

Copyright 2016, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2016, em Búzios/RJ no mês de maio de 2016.

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

## LEGENDA:

### **Influência da temperatura de cura e da dupla camada de um filme híbrido alcoóxido 3-(trimetoxisililpropil) metacrilato (TMSM) e tetraetoxisilano (TEOS) aplicados sobre a liga de alumínio**

Gabriela Gobbi<sup>a</sup>, Oscar Neuwald<sup>b</sup>, Marielen Longhi<sup>c</sup>, Lucas Zini<sup>d</sup>, Sandra R. Kunst<sup>e</sup>, Ademir J. Zattera<sup>f</sup>

## Abstract

The use of aluminum alloys AA 7075 in the aerospace sector is increasing because of they have good mechanic, corrosion and thermal resistance. Therefore, it is ideal for parts that suffer high stress. One efficient method in protecting against corrosion of these substrates, which is a point that must be improved, are the chromate layers. However, these processes are being abandoned due to the utilization of hexavalent chromium, which is carcinogenic. Thus, organic-inorganic hybrid coatings obtained through the sol-gel process have been presented as an environmentally friendly alternative. In this context, the aim of this work is to prepare and characterize hybrid films from a sol constituted by the alkoxide precursors 3-(trimethoxysilylpropyl) methacrylate  $C_{10}H_{20}O_5Si$  (TMSM) and tetraethoxysilane  $C_8H_{20}O_4Si$  (TEOS) through the sol-gel and dip-coating processes, on aluminum alloy AA 7075, and cured at two distinct temperatures (60 and 120 °C), to evaluate the anticorrosive protection of the applied layer (monolayer and bilayer). The results show an increase in corrosion resistance for all hybrid films studied in comparison with pure aluminum alloy. But the electrochemical performance of the Double-120 hybrid film performed better. This behavior is related to the formation of a continuous and homogeneous film with less crevices.

**Keywords:** silanes, curing temperature, layer, aluminum, corrosion.

## Resumo

O uso das ligas de alumínio AA 7075 no setor aeroespacial está crescendo devido ao fato de possuírem boas resistências mecânica, de corrosão e à temperatura elevada. Por isso, é ideal para peças que sofrem grande estresse. Um método muito eficiente na proteção contra a corrosão desses substratos, que é um ponto que deve ser melhorado, são as camadas de cromato. No entanto, esses processos estão sendo abandonados devido à utilização do cromo

<sup>a</sup> Mestranda, Engenheira Química – PGPROTEC - UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL

<sup>b</sup> Graduando em Engenharia Química – UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL

<sup>c</sup> Mestranda, Engenheira Química – PGPROTEC - UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL

<sup>d</sup> Graduando em Engenharia Química – UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL

<sup>e</sup> Doutora, Engenheira Química – UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL

<sup>f</sup> Doutor, Engenheiro Químico – UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL

hexavalente, que é carcinogênico. Dessa forma, revestimentos híbridos orgânico-inorgânicos obtidos pelo processo de sol-gel têm sido apresentados como uma alternativa ambientalmente correta. Nesse contexto, o objetivo do presente trabalho é elaborar e caracterizar filmes híbridos obtidos a partir de um sol constituído pelos precursores alcoóxidos 3-(trimetoxisililpropil)metacrilato  $C_{10}H_{20}O_5Si$  (TMSM) e tetraetoxisilano  $C_8H_{20}O_4Si$  (TEOS), pelo método sol-gel e pelo processo de dip-coating, sobre a liga de alumínio AA 7075, e curadas em duas diferentes temperaturas (60 e 120 °C), a fim de avaliar a proteção anticorrosiva da camada aplicada (monocamada e duplacamada). Os resultados mostraram um aumento na resistência à corrosão para todos os filmes híbridos estudados em comparação com a liga de alumínio pura. Porém o desempenho eletroquímico do filme híbrido Dupla-120 teve desempenho melhor. Este comportamento está relacionado com a formação de uma película contínua e homogênea com menos fendas.

**Palavras-chave:** silanos, temperatura de cura, camada, alumínio, corrosão.

## Introdução

O uso do alumínio como matéria prima de produtos e equipamentos vem crescendo ano a ano, no mundo e no Brasil. O atrativo do alumínio como matéria prima é por ser de fácil obtenção, menor densidade, permitir maior gama de acabamentos, maior maleabilidade em relação a outros metais, auto proteção, leveza, força, flexibilidade e durabilidade, além de ser 100% reciclável (1). Contudo, o alumínio também é suscetível à ação da corrosão em meios agressivos, mesmo possuindo uma barreira auto protetiva. Pesquisas sobre novos materiais que atuem como barreira de difusão nos processos corrosivos têm sido motivadas pela necessidade de substituir os inibidores de corrosão a base de cromo, principalmente na forma  $Cr^{6+}$ , e de fosfatos.

Dentre estes materiais protetivos estão os filmes híbridos com precursores silanos (2-4) obtidos pelo processo sol-gel. O processo sol-gel representa uma opção eficaz, de baixo custo e ambientalmente amigável para a preparação de filmes sobre substratos metálicos, sendo um procedimento simples e de aplicação fácil e adaptável a vários setores da indústria (5).

Este processo pode ser otimizado pela variação de alguns parâmetros como: a estrutura química, composição e proporção de precursores e de agentes complexantes, taxa e condições de hidrólise, incorporação de espécies ativas, condições de envelhecimento e de cura, bem como condições e procedimento de deposição (6).

Em geral, os revestimentos desenvolvidos pelo processo sol-gel proporcionam excelente resistência à corrosão em substratos metálicos devido as suas propriedades de barreira, forte adesão, inércia química, versatilidade de formulação e facilidade de aplicação em temperatura ambiente (5). Entretanto, algumas vezes o efeito de barreira contra corrosão dos filmes híbridos não são eficazes pelo fato do filme apresentar fissuras devido as características de propriedades cerâmicas apresentadas por esses filmes e também devido as películas não serem suficientemente espessas e tendem a ser quebrada (7). O aumento da espessura pode ser feita de duas formas: em primeiro lugar, é possível aumentar o número de camadas, mas dentro de um limite para evitar problemas de deslaminção (8). Em segundo lugar, a viscosidade Sol pode ser aumentada, através de modificação da temperatura, mas, neste caso, a cinética das reações de hidrólise e condensação varia e pode induzir modificações nas propriedades intrínsecas de gel (9).

Neste trabalho, filmes híbridos obtidos a partir de um sol-gel foram aplicados em corpos de prova de AA7075. As propriedades do filme híbrido, constituído pelo precursor alcoóxido 3-

(trimetoxisililpropil) metacrilato (TMSM) e tetraetoxisilano (TEOS), foram avaliadas considerando-se diferentes temperatura de cura (60 e 120°C) e variando a camada: mono e dupla camada.

## Metodologia

Para realização deste trabalho foram utilizados corpos de prova de alumínio AA7075, previamente limpos com etanol. Posteriormente, foram desengraxadas com detergente neutro (pH=7) à 70°C, por imersão durante 10 minutos. Em seguida foram lavadas com água deionizada e, depois de secas, foram novamente limpas com etanol.

Para a elaboração dos filmes híbridos, as reações de hidrólise dos precursores alcoóxidos:  $\gamma$ -methacryloxypropyl-trimethoxysilane (TMSM – C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub>Si) and tetraethoxysilane (TEOS - C<sub>8</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>Si) em etanol e água, na proporção 15/10/60/15 (%m/m) respectivamente. O processo de hidrólise foi conduzido por 24 h e temperatura de 25 °C e, posteriormente, foi realizada a aplicação do sol sobre o substrato para a formação dos filmes. A aplicação dos filmes híbridos sobre o substrato foi realizada pelo processo de *dip-coating*, com velocidades de entrada e retirada de 2,5 cm.min<sup>-1</sup> e tempo de imersão do substrato no sol de 3 minutos. Após a aplicação do sol, as amostras permaneceram expostas ao ar por 2 h, em temperatura ambiente, para promover a secagem e a condensação do filme sobre o substrato e, em seguida, as amostras foram levadas à estufa para o processo de cura térmica por 60 minutos a 60°C e 120 °C, com rampa de aquecimento de 20 minutos, e verificou-se a influência da aplicação de monocamada e dupla camada.

**Tabela 1– Nomenclatura adotada para descrever as amostras**

<b>Amostra</b>	<b>Descrição</b>
<b>Mono-60</b>	Alumínio revestido filme híbrido com aplicação de mono camada e curado a 60°C
<b>Mono-120</b>	Alumínio revestido filme híbrido com aplicação de mono camada e curado a 120°C
<b>Dupla-60</b>	Alumínio revestido filme híbrido com aplicação de dupla camada e curado a 60°C
<b>Dupla-120</b>	Alumínio revestido filme híbrido com aplicação de dupla camada e curado a 120°C
<b>Al-7075</b>	Alumínio puro sem revestimento

Para a avaliação da morfologia dos revestimentos utilizou-se a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) empregando um microscópio eletrônico de varredura da marca JEOL 6060, para identificação da morfologia superficial e, após ensaio de impedância eletroquímica, para verificar o efeito do meio corrosivo sobre as amostras.

O ângulo de contato foi medido pelo método da gota séssil 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 SurfTens 3.0.

Os ensaios eletroquímicos foram realizados com um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT 30 e uma célula convencional de três eletrodos, sendo o eletrodo de referência o eletrodo de calomelano saturado (ECS) e contra-eletrodo de platina. Os ensaios foram realizados em meio não agitado, naturalmente aerado e à temperatura ambiente com eletrólito de NaCl 3,5 M, esta concentração é suficientemente elevada para ativar a corrosão em relativamente pouco tempo de exposição, mas baixa o suficiente para permitir determinar os efeitos de vários ácidos. O potencial de circuito aberto foi monitorado durante a primeira hora

---

de imersão no eletrólito antes de cada ensaio. Nas curvas de polarização potenciodinâmicas o intervalo de varredura foi de 200 mV abaixo do potencial de circuito aberto e 600 mV acima desse potencial, com velocidade de varredura de  $1 \text{ mV.s}^{-1}$ .

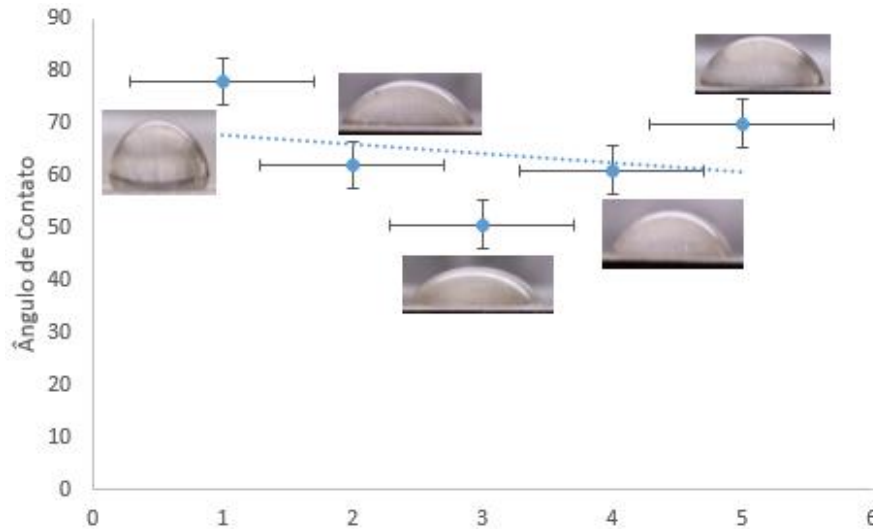
Os ensaios de TGA foram realizados com o instrumento TGA-50 Shimadzu ao longo de um intervalo de temperatura de  $23^{\circ}\text{C}$  a  $700^{\circ}\text{C}$  e com uma velocidade de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C.min}^{-1}$ , sob atmosfera de ar.

As medidas de impedância eletroquímica foram realizadas a partir do potencial de circuito aberto, após 20 minutos de imersão, aplicando-se um sinal senoidal de 10 mV e varredura de 100 kHz a 10 mHz, usando um analisador de resposta de frequência NOVA<sup>®</sup> e um potenciostato Autolab PGSTAT 30.

## Resultados e discussão

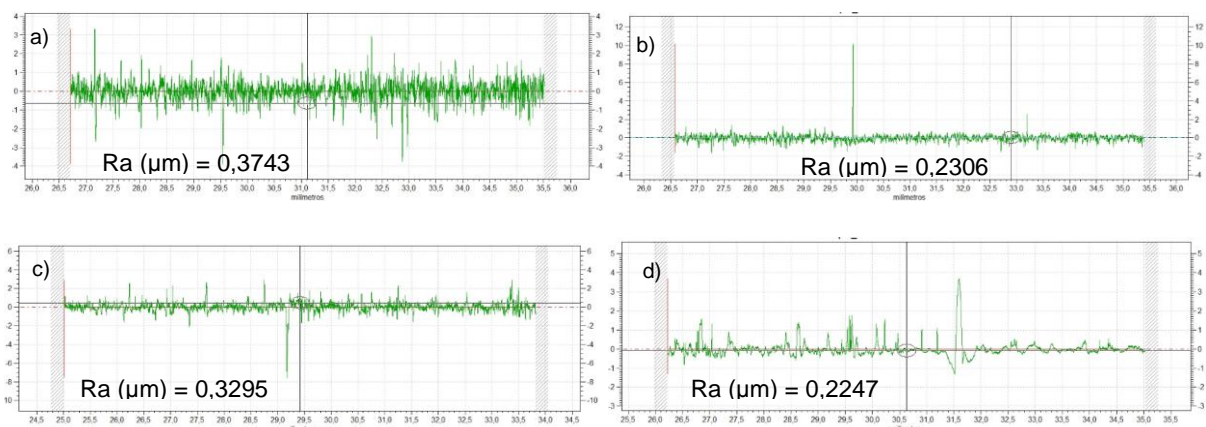
---

A Figura 1 apresenta as imagens obtidas para a determinação do ângulo de contato pelo método da gota séssil. Observa-se que todos os filmes híbridos estudados apresentaram um comportamento hidrofílico, este comportamento pode ser devido à presença de TEOS em ambos sistemas, que diminuem os grupos hidrofílicos responsáveis para a reação de grupos silanol e eficaz reação de condensação. Os filmes de silano apresentam caráter hidrofóbico quando são suficientemente reticulados (cross-linking). Dessa forma, o ângulo de contato de um filme bem reticulado é da ordem de aproximadamente  $90^{\circ}$ . Entretanto, este valor torna-se menor após a imersão em uma solução aquosa, o que indica que os grupos Si-O-Si não são estáveis. Então, devido ao fato dessas ligações não serem estáveis, os grupos Si-O-Si podem sofrer reações de hidrólise, formando novamente os grupos Si-OH hidrofílicos de tal forma que a água e os íons podem penetrar e reagir com a interface (10). Conseqüentemente, os filmes de silano protegem os metais temporariamente, até mesmo os filmes mais hidrofóbicos, pois as propriedades de adesão e barreira podem variar com o tempo de exposição ao ar ou exposição aquosa, devido à susceptibilidade das ligações Si-O-Si sofrerem reações de hidrólise (11). Contudo, a amostra Mono-60 apresentou maior valor de ângulo de contato, indicando que o filme já pode estar completamente polimerizado com a temperatura em questão (7) e que, o decréscimo do ângulo de contato para as demais pode estar relacionado com a espessura de camada, deslaminagem (8), e ou pelo sistema ter se rompido e a água ter penetrado nas fendas, os quais resultados obtidos em estudos corroboram com tal consideração (12).



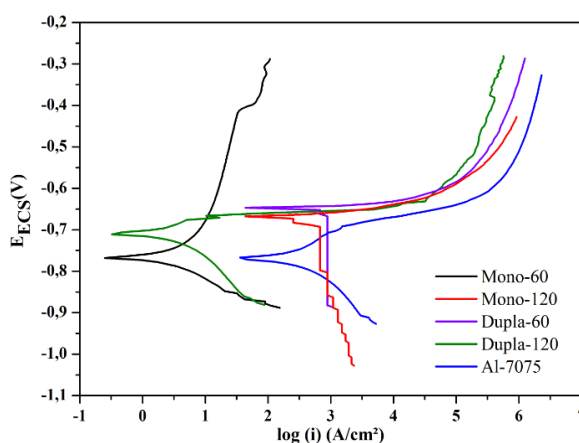
**Figura 1 -** Imagens obtidas para a determinação do ângulo de contacto através do método de gota sésil: (1) Mono-60, (2) Mono-120, (3) Dupla-60, (4) Dupla-120, (5) Al-7075.

Outra forma de verificar a irregularidade do filme é através de testes de perfilometria, que avalia de forma qualitativa diferentes aspectos dos picos formados (13). Dentre estes, o mais relevante é a rugosidade média ( $R_a$ ), que indica o nivelamento da superfície do filme formado. Na Figura 2 encontra-se os valores obtidos para os filmes híbridos. Os menores valores encontrados foram para o sistema duplacamada em ambas temperaturas de cura. Os resultados obtidos com os sistemas monocamada também apresentaram valores satisfatórios de rugosidade, consideravelmente baixa para um sistema híbrido de silano. Mas o fato da condição duplacamada ser mais uniforme em ambas temperaturas de cura, isto é, menor  $R_a$ , é devido a primeira camada permitir ancorar mais na segunda, conforme estudos já comprovados por pesquisadores (12). Outra explicação, é devido ao mecanismo de formação na qual as reações de adsorção aumentam as ligações covalentes dos precursores silanos melhorando a densificação e diminuindo a rugosidade do filme, demonstrando o efeito sinérgico dos precursores TMSM e TEOS presentes no filme híbrido (14). Porém, neste caso, a baixa rugosidade pode interferir na aderência de uma camada polimérica subsequente.



**Figura 2 –** Rugosidade média para os filmes híbridos: (a) Mono-60, (b) Dupla-60, (c) Mono-120, (d) Dupla-120.

Os testes eletroquímicos induzem o processo de corrosão e cada técnica tem uma forma de controle específica. Na curva de polarização é representado “o efeito global de todas as reações que ocorrem simultaneamente sobre o eletrodo” (16). Avaliando as curvas de polarização, Figura 3, é possível observar que todas as amostras, comparadas ao alumínio puro, apresentam uma natureza protetora, isso se deve ao fato que: as amostras Mono-60 e Dupla-120 tiveram uma diminuição da densidade de corrente ( $i_{\text{corr}}$ ) quando comparadas a densidade de corrente do alumínio puro, na faixa de duas ordens de grandeza; no entanto, as amostras Mono-120 e Dupla-60 mantiveram a mesma ordem de grandeza de densidade de corrente que o alumínio puro, porém deslocamento da curva para potenciais menos ativos. Os resultados relatados na literatura indicam que os revestimentos híbridos apresentam uma maior resistência anti-corrosão do que os revestimentos de silano [15, 16]. Durante o processo de cura, ligações siloxano hidrofóbicas são formadas na rede de película, que impedem a penetração de água [17]. No entanto, nem o precursor hidrólise nem a reticulação (policondensação) durante a cura está completa. Assim, o éster não hidrolisado e grupos OH hidrofílicos estão presentes nas estruturas de película. Estes últimos grupos éster, e OH, favorecem a absorção de água, enquanto siloxano pode ser hidrolisado quando os filmes são expostos ao eletrólito, aumentando ainda mais o número de grupos OH hidrofílicos na estrutura de película.



**Figura 3 - Curvas de polarização para todos sistemas estudados.**

A Figura 4 apresenta o termograma (TGA) do filme híbrido de silano com os precursores TEOS e TMSM. Observou-se uma grande perda de massa até antes dos 100 °C, indicando uma cura ineficiente do filme, pois isso indica perda de moléculas de água absorvidas no filme (18). Por outro lado, no evento seguinte é possível notar uma temperatura inicial de degradação em torno de 350 °C e encerrando em torno de 420 °C, característico de uma cisão aleatória no interior da cadeia do polímero (18). Logo, considera-se que os filmes híbridos podem ser empregados em várias áreas, mesmo que em condições de altas temperaturas (até 350 °C), sem prejudicar a integridade dos filmes (19).

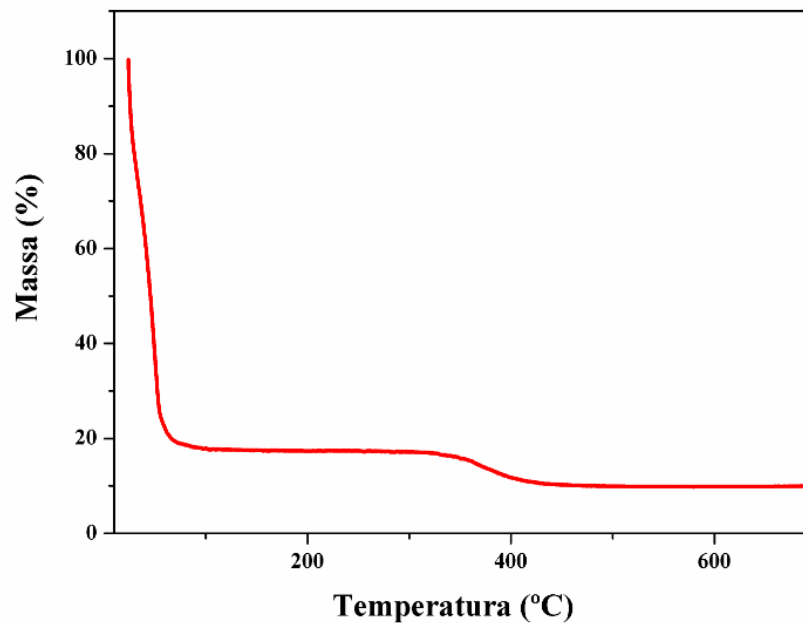


Figura 4 – Curva de TGA para o filme híbrido.

A Figura 5 (a-d) apresenta os diagramas de Bode obtidos por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), a qual avalia a resistência do filme (ângulo teta) pela aplicação de uma frequência ( $\log f$ ) em 24, 48, 72 e 96 horas em imersão em solução de NaCl 3,5 M. Os filmes híbridos apresentaram apenas um fenômeno em média frequência, sendo que até o final das 96 horas os valores se mantiveram inclusive para o ângulo, o que demonstra um efeito protetivo dos filmes, formação dos grupos Si-O-Si, bem como pelo comportamento do teste de polarização. Para o alumínio puro, há uma diminuição do ângulo a partir de 72 horas, estando este relacionado com a permeabilidade do eletrólito através do óxido (transferência de carga). O desempenho do filme híbrido Dupla-120 está rapidamente superior que os demais filmes híbridos e que o alumínio puro, característico de uma excelente adesão entre as camadas, de modo que o filme obtido é mais denso, mais compacto e com poucas fendas, como pode ser visto na imagem de MEV (Figura 6-d).

Estes resultados estão de acordo com estudos realizados, os quais demonstraram que um filme de silano monocamada não é suficiente para dar uma boa proteção contra a corrosão a um substrato metálico (9). Assim, um revestimento de película de duplacamada sobre o substrato metálico é sugerido, envolvendo um tratamento de duas etapas, porque, apesar de aumentar a espessura da película, isso não significa uma melhoria contra a corrosão, mas sim uma formação de fendas devido à fragilização das camadas mais espessas, e uma consequente redução na resistência à corrosão (20).

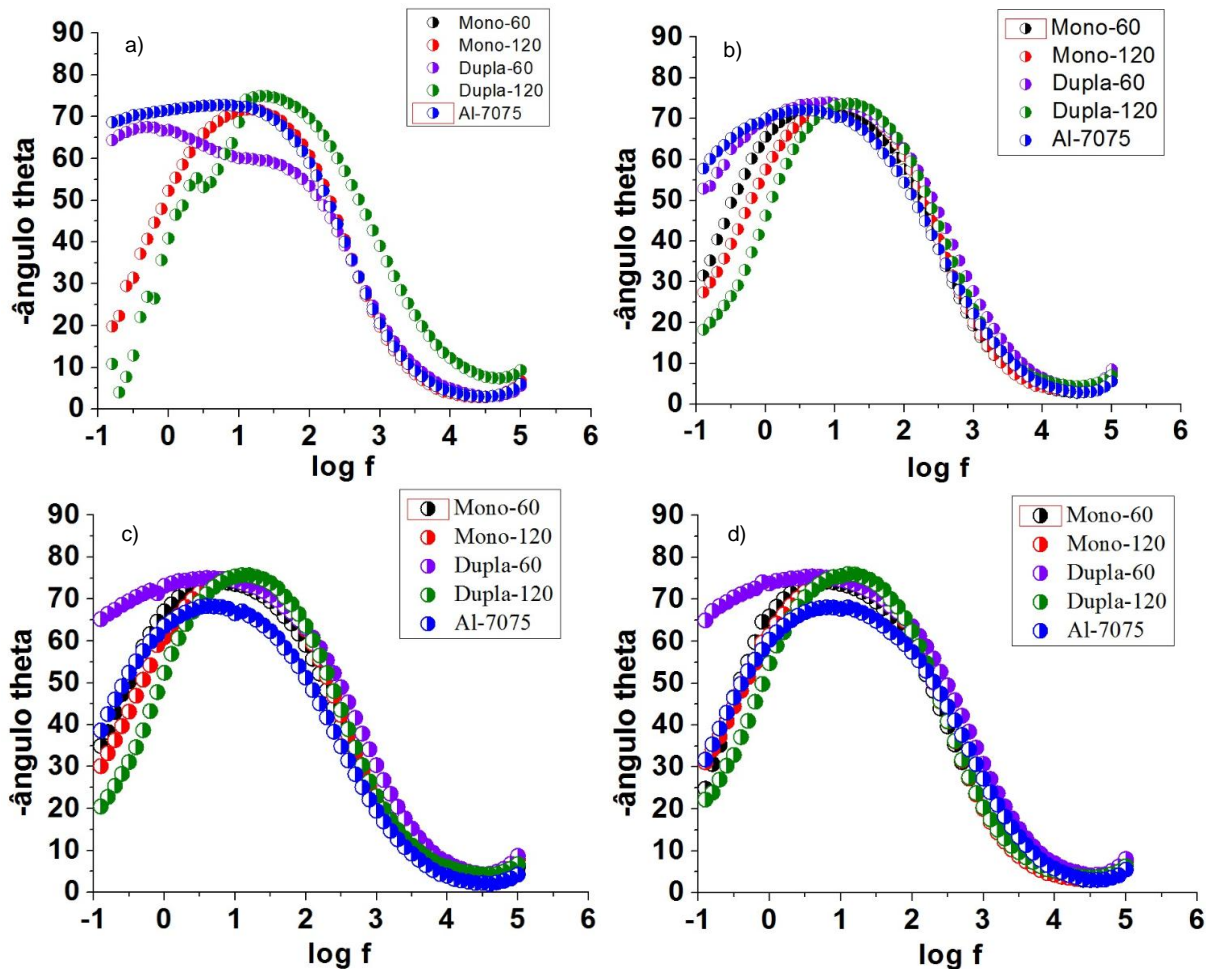


Figura 5 – Diagrama de Bode das amostras estudadas após: a) 24h de imersão; b) 48h de imersão; c) 72h de imersão; d) 96h de imersão.

Na Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), apresentada pela Figura 6 (a-d), as quais mostram as imagens das amostras após 96 horas de imersão em NaCl 3,5 M do ensaio de EIE. Observa-se fendas pontuais em todos filmes híbridos estudados, embora no Dupla-60 percebe-se algo mais agressivo, podendo considerar produto de corrosão advindo do metal. O bom desempenho do filme híbrido Mono-60 está associado com a temperatura de cura mais baixa, o que causa menos fissuração; mas manchas escuras no filme pode ser visto formado por não-solvente evaporado retido durante o processo de cura (8). O filme híbrido Dupla-120, vai ao encontro com alguns investigadores (21, 22), pois relatam que um aumento na espessura se promove uma melhora no sistema contra a corrosão, no entanto, é possível observar a existência de fissuras para esse sistema com temperatura mais elevada, devido ao passo de secagem (23), por causa da introdução de tensões de compressão durante a reticulação da camada de silano na etapa de cura (24), estando documentado em literatura que a cura da camada do silano causa uma compactação da mesma (reticulação e densificação) provocando, ao mesmo tempo, uma diminuição na sua espessura.



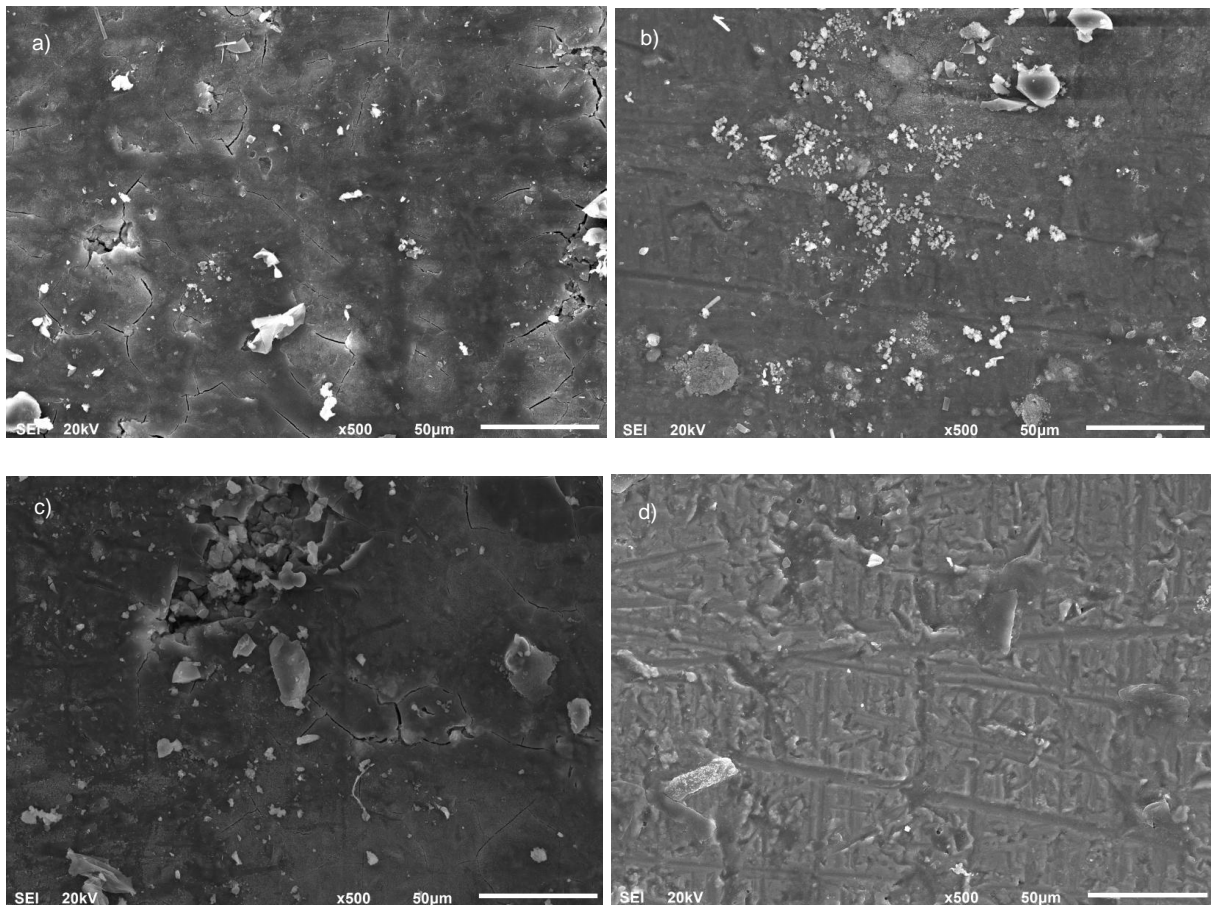


Figura 6 – Micrografias obtidas por MEV das amostras após 96 horas de imersão em NaCl 3,5% do ensaio de EIE sendo: a) Mono-60; b) Dupla-60; c) Mono-120; d) Dupla-120.

## Conclusões

Os resultados mostraram, de forma geral, um aumento na resistência à corrosão para todos os filmes híbridos estudados em comparação com a liga de alumínio pura.

Os resultados do filme híbrido Mono-60, curado a temperatura de 60 °C, foi suficiente para se obter uma camada densa, hidrofóbica e uma boa resistência à corrosão, porém, a superioridade dentre os sistemas estudados se deu para o filme híbrido Dupla-120, que teve um desempenho eletroquímico superior que os demais filmes. Este comportamento está relacionado com a formação de uma película contínua e homogênea com menos fendas.

## Referências bibliográficas

- (1) ABAL- Associação Brasileira do Alumínio. Guia técnico de alumínio: tratamento de superfície. 2. Ed. São Paulo: ABAL, 2005.
- (2) ROUSSE, E., TSETSEKOU, A., SKARMOUTSOU, A., CHARITIDIS, C.A., KARANTONIS, A. Anticorrosion and nanomechanical performance of hybrid organo-

- silicate coatings integrating corrosion inhibitors. **Surface & Coatings Technology**, v. 232, p. 131–141, 2013.
- (3) FLAMINI, D.O., TRUEBAB, M., TRASATTI, S.P. Aniline-based silane as a primer for corrosion inhibition of aluminium. **Progress in Organic Coatings**, v. 74, p. 302–310, 2012.
  - (4) TRUEBA, M., TRASATTI, S. P., FLAMINI, D.O. The effect of aluminium alloy secondary phases on aniline-based silane protection capacity. **Corrosion Science**, v. 63, p. 59–70, 2012.
  - (5) BRUSCIOTTI, F., SNIHIROVA, D. V., XUE, H., MONTEMOR, M. F., LAMAKA, S. V., FERREIRA, M.G.S. Hybrid epoxy–silane coatings for improved corrosion protection of Mg alloy. **Corrosion Science**, v. 67, p. 82–90, 2013.
  - (6) 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**, v. 53, p. 4773–4783, 2008.
  - (7) CERTHOUX E., ANSART F., TURQ V., BONINO 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**, n 76, p. 165-172, 2013.
  - (8) MERLATTI C., PERRIN FX, ARAGON E., MARGAILLAN A. Evaluation of physico-chemical changes in sub-layer anticorrosive marine paint systems: Plasticizer and Solvent Release. **Progress in Organic Coatings**, 61:53-62. Doi: 10.1016/j.porgcoat.2007.09.001.
  - (9) VAN OOIJ W. J. (1999). Improved Service Life of Coated Metals by Engineering the Polymer-Metal Interface. Service Life Prediction of Organic Coatings. American Chemical Society, pp 354-377.
  - (10) VAN OOIJ W. J., ZHU D., STACY M., SETH A., MUGADA T., GANDHI J., et al., Corrosion Protection Properties of Organofunctional Silanes – An Overview, *Tsinghua Sci. Technol.* 10 (2005) 639-664.
  - (11) FLIS J., KANOZA M., Electrochemical and Surface Analytical Study of Vinyl-triethoxy Silane Films on iron after exposure to air, *Electrochimica Acta.* 51 (2006) 2338-2345.
  - (12) KUNST R. S., et al. Effect of curing temperature in monolayer and bilayer the hybrid films modified with polyethylene glycol of a protective coating against the corrosion and of tin plate. **Materials Research**.
  - (13) GADELMAWLA E.S., KOURA M. M., MAKSOUD T. M. A., et al., Roughness Parameters. **Journal of Materials Processing Technology**, Egypt, n. 123, p. 133-145, January 2002.
  - (14) KUNST R. S., et al. INTERCOORR, 67, 2014, Fortaleza. **Efeito da concentração de polietilenoglicol na formulação de filmes híbridos aplicados em folhas de flandres**. Fortaleza: Abraco, 2014. 20 p.
  - (15) BEHZADNASAB M., MIRABELINI S.M., KABIRI K., JAMALI S., Corrosion performance of epoxy coatings containing silane treated ZrO<sub>2</sub> nanoparticles on mild steel in 3.5% NaCl solution, *Corros. Sci.* 53 (2011) 89–98.
  - (16) HAMMER P., SSHIAVETTO M.G., SANTOS F.C., BENEDETTI A.V., PULCINELLI S.H., SANTILLI C.V., Improvement of the corrosion resistance of polysiloxane hybrid coatings by cerium doping, *J. Non-Cryst. Solids* 356 (2010) 2606–2612.
  - (17) AQUINO, I. P. Caracterização da superfície do aço-carbono abnt 1008 revestida com organo-silanos por meio de técnicas eletroquímicas e físico-químicas. 2006. 129p. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

- 
- (18) BALDIN K. K. E., KUNST S. R., BELTRAMI L. V. R., LEMOS T. M., QUEVEDO M. C., BASTOS A. C., FERREIRA M. G. S., SANTOS P. R. R., SARMENTO V. H. V., MALFATTI C. F., Ammonium molybdate added in hybrid films applied on tinplate: Effect of the concentration in the corrosion inhibition action, *Thin Solid Films* 600 (2016) 146-156.
  - (19) HAMMER P., SANTOS F. C., CERRUTTI B. M., PULCINELLI S. H., SANTILLI C. V., Highly corrosion resistant siloxane-polymethyl methacrylate hybrid coating, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 63 (2012) 266-274.
  - (20) BASTOS A. C., FERREIRA M. G. S., SIMOÕES A. M. P., Effects of mechanical forming on the corrosion of electrogalvanized steel. *Corrosion Science* 69 (2013) 87-96.
  - (21) VANIN F. M., SOBRAL P. J. A., MENEGALLI F. C., et al. (2005) Effects of plasticizers and their concentrations on thermal and functional properties of gelatin-based films. *Food Hydrocolloids* 19:899–907. doi: 10.1016/j.foodhyd.2004.12.003
  - (22) HANSAL W. E. G., HANSAL S., PÖLZLER M., et al. (2006) Investigation of polysiloxane coatings as corrosion inhibitors of zinc surfaces. *Surface and Coatings Technology* 200:3056–3063. doi: 10.1016/j.surfcoat.2005.01.049
  - (23) CAMPESTRINI P., VAN WESTING E. P., WIT J. H. (2001) Influence of surface preparation on performance of chromate conversion coatings on Alclad 2024 aluminium alloy: Part II: EIS investigation. *Electrochimica Acta* 46:2631–2647. doi: 10.1016/S0013-4686(01)00476-5
  - (24) PALOMINO L. E. M., Investigation of the corrosion behaviour of a bilayer cerium-silane pre-treatment on Al 2024-T3 in 0.1M NaCl. *Electrochimica Acta* (2007) 7496–7505. doi: 10.1016/j.electacta.2007.03.002