

A influência das concentrações dos precursores BTSE e do flexibilizante polietileno glicol na composição do sol e nas propriedades do filme híbrido

Marielen Longhi^a, Leticia Caio^b, Estela Kerstner^c, Lilian V. R. Beltrami^d, Rosiana Boniatti^e, Tiago L. Menezes^f, Célia F. Malfatti^g, Sandra R. Kunst^h

Abstract

The development of environmentally friendly hybrid and thin coatings applied to metal surfaces are becoming an alternative to conventional pretreatment processes. The aim of this study is the development of hybrid films obtained from alcoxides and plasticizers components. The plasticizer aimed at producing films with better anti-corrosion properties of metal substrates. For this, it evaluated the influence of varying the concentration of BTSE silane and the plasticizer PEG 1500. The films were obtained by dip-coating and then subjected to thermal curing. The hydrophobicity of the film was determined by contact angle measurements and the morphology was evaluated by SEM and profilometry. The electrochemical behavior of the coated substrates was evaluated by open circuit potential monitoring, polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy and the mechanical behavior was evaluated by ball-on-plate test. The results showed that a lower concentration of BTSE and a higher concentration of PEG promote the formation of a film more resistant to the aggressive environment while protecting the metallic substrate from the corrosive attack, in addition to a good resistance to abrasion. As such, the coating proved to be an alternative in the protection of galvanized steel in potentially aggressive media.

Keywords: BTSE; PEG; galvanised steel; corrosion.

Resumo

O desenvolvimento de revestimentos híbridos finos e ambientalmente amigáveis aplicados sobre superfícies metálicas vêm se tornando uma alternativa aos processos convencionais de pré-tratamentos. O objetivo deste estudo é o desenvolvimento de filmes híbridos obtidos de componentes alcoóxidos e plastificantes. O plastificante visa a obtenção de filmes com melhores propriedades anticorrosivas sobre substratos metálicos. Para isso, foi avaliada a influência da variação da concentração do silano BTSE e do plastificante PEG 1500. Os filmes foram obtidos por *dip-coating* e posteriormente submetidos a cura térmica. A hidrofobicidade do filme foi determinada por medidas de ângulo de contato e a morfologia foi avaliada por MEV e perfilometria. O comportamento eletroquímico dos substratos revestidos foi avaliado por monitoramento de potencial de circuito aberto, curvas de polarização e

^a Engenheira Química - Universidade de Caxias do Sul

^b Estudante - Universidade de Caxias do Sul

^c Mestre, Engenheira Química – Universidade Federal do Rio Grande do Sul

^d Mestre, Engenheira Química – Universidade Federal do Rio Grande do Sul

^e Mestre, Engenheira Química – Universidade Federal do Rio Grande do Sul

^f Doutor, Engenheiro Químico – Universidade Federal do Rio Grande do Sul

^g Doutora, Engenheira Química – Universidade Federal do Rio Grande do Sul

^h Doutora, Engenheira Química – Universidade de Caxias do Sul

espectroscopia de impedância eletroquímica e o comportamento mecânico foi avaliado pelo ensaio *ball-on-plate*. Os resultados mostraram que uma menor concentração de BTSE e uma maior concentração de PEG promovem a formação de um filme mais resistente ao meio agressivo, protegendo o substrato metálico do ataque corrosivo, além de apresentar uma boa resistência ao desgaste por atrito. Com isso, este revestimento se mostrou uma alternativa na proteção do aço galvanizado em meios potencialmente agressivos.

Palavras-chave: BTSE; PEG; aço galvanizado; corrosão.

Introdução

Inúmeros metais necessitam de uma forma de proteção contra a corrosão para abrandar e limitar a influência dos efeitos do tempo, mantendo suas propriedades funcionais e estéticas (1). Vários são os tratamentos utilizados para a resolução desta questão, porém por questões ambientais, como a utilização de novos regulamentos e melhorias, processos menos agressivos estão sendo pesquisados visando a proteção de substratos metálicos (2-3).

Materiais híbridos a base de silanos têm sido de grande interesse científico e tecnológico devido a suas propriedades (4-7). A hibridização oferece oportunidades únicas para o desenvolvimento de aplicações industriais inovadoras, além disso, estes materiais combinam propriedades de dureza e a estabilidade térmica do componente cerâmico com a flexibilidade, transparência e aderência das substâncias orgânicas (8-10). O bis-1,2-(trietoxisilil)etano (BTSE) é um silano cuja molécula contém seis grupos etoxi, para a hidrólise destes grupos etoxi e formação de grupos silanóis é necessária a adição de água, assim ocorrem ligações cruzadas, formando um filme barreira com excelentes propriedades protetivas (11).

O método sol-gel permite a síntese de materiais híbridos multifuncionais, porém, os filmes híbridos obtidos via tecnologia sol-gel não são considerados fortes atuantes como barreiras efetivas à corrosão (12). Dessa forma, para aumentar o desempenho por efeito barreira têm sido aplicados agentes plastificantes tais como poli (metacrilato de metilo) (13) ou poli (etileno glicol) (14-16).

Geralmente, filmes híbridos siloxano-PEG são homogêneos e apresentam estabilidade química e térmica (17). Além disso, quando aplicados sobre substratos metálicos, estes revestimentos apresentam excelentes propriedades de barreira melhorando o desempenho de proteção contra a corrosão (18-20).

Dessa forma, o objetivo deste trabalho é revestir substratos de aço galvanizado pela aplicação de um filme híbrido obtido a partir de um sol constituído pelo precursor silano: (BTSE) 1,2-Bis(trietoxisilil)etano, avaliando a influência de duas concentrações 2 e 8%. Além disso, este estudo visa avaliar a influência da adição de diferentes concentrações, 40 e 80 g/L de polietileno glicol (PEG 1500) como plastificante na formulação do sol.

Metodologia

Preparação da superfície

As amostras de aço galvanizado (2 cm x 4 cm) foram desengraxadas pela imersão a 70°C durante 10 minutos em detergente neutro da marca Klintex Insumos Industriais Ltda. Depois disso, as amostras foram enxaguadas com água deionizada e secas e, em seguida, lavadas em etanol e secas (21). A composição química do filme de zinco presente na superfície do aço galvanizado utilizado como substrato neste estudo é descrita na Tabela 1, sendo que esta informação foi concedida pelo fornecedor do material.

Tabela 1 - Composição do aço galvanizado

Composição química					
Elemento	C	Mn	S	P	Zn
% wt _{max}	0.15	0.6	0.04	0.04	Bal.

Elaboração dos filmes híbridos

As reações de hidrólise foram conduzidas com a variação do precursor silano do filme híbrido, (BTSE) 1,2-Bis(trietoxisilil) em duas concentrações 2 e 8% m/m. Água e etanol foram utilizados como solventes na proporção de 1/1. Como agente plastificante, foi adicionado ao sistema, PEG 1500 em duas concentrações 40 e 80 g/L. As proporções BTSE/PEG preparadas são 1/2, 1/4, 2/1 e 1/1 e têm as designações 2B40P, 2B80P, 8B40P e 8B80B, respectivamente.

O tempo de hidrólise foi de 24 horas. A aplicação do revestimento foi realizada pelo método de dip coating, com imersão de 5 minutos e taxa de remoção de 145 mm.min⁻¹. Após a etapa de deposição os filmes híbridos foram curados em uma temperatura de 120°C ± 2 durante 20 minutos. A Tabela 2 apresenta a descrição das amostras estudadas e as etapas de preparação do sol e de aplicação dos revestimentos estão ilustradas na Fig. 1.

Tabela 2 - Nomenclatura e descrição das amostras estudadas

Amostra	Descrição
AG	Aço galvanizado sem filme híbrido
2B40P	Aço galvanizado revestido com 2% de BTSE e 40 g.L ⁻¹ de PEG
2B80P	Aço galvanizado revestido com 2% de BTSE e 80 g.L ⁻¹ de PEG
8B40P	Aço galvanizado revestido com 8% de BTSE e 40 g.L ⁻¹ de PEG
8B80P	Aço galvanizado revestido com 8% de BTSE e 80 g.L ⁻¹ de PEG



Figura 1- Esquema ilustrativo dos parâmetros experimentais utilizados na síntese dos filmes e das etapas do processo de *dip coating*

Caracterização

Os filmes obtidos foram caracterizados quanto à morfologia por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em um equipamento JEOL-JSM 5800 do centro de microscopia eletrônica da UFRGS, com tensão de aceleração 20 keV.

A microrugosidade da superfície foi avaliada em um perfilômetro de contato (PRO500 3D). O ângulo de contato foi realizado pelo método da gota sésil a partir de um aparato desenvolvido pelo Laboratório Pesquisa em Corrosão (LAPEC) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

O ângulo de contato foi determinado por meio de um programa de análise de imagens. O valor do ângulo de contato pelo método da gota sésil de uma gota de líquido depende da energia de superfície da amostra e a tensão superficial do líquido. Se a gota se espalhar por toda superfície do material seu ângulo de contato será de aproximadamente zero, mas se o espalhamento for parcial o ângulo de contato variará de 0 a 180°. O líquido selecionado determina o grau de molhabilidade e de interação com a superfície do substrato. Este líquido deve reunir as seguintes propriedades: baixa volatilidade, baixa viscosidade, ser estável e não atacar ou reagir com a superfície do substrato quando o ângulo de contato formado entre o líquido e o sólido é menor do que 90°.

O desempenho de corrosão dos revestimentos foi avaliado por medições de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), potencial de circuito aberto e curvas de polarização em uma solução de NaCl 0.05 M. Uma célula de três elétrodos foi utilizada para realizar as análises, com um fio de platina como contra elétrodo e um elétrodo de calomelanos saturado (SCE) como elétrodo de referência. A área do elétrodo de trabalho foi de 0,626 cm².

O monitoramento do potencial de circuito aberto foi realizado durante a primeira meia hora de imersão e as curvas de polarização potenciodinâmicas foram obtidas utilizando-se para isso um potenciostato PAR 273. As curvas de polarização foram obtidas com velocidades de varredura de 1mV/s em uma faixa de potencial de 200mV (abaixo do potencial de circuito aberto) até 400mV (acima do potencial de circuito aberto).

No ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), as amostras foram avaliadas até 96 horas de imersão, sendo as análises realizadas na faixa de varredura de 100 kHz à 10 mHz, com sinal sinusoidal de 10 mV e sem agitação.

Os ensaios de desgaste tribológicos foram realizados em um tribômetro, controlado computacionalmente. O teste de desgaste foi conduzido com uma esfera de alumina com um diâmetro de 7.75 milímetros, com uma força constante de 1.5 N, uma frequência de 2 Hz e faixa de comprimento de varredura foi de 2 mm (22).

Resultados e discussão

Caracterização morfológica

A Figura 2 apresenta as micrografias obtidas por MEV para os filmes estudados: (a) 2B40P, (b) 2B80P, (c) 8B40P e (d) 8B80P. Observa-se a presença de craques e pequenos poros na amostra 2B40P. Da mesma forma, visualiza-se que os filmes com uma menor quantidade do silano BTSE em sua composição apresentaram uma morfologia mais irregular com a presença de depósitos particulados ao longo de toda a superfície de análise.

Ao contrário, nos filmes formados contendo uma quantidade maior do silano BTSE observou-se a formação de um revestimento mais uniforme e homogêneo, comparativamente as demais amostras. Junto a isso, observa-se a presença de algumas regiões mais salientes que aparentemente podem ser caracterizadas como uma sobreposição de camadas depositadas.

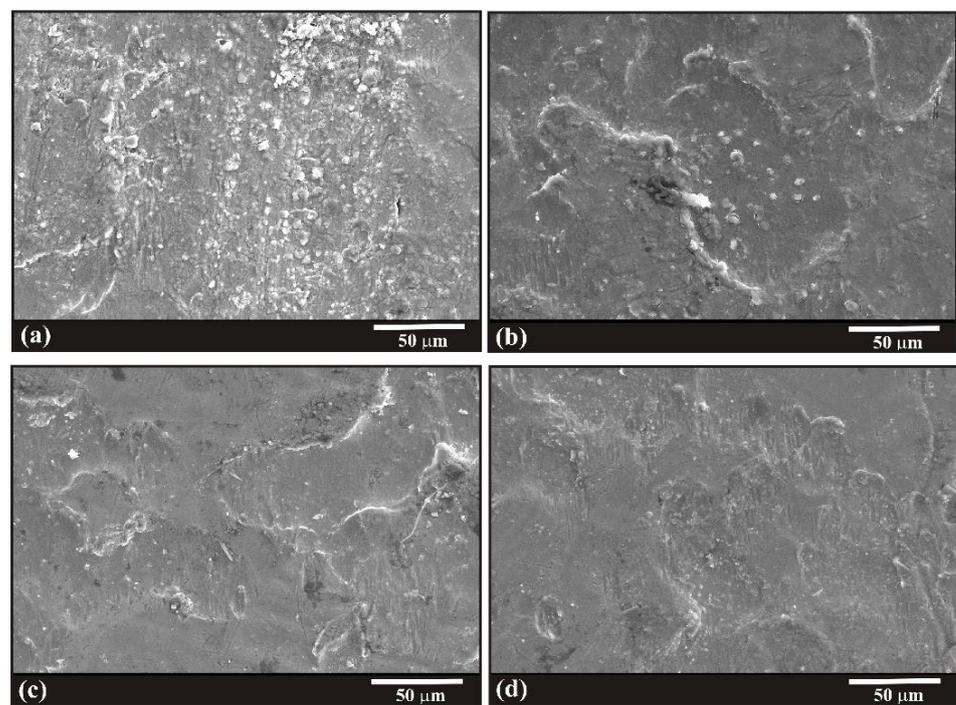


Figura 2 - Representação esquemática do sistema utilizado para ensaio de tribologia

A Tabela 3 apresenta os valores obtidos para os parâmetros de rugosidade através da técnica de perfilometria de contato. Baseado nos conceitos de R_a (rugosidade média da superfície), R_t (rugosidade absoluta média de pontos superiores e inferiores, ou seja, a rugosidade média de pico a pico) e do R_{ms} (raiz quadrada da rugosidade média) e, em uma abordagem geral, observa-se que a deposição do filme híbrido sobre o aço galvanizado não alterou consideravelmente a rugosidade dos sistemas, concluindo-se que os filmes aplicados apenas contornaram a rugosidade da superfície já existente.

Tabela 3 - Parâmetros de microrugosidade para os sistemas estudados

Amostras	Rugosidade (μm)		
	R_a	R_{ms}	R_y
2B40P	1.1 ± 0.2	1.3 ± 0.2	5.9 ± 0.4
2B80P	1.3 ± 0.2	1.5 ± 0.2	5.8 ± 0.4
8B40P	1.4 ± 0.2	1.8 ± 0.7	6.6 ± 0.4
8B80P	1.0 ± 0.2	1.1 ± 0.2	4.7 ± 0.3
AG	1.3 ± 0.3	1.6 ± 0.3	9.3 ± 0.8

Porém, dentre as amostras avaliadas, a amostra 8B80P apresentou uma superfície mais regular comparativamente as demais. Tal comportamento pode ser explicado devido a uma maior presença de monômeros orgânicos com átomos de silício que formam uma estrutura cristalina.

De forma contrária, Certhoux et al (14) expuseram que a presença de uma maior concentração de plastificante durante o processo de cura, pode fazer com que ocorra a volatilização do material orgânico criando regiões tensionadas e nestes casos, áreas defeituosas podem surgir e consequentemente aumentando a susceptibilidade à corrosão destas regiões.

A determinação do ângulo de contato pelo método da gota séssil para todos os sistemas avaliados esta apresentada na Fig. 3 e a valores destes estão descritos na Tabela 4.

Analisando-se os resultados obtidos conclui-se que a deposição do filme híbrido em aço galvanizado diminui a molhabilidade da superfície uma vez que todas as amostras estudadas apresentaram maiores valores de ângulo de contato em relação a amostra de aço galvanizado sem revestimento. Outra informação relevante é o comportamento hidrofílico mais característico apresentado pelas amostras 8B40P e 8B80P, que contem maior concentração do silano BTSE na formulação do filme formado.

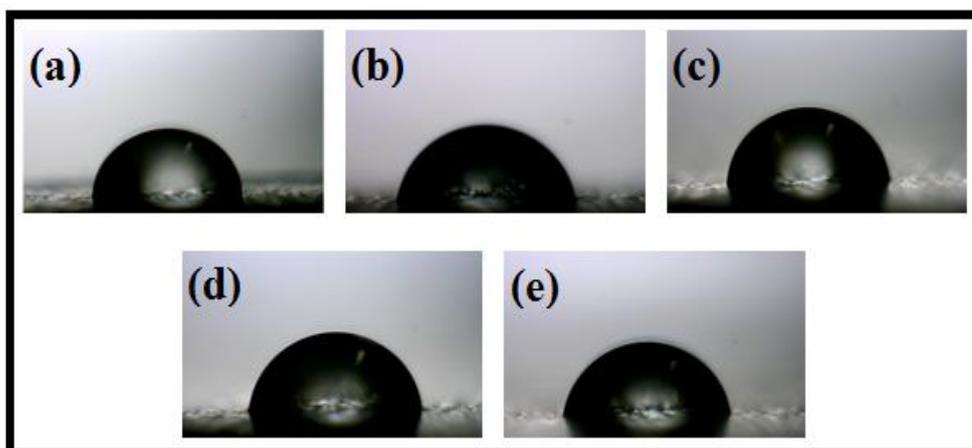


Figura 3 - Imagem obtida pela determinação do ângulo de contato pelo método da gota sésil: (a) AG, (b) 2B40P, (c) 2B80P, (d) 8B40P e (e) 8B80P

Tabela 4- Valores de ângulo de contato obtidas pelo método de gota sésil

Amostras	Ângulo de contato	Desvio padrão
AG	66°	0.5
2B40P	81°	0.5
2B80P	78°	1.1
8B40P	76°	0.9
8B80P	74°	1.2

Caracterização eletroquímica

O monitoramento do potencial de circuito aberto (OCP) foi realizado em uma solução de NaCl 0.05 M com intuito de verificar o potencial do sistema em função do tempo. As curvas obtidas para os filmes estão apresentadas na Fig. 4.

Analisando-se os valores obtidos de OCP, observa-se que a variação do potencial entre as amostras estudadas ao final do ensaio foi de 0.03 V, considerada insignificante. Contudo, com base nesta variação, pode-se observar que o aço galvanizado isento de revestimento apresentou um maior comportamento catódico ($E = -1.03$ V) comparativamente as amostras recobertas com filme híbrido. Junto a isso, dentre as amostras recobertas com o filme, a amostra 2B40P foi a que apresentou um potencial menos ativo durante toda a realização do ensaio, seguida pela amostra 8B40P, tendo potenciais finais de -1.00 V e -1.02 V, respectivamente. Tais amostras tem por similaridade uma menor quantidade de PEG em sua formulação.

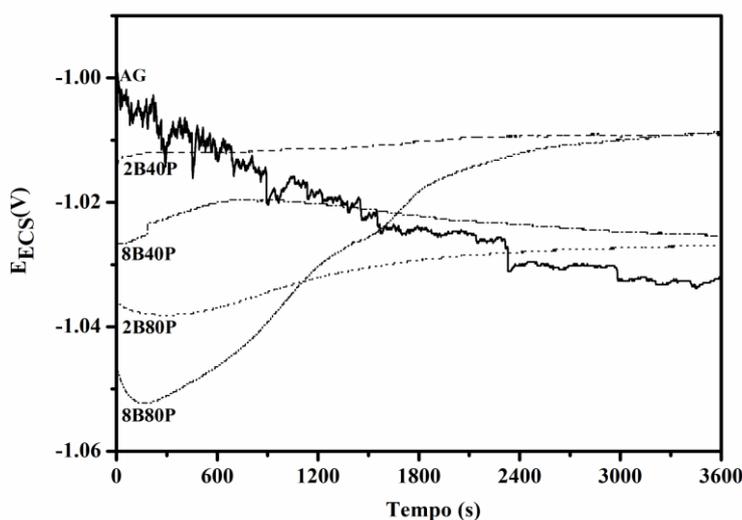


Figura 4 - Monitoramento de circuito aberto para os filmes e para o aço galvanizado sem revestimento

Da mesma forma, a amostra 2B80P apresentou os valores mais negativos durante o período de análise ($E = -1.02$ V). De acordo com Kunst et al, o aumento da concentração do plastificante PEG em filmes híbridos favorece a formação de uma estrutura porosa devido a formação de cadeias entrelaçadas e PEG, ligadas por ligações fracas (ligações de hidrogénio), podendo ocorrer o acontecimento de rachaduras e descamação dos filmes formados e contribuindo para o mau desempenho desses filmes a resistência à corrosão (13). No entanto, a amostra 8B80P apresentou um comportamento distinto dos demais sistemas, uma vez que nos primeiros tempos de análise demonstrou um deslocamento para potenciais mais negativos, em torno de -1.05 V, e após decorrer 1800 segundos, observou-se um aumento do seu potencial para valores menos ativos, igualando-se as demais amostras, em torno de -1.00 V. Tal comportamento pode ser justificado pela formação de produtos de corrosão com caráter protetivo, promovendo o aumento das propriedades anticorrosivas do filme.

Pela análise das curvas de polarização (Fig. 5), é possível observar que os filmes híbridos promoveram um decréscimo nos valores de densidade de corrente (i_{corr}) e para os valores mais elevados para E_{corr} , quando comparados à amostra AG. Observando-se a Tabela 5, nota-se que dentre os filmes híbridos avaliados, o filme 8B40P apresentou o melhor desempenho protetivo, seguido pelo filme 2B40P, comparativamente aos demais. Deste modo, observa-se que estes resultados estão coerentes com os anteriormente discutidos no em análise de OCP.

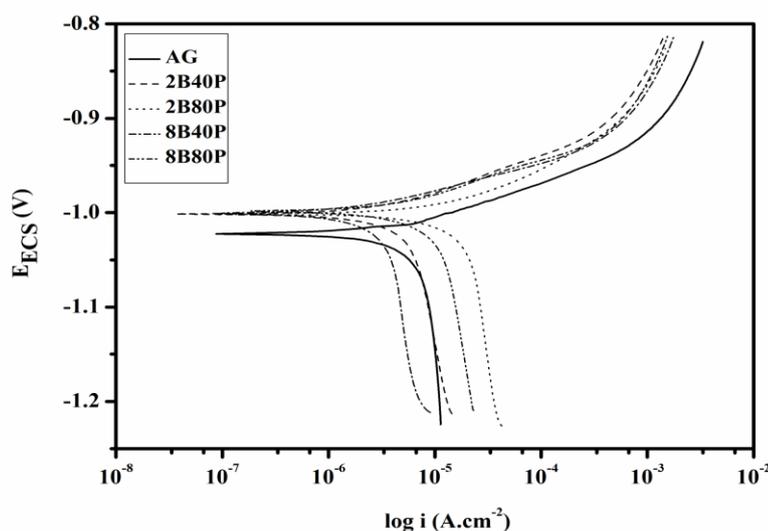


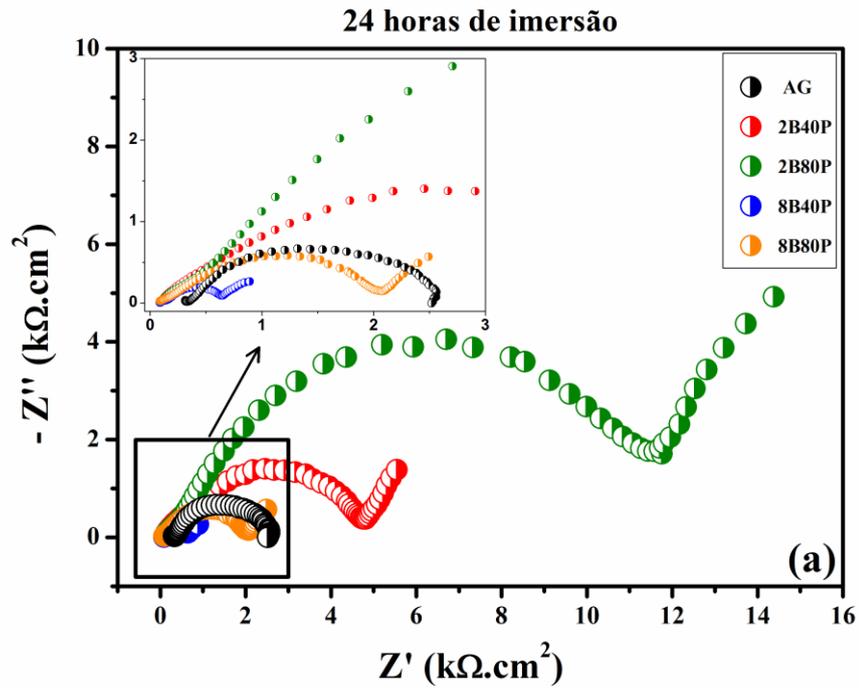
Figura 5 - Curvas de polarização para os filmes híbridos e para o aço galvanizado sem revestimento

Tabela 5 - Valores de densidade de corrente (i_{corr}) e de potencial de corrosão (E_{corr})

Amostras	i_{corr} (A.cm ⁻²)	E_{corr} (V)
AG	$5.0 * 10^{-6}$	-1.03
2B40P	$2.8 * 10^{-6}$	-1.00

2B80P	$4.7 \cdot 10^{-6}$	-1.01
8B40P	$1.0 \cdot 10^{-6}$	-1.00
8B80P	$4.9 \cdot 10^{-6}$	-1.00

A Figura 6 apresenta o diagrama de Nyquist obtido pelo ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica para os tempos de (a) 24 e (b) 96 horas de imersão, em solução de NaCl 0.05M para todos os filmes estudados 2B40P, 2B80P, 8B40P e 8B80P.



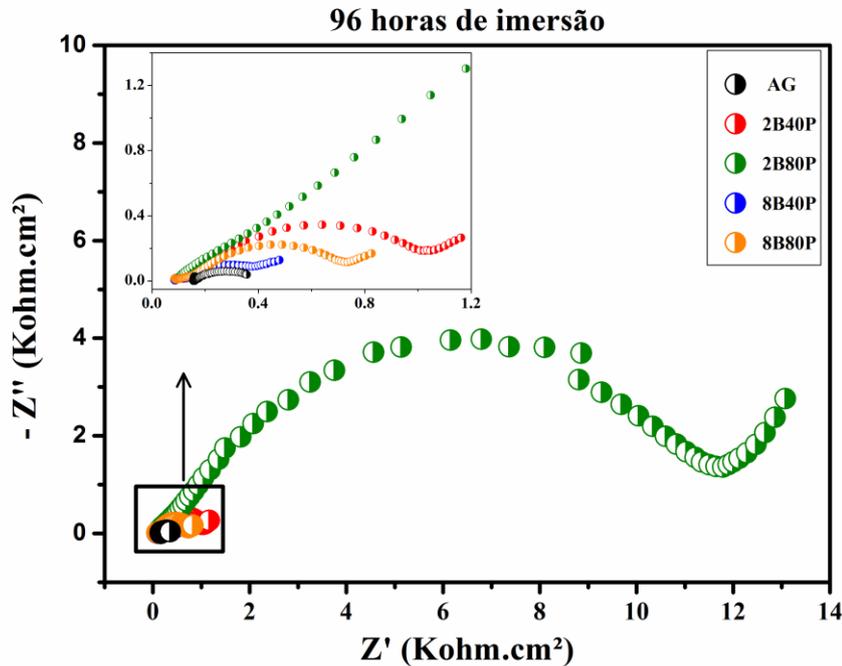


Figura 6 - Diagramas de Nyquist para o aço galvanizado sem revestimento e posteriormente tratado com filmes híbridos em 0.05M NaCl para os tempos de (a) 24 horas e (b) 96 horas de imersão

A Fig. 7 apresenta os diagramas de Bode obtidos pelo ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica para os tempos de (a) 24 e (b) 96 horas de imersão, em solução de NaCl 0.05M para todos os filmes estudados 2B40P, 2B80P, 8B40P e 8B80P.

Pela análise dos diagramas de Nyquist nota-se similaridade apresentada no formato das curvas representativas das amostras revestidas com o filme híbrido, porém, estas apresentam-se bastante diferenciadas em suas magnitudes. De acordo com Orazem et al, isto significa pode ter havido a ocorrência do mesmo fenômeno em todos estes revestimentos, mas em áreas efetivas diferentes para cada caso (23).

Da mesma forma, uma das maneiras de medir a resistência a polarização (R_p) dos revestimentos é pelo diâmetro do arco característico do revestimento obtido durante o ensaio (24). Assim, quando comparados os comportamentos resistivos de todos os sistemas avaliados, observa-se que os filmes formados com uma menor quantidade do silano BTSE apresentaram os maiores valores de resistência a polarização. Por outro lado, o revestimento sintetizado com uma maior quantidade de PEG (2B80P) apresentou a maior dimensão do semicírculo, revelando o melhor desempenho anticorrosivo do mesmo, seguido do revestimento 2B40P.

Evidencia-se que este comportamento também similar durante o decorrer de 96 horas de ensaio. Também, observa-se a presença de dois distintos picos no gráfico do ângulo de fase para as amostras BTSE mais PEG, embora os picos de baixa frequência relacionados ao

processo corrosivo sejam menos definidos em comparação com as mesmas amostras 8B40P e aço galvanizado sem revestimento. O módulo da impedância total da amostra 2B80P, é bem maior que a impedância das demais amostras ao final das 96 horas seguida da amostra 2B40P.

Também se observa que as amostras 8B40P e 8B80P, apresentaram uma significativa perda de propriedades com a evolução do tempo de imersão em NaCl, como mostra a Figura 7. Entre 24 h e 96 h de imersão verifica-se uma perda de impedância total de uma ordem de grandeza. Com a evolução do tempo, pode-se observar claramente o aparecimento do pico de baixas frequências no diagrama do ângulo de fase relacionado ao processo corrosivo.

De acordo com Ferreira et al, este comportamento indica que a condensação dos alcoóxidos tetrafuncionais pode ser retardada na presença deste monômero (PEG), devido ao aumento do bloqueio na transição do estado de obtenção da película mais flexível com uma melhor adesão ao substrato e, por conseguinte, uma melhoria em propriedades anticorrosivas destes revestimentos (25).

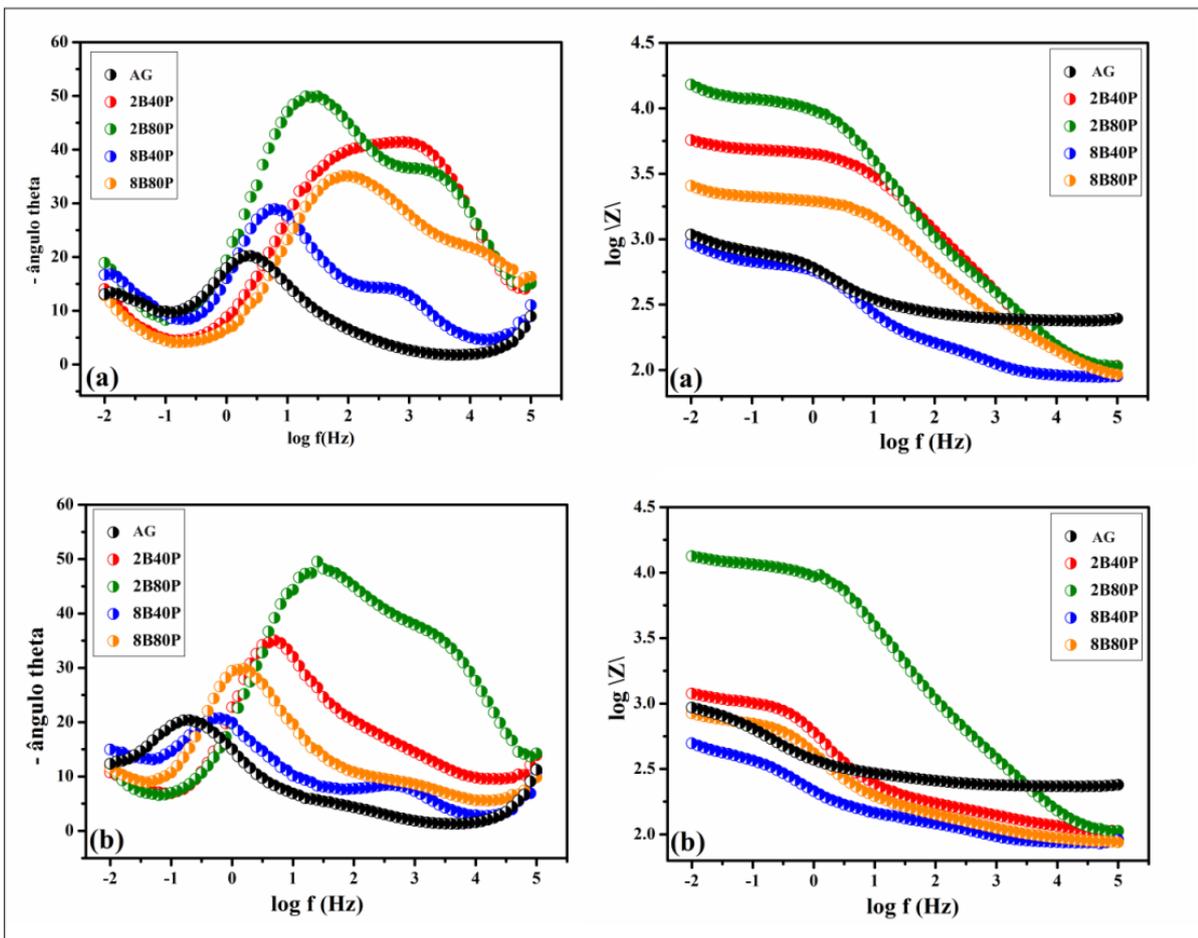


Figura 7 - Diagrama de Bode, relacionando o (a) ângulo fase com a frequência e (b) relacionando módulo da impedância com a frequência para as amostras imersas em 0.05M NaCl por 24 horas

Caracterização mecânica

A Fig. 8 apresenta os coeficientes de fricção (COF) em função do tempo de ensaio de desgaste para todos os filmes híbridos estudados.

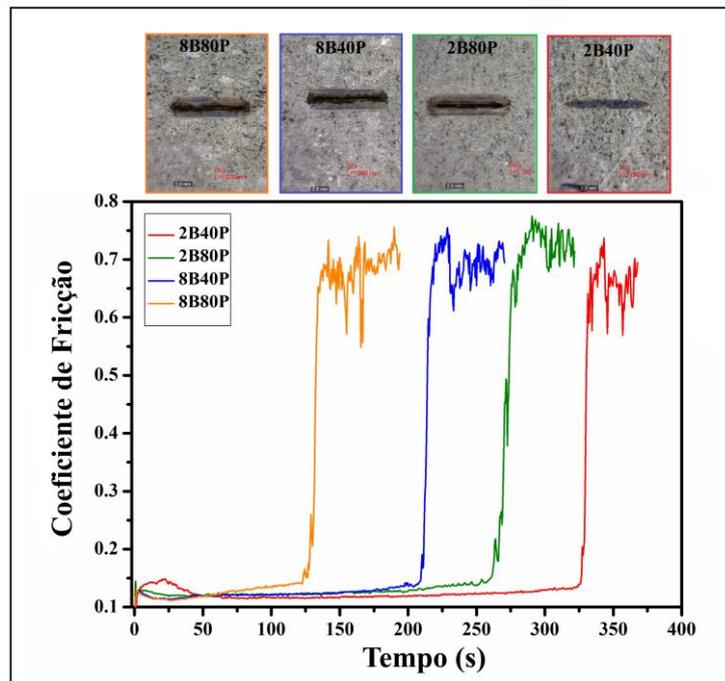


Figura 8 - Monitoramento dos coeficientes de atrito em função do tempo para os filmes híbridos e para o aço galvanizado isento de revestimento

Pode-se observar que quanto menor a concentração de BTSE nas amostras maior a integridade da película durante o teste de desgaste. Este resultado indica que menores quantidades de BTSE promovem a formação de filmes com alto coeficiente de atrito além de resistirem por mais tempo quando expostos à fricção.

Na Fig. 9, são apresentados os valores dos coeficientes de atrito para o aço e o aço galvanizado. Sabe-se que o processo de galvanização do aço favorece a sua proteção contra a corrosão do aço e diminui a resistência ao atrito.

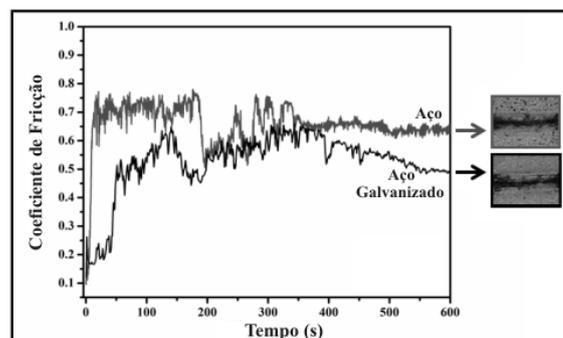


Figura 9 - Comparativo entre os coeficientes de atrito para o aço e aço galvanizado

Comparando-se os resultados apresentados nas Fig. 8 e Fig. 9, conclui-se que a aplicação dos filmes híbridos sobre o substrato de aço galvanizado aumentou a sua resistência ao atrito ($\mu = 0,7$). Logo, após a aplicação dos filmes híbridos, as amostras apresentaram resultados de resistência ao atrito superiores ao do aço galvanizado sem revestimento, chegando a valores similares aos do aço comum. Estes resultados indicam que os filmes híbridos apresentaram uma elevada aderência com a camada de zinco aplicada sobre o aço pelo processo de galvanização.

Conclusões

Os filmes híbridos desenvolvidos neste estudo e aplicados sobre o aço galvanizado apresentaram-se com pequenas irregularidades superficiais, porém sem fissuras ou deslocamento, independente das proporções de BTSE e de PEG.

Estas características morfológicas garantiram aos filmes um bom desempenho eletroquímico, protegendo o substrato metálico do processo corrosivo. Contudo, observou-se que o filme com menor concentração de BTSE e maior concentração de PEG (2B80P) apresentou o melhor desempenho anticorrosivo, quando comparados aos demais filmes estudados.

Observou-se também que os filmes com menor concentração de BTSE apresentaram uma maior resistência ao desgaste por atrito.

Estes resultados indicam que o BTSE em menor concentração é mais eficientemente solubilizado no sol, considerando-se a proporção de água:álcool utilizada neste estudo.

Paralelamente a isto, uma alta concentração de PEG favorece as propriedades dos filmes formados, uma vez que o PEG é mais facilmente solubilizado em meios aquosos do que o BTSE.

Logo, com base nos resultados apresentados, conclui-se que os filmes híbridos desenvolvidos a partir do BTSE e com a adição de PEG mostraram-se uma alternativa eficaz e confiável na proteção à corrosão do aço galvanizado.

Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com o apoio da CAPES, entidade do Governo Brasileiro voltada para a formação de recursos humanos. Os autores agradecem também o apoio financeiro do CNPq e da FAPERGS.

Referências

(1) MEIFFREN, V.; DUMONT, K.; LENORMAND, P.; ANSART, F.; MANOV, S. Development of new processes to protect zinc against corrosion, suitable for on-site use. **Progress in Organic Coatings**, India, v. 71, p. 329-335, Agosto 2011.

-
- (2) PATHAK, S.; KHANNA, A. Synthesis and performance evaluation of environmentally compliant epoxysilane coatings for aluminum alloy. **Progress in Organic Coatings**, India, v.62, p. 409-416, Junho 2008.
- (3) LAMAKA, S.V., MONTEMOR, M.F., GALIO, A.F., ZHELUDKEVICH, M.L., TRINDADE, C., DICK, L.F., FERREIRA, M.G.S. Novel hybrid sol-gel coatings for corrosion protection of AZ31B magnesium alloy. **Electrochimica Acta**, Portugal, v. 53, p. 4773-4783, Maio 2008.
- (4) MITTAL, K. L. VSP. **Silanes and Other Coupling Agents**, Utrecht ,1992. v. 1. p. 375-383.
- (5) ZHU, H.; QU, X.; HU, Y.; XIE, H.; CHEN, Z. Corrosion inhibition of flaky aluminium powders prepared through sol-gel process. **Corrosion Science**, China, v. 53, p. 481-486, Janeiro 2011.
- (6) TRUEBA, M., TRASATTI, S. P., FLAMINI, D.O. The effect of aluminium alloy secondary phases on aniline-based silane protection capacity. **Corrosion Science**, China, v. 63, p. 59-70, Outubro 2012.
- (7) SUN, C-C.; MARK, J.E. Comparisons among the reinforcing effects provided by various silica-based fillers in a siloxane elastomer. **Polymer**, USA, v. 30, p. 104-106, Janeiro 1989.
- (8) SANCHEZ, C.; JULIÁN, B.; BELLEVILLE, P.; POPALL, M. Applications of hybrid organic-inorganic nanocomposites. **Journal of Materials Chemistry**, França, v. 15, p. 3559-3592, Junho 2005.
- (9) ASHBY, M. F.; BRÉCHET, Y. J. M. Designing hybrid materials. **Acta Materialia**, França, v. 51, p. 5801-5821, Setembro 2003.
- (10) SCHULZ-EKLOFF, G.; WÖHRLE, D.; DUFFEL, B.; SCHOONHEYDT, R. A. Chromophores in Porous Silicas and Minerals: Preparation and Optical Properties. **Micropor Mesopor Mater**, Alemanha, v. 51, p. 91-138, Janeiro 2002.
- (11) GRAEVE, I. de; TOURWE', E.; BIESEMANS, M.; WILLEM, R.; TERRYN, H. Silane solution stability and film morphology of water-based bis-1,2-(triethoxysilyl)ethane for thin-film deposition on aluminium. **Progress in Organic Coatings**, Bélgica, v. 63, p. 38-42, Julho 2008.
- (12) KUNST, S. R.; BELTRAMI, L. V. R.; CARDOSO, H. R. P.; MENEZES, T. L.; MALFATTI, C. F. UV Curing Paint on Hybrid Films Modified with Plasticizer Diisodecyl Adipate Applied on Tinplate: The Effects of Curing Temperature and the Double Layer. **Industrial Engineering Chemistry Research**, Brasil, v. 53, p. 19216-19227, Novembro 2014.
- (13) KUNST, S. R.; CARDOSO, H. R. P.; OLIVEIRA, C. T.; SANTANA, J. A.; SARMENTO, V. H. V.; MULLER, I. L.; MALFATTI, C. F. Corrosion resistance of siloxane-poly(methyl methacrylate) hybrid films modified with acetic acid on tin plate substrates: Influence of tetraethoxysilane addition. **Applied Surface Science**, Brasil, v. 298, p. 1-11, Abril 2014.

- (14) CERTHOUX, E.; ANSART, F.; TURQA, V.; BONINOA, J. P.; SOBRINO, J.M.; GARCIA, J.; REBY, J. New sol-gel formulations to increase the barrier effect of a protective coating against the corrosion of steels. **Progress in Organic Coatings**, França, v. 76, p. 165-172, Janeiro 2013.
- (15) VANIN, F. M.; SOBRAL, P. J. A.; MENEGALLI, F. C.; CARVALHO, R. A.; HABITANTE, A. M. Q. B. Effects of plasticizers and their concentrations on thermal and functional properties of gelatin-based films. **Food Hydrocolloid**, Brasil, v. 19, p. 899-907, Setembro 2005.
- (16) KUNST, S. R.; BELTRAMI, L. V. R.; CARDOSO, H. R. P.; VEGA, M. R. O.; BALDIN, E.K.K.; MENEZES, T.L.; MALFATTI, C. F. Effect of curing temperature and architectural (monolayer and bilayer) of hybrid films modified with polyethylene glycol for the corrosion protection on tinplate. **Material Research**, Brasil, v. 17, p. 1071-1081, Agosto 2014.
- (17) KUNST, S. R.; BELTRAMI, L. V. R.; CARDOSO, H. R. P.; VEGA, M. R. O.; MENEZES, T.L.; MALFATTI, C. F. The effects of curing temperature on bilayer and monolayer hybrid films: mechanical and electrochemical properties. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 44, Brasil, p. 759-771, Julho 2014.
- (18) MERLATTI, C.; PERRIN, F. X.; ARAGON, E.; MARGAILLAN, A. Evaluation of physico-chemical changes in sub-layers of multi-layer anticorrosive marine paint systems: Plasticizer and solvent release. **Progress in Organic Coatings**, França, v. 61, p. 53-62, Janeiro 2008.
- (19) ZHU, D.; OOIJ, V. W. J. Corrosion protection of AA 2024-T3 by bis-[3-(triethoxysilyl)propyl]tetrasulfide in neutral sodium chloride solution. Part 1: corrosion of AA 2024-T3. **Corros Science**, USA, v. 45, p. 2163-2175, Outubro 2003.
- (20) SETH, A.; OOIJ W.J. V.; Puomi, P.; YIN, Z.; ASHIRGADE, A.; BAFNA, S.; C. Novel, one-step, chromate-free coatings containing anticorrosion pigments for metals—An overview and mechanistic study. **Progress in Organic Coatings**, USA, v. 58, p. 136-145, Fevereiro 2007.
- (21) KUNST, S. R.; CARDOSO, H. R. P.; OLIVEIRA, C. T.; Filho, C. I. S.; SARMENTO, V. H. V.; MENEZES, T.L.; MULLER, I. L.; MALFATTI, C. F. **International Journal Electrochemical Science**, Brasil, v. 8, p. 11984-12004, Outubro 2013.
- (22) KUNST, S. R.; CARDOSO, H. R. P.; OLIVEIRA, C. T.; SANTANA, J. A.; SARMENTO, V. H. V.; MULLER, I. L.; MALFATTI, C. F. **Applied Surface Science, Brasil**, v. 298, p.1-11, Abril 2014.
- (23) ORAZEM, M. E.; TRIBOLLET, B. WILEY - **Electrochemical impedance spectroscopy**, Nova Jársia, 2008. 306 p.
- (24) MOHAMMADLOO, H. E.; SARABI, A.A., ALVANI, S.; SALIMI.; SAMEIE, H. Nanoceramic hexafluorozirconic acid based conversion thin film: Surface characterization and electrochemical study. **Surface and Coatings Technology**, v. 206, p. 4132-4139, Maio 2012.

(25) FERREIRA, M. G. S.; BASTOS, A. C.; SIMÕES, A, M. P. Effects of mechanical forming on the corrosion of electrogalvanised steel. **Corrosion Science**, Portugal, v. 69, p. 87-96, Abril 2013.