

Copyright 2012, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2012, em Salvador/BA no mês de maio de 2012.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

**Avaliação de parâmetros experimentais na formação de um filme de silano
viniltrimetoxissilano sobre o aço carbono 1010 por meio de técnicas eletroquímicas**
**Bruno Souza Fernandes^a, Kleber Gustavo da Silva Souza^b, Fábio Ferreira Santos^c, Franco Dani
Rico Amado^d**

Abstract

The application of coatings on metallic substrates can guarantee an increase in corrosion resistance in the environment where the material is employed. The use of silane causes low environmental impact and can be an alternative to replacement of chromates and phosphates applied as a pretreatment to painting. The objective of this study was to evaluate experimental parameters on the formation of monolayer silane vinyltrimethoxysilane (VTMOS) on carbon steel 1010 by electrochemical techniques. Developed twenty-four types of samples following three factorial design of 2^3 and one uncoated, where they were sanded, pickled and degreased. The silane was hydrolyzed in a solution with deionized water and ethanol under stirring. The monolayer was formed by the immersion manual process, followed by curing in oven. The results of corrosion potential in open circuit and electrochemical impedance spectroscopy were satisfactory compared to uncoated carbon steel, however, the polarization curves did not confirm these results. It was concluded that the coating of carbon steel 1010 with monolayer VTMOS can protect the metal against corrosion, and the method of film formation directly influences the characteristics of protection.

Keywords: carbon steel 1010, vinyltrimethoxysilane silane, corrosion.

Resumo

A aplicação de revestimentos em substratos metálicos pode garantir um aumento da resistência à corrosão no meio em que o material é empregado. A utilização de silano causa baixo impacto ao meio ambiente e pode ser uma alternativa à substituição dos cromatos e fosfatos aplicados como pré-tratamento à pintura. O objetivo desse estudo foi avaliar parâmetros experimentais na formação de monocamada de silano viniltrimetoxissilano (VTMOS) sobre o aço carbono 1010 por meio de técnicas eletroquímicas. Desenvolveu-se vinte e quatro tipos de corpos de prova seguindo três planejamentos fatoriais de 2^3 e outro sem revestimento, onde os mesmos foram lixados, decapados e desengraxados. O silano foi hidrolisado numa solução com água deionizada e etanol sob agitação. A monocamada foi formada pelo processo imersão manual, seguida da cura em estufa. Os resultados do potencial de corrosão em circuito aberto e espectroscopia de impedância eletroquímica foram satisfatórios comparados ao aço carbono sem revestimento, porém, as curvas de polarização não confirmaram esses resultados. Conclui-se que o revestimento do aço carbono 1010 com

^a Mestre, Engenheiro de Produção - Universidade Estadual de Santa Cruz

^b Graduando em Engenharia de Produção - Universidade Estadual de Santa Cruz

^c Graduando em Engenharia de Produção - Universidade Estadual de Santa Cruz

^d Doutor, Engenheiro Químico - Universidade Estadual de Santa Cruz

monocamada de VTMOs pode proteger o metal contra a corrosão, sendo que o método de formação do filme influencia diretamente nas características de proteção.

Palavras-chave: aço carbono 1010, silano viniltrimetoxissilano, corrosão.

Introdução

A necessidade de proteção superficial de materiais metálicos visando maior resistência à corrosão é uma exigência do mercado para uma maior valorização dos produtos e maior tempo de vida útil da pintura. Na maioria dos casos, a presença de óxidos naturais na superfície do metal é responsável pela baixa resistência à corrosão do mesmo e da diminuição da aderência e durabilidade da camada de tinta (1, 2). Nesse contexto, o pré-tratamento possui importância fundamental, pois, além de melhorar várias características do metal, colabora com a aderência das camadas de tinta que deverão conduzir ao efeito visual e protetor esperado (3).

Os pré-tratamentos de fosfatização e de cromatização aplicados sobre aços que passarão pelo processo de pintura são utilizados nas indústrias como métodos de prevenção à corrosão e pelas excelentes características de promover adesão. Esses processos a base de cromatos e fosfatos ainda são muito utilizados devido às suas eficácias, porém, por questões ambientais e pelo alto custo operacional e de tratamentos de resíduos, já que os mesmos produzem resíduos tóxicos e carcinogênicos, busca-se pré-tratamentos ambientalmente amigáveis para substituí-los com eficiência (4, 5). Uma dessas alternativas pode ser adquirida com silanos (funcionais ou organofuncionais), cuja utilização gera resíduos de baixa toxicidade, necessitando de pouco tratamento para o seu descarte adequado, possuindo propriedades de proteção contra a corrosão e de adesão (6).

Os silanos têm grande destaque quando utilizados como agentes de acoplamento entre interfaces orgânico-inorgânicas (3, 7). Devido a isso, são utilizados na fabricação de compósitos e em revestimentos orgânicos na formulação de tintas como promotores de aderência entre essas e o seu substrato. Além de sua presença na formulação de tintas, os silanos podem ser utilizados como método único na proteção contra a corrosão de metais (8).

O uso de silano tem sido proposto como método de proteção contra a corrosão em diferentes substratos metálicos, obtendo-se proteção mesmo sem a aplicação de uma camada de tinta após o revestimento com filme de silano (4, 5, 9, 10).

O presente trabalho teve como objetivo avaliar parâmetros experimentais na formação de um filme de silano viniltrimetoxissilano (VTMOs) sobre o aço carbono 1010 por meio de técnicas eletroquímicas.

Metodologia

Neste trabalho, utilizou-se o silano VTMOs que é um monossilano, ou seja, possui apenas um átomo de silício, três grupos hidrolisáveis, um grupo organofuncional do tipo vinil e atua como agente reticulante (cross-linking), possuindo a característica de bom formador de rede.

A Figura 1 mostra o fluxograma utilizado para a formação de uma camada de silano VTMOs sobre o substrato de aço-carbono 1010 na dimensão 25 mm x 50 mm x 0,9 mm. Os corpos-de-prova foram tratados com lixas d'água, decapados em solução de água deionizada (DI) e HCl 7 % (v/v) durante 5 min e desengraxados em solução de água DI e saloclean 619 5 % (v/v) permanecendo até o momento da silanização. Esse tratamento do substrato metálico também foi realizado para as amostras de aço que não foram revestidas de silano.

Soluções de silano VTMOs e solvente foram hidrolisadas sob agitação. Em seguida, a silanização foi realizada através de um processo manual de imersão com velocidade controlada na solução já hidrolisada. Por fim, os corpos de prova com filme foram submetidos à cura em estufa.

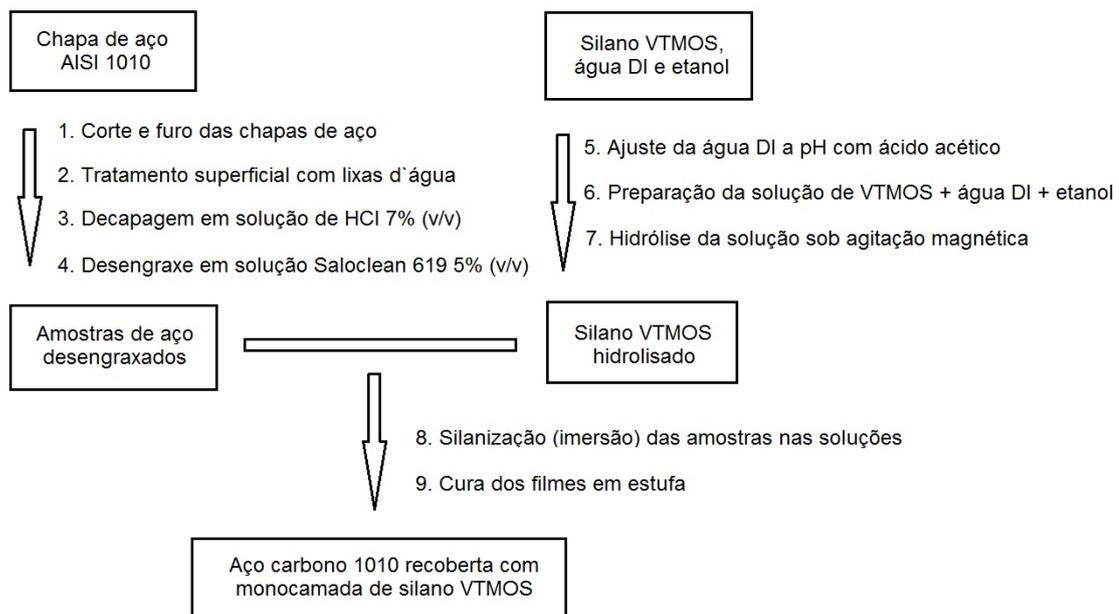


Figura 1 - Fluxograma do processo de obtenção dos corpos de prova revestidos com silano VTMOs

Para avaliar o efeito de nove fatores quantitativos, a partir de um número reduzido de experimentos, foram escolhidos três planejamentos fatoriais de 2^3 para o desenvolvimento da pesquisa, conforme mostram as Tabelas 1, 2 e 3. Para o planejamento 1, foram estudados três fatores de hidrólise, já que a hidrólise é uma etapa que costuma ser particular para cada silano. Para o planejamento 2, analisou-se um fator correspondente ao tratamento da superfície do aço carbono, outro de hidrólise e um de cura, verificando o nível de interação de um fator de cada etapa de formação do filme. Já no planejamento 3, foram investigados dois fatores do processo de silanização e um de cura, que são fatores que influenciam diretamente na formação e espessura do filme. Percebe-se que existem nove fatores no total dos planejamentos, e dois níveis de trabalho, menos (-) e mais (+), além do nível (0), que servirá para o direcionamento do processo de otimização. Os fatores foram escolhidos a partir do conhecimento das principais variáveis que podem influenciar na formação de um bom filme, enquanto os níveis foram escolhidos a partir de uma revisão sobre os que mais se utilizam atualmente para o revestimento de um metal com silano, sendo que esses foram considerados no nível (0) e a partir daí, criou-se um nível menos (-) e um nível mais (+) relativamente distante. Durante a realização do estudo do planejamento 1, por exemplo, os outros fatores

dos outros planejamentos foram mantidos fixos no nível (0), ou seja, sem variação. O mesmo aconteceu quando se realizou os experimentos correspondentes aos planejamentos 2 e 3.

Tabela 1 - Fatores e níveis do primeiro planejamento fatorial

Número	Fator	Nível (-)	Nível (0)	Nível (+)
1	Proporção de água DI/etanol	2:1	1:1	1:2
2	Concentração de silano	2 %	4 %	6 %
3	Tempo de hidrólise	2 h	24 h	48 h

Tabela 2 - Fatores e níveis do segundo planejamento fatorial

Número	Fator	Nível (-)	Nível (0)	Nível (+)
1	Granulometria da lixa d'água	400	1200	2500
2	Temperatura de hidrólise	30 °C	60 °C	90 °C
3	Temperatura de cura	100 °C	150 °C	200 °C

Tabela 3 - Fatores e níveis do terceiro planejamento fatorial

Número	Fator	Nível (-)	Nível (0)	Nível (+)
1	Tempo de imersão	2 min	15 min	30 min
2	Velocidade de imersão	25 mm/s	3,3 mm/s	1,6 mm/s
3	Tempo de cura	20 min	40 min	60 min

A Tabela 4 mostra todos os corpos de prova desenvolvidos a partir da combinação de cada nível dos respectivos fatores estudados em cada planejamento fatorial. Como os planejamentos fatoriais foram de 2^3 , justifica oito corpos de prova para cada planejamento. Portanto, foram vinte e quatro corpos de prova e um sem revestimento. Realizaram-se ensaios eletroquímicos nesses corpos de prova (potencial de circuito aberto, espectroscopia de impedância eletroquímica e curvas de polarização potenciodinâmicas anódicas e catódicas, nessa ordem).

Tabela 4 - Corpos-de-prova desenvolvidos a partir de cada nível dos fatores estudados

Planejamento 1	Planejamento 2	Planejamento 3	Fator 1	Fator 2	Fator 3
P1N1	P2N1	P3N1	(+)	(+)	(+)
P1N2	P2N2	P3N2	(-)	(+)	(+)
P1N3	P2N3	P3N3	(+)	(-)	(+)
P1N4	P2N4	P3N4	(-)	(-)	(+)
P1N5	P2N5	P3N5	(+)	(+)	(-)
P1N6	P2N6	P3N6	(-)	(+)	(-)
P1N7	P2N7	P3N7	(+)	(-)	(-)
P1N8	P2N8	P3N8	(-)	(-)	(-)

Todos os experimentos foram conduzidos em meio não agitado e à temperatura ambiente numa célula de três eletrodos para amostras planas. A célula eletroquímica utilizada, como mostra a Figura 2, foi composta de eletrodo de referência de Ag/AgCl/KCl, uma folha de platina como contra-eletródo, amostras de aço recobertas ou não como eletrodo de trabalho, com área exposta de 1 cm² e solução de NaCl 0,1 mol/L como eletrólito. O potenciostato-galvanostato utilizado foi o EG&G/PAR modelo 273A, acoplado a um analisador de frequências Solartron modelo 1255B.

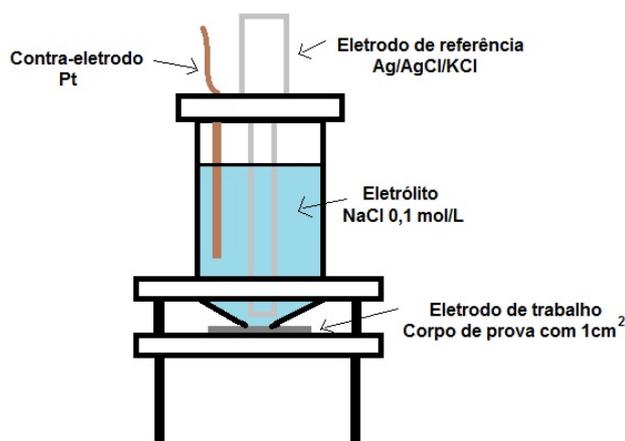


Figura 2 - Modelo da célula eletroquímica utilizada nos ensaios eletroquímicos

Primeiramente, realizou-se a medida do potencial de circuito aberto (ECA) em função do tempo. O tempo de imersão e estabilização do ECA foi de uma hora para todos os corpos de prova. Para esse monitoramento, utilizou-se o software *Powersuite*. Para a obtenção dos gráficos, utilizou-se o programa Microcal® Origin® 7.0.

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foi obtida após o tempo de imersão do ECA. Os diagramas de impedância foram alcançados na faixa de frequências de 50 kHz a 5 mHz, sendo realizadas 10 leituras por década logarítmica com perturbação em potencial de 10 mV. Para controle dos dados, utilizou-se o programa de hardware ZPlot2. Para a plotagem dos resultados na forma de diagramas de Nyquist e Bode, utilizou-se o software ZView2 e Microcal® Origin® 7.0.

Considerou-se como resposta quantitativa dos ensaios de EIE, o valor de impedância real à baixa frequência de 0,04 Hz, por representar a resistência do filme de silano à corrosão e a interação metal/meio, em meio de NaCl 0,1 mol/L.

As curvas de polarização potenciodinâmicas anódicas e catódicas foram obtidas após se completar o tempo de imersão do ECA e o ensaio de EIE. A faixa de potencial estudada foi de -0,3 V a 0,3 V, em relação ao ECA. A velocidade de varredura usada foi de 0,5 mV/s.

Após a obtenção dos resultados das etapas anteriores, confeccionou-se um novo corpo de prova, a partir dos melhores resultados dos corpos de prova quanto a EIE de cada planejamento fatorial, ou seja, respeitando os melhores níveis dos fatores para o seu

revestimento com silano VT MOS. Esse corpo de prova foi ensaiado da mesma forma que todos os outros.

Resultados e discussão

A Figura 3 mostra as curvas do ECA em função do tempo dos corpos de prova do primeiro planejamento fatorial. Percebe-se que no final do ensaio, ou seja, após o tempo de imersão de uma hora, o corpo de prova P1N6 (proporção de água DI/etanol de 2:1, concentração de 6 % de silano e tempo de hidrólise de 2 h) apresenta maior potencial, indicando um caráter mais nobre que os demais corpos de prova. Alguns corpos de prova chegaram a apresentar um potencial menor que a do aço carbono sem revestimento, como o P1N3, P1N7 e o P1N8, advertindo um caráter menos nobre.

As Figuras 4 e 5 mostram as curvas do ECA em função do tempo dos corpos de prova do segundo e terceiro planejamentos fatoriais, respectivamente. Para o segundo planejamento fatorial, o corpo de prova P2N7 (granulometria da lixa d'água de 2500, temperatura de hidrólise de 30 °C e temperatura de cura de 100 °C) apresentou maior potencial. Já para o terceiro planejamento fatorial, percebe-se que o corpo de prova P3N4 (tempo de imersão de 2 min, velocidade de imersão de 25 mm/s e tempo de cura de 60 min) e P3N3 (que se difere do P3N4 apenas no tempo de imersão, sendo deste de 30 min), foram os que apresentaram maior potencial, indicando um caráter mais nobre que os demais corpos de prova. O corpo de prova sem revestimento, nesses dois planejamentos, apresentou o menor potencial comparado aos outros corpos de prova que foram revestidos com monocamada de silano VT MOS, além de uma maior tendência de queda de potencial, revelando um estado de baixa estabilidade.

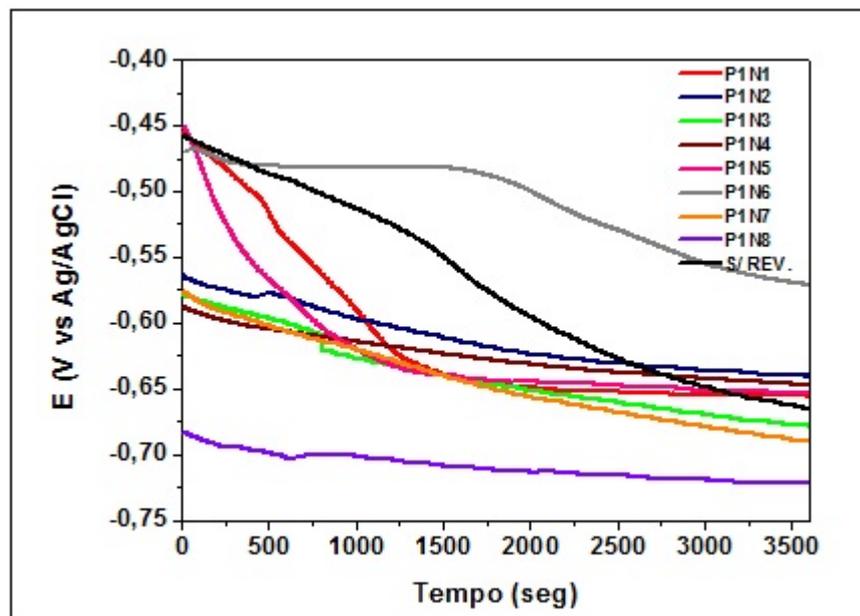


Figura 3 - Monitoramento do ECA em função do tempo em solução de NaCl 0,1 mol/L para o primeiro planejamento fatorial

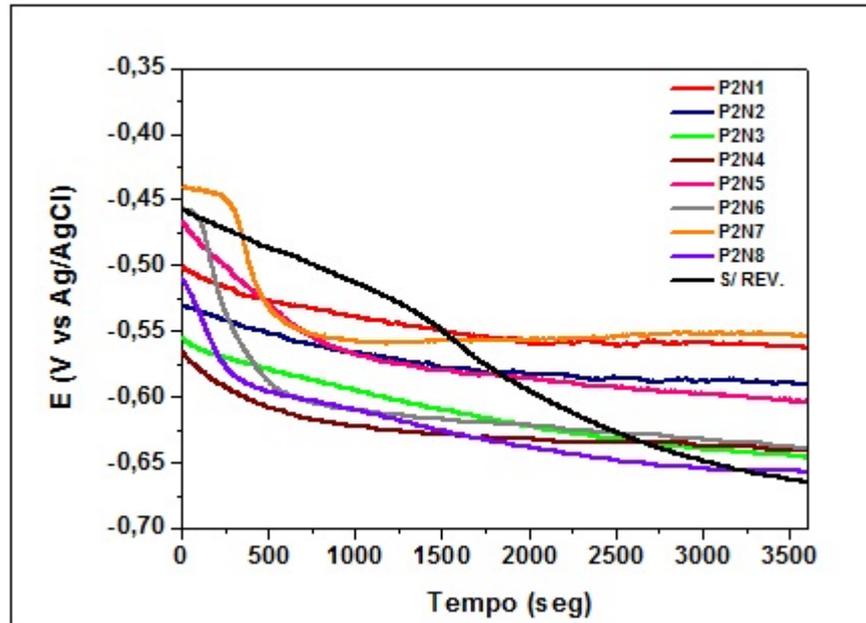


Figura 4 - Monitoramento do ECA em função do tempo em solução de NaCl 0,1 mol/L para o segundo planejamento fatorial

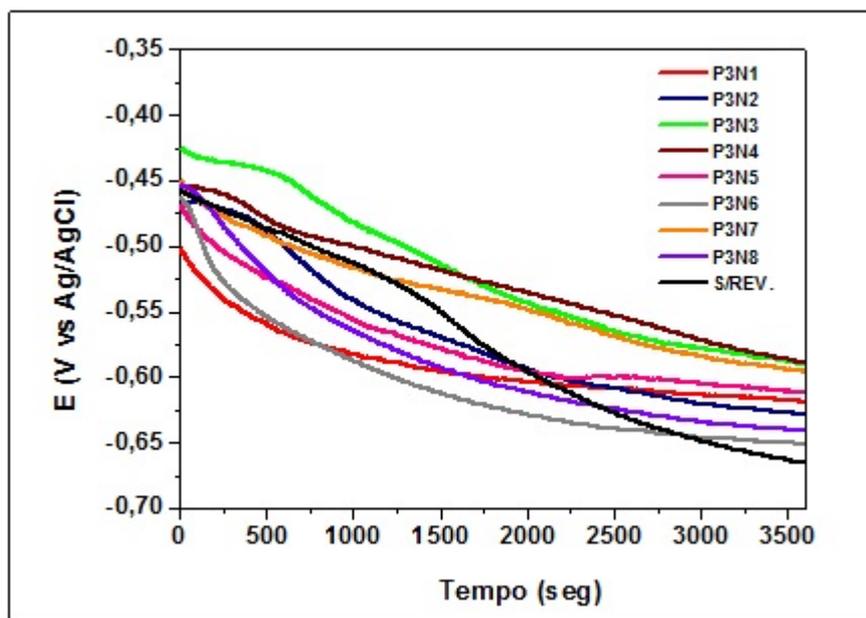


Figura 5 - Monitoramento do ECA em função do tempo em solução de NaCl 0,1 mol/L para o terceiro planejamento fatorial

A Figura 6a mostra os Diagramas de Nyquist dos corpos de prova do primeiro planejamento fatorial. Percebe-se que a amostra P1N1 (com todos os fatores no nível (+), ou seja, proporção de água DI/etanol de 1:2, concentração de silano de 6 % e tempo de hidrólise de 48 h) apresentou o maior arco capacitivo comparado às outras amostras. Além disso, todas as amostras revestidas com silano apresentaram impedância real superior à do aço carbono sem revestimento na frequência de 0,04 Hz (representado pelo ponto circulado com a mesma cor da curva). Já a Figura 6b mostra os Diagramas de Bode, onde as amostras recobertas com

VTMOS apresentam uma única constante de tempo (máximo no valor do ângulo de fase) deslocada para a região de médias e baixas frequências. Apenas a amostra P1N1 se apresentou em zona de alta frequência e abrangendo uma larga faixa de frequência, revelando a presença de um filme e bom nível de proteção, evidenciando uma resposta mais efetiva dessa camada (maior valor do ângulo de fase).

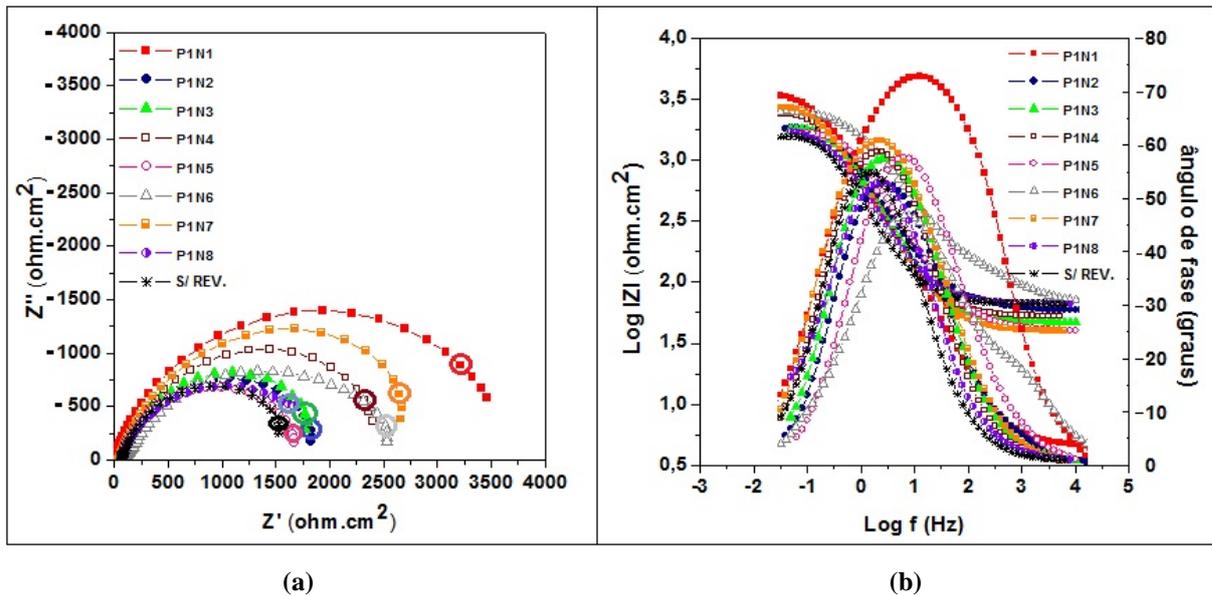


Figura 6 - Diagramas de impedância em meio de NaCl 0,1 mol/L para os aços carbono revestidos com monocamadas de VTMOs no primeiro planejamento fatorial e do corpo de prova sem revestimento, (a) Diagramas de Nyquist e (b) Diagramas de Bode

A Figura 7a mostra o Diagrama de Nyquist dos corpos de prova do segundo planejamento fatorial. Percebe-se que a amostra P2N7 (granulometria da lixa de 2500, temperatura de hidrólise de 30 °C e temperatura de cura de 100 °C) apresentou um arco capacitivo bem superior às outras amostras. Além deste, o P2N3 também apresentou bom valor de impedância. Porém, todos os outros corpos de prova apresentaram índices de proteção próximos à do aço carbono sem revestimento, mas apenas as amostras P2N2 e P2N8 foram inferiores, como se percebe pelos pontos circulados no gráfico indicando a impedância real a 0,04 Hz. A Figura 7b mostra os Diagramas de Bode, onde as amostras tratadas com VTMOs apresentam uma única constante de tempo, deslocadas para a região de médias e baixas frequências. Apenas a amostra P2N7 se apresentou em zona de frequência mais alta, abrangendo uma larga faixa de frequência, revelando assim, presença do filme protetor e maior proteção.

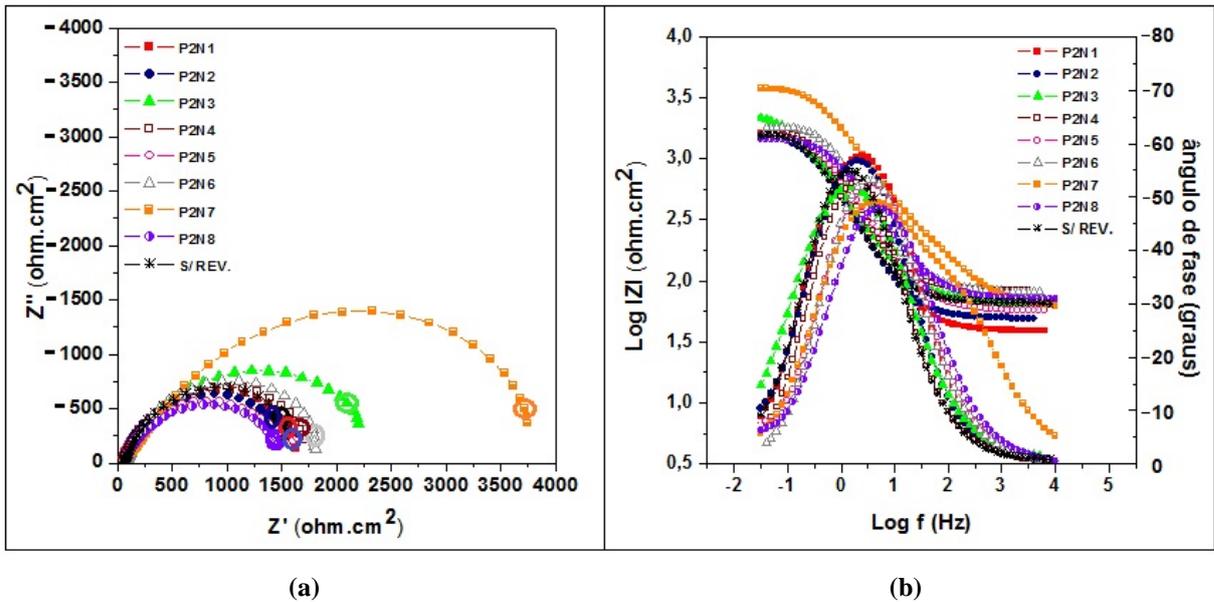


Figura 7 - Diagramas de impedância em meio de NaCl 0,1 mol/L para os aços carbono revestidos com monocamadas de VTMO no segundo planejamento fatorial e do corpo de prova sem revestimento, (a) Diagramas de Nyquist e (b) Diagramas de Bode

A Figura 8a mostra o Diagrama de Nyquist dos corpos de prova do terceiro planejamento fatorial. Percebe-se que a amostra P3N3 (tempo de imersão de 30 min, velocidade de imersão de 25 mm/s e tempo de cura de 60 min) apresentou um arco capacitivo superior às outras amostras. Todas as amostras revestidas apresentaram impedância real superior à do aço carbono sem revestimento, exceto a amostra P3N8. A Figura 8b apresenta os Diagramas de Bode, onde todas as amostras tratadas com VTMO apresentam uma única constante de tempo, deslocadas para a região de médias e baixas frequências. A ausência de ângulo de fase em altas frequências pode significar uma deterioração avançada desses filmes.

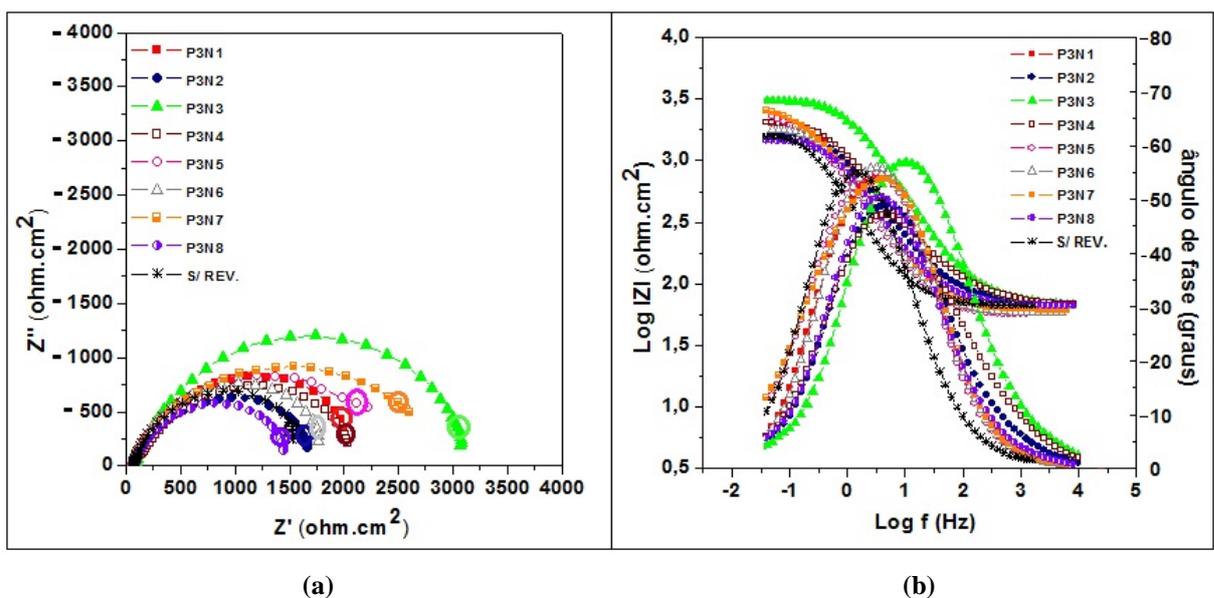


Figura 8 - Diagramas de impedância em meio de NaCl 0,1 mol/L para os aços carbono revestidos com monocamadas de VTMO no terceiro planejamento fatorial e do corpo de prova sem revestimento, (a) Diagramas de Nyquist e (b) Diagramas de Bode

Os resultados obtidos pelos ensaios de EIE mostram que o revestimento do aço carbono 1010 com silano VTMOs conferem proteção aos mesmos devido ao maior arco capacitivo e ao valor de impedância real a 0,04 Hz superior ao do corpo de prova sem revestimento. As três amostras revestidas que apresentaram impedância inferior pode ser explicado pelo provável surgimento de defeitos no filme, que acabaram prejudicando os ensaios, diminuindo os efeitos de proteção. Os resultados de impedância da ordem de 1000 Ohm.cm² a 4000 Ohm.cm² podem ser explicados pelo fato de o VTMOs ligar-se fracamente ao ferro, sendo facilmente removidos por água ou outros solventes (11).

A Tabela 5 mostra os níveis dos fatores que apresentaram os melhores resultados durante o ensaio de EIE nos três planejamentos fatoriais.

Tabela 5 – Níveis dos fatores com melhores resultados quanto ao ensaio de EIE

Fator	Nível
Proporção de água DI/etanol	1:2
Concentração de silano	6%
Tempo de hidrólise	48 h
Granulometria da lixa d'água	2500
Temperatura de hidrólise	30 °C
Temperatura de cura	100 °C
Tempo de imersão	30 min
Velocidade de imersão	25 mm/s
Tempo de cura	60 min

A Figura 9 mostra o Diagrama de Nyquist e de Bode do corpo de prova otimizado desenvolvido a partir dos melhores resultados de EIE obtido pelo projeto fatorial de experimentos, ou seja, respeitando os níveis apresentados na Tabela 5. Além disso, mostra também o corpo de prova P2N7, que foi a amostra que obteve maior valor de impedância dentre os três planejamentos fatoriais, fazendo uma comparação direta entre os dois. Percebe-se que o corpo de prova otimizado apresentou uma impedância real a 0,04 Hz, cerca de vinte vezes maior que a da amostra P2N7, com um valor de 71305 Ohm.cm² contra 3740,2 Ohm.cm². O Diagrama de Bode do corpo de prova otimizado apresenta duas constantes de tempo, deslocadas para a região de altas e baixas frequências, abrangendo uma larga faixa de frequência, revelando a presença de um filme protetor e bom nível de proteção. Além disso, o log de $|Z|$ também foi bem superior à do corpo de prova P2N7.

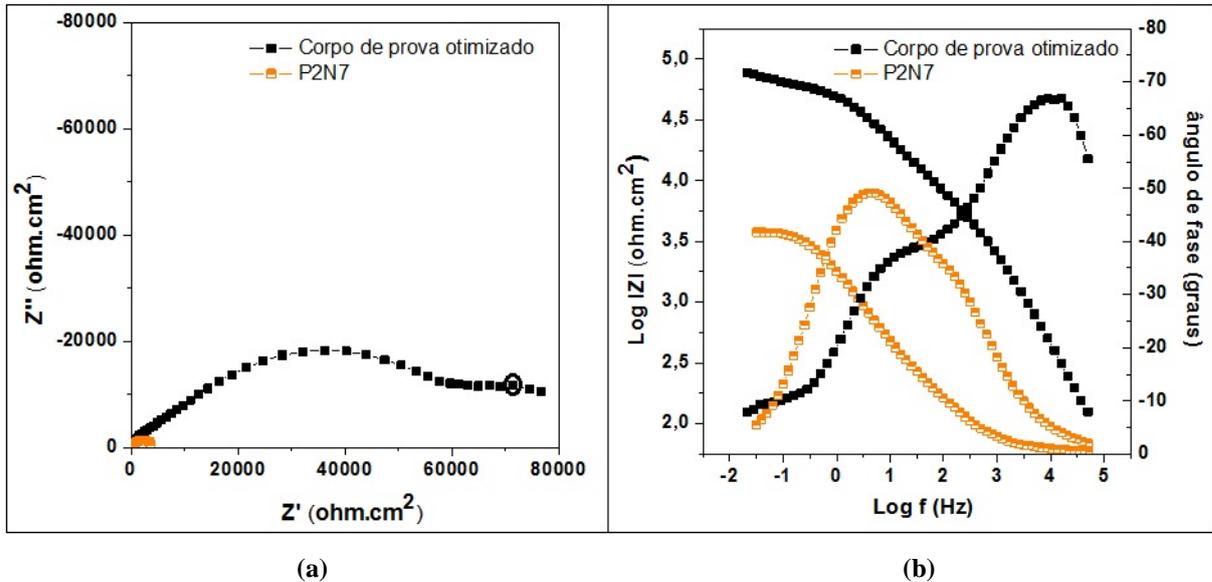


Figura 9 - Diagramas de impedância em meio de NaCl 0,1 mol/L do corpo de prova otimizado e da amostra P2N7, (a) Diagramas de Nyquist e (b) Diagramas de Bode

As curvas de polarização potenciodinâmicas anódicas e catódicas, nos três planejamentos fatoriais, se sobrepõem como mostram as Figuras 10, 11 e 12, obtendo-se valores do potencial de corrosão $ECORR$ e da densidade de corrente de corrosão $ICORR$ próximos (este último da ordem de 10^{-6} A/cm²), indicando que a camada de silano não influencia na reação catódica. Além disso, o valor do $ECORR$ do aço carbono sem revestimento chega a ser mais nobre que muitos corpos de prova revestidos com VTMOs, ou seja, a presença do filme de silano pouco influencia no potencial de corrosão. O valor de $ICORR$ da amostra sem revestimento também chegou a ser menor comparado a alguns corpos de prova com monocamadas de silano, indicando que a presença do filme de silano não retarda a reação de oxidação do aço. Existe a possibilidade de que esses resultados negativos quanto à proteção do filme ocorreram devido à ordem de realização dos ensaios, já que as curvas de polarização foram realizadas por último, ou seja, o filme de silano já poderia ter sido deteriorado devido ao tempo em que ficou em contato com a solução de NaCl 0,1 mol/L. Caso contrário, as curvas de polarização mostram que os filmes de VTMOs não protegem efetivamente contra a corrosão. Os corpos de prova P1N7, P2N5 e P3N7 foram os que apresentaram menor $ICORR$, ou seja, conferiram melhor proteção contra a corrosão, para seus respectivos planejamentos fatoriais. Já os corpos de prova P1N6, P2N3 e P3N4 foram os que apresentaram maior $ECORR$. Percebe-se que os corpos de prova que apresentaram melhores resultados nas curvas de polarização não são os mesmos que apresentaram os melhores resultados de impedância, porém, a discrepância desses resultados não chega a ser grande.

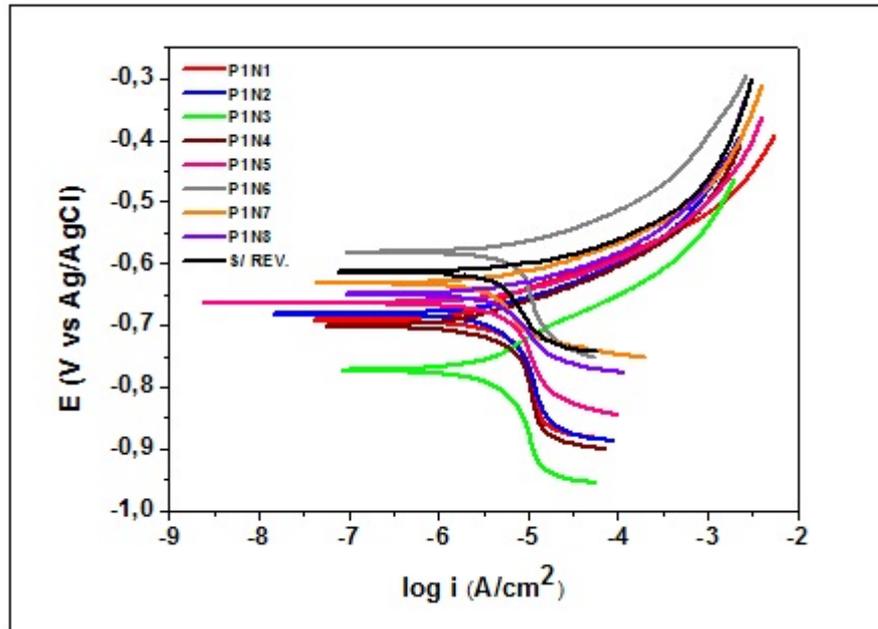


Figura 10 - Curvas de polarização potenciodinâmicas anódicas e catódicas do aço carbono em meio de NaCl 0,1 mol/L com e sem a monocamada de VTMO referente ao primeiro planejamento fatorial

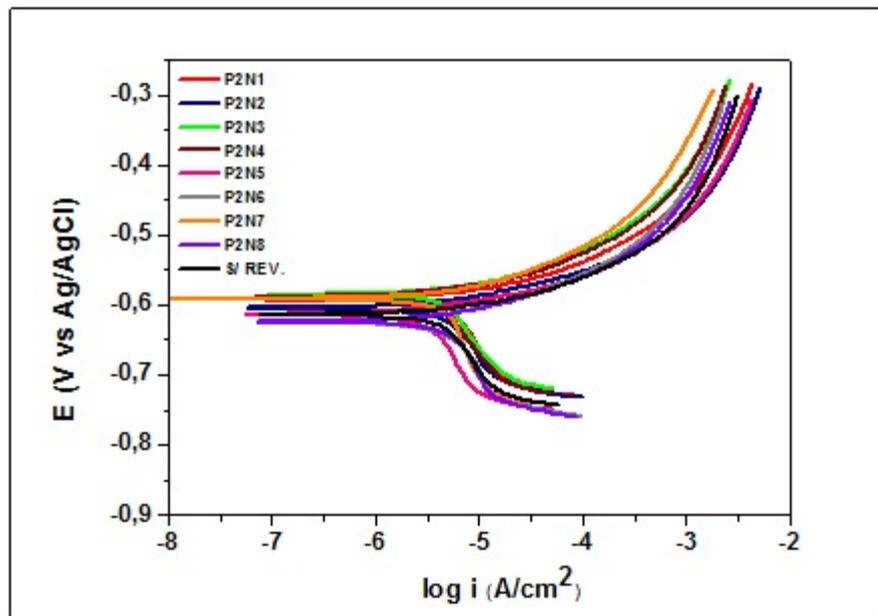


Figura 11 - Curvas de polarização potenciodinâmicas anódicas e catódicas do aço carbono em meio de NaCl 0,1 mol/L com e sem a monocamada de VTMO referente ao segundo planejamento fatorial

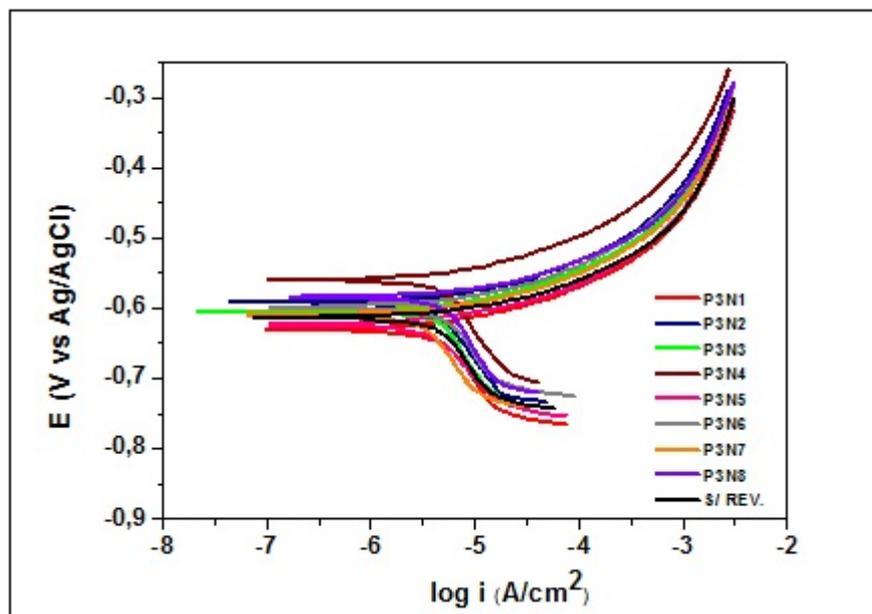


Figura 12 - Curvas de polarização potenciodinâmicas anódicas e catódicas do aço carbono em meio de NaCl 0,1 mol/L com e sem a monocamada de VTMOs referente ao terceiro planejamento fatorial

Conclusões

A partir dos resultados obtidos neste trabalho, conclui-se que monocamadas de silano viniltrimetoxissilano promovem melhoria nas propriedades de prevenção à corrosão do aço carbono 1010, podendo ser possivelmente utilizado como pré-tratamento do mesmo, já que mostra ser uma alternativa promissora na substituição gradual de tratamentos como a fosfatização e cromatização, tornando-se um caminho inexorável em vista da sua adequação do ponto de vista ambiental. Isto porque os valores do potencial de circuito aberto e espectroscopia de impedância eletroquímica foram satisfatórios comparados ao aço carbono sem revestimento, ou seja, apresentaram-se mais nobres e mais protetoras contra a corrosão. Porém, as curvas de polarização não confirmaram esses resultados, pois os valores de densidade de corrente de corrosão sofreram poucas alterações, permitindo uma passagem de corrente similar e chegaram a ser piores que a do aço carbono sem filme de VTMOs.

A utilização do projeto fatorial de experimentos foi bastante útil na investigação da aplicação de monocamadas de silano, pois permitiu um direcionamento correto e interessante dos ensaios, auxiliando na avaliação dos resultados. O corpo de prova otimizado quanto aos resultados de EIE apresentou uma grande melhoria na resistência à corrosão, sendo cerca de vinte vezes maior comparado ao melhor resultado que havia sido obtido dentre os três planejamentos fatoriais.

Referências bibliográficas

- (1) GENTIL, V. **Corrosão**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007. 353 p.
- (2) RAMOS, J.T. **Obtenção e caracterização de revestimentos protetores a base de silano e sua ação combinada com tintas na proteção do aço carbono**. 2009. 112 p.

- Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.
- (3) CAPELOSSI, V.R. **Filmes finos à base de polissilanos como pré-tratamentos protetores contra corrosão de aço “galvannealed”**. 2011. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.
 - (4) PALANIVEL, V. M. **Modified silane thin films as an alternative to chromates for corrosion protection of AA2024-T3 alloy**. 2003. 153 p. Dissertation – Department of Materials Science and Engineering, University of Cincinnati, Ohio, 2003.
 - (5) ZHU, D. **Corrosion protection of metals by silane surface treatments**. 2005. Thesis (PhD Degree) - Department of Materials Science and Engineering of the College of Engineering, University of Cincinnati, Ohio, 2005.
 - (6) TRABELSI, W., DHOUIBI, L., TRIKI, E., FERREIRA, M.G.S., MONTEMOR, M.F. Na electrochemical and analytical assessment on the early corrosion behaviour of galvanized steel pretreated with aminosilanes. **Surface & Coatings Technology**, 2004.
 - (7) AQUINO, I. P. **Caracterização da superfície do aço-carbono ABNT 1008 revestida com organo-silanos por meio de técnicas eletroquímicas e físico-químicas**. 2006. 129 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.
 - (8) CABRAL, A.M., et al. A comparative study on the corrosion resistance of AA2024-T3 substrates pre-treated with different silane solutions: Composition of the films formed. **Progress in Organic Coatings**, v. 54, p. 322-331, 2005.
 - (9) VAN OOIJ, W.J.; ZHU, D.; STACY, M.; SETH, A.; MUGADA, T.; GANDHI, J.; PUOMI, P. Corrosion protection properties of organofunctional silanes – An overview. **Tsinghua Science and Technology**, v. 10, n. 6, p. 639-664, 2005.
 - (10) CHILD, T.F., VAN OOIJ, W.J. Application of silane technology to prevent corrosion of metals improve paint adhesion. **Coatings World**, p. 42-53, 1999.
 - (11) VAN OOIJ, W. J., ZHU, D.; PRASAD, G.; JAYASEELAN, S.; FU, Y.; TERESesai, N. Silane based chromate replacements for corrosion control, paint adhesion, and rubber bonding. **Surface Engineering**, v. 16, n. 5, p. 386-396, 2000.