

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).

Influência da concentração de íons cério (III) e (IV) em filmes híbridos na proteção contra a corrosão da liga de magnésio AZ31

Riberto N. Peres^a, Maria F. Montemor^b, Hercílio G. de Melo^c, Assis V. Benedetti^d, Patricia H. Suegama^e

Abstract

This work aims to investigate the corrosion resistance of AZ31 magnesium alloy protected by hybrid films based on tetraethylorthosilane (TEOS) and (3-glycidoxypropyl)trimethoxysilane (GPTMS) with the addition of different amounts of cerium ions (III), (IV) and mixture of the two ions. The electrochemical techniques used to evaluate the corrosion resistance in 0.1 mol L⁻¹ NaCl electrolyte were open circuit potential (E_{OCP}) measurements and electrochemical impedance spectroscopy (EIS), which diagrams were fitted using equivalent electrical circuits (EEC). The samples surfaces were analyzed by optical microscopy. The degradation of the magnesium alloy surface with hybrid films was continuously monitored in the saline solution by taking photos in situ. The results showed that the coatings protect the Mg alloy against corrosion, and that the addition of cerium ions improves the corrosion resistance compared to the film without cerium; the amount of 800 mg L⁻¹ of cerium (III) and (IV) produced films that provided the greatest protection. Hybrid films with a mixture of ions Ce (III) and Ce (IV) did not showed the expected synergism. For the coated systems, the morphological characterization showed the presence of corrosion products adhered to the metal surface.

Keywords: AZ31 alloy, hybrid film, EIS, cerium.

Resumo

Este trabalho tem o objetivo de investigar a resistência à corrosão da liga de magnésio AZ31 protegida com filmes híbridos a base de tetraetilortosilano (TEOS) e 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano (GPTMS) com a adição de diferentes quantidades de íons cério (III), (IV) e mistura dos dois íons. As técnicas eletroquímicas utilizadas para avaliar a resistência à corrosão em solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹ foram medidas de potencial de circuito aberto (E_{OCP}) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS). Os diagramas obtidos foram analisados por ajuste com circuitos elétricos equivalentes (CEE). A superfície da amostra foi analisada por microscopia óptica. A degradação da superfície da liga AZ31 revestida com filmes híbridos foi continuamente monitorada na solução salina por meio de uma câmera fotográfica. Os resultados mostraram que os revestimentos protegem a liga de Mg, e que a adição de íons cério melhora a resistência à corrosão em relação ao filme não dopado; as adições de 800 mg L⁻¹ de cério (III) e (IV) produziram os filmes que forneceram a maior proteção contra a corrosão. Os filmes híbridos dopados com mistura de Ce (III) e Ce (IV) não

^a Químico – IQ – UNESP

^b PHD, Engenheira Química - IST

^c PHD, Engenheiro Químico - USP

^d PHD, Químico – IQ - UNESP

^e PHD, Química – UFGD

apresentaram o sinergismo esperado. Para as amostras revestidas, a caracterização morfológica mostrou a presença de produtos de corrosão aderidos à superfície do metal.

Palavras-chave: liga AZ31, filme híbrido, EIS, cério.

Introdução

As ligas de magnésio vêm sendo utilizadas cada vez mais em indústrias de transporte e eletrônica devido a sua baixa densidade e por apresentarem boa resistência mecânica. Em relação à indústria aeroespacial, elas podem ter um importante impacto tecnológico na fabricação de estruturas de baixo peso, resultando em significativa economia de combustível e redução das emissões de CO₂ (1-3). No entanto, as ligas de Mg são extremamente suscetíveis a danos causados pela corrosão e esta é uma questão problemática enfrentada pela indústria. A corrosão causada por longo tempo de exposição ao ambiente agressivo não pode ser completamente evitada, mas pode ser retardada mediante a utilização de novas ligas, inibidores de corrosão ou de revestimentos protetores. A deterioração metálica ocorre por meio de produtos químicos e/ou reações eletroquímicas entre a superfície do metal e o ambiente e as principais espécies envolvidas no processo de corrosão são Cl⁻, O₂ e H₂O (4).

O processo sol-gel tem sido considerado um dos mais simples para a obtenção de materiais funcionais que protegem superfícies contra a corrosão. Para serem eficazes, esses materiais híbridos devem apresentar várias características, tais como interações estáveis com a superfície metálica para a boa adesão, homogeneidade, baixo custo, e, de acordo com as crescentes preocupações de proteção do ambiente, devem ser inofensivos ao meio ambiente e aos seres humanos (5, 6). Em um revestimento híbrido, a fase inorgânica é responsável por aumentar a força de ligação entre o substrato e o revestimento, impedindo a ação das espécies agressivas para com o substrato. Por outro lado, a fase orgânica diminui a porosidade do revestimento e heterogeneidade, e aumenta a sua espessura (7).

Revestimentos híbridos a base de 3-glicidoxipropiltri-metoxissilano (GPTMS) - tetraetilortossilano (TEOS) foram usados para proteger Al e ligas de Al (8-11), ligas de magnésio AZ31 (12), e aço carbono (13). Todos os autores relataram melhoria importante da resistência à corrosão dos metais e ligas metálicas revestidas. Sais de cério têm sido utilizados com sucesso como inibidores de corrosão em diferentes ligas metálicas (14-16). Estudos mostram que íons cério podem reduzir a porosidade e/ou a condutividade do filme (17), aumentar a formação de radicais livres favorecendo a reticulação e aumentando a espessura do revestimento, resultando em melhor efeito barreira. O objetivo deste trabalho foi estudar a influência da concentração de íons cério (III), (IV) e mistura dos dois íons em filmes a base de TEOS e GPTMS contra a corrosão da liga de magnésio AZ31.

Metodologia

Preparo do substrato

A liga AZ31 utilizada no estudo é composta por 3 % (m / m) Al, 0,83 % Zn, 0,31 % Mn, 0,01 % Si, 0,003 % Fe, 0,001 % Cu, 0,001 % Ni e o balanço de Mg (18). O substrato tem área de aproximadamente (2 cm x 2 cm). O tratamento superficial foi, inicialmente, realizado

com lixas de carvão de silício com granulometrias 600, 1200 e 2000, sendo que em cada etapa de lixamento o corpo de prova foi lavado abundantemente com água destilada. Posteriormente foi realizada uma limpeza em álcool etílico dos corpos de prova em banho ultrassônico, secagem em jato de ar quente, limpeza cuidadosa com papel e armazenamento em um dessecador.

Obtenção dos revestimentos

Os revestimentos foram preparados da seguinte forma: 2,0 mL de solução de TEOS com 5,0 mL de GPTMS foram misturados em conjunto com 5 mL de uma solução de etanol / água 70% / 30% v / v, pH 1,5 (ácido nítrico) a 25 ° C. Foram preparados onze revestimentos híbridos com diferentes concentrações (50, 200, e 800 mg L⁻¹) de íons de cério III, IV e mistura de ambos íons, conforme descrito na tabela 1. Em seguida, a solução foi homogeneizada durante uma hora à temperatura ambiente. Todos os filmes foram obtidos pelo método de *dip-coating* com apenas uma imersão na solução precursora. A velocidade de imersão e emersão da amostra foi 8 cm min⁻¹, permanecendo na solução por 2 minutos. Em seguida, as amostras foram submetidas a um tratamento térmico a 50 °C por 24 horas para cura dos revestimentos.

Foram realizados testes preliminares com diferentes quantidades de TEOS e GPTMS. As condições de obtenção das quantidades de precursores utilizados foram definidas com base nos resultados experimentais, utilizando sempre a condição que forneceu maiores valores de módulo de impedância $|Z|$. Portanto, todos os revestimentos descritos neste trabalho são com 2 mL de TEOS e 5 mL de GPTMS.

Tabela 1 - Quantidades de íons Ce III e IV para obtenção dos revestimentos.

Amostra	Ce(III) / mg L ⁻¹	Ce(IV) / mg L ⁻¹
50Ce3	50	
200Ce3	200	
800Ce3	800	
50Ce4		50
200Ce4		200
800Ce4		800
800Ce3-50Ce4	800	50
800Ce3-200Ce4	800	200
800Ce3-800Ce4	800	800
800Ce4-50Ce3	50	800
800Ce4-200Ce3	200	800

Medidas Eletroquímicas

Nos ensaios eletroquímicos utilizou-se uma célula composta por três eletrodos: Ag|AgCl|KCl_{3mol}L⁻¹, fio de platina e a liga de magnésio como eletrodos de referência, auxiliar

e de trabalho, respectivamente. Em todos os ensaios utilizou-se uma área geométrica de 1 cm^2 e os ensaios foram realizados em solução de NaCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ naturalmente aerada e sem agitação, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Os ensaios eletroquímicos foram realizados em um potenciostato-galvanostato AUTOLAB, modelo PGSTAT302N. O monitoramento do potencial de circuito aberto (E_{OCP}) foi feito por 1 h. Os diagramas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foram adquiridos a partir de 50 kHz a 10 mHz, com aplicação de uma amplitude de perturbação de potencial de 10 mV (rms) em relação ao E_{OCP} , registrando 10 pontos por década de frequência, e variando o tempo de imersão 1, 7, 24, 30 e 48 h, em solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl naturalmente aerada. As amostras 800Ce3 e 800Ce4 foram monitoradas até 72 h de imersão.

Análise Quantitativa

Para analisar quantitativamente e avaliar as consistências dos dados experimentais de EIS foram usadas as transformadas de Kramers-Kronig (KKT), e os pontos que não foram coincidentes foram removidos antes de realizar o ajuste com os circuitos elétricos equivalentes (CEE). O programa utilizado para obter os parâmetros dos CEE foi o Z-view®. Alguns critérios foram determinados para a escolha mais apropriada do CEE: o menor valor de chi-quadrado (χ^2), o menor erro relativo em cada parâmetro e a interpretação física de cada parâmetro do circuito equivalente.

Caracterização morfológica

Foram feitas imagens de microscopia óptica para todas as amostras antes e depois dos ensaios eletroquímicos usando um microscópio óptico modelo Pantec, magnificação 400x. Também foi realizado o monitoramento contínuo da degradação das amostras em solução de NaCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ por meio de uma câmera fotográfica, onde foi obtida uma imagem a cada 1 h durante um período de até 72 h.

Resultados e discussão

Potencial de Circuito Aberto (E_{OCP})

Os valores de E_{OCP} medido após 1, 7, 24, 30, 48 e 72 h de imersão em solução de NaCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ estão representados na Tabela 2. Para tempos de imersão curtos, o E_{OCP} para algumas das amostras dos revestimentos deslocou-se para valores mais negativos, em comparação com a amostra não revestida, o que sugere maior atividade eletroquímica, no entanto, no decorrer do tempo, todas as medições convergem, que mostra a predominância da resposta substrato, que pode ser atribuído à penetração do eletrólito através dos revestimentos e à formação de produtos de corrosão.

Tabela 2 - Valores de E_{OCP} após 1, 7, 24, 30, 48 e 72 h de imersão em solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹ para a liga AZ31 Mg com e sem revestimentos híbridos modificados com diferentes quantidades de íons Ce.

Amostra	E_{OCP}/V (Ag AgCl KCl 3 mol L ⁻¹)					
	1 h	7 h	24 h	30 h	48 h	72 h
Substrato	-1,50	-1,50	-1,45	-1,47	-1,40	
50Ce3	-1,56	-1,47	-1,43	-1,43	-1,19	
200Ce3	-1,54	-1,45	-1,41	-1,45	-1,34	
800Ce3	-1,50	-1,45	-1,33	-1,35	-1,38	-1,33
50Ce4	-1,47	-1,47	-1,33	-1,30	-1,28	
200Ce4	-1,49	-1,42	-1,29	-1,33	-1,31	
800Ce4	-1,45	-1,39	-1,35	-1,40	-1,38	-1,21
800Ce3-50Ce4	-1,42	-1,38	-1,28	-1,28	-1,38	
800Ce3-200Ce4	-1,52	-1,43	-1,25	-1,37	-1,34	
800Ce3-800Ce4	-1,44	-1,40	-1,39	-1,24	-1,34	
800Ce4-50Ce3	-1,47	-1,25	-1,36	-1,32	-1,31	
800Ce4-200Ce3	-1,53	-1,47	-1,22	-1,29	-1,31	

Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)

Substrato

Os espectros de impedância para o substrato em solução de cloreto 0,1 mol L⁻¹ são exibidos na Fig. 1. Os diagramas mostram um forte decaimento do diâmetro do arco capacitivo em 48 h de imersão Fig. 1 (A). Os diagramas de Bode Fig. 1 (B) apresentam uma constante de tempo em média frequência (≈ 30 Hz), que se desloca ligeiramente para frequências mais baixas. A corrosão da liga de magnésio foi acompanhada por uma forte alcalinização da superfície devido à formação de íons hidroxila pela reação catódica. Este processo leva à precipitação de Mg(OH)₂, e a superfície é coberta por uma camada porosa de produto corrosão (3, 19, 20). A presença de bolhas de hidrogênio pode ser observada na Fig. (2B) e (2C), originadas a partir da reação de redução de H⁺, e os produtos de corrosão são dispersos. Após 48 h de imersão, algumas regiões brilhantes podem ser observadas na superfície da amostra, que aponta para o desprendimento da camada de produto de corrosão, sugerindo que essa camada está fracamente aderida ao eletrodo.

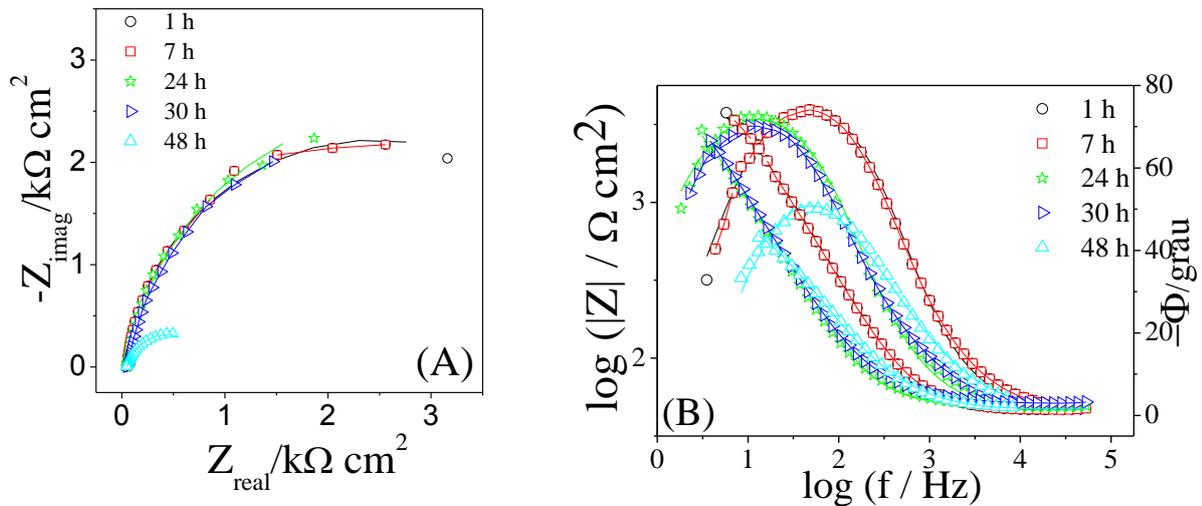


Figura 1 – Diagramas de EIS com dados experimentais (símbolos) e ajuste do CEE (linha sólida) para o substrato (A) Nyquist, (B) Bode ϕ e $\log |Z|$ vs $\log (f)$, obtidos após 1, 7, 24, 30 e 48 h de imersão da liga Mg AZ31 em solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹.

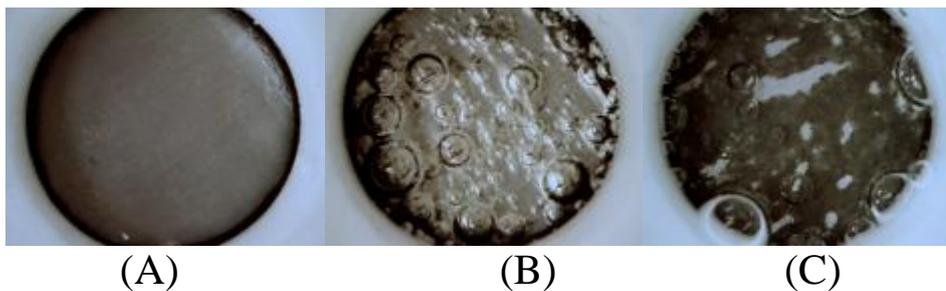


Figura 2 – Fotografias da liga de Mg. Imagens tiradas depois de (A) 0, (B) 24, e (C) 48 h de imersão em solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹. Área exposta = 1 cm².

O tratamento de KKT mostrou inconsistência na região de baixas frequências, e, por isto, foi realizada a retirada de uma grande quantidade de pontos para o ajuste com CEE. Isso se deve ao fato do metal puro ser instável no meio, resultando em dispersão dos pontos em baixa frequência nas medidas de EIS.

Na análise quantitativa dos dados experimentais do substrato utilizou-se um CEE com R_s em série com um subcircuito $[R_i//Q_i]$ (Fig. 3) e os valores dos ajustes para cada componente estão apresentados na tabela 3. O componente R_s é atribuído à resistência do eletrólito, no conjunto $[R_i//Q_i]$, R_i representa a resistência de transferência de carga e o elemento de fase constante (Q_i) é atribuído à capacitância da dupla camada elétrica. Este elemento substitui um capacitor, C, e é frequentemente usado para representar a capacitância de superfícies não homogêneas. O Q é composto por 2 subcomponentes, Y e n. O valor de n pode variar entre 0 e 1,0, quando n é igual a 1, este comporta-se como um capacitor ideal, correspondendo a um processo ocorrendo em uma superfície homogênea. Quando n é próximo a 0,5, ocorre um desvio no comportamento ideal do capacitor, devido à porosidade na superfície da amostra, ou então, a um processo difusivo em solução (21-23), e quando $0,5 < n < 1$, o desvio do comportamento ideal está associado a uma distribuição heterogênea

de corrente na superfície do eletrodo (24-26), ou a uma distribuição não homogênea das propriedades elétricas dentro da película de óxido ou do revestimento (27).

A Tabela 3 apresenta os resultados do procedimento de ajuste para os diagramas apresentados na Fig. 1. Os valores de R_i aumentam (de 1 a 30 h) e são próximos a $5 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$. Por outro lado, Q_i mostra uma resposta próxima a de um capacitor puro, ou seja, n_i próximo de 1,0, que com o aumento do tempo de imersão vai se distanciando da idealidade com queda gradativa nos valores.



Figura 3 – Circuito elétrico equivalente utilizado para ajustar os diagramas de EIS da Fig. 1.

Tabela 3 – Resultados do ajuste dos diagramas de impedância com CEE para o substrato, os erros percentuais relativos às estimativas de cada componente estão entre parênteses.

Tempo / h	Substrato				
	1	7	24	30	48
R_s	48 (0,8)	47 (0,5)	50 (0,6)	53 (0,7)	47 (0,4)
$Y_i / \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{(n_i-1)}$	9,6 (2,1)	9,9 (1,8)	33 (2,1)	36 (2,3)	44 (2,3)
n_i	0,95 (0,4)	0,94 (0,3)	0,91 (0,4)	0,88 (0,5)	0,81 (0,4)
$R_i / \text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$	4,8 (2,2)	4,9 (2,2)	5,8 (4,4)	6,3 (6,0)	0,9 (1,8)
$\chi^2 / 10^{-3}$	2,9	2,8	6,6	6,3	1,3

Amostras dopadas com íons Ce^{3+}

Foram preparados filmes com três quantidades diferentes de Ce III: 50, 200 e 800 mg L^{-1} . Dados de EIS da amostra 200Ce3 não são apresentados por serem muito parecidos ao da amostra 50Ce3. Para a amostra 50Ce3 (Fig. 4) observou-se um decaimento dos arcos capacitivos até 24 h de imersão. Nos tempos superiores houve um aumento gradativo nos valores de impedância, indicando que houve a formação de produto de corrosão sobre a superfície. O diagrama de Bode ângulo de fase para esta amostra (Fig. 4B) mostrou duas constantes de tempo em 1 h de ensaio e apenas uma constante de tempo para tempos de imersão mais longos. No primeiro ensaio, o máximo do ângulo de fase da primeira constante de tempo foi em torno de 2 kHz, enquanto para a segunda constante de tempo a frequência no máximo foi aproximadamente 10 Hz. Após 30 h de imersão foi observado que houve um alargamento da constante em média frequência e o aumento nos valores de Z_{real} . Este alargamento pode ser atribuído à formação de uma camada densa de óxidos sobre a superfície metálica.

Para a amostra protegida com o revestimento híbrido com 800 mg L^{-1} de Ce (III) foi realizado um monitoramento de EIS até 72 h, devido ao revestimento apresentar valores mais altos de Z_{real} em solução de NaCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Nos diagramas de Nyquist, Fig. 5A, observa-se que os valores de Z_{real} para esta amostra foram superiores aos dos demais revestimentos estudados. Foi observado também que a diminuição dos valores de Z_{real} foi bem mais lenta se comparada com as demais amostras.

Os diagramas de ângulo de fase de Bode, Fig. 5B, mostram que, para todos os tempos de imersão, houve a ocorrência de um ombro largo em alta frequência, em aproximadamente 100 Hz. Esta resposta está associada ao filme híbrido e não foi claramente observada em nenhum dos outros ensaios discutidos anteriormente, sendo um claro indicativo do melhor desempenho desta amostra em particular. No diagrama de Bode $\log |Z|$ foi observado mais claramente a queda gradativa nos valores de $\log |Z|$, de 5,1 a 4,5, entre 1 e 72 h de imersão, respectivamente. Assim para os filmes dopados com Ce (III), a amostra que apresentou resultados mais positivos contra a corrosão foi a 800Ce3.

Estudos apontam (28-30) que o aumento do pH, pela formação de OH^- nas reações catódicas, favorece o aumento da quantidade de óxidos/hidróxidos de cério que precipitam sobre a superfície do metal. Esses produtos são insolúveis em meio aquoso e são isolantes, formando uma camada bastante resistiva. Em áreas catódicas podem ainda dificultar a transferência de elétrons, diminuindo consequentemente a corrosão. Montemor e col. (28) observaram melhora na proteção contra corrosão do aço galvanizado quando os filmes híbridos foram dopados com Ce (III). Os autores atribuíram essa melhora aos íons que permaneceriam no filme híbrido, e com o aumento do pH aumentando o caráter resistivo do revestimento e como consequência a diminuição da corrosão. O processo de liberação dos íons de Ce (III) ocorre com a degradação do filme, e posterior precipitação sobre as áreas ativas da superfície (bloqueando onde a corrosão se inicia), assim, estes óxidos de terras raras podem atribuir ao filme, uma nova característica, denominada na literatura como *smart coatings*. Segundo Silva 2013 (17) filmes híbridos com quantidades superiores de 500 mg L^{-1} de cério apresentaram resultados melhores na resistência contra a corrosão em ligas de aço carbono e cobre, sendo condizentes com os resultados obtidos neste trabalho, onde maiores quantidades de cério apresentaram resultados mais satisfatórios.

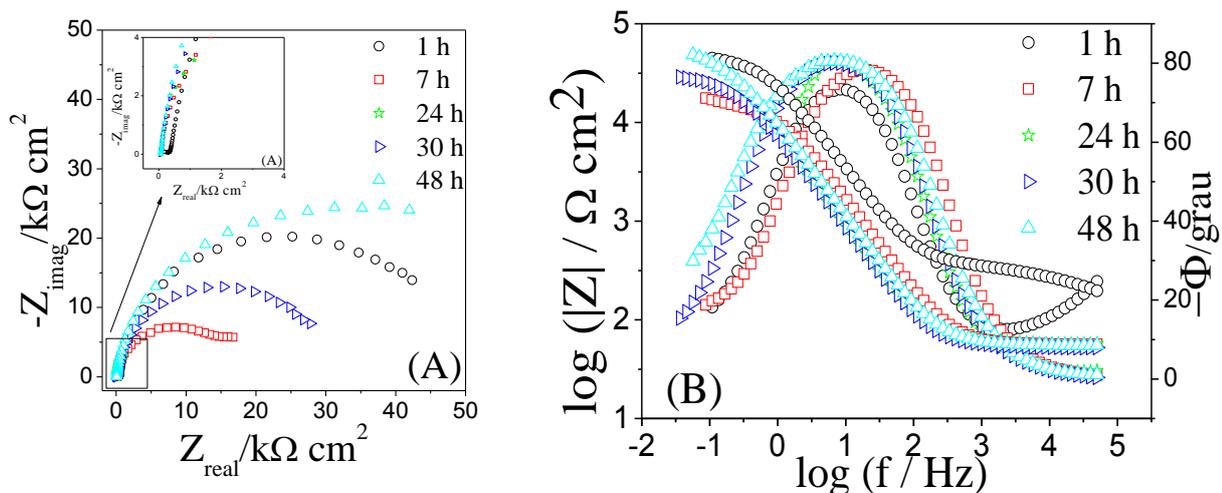


Figura 4 – Diagramas de EIS para amostra 50Ce3 (A) Nyquist, (B) Bode ϕ e $\log |Z|$ vs $\log (f)$, obtidos após 1, 7, 24, 30 e 48 h de imersão da liga Mg AZ31 em solução de NaCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

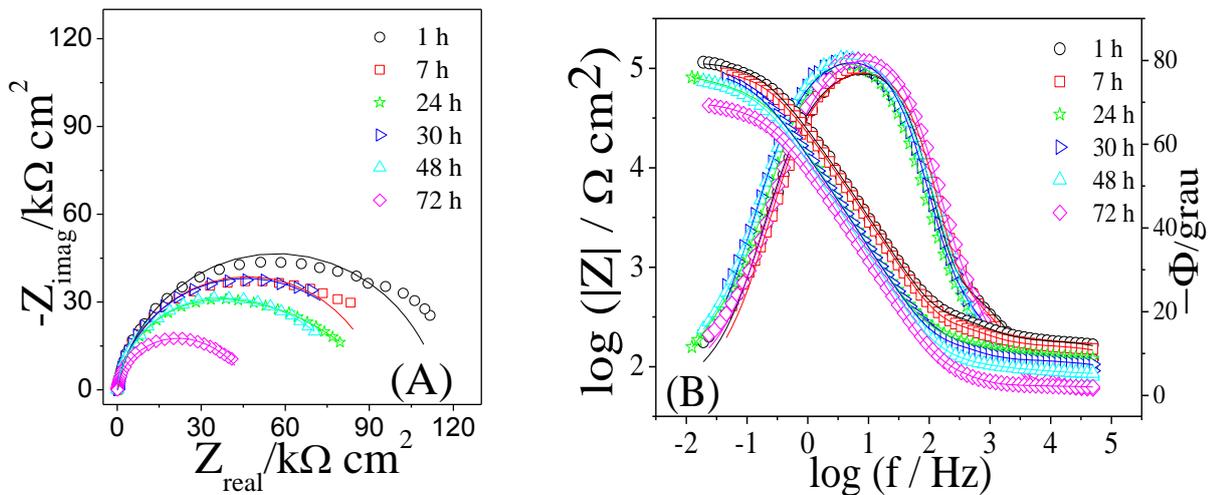


Figura 5 – Diagramas de EIS com dados experimentais (símbolos) e ajuste do CEE (linha sólida) para amostra 800Ce3 (A) Nyquist, (B) Bode ϕ e $\log |Z|$ vs $\log (f)$, obtidos após 1, 7, 24, 30, 48 e 72 h de imersão da liga Mg AZ31 em solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹.

O ajuste por CEE foi realizado para a amostra 800Ce3 (amostra que apresentou maior resistência contra a corrosão) utilizando um CEE com três subconjuntos [R//Q] em cascata (Fig. 6). O primeiro subconjunto [R_{rev}/Q_{rev}] está associado às propriedades do filme híbrido: capacitância do revestimento e resistência dos poros, o segundo subconjunto [R_{ox}/Q_{ox}] foi atribuído a uma camada rica em óxido e hidróxido de magnésio, e enquanto o terceiro [R_i/Q_i] foi atribuído aos processos interfaciais: carregamento da dupla camada elétrica e resistência de transferência de cargas. Segundo Brusciotti (18) esta camada rica em óxidos e hidróxidos de magnésio é formada sobre a superfície do metal e fica entre o metal e o revestimento híbrido.

Os valores fornecidos pelo CEE da amostra 800Ce3 em função do tempo são apresentados na Tabela 4. Para a constante de tempo em altas frequências, associada às propriedades do revestimento híbrido (R_{rev}/Q_{rev}), ocorre aumento gradativo nos valores de Y_{rev} , duas ordens de grandeza entre o primeiro e o último monitoramento com valores de 0,07 a 9,0 $\mu\text{F cm}^{-2} \text{s}^{(n-1)}$, respectivamente. Entretanto verifica-se que estes valores para o componente Y_{rev} são menores do que para as demais amostras (não foram apresentados os dados de CEE das amostras 50Ce3 e 200Ce3) nos mesmos tempos em solução de NaCl. Assim, na amostra 800Ce3, este comportamento associado a maior resistência de transferência de carga no revestimento é indicativo de cinética mais lenta dos processos interfaciais. Para tempos maiores de imersão o decaimento da impedância também foi mais lento do que nas outras amostras, indicando uma maior resistência contra corrosão. Para o componente Y_i , o valor obtido foi de 6,2 $\mu\text{F cm}^{-2} \text{s}^{(n-1)}$, uma ordem de grandeza menor se comparado com o substrato (44 $\mu\text{F cm}^{-2} \text{s}^{(n-1)}$), indicando que a corrosão nesta amostra foi bem mais lenta em relação a liga AZ31 sem filme híbrido.

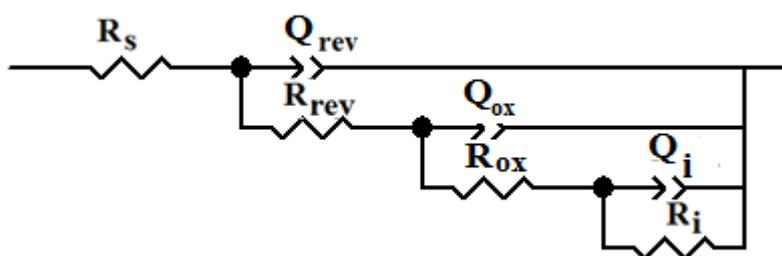


Figura 6 – Circuito elétrico equivalente utilizado para ajustar os diagramas de EIS de todas as amostras com filme híbrido.

Tabela 4 – Resultados do ajuste dos diagramas de impedância com CEE e monitoramento de degradação para 800Ce3 para 1, 7, 24, 30, 48 e 72 horas de imersão em solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹, os erros percentuais relativos às estimativas de cada componente estão entre parênteses.

Tempo / h	800Ce3					
	1	7	24	30	48	72
R_s	132 (8,4)	124 (6,6)	107 (4,1)	66 (3,0)	24 (11)	36 (6,5)
$Y_{rev} / \mu F cm^{-2} s^{(n_{rev}-1)}$	0,07 (51)	0,1 (48)	0,2 (42)	4,8 (7,0)	5,7 (5,2)	9,0 (4,8)
n_{rev}	0,97 (11)	0,95 (6,8)	0,98 (18)	0,6 (8,5)	0,5 (11)	0,5 (7,8)
$R_{rev} / k\Omega cm^2$	0,05 (18)	0,04 (16)	0,03 (13)	0,05 (3,9)	0,07 (4,0)	0,03 (9,0)
$Y_{ox} / \mu F cm^{-2} s^{(n_{ox}-1)}$	6,6 (3,5)	7,0 (3,7)	12 (3,7)	4,1 (3,4)	5,9 (3,5)	7,4 (2,7)
n_{ox}	0,82 (0,5)	0,84 (0,6)	0,85 (0,6)	0,99 (12)	0,99 (7,5)	1,0 (9,6)
$R_{ox} / k\Omega cm^2$	0,3 (8,6)	0,3 (11)	0,2 (14)	0,1 (6,8)	0,1 (9,2)	0,1 (11)
$Y_i / \mu F cm^{-2} s^{(n_i-1)}$	1,3 (14)	1,2 (17)	2,0 (20)	6,3 (4,8)	6,8 (4,6)	6,2 (5,8)
n_i	1,0 (1,6)	1,0 (1,8)	1,0 (2,0)	0,96 (0,6)	0,95 (05)	0,95 (0,7)
$R_i / k\Omega cm^2$	115 (1,1)	94 (1,2)	79 (1,1)	98 (1,3)	86 (1,1)	49 (1,0)
$\chi^2 / 10^{-3}$	2,9	2,4	3,9	1,0	1,0	1,1

Amostras dopadas com íons Ce⁴⁺

Para a amostra 50Ce4, nos diagramas de Nyquist, Fig. 7A, após 1 h de imersão em solução de NaCl observou-se um valor aproximado do diâmetro do arco em Zreal de 160 kΩ cm², o maior arco capacitivo entre todas as amostras, entretanto, após 7 h de ensaio, houve uma brusca diminuição da impedância e Zreal apresentou valores em torno de 40 e 2 kΩ cm² nos tempos de 7 e 24 h, respectivamente. Após 48 h houve um aumento no diâmetro do arco de impedância, indicando que houve a formação de produto de corrosão sobre a superfície. Os resultados obtidos foram semelhantes para a amostra com a mesma quantidade de Ce (III), apresentando uma queda nos valores de Zreal até 24 h de imersão e posteriormente um aumento nesses valores. Na Fig. 7B, o diagrama de ângulo de fase de Bode mostrou duas constantes de tempo em 1 h de ensaio e apenas uma constante de tempo bem definida nos demais tempos de imersão. No primeiro ensaio, o máximo do ângulo de fase da primeira constante de tempo foi em torno de 3 kHz, com um ângulo máximo de -20 graus, enquanto que para a segunda a frequência de máximo foi em aproximadamente 1 Hz com o máximo de

-80 graus. Se comparado com amostra 50Ce3, ambas a 1 h de imersão, a amostra 50Ce4 apresentou as duas constantes de tempo mais separadas que a amostra 50Ce3, indicando que o filme da amostra 50Ce4 estaria retardando o processo de corrosão de forma mais eficiente do que o filme da amostra 50Ce3, o que se reflete na maior impedância da primeira amostra.

Para a amostra 800Ce4 foi realizado um monitoramento de EIS até 72 h, como o realizado para a amostra 800Ce3. Nos diagramas de Nyquist, Figura 8A, observa-se que os valores de Z_{real} diminuíram de $80 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ para $35 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ após 7 h de imersão. Após 24 h de imersão em solução de NaCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, o arco capacitivo apresentou um maior diâmetro em relação aos dois monitoramentos anteriores, indicando que o filme aumentou suas características protetoras, confirmadas pelo aumento da impedância e da resistência do filme contra a corrosão (já que não apresentou produtos de corrosão em sua superfície). Com o passar do tempo a diminuição dos valores de Z_{real} foi gradativa, com diminuição de $20 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ a cada 24 h de imersão. No diagrama de ângulo de fase de Bode, Figura 8B, observa-se apenas uma constante de tempo em MF ($\approx 10 \text{ Hz}$) para todos os tempos de imersão. Para 7 h de imersão houve uma pequena diminuição da constante de tempo, indicando que o filme perdeu um pouco do seu caráter capacitivo. Depois de 24 h de imersão foi observado que com o passar do tempo ocorreu o alargamento da constante de tempo, indicando que o revestimento aumentou gradativamente o seu caráter capacitivo. Pela resposta de impedância observada (que diminuiu em função do tempo) é possível propor que este alargamento se deve à sobreposição de constantes de tempo influenciada pela formação de produtos de corrosão.

A adição do Ce(IV) na solução precursora pode fornecer um complexo com os grupamentos OH dos silanóis e/ou ocorrer uma reação redox polimerizante produzindo íons Ce(III) e aumentando a cadeia orgânica (30). Os íons cério(III) podem atuar como inibidores, devido à formação de pilhas locais com sítios de corrosão e de deposição de sais ou hidróxidos/óxidos de cério (30). Vários estudos relatam a melhora significativa no desempenho dos revestimentos híbridos devido à adição de íons Ce (IV) na solução híbrida, em que o efeito destes íons consiste no aumento da reticulação da estrutura siloxano (15, 16, 31, 32).

Suegama e col. (15) estudaram o efeito do Ce(IV) em filmes híbridos depositados sobre aço carbono e verificaram, por meio de estudos eletroquímicos, uma melhora nas propriedades de proteção dos filmes dopados com cério. Os espectros de RMN de Si mostraram uma maior reticulação para o filme dopado com Ce^{4+} , indicando que esta deve ser a razão para as melhores propriedades anticorrosivas do filme de 1,2-bis-[trietoxissilil]etano. Os íons Ce^{4+} aumentam as ligações dos átomos de Si com 2 ou 3 ligações siloxano (Si-O-Si), que aponta no sentido de uma melhor reticulação na presença do dopante (15).

Provavelmente, a degradação do revestimento após 24 h de imersão pode ser atribuída a defeitos do filme ou regiões em que os grupamentos (Si-OH) não sofreram condensação, formando os grupos siloxano (Si-O-Si). Com o aumento do tempo de imersão, os grupamentos siloxanos podem sofrer reação de hidrólise devido à presença do eletrólito, deslocando o equilíbrio para a formação de grupos silanóis, que são hidrofílicos, permitindo a entrada de eletrólito e conseqüentemente, diminuindo a proteção proporcionada pelo filme híbrido ao substrato.

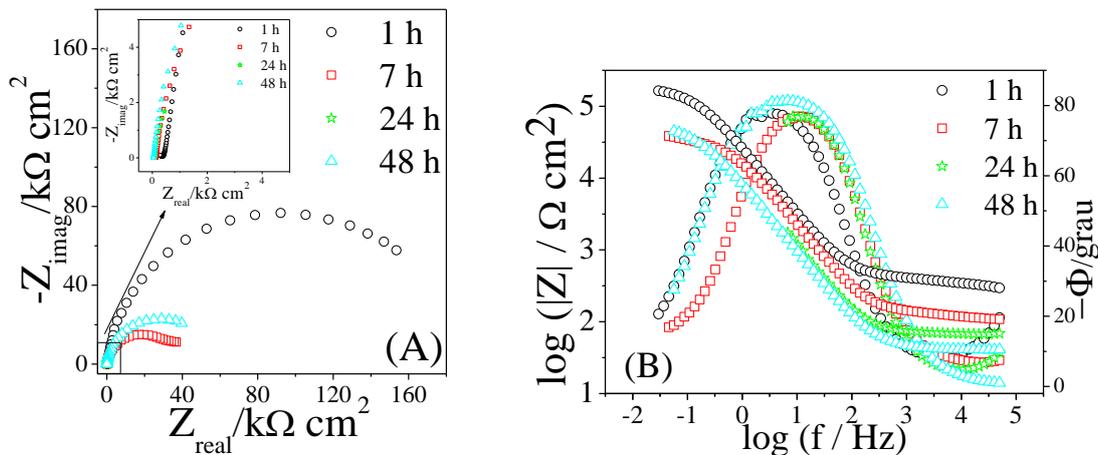


Figura 7 – Diagramas de EIS para amostra 50Ce4 (A) Nyquist, (B) Bode ϕ e $\log |Z|$ vs $\log (f)$, obtidos após 1, 7, 24, e 48 h de imersão da liga Mg AZ31 em solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹.

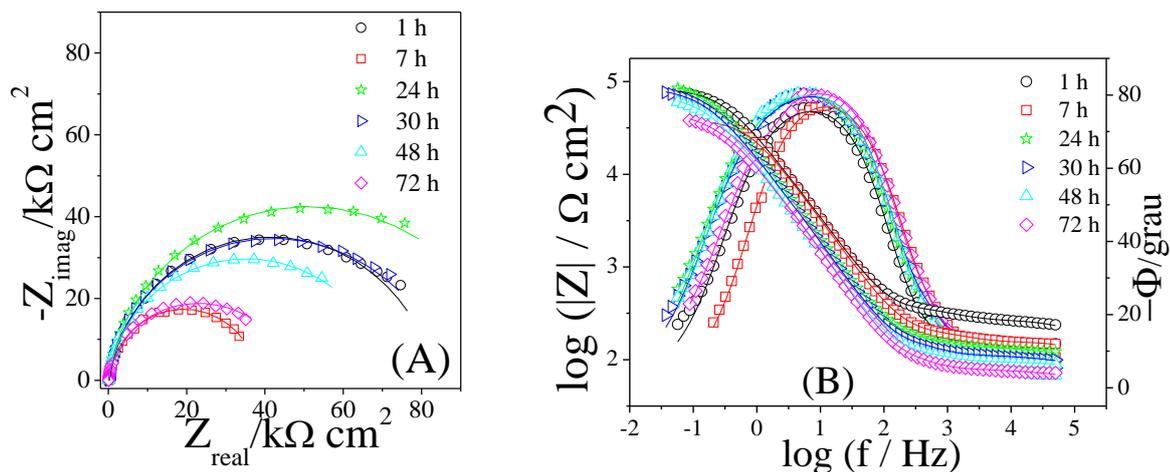


Figura 8 – Diagramas de EIS com dados experimentais (símbolos) e ajuste do CEE (linha sólida) para amostra 800Ce4 (A) Nyquist, (B) Bode ϕ e $\log |Z|$ vs $\log (f)$, obtidos após 1, 7, 24, 30, 48 e 72 h de imersão da liga Mg AZ31 em solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹.

No ajuste dos resultados de EIS com o CEE da amostra 800Ce4, Tabela 5, os valores de R_{rev} diminuíram de 100 $\Omega \text{ cm}^2$ para 70 $\Omega \text{ cm}^2$, entre 1 h e 48 h de imersão, com um decaimento progressivo e, a partir de 7 h de ensaio verificou-se um decaimento de uma ordem de grandeza, provavelmente devido ao aumento de caminhos condutivos e de poros do revestimento. Para o componente Y_{rev} houve um aumento em mais de duas ordens de grandeza no seu valor, de 0,03 $\mu\text{F cm}^{-2} \text{ s}^{(n-1)}$ para 7,9 $\mu\text{F cm}^{-2} \text{ s}^{(n-1)}$, entre 1 h e 72 h, indicando uma grande absorção de água pelo revestimento. Estes valores foram semelhantes em comparação a amostra 800Ce3, indicando que ambos os filmes têm um comportamento parecido quanto à proteção do substrato contra a corrosão. O componente R_i apresentou uma grande diminuição entre os tempos de 1 h e 7 h de imersão, seguido de um grande aumento (105 $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$) em 24 h, posteriormente, a diminuição de R_i foi pequena até 72 h. Este

comportamento foi um pouco diferente em relação à amostra 800Ce3, na qual ocorreu uma diminuição gradativa nos valores de R_i entre 1 h e 72 h de imersão.

Tabela 5 – Resultados do ajuste dos diagramas de impedância com CEE e monitoramento de degradação para 800Ce4 para 1, 7, 24, 30, 48 e 72 horas de imersão em solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹, os erros percentuais relativos às estimativas de cada componente estão entre parênteses.

Tempo / h	800Ce4					
	1	7	24	30	48	72
R_s	153 (9,7)	99 (9,9)	103 (1,0)	77 (1,5)	60 (2,9)	16 (17)
$Y_{rev} / \mu F cm^{-2} s^{(n_{rev}-1)}$	0,03 (29)	0,05 (37)	5,1 (5,8)	5,7 (5,7)	4,5 (7,1)	7,9 (7,9)
n_{rev}	0,95 (8,1)	0,95 (8,3)	0,70 (6,3)	0,66 (4,7)	0,60 (7,1)	0,50 (11)
$R_{rev} / k\Omega cm^2$	0,1 (11)	0,06 (15)	0,04 (3,4)	0,04 (3,8)	0,04 (5,2)	0,07 (4,6)
$Y_{ox} / \mu F cm^{-2} s^{(n_{ox}-1)}$	5,1 (5,8)	2,0 (7,8)	2,9 (13)	3,3 (12)	4,7 (9,8)	5,8 (11)
n_{ox}	0,84 (0,7)	0,96 (0,5)	1,0 (1,3)	1,0 (1,3)	0,99 (0,9)	1,0 (1,1)
$R_{ox} / k\Omega cm^2$	0,2 (8,8)	0,08 (5,8)	0,2 (8,5)	0,1 (8,6)	0,07 (9,1)	0,1 (16)
$Y_i / \mu F cm^{-2} s^{(n_i-1)}$	2,0 (12)	4,3 (3,5)	3,8 (5,3)	4,4 (5,3)	6,3 (5,2)	4,4 (9,4)
n_i	1,0 (1,3)	0,93 (2,5)	0,97 (3,4)	0,97 (6,2)	0,95 (2,5)	0,97 (7,3)
$R_i / k\Omega cm^2$	83 (0,9)	38 (0,5)	105 (1,1)	89 (1,1)	74 (1,1)	52 (2,4)
$\chi^2 / 10^{-3}$	1,3	0,6	0,9	1,1	0,8	1,8

No monitoramento de degradação contínua, tanto para amostra com 800 mg L⁻¹ de Ce (III) quanto Ce (IV) foi observado uma formação de produto de corrosão bem mais lenta comparada a todos os outros revestimentos, apresentando uma tonalidade da superfície das amostras de cinza mais clara, mesmo após 72 h de imersão em solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹. Comparando as fotos de degradação da liga AZ31 com as imagens das amostras 800Ce3 e 800Ce4, Figs. 9 e 10, verifica-se que a evolução de hidrogênio foi bem menor mesmo em relação às imagens de 24 h de imersão do substrato (Fig. 2B) com 72 h de imersão em solução salina da amostra 800Ce4 (Fig. 9C). Isso indica uma corrosão mais lenta da amostra revestida com filme híbrido. Assim as fotos de monitoramento da degradação reforçam os dados obtidos na espectroscopia de impedância eletroquímica.



(A)

(B)

(C)

Figura 9 – Fotografias da amostra 800Ce3. Imagens tiradas depois de (A) 0, (B) 24, e (C) 72 h de imersão em solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹. Área exposta = 1 cm².

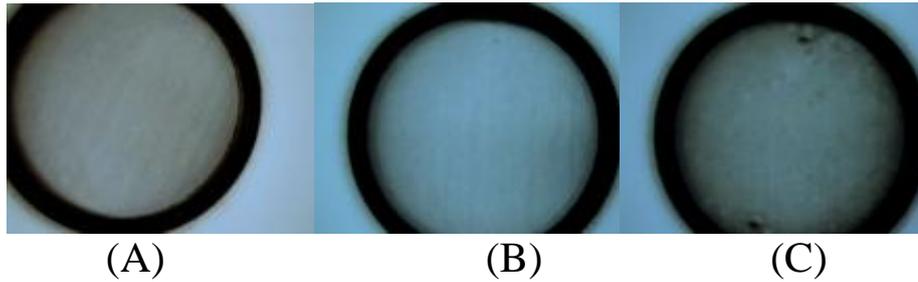


Figura 10 – Fotografias da amostra 800Ce4. Imagens tiradas depois de (A) 0, (B) 24, e (C) 72 h de imersão em solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹. Área exposta = 1 cm².

Amostras dopadas com íons Ce³⁺ + Ce⁴⁺

As amostras dopadas com misturas de Ce (III) e Ce (IV) foram obtidas com o objetivo verificar se havia algum sinergismo quando fossem utilizadas misturas dos íons. Lembrando que as amostras que apresentaram os maiores valores de $\log |Z|$ quando dopadas com um dos íons cério continham 800 mg L⁻¹ de Ce (III) ou (IV). A essas amostras foram adicionadas diferentes quantidades do outro íon: 50, 200 e 800 mg L⁻¹. Nos diagramas de Nyquist para as amostras dopadas com a mistura de Ce (III) e Ce (IV) em 1 h de imersão em solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹ os maiores diâmetros dos arcos capacitivos foram obtidos para a amostra 800Ce4-200Ce3, Fig. 11A, $Z_{real} \sim 60 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$, na frequência de 120 mHz (os resultados das demais amostras não serão apresentados). Nos tempos iniciais de imersão (1 e 7 h) observou-se uma diminuição gradativa nos arcos capacitivos e, após este período, uma queda brusca. Nos diagramas de \log de $|Z|$ e ângulo de fase observaram-se 2 constantes de tempo em 1 h de imersão e apenas 1 constante de tempo nos demais tempos em solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹.

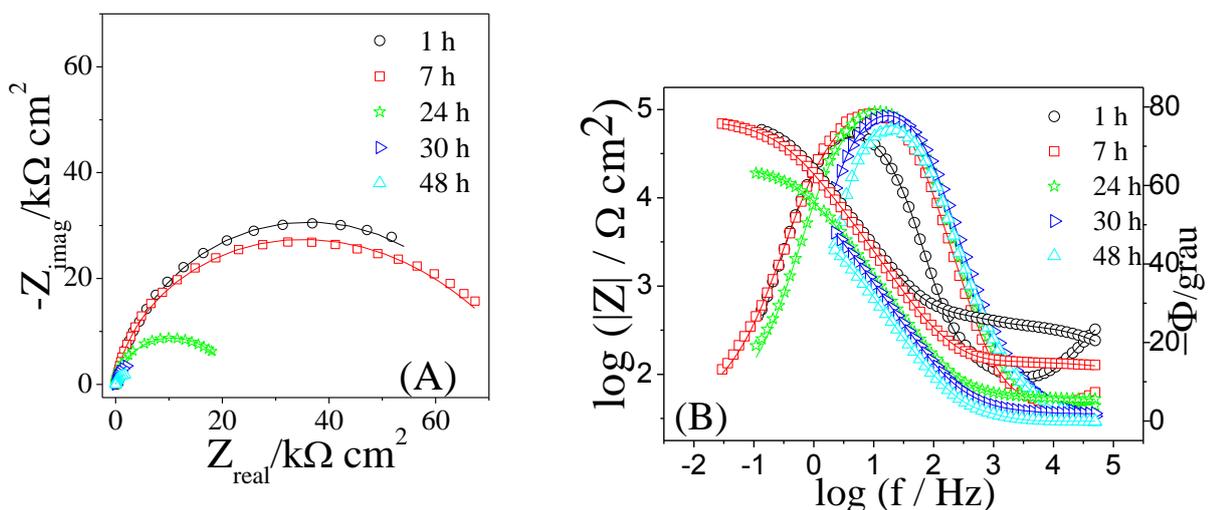


Figura 11 – Diagramas de EIS com dados experimentais (símbolos) e ajuste do CEE (linha sólida) para amostra 800Ce4-200Ce3 (A) Nyquist, (B) Bode ϕ e $\log |Z|$ vs $\log (f)$, obtidos após 1, 7, 24, 30 e 48 h de imersão da liga Mg AZ31 em solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹.

Os valores do ajuste dos dados da amostra 800Ce4-200Ce3 com o CEE apresentado na Fig. 11 são apresentados na Tabela 6. A constante de tempo em altas frequências, associada às

propriedades do revestimento híbrido (R_{rev}/Q_{rev}), mostram comportamento similar ao da amostra 800Ce3. O aumento nos valores de Y_{rev} foi gradativo até 24 h de imersão, e, posteriormente, se manteve constante. O valor do componente n_{rev} entre 7 h e 24 h foi 0,5, indicando um processo difusional no revestimento. Em tempos ≥ 30 h de imersão, os valores de n_{rev} foram próximos a 1, indicando que o filme já foi totalmente hidratado e o processo de corrosão pode estar iniciando já que o valor de R_i diminui uma ordem de grandeza em 30 h. Comparado os resultados obtidos da tabela 6, com os resultados das tabelas 4 e 5, o comportamento da amostra 800Ce4-200Ce3 foi diferente dos filmes híbridos com 800 mg L⁻¹ de íons Ce (III) ou 800 mg L⁻¹ de íons Ce (IV), em que nessas amostras o decaimento foi mais lento do que na amostra 800Ce3-200Ce4. O ajuste do CEE reforça os dados de EIS e evidencia que a mistura de íons Ce não apresentou o sinergismo esperado para os filmes híbridos.

Tabela 6 – Resultados do ajuste dos diagramas de impedância com CEE e monitoramento de degradação para 800Ce4-200Ce3 para 1, 7, 24, 30 e 48 h de imersão em solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹, os erros percentuais relativos às estimativas de cada componente estão entre parênteses.

Hora	800Ce4-200Ce3				
	1	7	24	30	48
R_s	89 (6,2)	50 (3,9)	22 (7,3)	36 (0,2)	30 (0,3)
$Y_{rev} / \mu F cm^{-2} s^{(n_{rev}-1)}$	0,3 (5,2)	6,1 (3,0)	10 (6,4)	6,3 (2,7)	10 (2,6)
n_{rev}	0,75 (2,1)	0,5 (3,5)	0,5 (4,1)	0,98 (8,6)	0,99 (7,1)
$R_{rev} / k\Omega cm^2$	0,3 (1,5)	0,1 (2,3)	0,04 (5,1)	0,02 (8,2)	0,03 (8,5)
$Y_{ox} / \mu F cm^{-2} s^{(n_{ox}-1)}$	3,5 (22)	4,2 (1,2)	7,1 (2,4)	5,6 (2,7)	8,0 (3,3)
n_{ox}	0,89 (2,6)	1,0 (2,1)	1,0 (3,5)	0,97 (2,4)	0,99 (3,1)
$R_{ox} / k\Omega cm^2$	0,2 (12)	0,7 (10)	0,1 (11)	0,1 (7,8)	0,4 (19)
$Y_i / \mu F cm^{-2} s^{(n_i-1)}$	4,7 (16)	1,9 (6,6)	5,2 (7,1)	5,8 (3,6)	5,8 (8,7)
n_i	0,92 (1,8)	0,95 (1,0)	0,95 (0,9)	0,92 (0,3)	0,93 (1,9)
$R_i / k\Omega cm^2$	72 (0,8)	80 (0,8)	23 (1,2)	8,9 (0,8)	3,3 (3,3)
$\chi^2 / 10^{-3}$	0,3	0,5	0,8	0,1	0,6

A caracterização morfológica das amostras foi realizada por meio de microscopia óptica, apenas para aquelas que apresentaram os melhores resultados de EIS, antes e depois dos ensaios eletroquímicos, com uma magnitude de 400 X. As Figuras 12 e 13 apresentam as micrografias das amostras 800Ce3 e 800Ce4. Em todas elas verificou-se a formação de produto de corrosão sobre a superfície metálica. Esta camada é caracterizada por ter uma tonalidade escura e ser rica em hidróxido e óxido de magnésio, sendo, portanto, condizente com os monitoramentos de degradação contínua e ensaios de EIS. Nas micrografias ópticas antes dos ensaios de EIS, todas as amostras revestidas não apresentam deformações ou trincas do revestimento, mostrando uniformidade sobre a superfície para todas as amostras. Após os ensaios eletroquímicos, as micrografias mostraram que houve a formação de trincas no revestimento de todas as amostras, confirmando que ocorreu a hidratação do filme e consequente penetração do eletrólito e ataque ao metal. Para o filme dopado com Ce(IV) houve a formação de trinca com aspecto de lama seca, que é característica da precipitação da camada de conversão de Ce. Este aspecto deverá ser avaliado em trabalhos futuros.

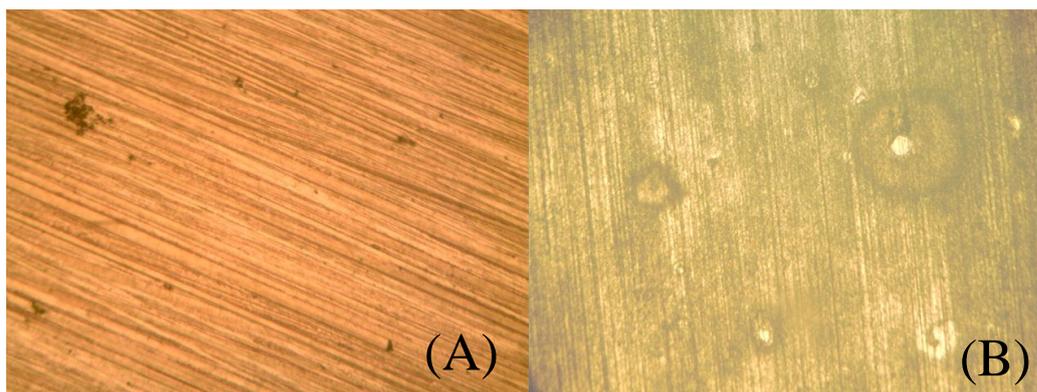


Figura 12 – Imagens de microscopia óptica obtidas para 800Ce3 antes (A) e após (B) os ensaios de EIS (72 h imersão em solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹).

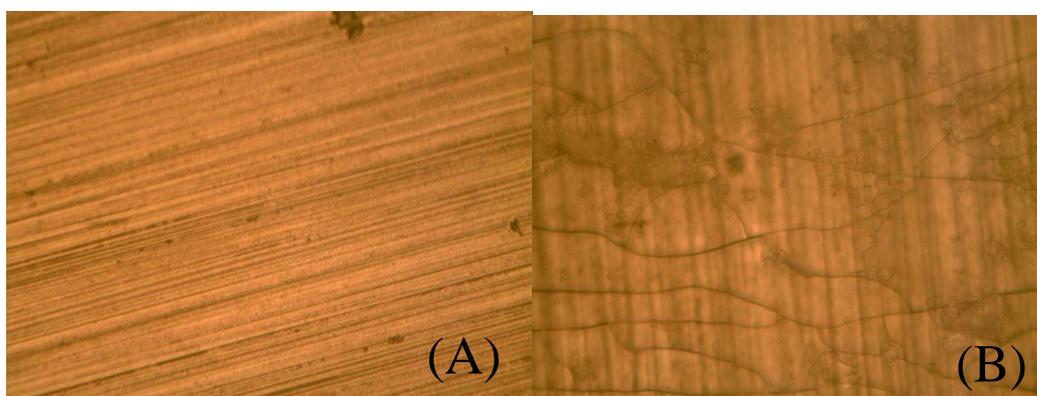


Figura 13 – Imagens de microscopia óptica obtidas para 800Ce4 antes (A) e após (B) os ensaios de EIS (72 h imersão em solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹).

Conclusões

Filmes híbridos preparados a partir de tetraetil ortossilano e 3-glicidoxipropiltri-metoxissilano com adição de íons de Ce³⁺ e / ou Ce⁴⁺ apresentaram boa resistência à corrosão e podem ser usados como um pré-tratamento para proteção da liga de Mg AZ31. As amostras revestidas com filmes híbridos dopados com íons cério fornecem maior proteção contra corrosão em relação ao filme não dopado. Os resultados de impedância, para as amostras com adição de 800 mgL⁻¹ de cério III e 800 mgL⁻¹ de cério IV em meio de NaCl 0,1 mol L⁻¹, mostraram que os filmes modificados fornecem uma maior proteção em relação aos demais. Os filmes híbridos dopados com mistura de Ce(III) e Ce(IV) não apresentaram o sinergismo esperado em relação aos filmes dopados somente com um dos íons.

As imagens de fotografias adquiridas *in situ* podem ser utilizadas para observar a evolução da degradação das amostras. Os resultados foram condizentes com os obtidos pelos ensaios eletroquímicos e ajustes de circuito elétrico equivalente. As micrografias ópticas para todas as amostras mostraram trincas após o monitoramento de impedância eletroquímica e formação de produto de corrosão sobre a superfície metálica, confirmando assim a facilidade do eletrólito atacar o substrato.

Agradecimentos

Os autores (RNP e PHS) agradecem auxílio da UFGD e FUNDECT (Proc. 23/200.693/2012).

Referências bibliográficas

- (1) GUPTA, M., SHARON, N. M. L., **Magnesium, Magnesium Alloys, and Magnesium Composites**. 1. ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2011. 265 p.
- (2) MONTEIRO, W. A. **New Features On Magnesium Alloys**. 1. ed. Rijeka: Janeza Trdine, 2012. 184 p.
- (3) PINTO, R., CARMEZIM, M. J., FERREIRA, M. G. S., MONTEMOR, M. F. A two-step surface treatment, combining anodisation and silanisation, for improved corrosion protection of the Mg alloy WE54. **Progress in Organic Coatings**, Lisboa, v. 69, n. 2, p. 143–149, Apr. 2010.
- (4) HAMMER, P., DOS SANTOS, F. C., CERRUTTI, B. M., PULCINELLI, S. H., SANTILLI, C. V. Carbon nanotube-reinforced siloxane-PMMA hybrid coatings with high corrosion resistance. **Progress in Organic Coating**, Araraquara, v. 76, n. 4, p. 601–608, Jan. 2013.
- (5) SANCHEZ, C., SOLER-ILLIA, G. J. de A. A., RIBOT, F., GROSSO, D. Design of functional nano-structured materials through the use of controlled hybrid organic–inorganic interfaces. **Comptes Rendus Chimie**, Paris, v. 13, n. 8-10, p. 1131-1151, Aug. 2003.
- (6) WANG, D., BIERWAGEN, G. P. Sol-gel coatings on metals for corrosion protection. **Progress in Organic Coatings**, Fargo, v. 64, n. 4, p. 327-338, Aug. 2008.
- (7) ZHENG, S.; LI, J. Inorganic–organic sol gel hybrid coatings for corrosion protection of metals. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 54, n. 2, p. 174-187, May 2010.
- (8) RAHIMI, H.; MOZAFFARINIA, R.; NAJAFABADI, A. H.; RAZAVI, R. S.; PAIMOZD, E. Optimization of process factors for the synthesis of advanced chrome-free nanocomposite sol-gel coatings for corrosion protection of marine aluminum alloy AA5083 by design of experiment. **Progress in Organic Coatings**, Isfahan, v. 76, n. 2-3, p. 307-317, Sep. 2012.
- (9) WU, K. H.; LI, M. C.; YANG, C. C.; WANG, G. P. Domain size and thermal stability of amine-cured hybrid films as corrosion resistance treatments for aluminum alloy. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Taoyuan, v. 352, n. 26-27, p. 2897-2904, June 2006.
- (10) ZHELUDKEVICH, M. L.; SERRA, R.; MONTEMOR, M. F.; SALVADO, I. M. M.; FERREIRA, M. G. S. Corrosion protective properties of nanostructured sol–gel hybrid coatings to AA2024-T3. **Surface & Coatings Technology**, Aveiro, v. 200, n. 9, p. 3084-3094, Oct. 2006.
- (11) CAPELOSSI, V. R.; POELMAN, M.; RECLOUX, I.; HERNANDEZ, R. P. B.; DE MELO, H. G.; OLIVIER, M. G. Corrosion protection of clad 2024 aluminum alloy anodized in tartaric-sulfuric acid bath and protected with hybrid sol–gel coating, **Electrochimica Acta**, Mons, v. 124 p. 69-79, Sep. 2014.
- (12) GUO, X. -H.; AN, M. -Z.; YANG, P. -X.; LI, H. -X. Effect of Sol Compositions on Corrosion Protection of SNAP film Coated on Magnesium Alloy. **Chinese Journal of Inorganic Chemistry**, v. 7 p. 1254-1261, 2009.
- (13) BALAN, P.; SHELTON, M. J.; CHING, D. O. L.; HAN, G. C.; PALNIANDY, L. K. Modified Silane Films for Corrosion Protection of Mild Steel. **Procedia Materials Science**, Selangor, v. 6, p. 244-248, 2014.

-
- (14) ANDREATTA, F.; PAUSSA, L.; ALDIGHIERI, P.; LANZUTTI, A.; RAPS, D.; FEDRIZZI, L. Corrosion behaviour of sol-gel treated and painted AA2024 aluminium alloy. **Progress in Organic Coatings**, Udine, v. 69, n. 2, p. 133-142, Oct. 2010.
- (15) 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**, São Paulo, v. 54, n. 9, p. 2655-2662, Nov. 2009.
- (16) SUEGAMA, P. H., SARMENTO, V. H. V., MONTEMOR, M. F., BENEDETTI, A. V., DE MELO, H. G., AOKI, I. V., SANTILLI, C. V. Effect of cerium (IV) ions on the anticorrosion properties of siloxane-poly(methyl methacrylate) based film applied on tin coated steel. **Electrochimica Acta**, São Paulo, v. 55, n. 18, p. 5100-5109, Apr. 2010.
- (17) SILVA, F. S. da. **Filmes híbridos de TEOS - MPTS / TEOS - GPTMS aditivados com íons cério como pré-tratamentos protetores contra corrosão do aço carbono**. 2013. 100 p. Dissertação (Mestrado em Química) - Faculdade de Ciências Exatas e tecnologia, Universidade Federal da Grande Dourados, UFGD, Dourados. 2013.
- (18) BRUSCIOTTI, F., SNIHIROVA, D. V., XUE, H. B., MONTEMOR, M. F., LAMAKA, S. V., FERREIRA, M. G. S. Hybrid epoxy-silane coatings for improved corrosion protection of Mg alloy. **Corrosion Science**, Lisboa, v. 67, p. 82-90, Feb. 2013.
- (19) BARIL, G.; PÉBÈRE, N. The corrosion of pure magnesium in aerated and deaerated sodium sulphate solutions. **Corrosion Science**, Toulouse, v. 43, n. 3, p. 471-484, Mar 2001.
- (20) MONTEMOR, M. F.; FERREIRA, M. G. S. Electrochemical study of modified bis-[triethoxysilylpropyl] tetrasulfide silane films applied on the AZ31 Mg alloy. **Electrochimica Acta**, Lisboa, v. 52, n. 25, p. 7486-7495, Oct. 2007.
- (21) DE LEVIE, R., in **Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering**, 1 ed., New York: Wiley-Interscience, 1967. 329 p.
- (22) DONALD, D. D. M. **In Techniques for Characterization of Electrodes and Electrochemical Processes**. New York: Elsevier, 1991.
- (23) DE LEVIE, R. Fractals and rough electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Washington, v. 281, n. 1-2, p. 1-21, Mar. 1990.
- (24) CAI, M., PARK, S. M. Oxidation of Zinc in Alkaline Solutions Studied by Electrochemical Impedance Spectroscopy. **Journal of the Electrochemical Society**, Novo México, v. 143, n. 12, p. 3895-3902, 1996.
- (25) DE LEVIE, R. On impedance measurements: The determination of the double layer capacitance in the presence of an electrode reaction. **Electrochimica Acta**, Baton Rouge, v. 10, n. 4, p. 395-402, Apr. 1965.
- (26) JAYARAJ, B.; DESAI, V. H.; LEE, C. K.; SOHN, Y. H. Electrochemical impedance spectroscopy of porous ZrO_2 -8 wt.% Y_2O_3 and thermally grown oxide on nickel aluminate. **Materials Science and Engineering: A**, Orlando, v. 372, n. 1-2, p. 278-286, May 2004.
- (27) JORCIN, J. -B.; ORAZEM, M. E.; PÉBÈRE, N.; TRIBOLLET, B. CPE analysis by local electrochemical impedance spectroscopy. **Electrochimica Acta**, Toulouse, v. 51, n. 8-9, p. 1473-1479, Jan. 2006.
- (28) MONTEMOR, M. F., TRABELSI, W., ZHELUDEVICH, M., FERREIRA, M. G. S. Modification of bis-silane solutions with rare-earth cations for improved corrosion protection of galvanized steel substrates. **Progress in Organic Coatings**, Lisboa, v. 47, n. 1, p. 67-77, Sep. 2006.

-
- (29) 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**, Tunes, v. 59, n. 3, p. 214-223, June 2007.
- (30) CRUZ, F. M. Di L. da. **Estudo eletroquímico de filmes híbridos siloxano – PMMA como pré-tratamentos protetores contra corrosão para aço estanhado**. 2013. 140 p. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, Araraquara, 2013.
- (31) HAMMER, P., SCHIAVETTO, M. G., DOS SANTOS, F. C., BENEDETTI, A. V., PULCINELLI, S. H., SANTILLI, C. V. Improvement of the corrosion resistance of polysiloxane hybrid coatings by cerium doping. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Araraquara, v. 356, n. 44-49, p. 2606-2612, Oct. 2010.
- (32) FERNANDEZ, M. D., FERNANDEZ, M. J., GUZMAN, G. M. Study of the morphology of poly(methyl methacrylate) as polymerized by the redox system Ce(IV)–isopropyl alcohol. **Journal Polymer Science, Part. A Polymer Chemistry**, San Sebastián, v.27, n. 10, p. 3439-3450, Sep. 1989.