bode $\log |Z|$; (c) Bode ângulo de fase.

Na **Tabela 2** são apresentados os valores de resistência de polarização linear, Rp, para o aço-carbono revestido com filme de BTSE dopado com íons de Ce(IV). Comparando-se os valores obtidos após 1 hora de imersão, observa-se que os valores de Rp obtidos para as amostras dopadas com íons de Ce(IV) são superiores aos obtidos para o aço sem revestimento e para a amostra **AR**. Observa-se também que são obtidos maiores valores de Rp para concentrações superiores de Ce(IV), onde são encontrados valores máximos para as amostras **150C4** e **300C4**, apresentando valores de até duas ordens de grandeza superiores ao aço e ao **AR**.



Figura 4. Diagramas de Nyquist para as amostras (A) **50C4**; (B) **75C4**; (C) **150C4**; (D) **300C4**, para tempos de imersão de 1, 2, 6, 12 e 24 horas em solução de NaCl 0,1 mol L^{-1} .

Ao se compararem os valores obtidos de Rp para tempos de imersão maiores, pode-se obter certas informações sobre a resistência proporcionada pela camada depositada na superfície do substrato, pois uma diminuição dos valores de Rp demonstra que as reações interfaciais entre o eletrólito e o substrato estão se intensificando devido à diminuição da eficiência do filme em atuar como uma barreira.

Para duas horas de imersão, verifica-se um decaimento dos valores de Rp de *ca*. de 25 % e 20 % de seu valor inicial para as amostras **75C4** e **150C4**, respectivamente. Para a amostra 300C4 não é observado decaimento nas primeiras duas horas de imersão. A partir de seis horas de imersão, o decaimento dos valores de Rp se dá de forma proporcional para todas as amostras, porém, em vinte e quatro horas de imersão, a amostra 150C4 apresenta valores superiores àqueles encontrados para as demais, mostrando melhor resistência à corrosão.

Tendo em vista que os íons de Ce(IV) atuam supostamente como polimerizantes redox [18], ao comparar os resultados obtidos por Rp juntamente com os obtidos por impedância eletroquímica, supõe-se que a reticulação se dá gradualmente com o aumento da concentração destes íons, podendo ser constatado pelo aumento dos valores de Rp e de impedância, para maiores concentrações.

Tabela 2. Valores de resistência de polarização linear (Rp) para o aço carbono pré-tratado com BTSE dopado com íons de Ce(IV) em solução de NaCl 0,1 mol L^{-1} .

| Tempo de | $\mathbf{Rp} / \mathbf{k\Omega} \mathbf{cm}^2$ | | | | | | | | |
|-------------|--|------|-------------|------|-------|--------------|--|--|--|
| imersão / h | Aço | BTSE | 50C4 | 75C4 | 150C4 | 300C4 | | | |
| 1 | 2,19 | 2,96 | 24,4 | 109 | 232 | 229 | | | |
| 2 | 2,09 | 2,93 | 7,39 | 81,3 | 178 | 232 | | | |
| 6 | - | - | 4,11 | 20,7 | 69,9 | 81,8 | | | |
| 12 | - | - | 4,19 | 4,16 | 14,2 | 16,9 | | | |
| 24 | - | - | 3,03 | 5,07 | 7,66 | 4,97 | | | |

A Fig. 5 apresenta as curvas de polarização anódicas e catódicas para as amostras de aço-carbono, AR e 150C4 após 3 horas de imersão em solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹. Pode-se observar que os valores de potencial de corrosão (E_{corr}) para AR (-0,541 V_{Ag/AgCl}) e 150C4 (-0,476 V_{Ag/AgCl}) estão deslocados para valores mais positivos em relação a AC (-0,575 V_{Ag/AgCl}). Este deslocamento pode ser associado ao retardo, ou polarização das reações superficiais entre o substrato e o eletrólito, indicando uma diminuição da intensidade das reações de oxidação do metal que assume potenciais mais positivos.

Os ramos catódicos das curvas indicam a presença de uma densidade de corrente limite devido à redução de oxigênio dissolvido no eletrólito. Na região anódica das curvas, ao fixar um mesmo valor de potencial, e.g. $-0,400 \text{ mV}_{Ag/AgCl}$, verifica-se que, para as amostras revestidas com silano, os valores de i encontrados são inferiores àquele obtido para a amostra de aço-carbono sem revestimento, seguindo a mesma ordem obtida na região catódica, sendo que a diferença de i nesta região entre **150C4** e **AR** é de cerca.de uma década logarítmica, mostrando nestas condições de trabalho que a amostra **150C4** é mais eficiente na proteção contra a corrosão.

Ao comparar-se o deslocamento obtido nos valores de i na região anódica e na região catódica, é possível observar que na região anódica das curvas o deslocamento obtido é mais

acentuado, o que mostra que o efeito da adição de íons de Ce(IV) é mais acentuado no ramo anódico.



Figura 5. Curvas de polarização anódicas e catódicas para o aço-carbono sem revestimento, para **AR** e **150C4** com 3 horas de imersão em solução de NaCl $0,1 \text{ mol } L^{-1}$.

Conforme a literatura [19-21], a proteção contra a corrosão conferida pela camada de polisiloxano é do tipo barreira, desta forma, um filme mais homogêneo e/ou a presença de inibidores tornam as reações interfaciais menos intensas. O efeito proporcionado pelas camadas de silano dopadas com íons de Ce(IV) nos resultados obtidos pelas curvas de polarização é devido provavelmente à formação de uma camada superficial menos condutora, melhorando as propriedades de barreira do filme e retardando dessa forma a cinética da reação de oxidação do metal. As curvas de polarização mostram que a amostra **150C4** oferece melhor proteção contra a corrosão para o aço carbono em meio de NaCl 0,1 mol.L^{-1,} como pode ser visto na **Figura 6(c)**, onde a amostra **150C4** apresenta uma oxidação menos intensa de sua superfície comparada com as demais.



Figura 6. Imagens de estereomicroscópio óptico das amostras (A) aço-carbono; (B) AR; (C) 150C4 obtidas após a obtenção das curvas de polarização (Fig. 5)

Conclusões

A partir dos resultados obtidos, pode-se concluir que o pré-tratamento à base de BTSE proporcionou aumento na resistência à corrosão para o aço carbono, para as condições

estudadas. A adição de íons de Ce(IV) na solução de hidrólise do silano melhorou as propriedades de barreira do revestimento, retardando o processo de degradação do substrato.

As técnicas de EIS, Rp e CP na avaliação do efeito proporcionado pela adição de íons de Ce(IV) ao filme de BTSE mostraram resultados concordantes entre si. Ambas indicaram aumento dos valores de resistência para maiores concentrações de Ce(IV), alcançando um patamar para 150 ppm, onde para maiores concentrações não é detectada variação significativa nos valores.

A amostra com 150 ppm de Ce(IV) proporcionou ao filme de BTSE uma maior eficiência no efeito barreira para maiores tempos de imersão quando comparada às demais concentrações estudadas (50C4, 75C4, 300C4), podendo esta ser indicada para a utilização no meio industrial.

Agradecimentos

CNPq, CAPES, FAPESP, SENAI.

Referências bibliográficas

[1] PALOMINO, L. M.; SUEGAMA, P. H.; AOKI, I. V.; MONTEMOR, M. F.; DE MELO, H. Electrochemical study of modified cerium-silane bi-layer on Al alloy 2024-T3. **Corrosion Science**, v. 51, 2009. p. 1238-1250.

[2] ZUCCHI, F.; FRIGNANI, A.; GRASSI, V.; BALBO, A.; TRABANELLI, G. Organosilane coating for AZ31 magnesium alloy corrosion protection. **Materials Chemistry and Physics**, v. 110, 2008, p. 263-268.

[3] Wim van Ooij, Matt Stacy, Vignesh Palanivel, Anna Lamar and Danqing Zhu The Use of Organofunctional Silanes as a Major Constituent in Organic Coatings for Enhanced Corrosion Protection. In: **SIP Seminar on Chromate Replacements**, Oslo, Norway 18-19 March 2002 (published in: http://www.sintef.nDI-unttslmateklsip2000/meeting2002-03-18.htm).

[4] PALANIVEL, V., HUANG, Y., van OOIJ, W. J. Effects of addition of corrosion inhibitors to silane films on the performance of AA2024-T3 in a 0.5 M NaCl solution **Progress in Organic Coatings**, v. 53, 2005, p.153-168.

[5] HANSEN, J., KUMAGAI, M., ISHIDA, H. Silane-modified poly(vinylimidazole) corrosion inhibitors for copper, **Polymer**, v. 35, 1994, p. 4780- 4786.

[6] PALOMINO, L. E.M., SUEGAMA, P. H., AOKI, I. V., PÁSZTI, Z., MELO, H. G. Investigation of the corrosion behaviour of a bilayer cerium-silane pre-treatment on Al 2024-T3 in 0.1 M NaCl, **Electrochimica Acta**, v. 52, 2007, p. 7496-7505.

[7] MONTEMOR, M.F., ROSQVIST, A., FAGERHOLM, H., FERREIRA, M.G.S. The early corrosion behaviour of hot dip galvanised steel pre-treated with bis-1,2-(triethoxysilyl)ethane, **Progress in Organic Coatings**, v. 51, 2004, p. 188-194.

[8] FERREIRA, M. G. S., DUARTE, R. G., MONTEMOR, M. F., SIMÕES, A. M. P., Van SCHAFTINGHEN, T., Le PEN, C., TERRYN, H., HÖRZENBERGER, F. Silanes and rare earth salts as chromate replacers for pre-treatments on galvanised steel, **Electrochimica Acta**, v. 49, 2004, p. 2927-2935.

[9] MONTEMOR, M. F., FERREIRA, M.G.S. Cerium salt activated nanoparticles as fillers for silane films: Evaluation of the corrosion inibithion performance on galvanised steel substrates. **Electrochimica Acta**, v.52, 2007, p.6976-6987.

[10] MONTEMOR, M. F., SIMÕES, 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**, *v*. 44, 2002, 111-120.

[11] TRABELSI, W., CECILIO, P., FERREIRA, M.G.S., YASAKAU, K., ZHELUDKEVICH, M. L., MONTEMOR, M.F. Surface evaluation and electrochemical behaviour of doped silane pre-treatments on galvanised steel substrates. **Progress in Organic Coatings**, v. 59, 2007, p. 214-223.

[12] 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, 2007, p. 7486-7495.

[13] SUBRAMANIAN, V. *Silane coupling agents for corrosion protection*, Dissertation, Department of Materials Science and Engineering, University of Cincinnati, 1999, 194p.

[14] PEPE, A.; APARICIO, M.; CERÉ, S.; DURÁN, A. Preparation and characterization of cerium doped silica sol-gel coating on glass and aluminum substrates. **Journal of Non-Crystalline Solids**. V. 348. p. 162-171. 2004.

[15] van OOIJ W. J., ZHU D., STACY M., SETH A., MUGADO T., GANDHI J., PUOMI P., "Corrosion Protection of Organofuntional Silane – An Overview". **Tsinghua Science and Tecnology**, v. 10(6): 639-665, 2005.

[16] TRABELSI, W.; CECILIO, P.; FERREIRA, M. G. S.; MONTEMOR, M. F. Electrochemical assessment of the self-healing properties of Ce-doped silane solutions for the pre-treatment of galvanized steel substrates. **Progress in Organic Coatings**. V. 54. p. 276-284. 2005.

[17] CARRIJO, R. M. C; ROMERO, J. R. Oxidações Catalitícas e Eletrocatalíticas de Substratos Orgânicos. O Cério Como Oxidante. **Química Nova**. 23(3). 2000.

[18] SUEGAMA, P.H.; De MELO, H. G.; BENEDETTI, A.V.; AOKI, I.V. Influence of cerium (IV) ions on the mechanism of organosilane polymerization and on the improvement of its barrier properties. **Electrochimica Acta**, v. 54, 2009, p. 2655–2662.

[19] SUEGAMA, P. H., MELO, H. G., RECCO, A. A. C., TSCHIPTSCHIN, A. P., AOKI, I. V. Corrosion behaviour of carbon steel protected with single and bi-layer of silane films filled with silica nanoparticles. **Surface & Coatings Technology**, v. 202, 2008, p. 2850-2858.

[20] CHICO, B.; GALVÁN, J. C.; DE LA FUENTE, D. Eletrochemical imédance spectroscopy study of effect of curing time on the early barrier properties of silane systems applied on steel sustrates. **Progress in Organic Coating**, v. 60, 2007, p. 45-53.

[21] CONDE, A.; DURÁN, A.; DAMBORENEA, J. J. Polymeric sol-gel coatings as protective layers of aluminium alloys. **Progress in Organic Coating**, v. 46, 2003, p. 288-296.