

Influência do processo de cura das películas híbridas no desempenho de revestimentos obtidos por pintura epoxídica

Influence of the curing process of the hybrid films on the performance of coatings obtained by epoxy painting

Sandra Raquel Kunst

Mestranda em Ciência e Tecnologia dos Materiais - PPGEM - UFRGS.
tessaro.sandra@gmail.com

Matias de Angelis Korb

Mestrando em Ciência e Tecnologia dos Materiais - PPGEM - UFRGS.
matiasak@gmail.com

Tiago Lemos Menezes

Doutorando em Ciência e Tecnologia dos Materiais - PPGEM - UFRGS.
tiagolm@gmail.com

Giovanni Tessaro

Diretor Tessaro's Consultoria e Assessoria Empresarial.
tessaro@tessaros.com.br

Cláudia Trindade Oliveira

Professor, Dr., Departamento de Engenharia ICET- FEEVALE.
ctofeevale@gmail.com

Célia de Fraga Malfatti

Professora, Dra., Departamento de Engenharia Metalúrgica - UFRGS.
materiaisenergia@gmail.com

Resumo

O pré-tratamento com películas híbridas obtidas pelo processo sol-gel, a partir de precursores alcoóxidos específicos, tem sido uma alternativa, ambientalmente correta, proposta para a proteção contra corrosão de diferentes substratos metálicos, incluindo o aço galvanizado. Nas películas híbridas, os componentes inorgânicos contribuem para o aumento da resistência à corrosão e adesão ao substrato metálico, enquanto os componentes orgânicos aumentam a densidade, flexibilidade e compatibilidade funcional com sistemas orgânicos, como, por exemplo, a pintura. A adição de inibidores de corrosão, ou outros compostos, à película híbrida pode modificar as propriedades de barreira, melhorando a resistência à corrosão. No presente trabalho, o aço galvanizado foi pré-tratado com uma película híbrida obtida a partir de um sol constituído pelos precursores alcoóxidos 3-(trimetoxisililpropil) metacrilato (TMSPMA) e tetraetoxisilano (TEOS), com adição de nitrato de cério, na concentração de 0,01 M. Os filmes híbridos foram submetidos a diferentes mecanismos de cura: secagem ao ar, cura térmica e cura por radiação ultravioleta. Os sistemas obtidos foram caracterizados quanto à aderência, morfologia e comportamento eletroquímico. Além disso, foi avaliado o grau de hidrofobicidade dos sistemas pelo monitoramento do ângulo de contato. Para os ensaios acelerados de corrosão, em câmara de névoa salina, o aço galvanizado pré-tratado com película híbrida foi revestido com pintura epoxídica. Os resultados obtidos mostraram que os sistemas aço galvanizado/película híbrida/pintura epoxídica, com películas híbridas curadas ao ar e por radiação ultravioleta, apresentaram os melhores resultados quanto à resistência à corrosão.

Palavras-chave: Aço galvanizado, películas híbridas, pintura epoxídica, resistência à corrosão.

Abstract

Pre-treatment with hybrid films obtained by the sol-gel from specific alkoxide precursors has been an environmentally friendly alternative, proposed for the corrosion protection of metallic substrates, including galvanized steel. In hybrid films, inorganic compounds contribute to the increase of corrosion resistance and adhesion to the metallic substrate, while organic compounds increase the density, flexibility and functional compatibility with organic systems, such as painting. The addition of

corrosion inhibitors or other compounds, to the hybrid films can modify the properties of the barrier layer, improving corrosion resistance. In this study, galvanized steel was pre-treated with a hybrid film obtained from a sol consisting of alkoxide precursors: 3-(trimetoxisililpropil) methacrylate (TMSPMA) and tetraethoxysilane (TEOS) with the cerium nitrate addition (0.01M). The hybrid films were submitted to different curing processes: air-drying, thermal curing and ultraviolet curing. The obtained systems were characterized according to adhesion, morphology and electrochemical behavior. Besides, the degree of hydrophobicity of the systems was measured by contact angle measurements. For the accelerated corrosion tests in salt spray, the galvanized steel, pre-treated with a hybrid film, was coated with epoxidic painting. The results showed that the system using galvanized steel/hybrid film/paint, with hybrid films cured by air-drying and ultraviolet radiation, presented the best results for corrosion resistance.

Keywords: Galvanized steel, hybrid films, epoxy painting, corrosion resistance.

1. Introdução

A pintura de aços galvanizados constitui-se em uma solução eficaz para a proteção anticorrosiva de superfícies expostas a ambientes corrosivos. Tem sido comprovado que, quando materiais como o aço galvanizado são expostos a ambientes altamente agressivos ou quando é difícil o acesso a esses materiais, requerendo períodos muito longos para a manutenção, a pintura promove uma boa proteção nos mesmos (Simões, 2011; Ooij, 2005). Dois fatores são críticos para o desempenho de uma pintura aplicada sobre o aço galvanizado: a aderência e a resistência à corrosão. A aderência é alcançada pela utilização de um primer adequado que sirva de ancoragem para as camadas seguintes. A utilização de tintas incompatíveis com o substrato e a aplicação direta de acabamentos inadequados, sem o primer correto ou sem um pré-tratamento adequado, resulta na falha prematura da pintura promovendo a corrosão (Fedel, 2010).

Nesse contexto, pré-tratamentos ambientalmente corretos têm sido desenvolvidos nos últimos anos, visando a melhorar a aderência de sistemas de

pintura sobre o aço galvanizado, bem como a resistência à corrosão dos mesmos. Entre as possíveis alternativas, estão os pré-tratamentos baseados em películas híbridas (funcionais e organofuncionais), os quais têm mostrado resultados promissores, atraindo, também, a atenção das indústrias. Esses pré-tratamentos melhoram as características de proteção contra a corrosão do substrato e as propriedades de adesão dos revestimentos orgânicos (Trabelsi, 2004). O desempenho das películas híbridas pode ser melhorado a partir da adição de inibidores de corrosão. Estudos recentes demonstraram que os cátions de terras raras, em particular o cério, podem conferir proteção contra a corrosão, algo comparável aos cromatos, devido às propriedades de cicatrização dos defeitos formados por espécies agressivas (Montemor, 2007).

Já tem sido demonstrado que os pré-tratamentos à base de silanos apresentam aderência sobre substratos não ferrosos de difícil adesão como zinco, alumínio e estanho para posterior revestimento de tinta sobre essas superfícies

e são, relativamente, eficientes para a proteção de substratos metálicos contra a corrosão. A eficiência da ancoragem e proteção das películas híbridas depende de alguns parâmetros, podendo-se destacar o tempo, a temperatura e o processo de cura (Franquet, 2003).

Segundo alguns autores (Franquet, 2001; Franquet, 2007), o processo de cura contribui para a boa formação e o desempenho da camada de silano ou película híbrida. Além disso, a cura desses filmes ou películas melhora as propriedades barreiras por promover uma densa reticulação, dando origem à formação de uma película menos porosa, contribuindo para o aumento da resistência à corrosão. Alguns estudos também mostraram que a temperatura elevada, no processo de cura do silano, causa um aumento das reações de *cross-linking*, reduzindo a reatividade das películas híbridas à base de silanos. Essa perda de reatividade é causada pela conversão de grupos silanóis a siloxanos. Como resultado, a película se torna densa e a reação com polímeros (tintas) se torna mais difícil.

2. Materiais e métodos

Preparação do substrato para deposição da película híbrida

Substratos de aço galvanizado com dimensões 20 x 20cm, foram, devida-

mente, desengraxados e secados, para posterior pré-tratamento com a película

híbrida e pintura.

Elaboração das películas híbridas

As reações de hidrólise foram realizadas pelos precursores alcóoxidos (TMSPMA) 3-(trimetoxisililpropil) metacrilato ($C_{10}H_{20}SiO_5$) e (TEOS) tetraeto-

xisilano ($C_8H_{20}SiO_4$) e foram conduzidas em soluções silano/álcool/água, com adição de nitrato de cério, na concentração de 0,01M. Em uma das amostras, foi

adicionado 1% do fotoiniciador α,α -dimetoxi- α -hidroxiacetofenona, que possui absorção de UV de 245-331 nm, para o processo de cura UV. Após 24

horas de hidrólise, a solução resultou no valor de pH final de 4,75.

A aplicação das soluções contendo os silanos hidrolisados foi realizada pelo processo de *dip-coating*, com velocidade de retirada de 20 cm.min⁻¹ e com tempo de permanência na solução de 2 minu-

tos. Após o processo de *dip-coating*, os substratos pré-tratados com as películas híbridas foram curados empregando-se três mecanismos de cura diferentes: o processo ao ar, a uma temperatura de 25°C ± 2, por 24 horas, o processo de cura térmica, à temperatura de 60°C ± 2,

por 20 minutos, em estufa, e o processo de cura por radiação ultravioleta, com uma velocidade de esteira de 9,7 m.min⁻¹ e uma intensidade de 146 mJ.cm⁻², com uma lâmpada de mercúrio de média pressão dopada com Gálio. A Tabela 1 mostra a descrição dos sistemas utilizados.

Tabela 1
Descrição dos sistemas utilizados.

| Sistemas | Descrição |
|----------------|--|
| AG | Aço galvanizado sem pré-tratamento. |
| AG/Sol-gelAR | Aço galvanizado pré-tratado com película híbrida e cura ao ar. |
| AG/Sol-gelTR | Aço galvanizado pré-tratado com película híbrida e cura térmica. |
| AG/Sol-gelUV | Aço galvanizado pré-tratado com película híbrida e cura por radiação UV. |
| AGPE | Aço galvanizado sem pré-tratamento com pintura epoxídica. |
| AG/Sol-gelARPE | Aço galvanizado pré-tratado com película híbrida por cura ao ar e pintura epoxídica. |
| AG/Sol-gelTRPE | Aço galvanizado pré-tratado com película híbrida por cura térmica e pintura epoxídica. |
| AG/Sol-gelUVPE | Aço galvanizado pré-tratado com película híbrida por cura UV e pintura epoxídica. |

Caracterizações das películas híbridas

A análise morfológica da superfície foi realizada a partir da técnica MEV-EDS. O equipamento utilizado foi um JEOL-JSM 5800 Scanning Microscope, com tensão de aceleração 20 keV.

Para as análises eletroquímicas, foi utilizado um potenciostato (Omnimetra Mod. PG-05), acoplado a um analisador de reposta em frequência (Solartron 1255). As análises foram realizadas em NaCl 5%, empregando-se, para isso, uma célula de três eletrodos (contraeletrodo de platina e eletrodo de referência de calomelano saturado). O potencial de circuito aberto foi monitorado durante a primeira hora de imersão e as curvas de polarização foram obtidas com velocidades de varredura de 1mV.s⁻¹, em uma faixa de potencial de 200 mV (abaixo do potencial de circuito aberto) até 1000mV (acima do potencial de circuito aberto). As medidas de espectroscopia de impe-

dância eletroquímica foram realizadas no potencial de circuito aberto e foi aplicado um sinal senoidal de 10 mV.

A análise de ângulo de contato foi realizada pelo método da gota séssil, a partir de um aparato desenvolvido pelo Laboratório de Pesquisa em Corrosão da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, que determina o ângulo de contato, por meio de um programa de análise de imagens desenvolvido pelo mesmo laboratório.

As medidas de espectroscopia de infravermelho foram realizadas em um espectrofotômetro Spectrum ASCII 100. As análises foram realizadas na região de 4000 a 650 cm⁻¹. Os espectros foram obtidos a partir de películas híbridas sem o substrato (*free-standing films*). Para essa caracterização, uma certa quantidade de solução, constituída pelos precursores alcóoxidos 3-(trimetoxisililpropil)

metacrilato (TMSPMA) e tetraetoxisilano (TEOS), com adição de nitrato de cério, na concentração de 0,01 mol.L⁻¹, foi depositada sobre uma placa de Petri e curada de acordo com os três processos estudados: 24 horas ao ar, 20 minutos a 60°C e por radiação ultravioleta. Após a obtenção da película híbrida, uma pequena quantidade de cada sistema foi retirada para análise.

Os ensaios de exposição em câmara de névoa salina foram realizados conforme a norma ABNT - NBR 8094. Os sistemas foram analisados com aplicação da tinta epoxídica, pelo método de spray, sobre o aço galvanizado, com os três sistemas AG/Sol-gelARPE, AG/Sol-gelTRPE e AG/Sol-gelUVPE. Além disso, foi analisada a tinta epoxídica aplicada diretamente sobre o aço galvanizado (sem pré-tratamento) durante 264 horas de exposição em névoa salina.

3. Resultados

Caracterização morfológica

A Figura 1 apresenta as imagens obtidas ao MEV, para os sistemas AG/Sol-gelAR, AG/Sol-gelTR e AG/Sol-gelUV. Observa-se que o sistema AG/Sol-gelAR (Figura 1A) apresentou irregularidades e fissuras na película, enquanto o AG/Sol-gelTR apresentou somente irregularidades (Figura 1B). Confor-

me estudado por Graeve (Graeve et al., 2007), quando uma solução de silano é diluída em álcool e curada a temperatura ambiente, não há a formação de uma rede, tampouco a criação de propriedades de barreira na película formada, o que explicaria a morfologia do sistema AG/Sol-gelAR. No caso do sistema AG/

Sol-gelUV (Figura 1C), houve a formação de pequenas fissuras, indicando o comprometimento da aderência da película ao substrato. Isso se deve ao fato de que a hidrólise combinada com reações fotoquímicas, sob radiação ultravioleta, pode ter ocasionado transformações químicas nas películas híbridas, levando-as

à degradação (Flis, 2006).

A espessura de camada das películas híbridas foi determinada por análise em corte transversal e os resultados estão apresentados na Tabela 2. Observa-se que, quanto maior a temperatura de cura (processo de cura térmica), maior

é a espessura da película obtida. Isso se deve ao fato de que o excesso de calor, no processo de cura do revestimento híbrido, causa um aumento das reações de *cross-linking*, reduzindo sua reatividade. Essa perda de reatividade é causada pela conversão de grupos silanóis a siloxa-

nos. Como resultado, a película se torna densa e a reação com polímeros se torna mais difícil (Ooij, 1999). Para o sistema AG/Sol-gelUV, a radiação ultravioleta foi muito excessiva, para a película híbrida, degradando a película de siloxano formada, tornando-a menos densa.

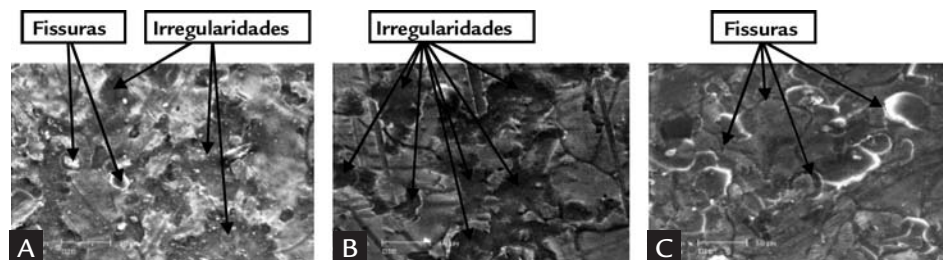


Figura 1
Micrografias obtidas ao MEV para os sistemas:
A) AG/Sol-gelAR.
B) AG/Sol-gelTR.
C) AG/Sol-gelUV.

| Sistema | Espessura (µm) | Desvio padrão (µm) |
|---------------|----------------|--------------------|
| AG/Sol-gelAR | 1,95 | 0,49 |
| AG/Sol-gelTR | 2,97 | 0,48 |
| AG /Sol-gelUV | 1,08 | 0,19 |

Tabela 2
Espessura de camada das películas híbridas obtidas.

Ângulo de contato

A Tabela 3 mostra as medidas de ângulo de contato obtidas para todos os sistemas. Os sistemas estudados AG/Sol-gelAR, AG/Sol-gelTR e AG/Sol-gelUV apresentaram um ângulo de contato maior, em relação ao aço galvanizado,

sem película (AG), o que indica que a película obtida reduziu a molhabilidade da superfície. Contudo pôde-se observar que o sistema AG/sol-gelAR (curado ao ar) foi aquele que apresentou, entre as películas estudadas, o menor valor para o ângulo

de contato, e, conseqüentemente, a maior molhabilidade. Esse comportamento pode estar associado à elevada permeabilidade da película híbrida, devido à dificuldade de reticulação da mesma pelo processo de cura à temperatura de 25°C.

| Sistema | Ângulo de contato |
|---------------|-------------------|
| AG/Sol-gelAR | 76° ± 1 |
| AG/Sol-gelTR | 88° ± 1 |
| AG /Sol-gelUV | 86° ± 1 |
| AG | 66° ± 1 |

Tabela 3
Valores de ângulo de contato.

Caracterização eletroquímica

Potencial de circuito aberto e curvas de polarização

Os valores dos potenciais de circuito aberto (Figura 2A) para todos os sistemas estudados, ficaram muito próximos dos valores do potencial de circuito aberto do aço galvanizado. Isso está de acordo com a morfologia das películas obtidas, as quais apresentaram descontinuidades e fissuras na superfície, conforme mostrado nas imagens por MEV (Figura 1). Entretanto é possível observar um deslocamento do potencial de circui-

to aberto, no sentido de potenciais mais negativos, para as películas híbridas obtidas pelo processo de cura térmica (AG/Sol-gelTR).

A partir da extrapolação das retas de Tafel, aplicada às curvas de polarização, foram determinados o potencial de corrosão (E_{corr}), a corrente de corrosão (I_{corr}) e a resistência de polarização (Rp) para os sistemas estudados (Tabela 4).

Os resultados obtidos, a partir do

ensaio de polarização (Tabela 4) mostraram que todos os pré-tratamentos com as películas híbridas promoveram o aumento da resistência de polarização (Rp) e a diminuição do I_{corr} , comparativamente ao aço galvanizado não revestido. Além disso, não foi possível observar diferença significativa, quanto ao desempenho em corrosão, em função do processo de cura empregado.

Figura 2
 (A) Medida de potencial de circuito aberto.
 (B) Curvas de polarização, para todas as películas híbridas, e o aço galvanizado sem película.

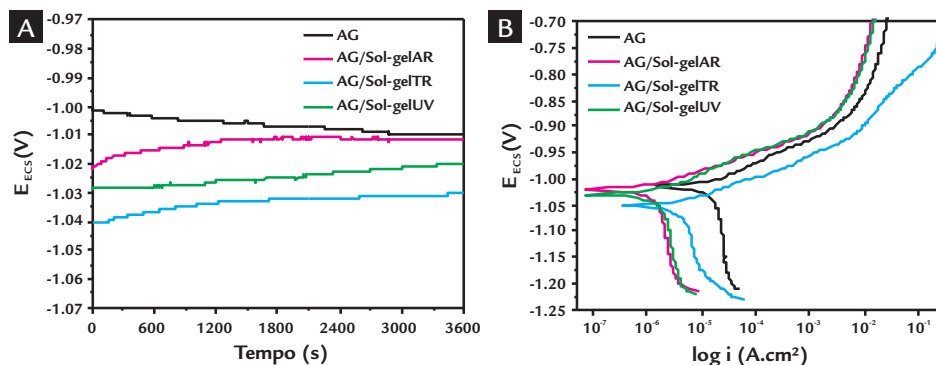


Tabela 4
 Dados obtidos a partir da extrapolação das retas de Tafel.

| Sistemas | i_{corr} (A/cm ²) | E_{corr} (mV) | R_p (Ω.cm ²) |
|--------------|---------------------------------|-----------------|----------------------------|
| AG | $3,83 \times 10^{-5}$ | -1017 | $6,82 \times 10^2$ |
| AG/Sol-gelAR | $3,79 \times 10^{-6}$ | -1021 | $6,89 \times 10^3$ |
| AG/Sol-gelTR | $4,01 \times 10^{-6}$ | -1054 | $6,38 \times 10^3$ |
| AG/Sol-gelUV | $4,13 \times 10^{-6}$ | -1032 | $6,32 \times 10^3$ |

Espectroscopia de impedância eletroquímica

Os diagramas de Bode, obtidos a partir do ensaio de impedância eletroquímica, realizado durante 72 horas de imersão, estão apresentados nas Figura 3, Figura 4, Figura 5 e Figura 6.

A partir das análises de espectroscopia de impedância eletroquímica, é possível observar que os valores dos módulos de impedância são mais elevados para os sistemas com as películas híbridas (Figura 4, Figura 5 e Figura 6), em comparação ao substrato de aço galvanizado sem revestimento (Figura 3). Observa-se que as pelí-

culas híbridas AG/Sol-gelAR e AG/Sol-gelTR (Figura 4 e Figura 5) apresentaram maiores valores de módulo de impedância, comparativamente ao pré-tratamento AG/Sol-gelUV (Figura 6), durante a primeira hora de imersão. No entanto, o sistema AG/Sol-gelUV (Figura 5) foi a única película que, em 24 horas de imersão, em NaCl 5%, obteve maior módulo de impedância, atingindo a estabilização do sistema em 48 e 72 horas, enquanto os outros sistemas (AG/Sol-gelAR e AG/Sol-gelTR) atingiram estabilização a

partir de 24 horas de imersão, apresentando valores próximo àqueles observados para o aço galvanizado sem película. Esse comportamento pode ser devido à alta radiação empregada no sistema UV, promovendo uma melhor condição, para reticulação da película. Por consequência, ocorre uma maior densificação, gerando tensões na película, o que pode ter contribuído para o aumento dos defeitos presentes na mesma, prejudicando, dessa forma, o seu desempenho, quanto à resistência à corrosão.

Figura 3
 Diagramas de Bode para o sistema AG, durante 72 horas de imersão em NaCl 5%.

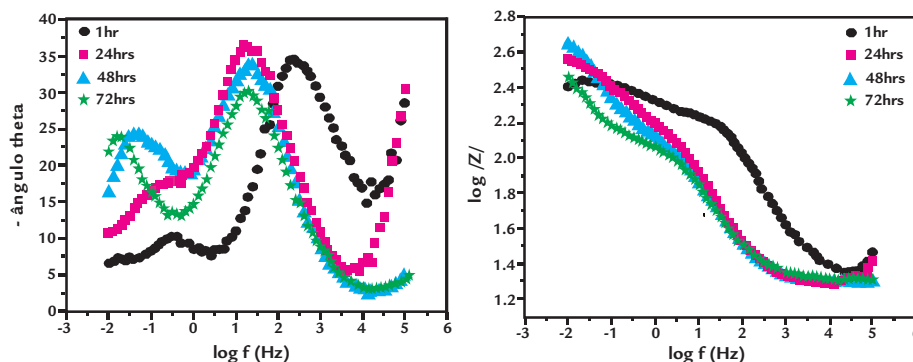
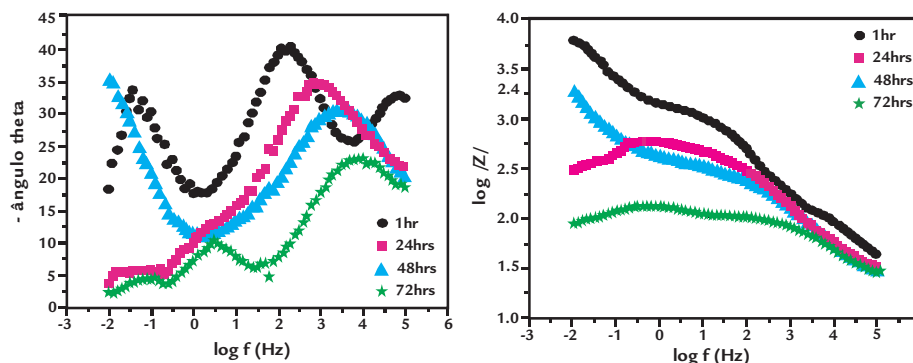


Figura 4
 Diagramas de Bode, para o sistema AG/Sol-gelAR, durante 72 horas de imersão em NaCl 5%.



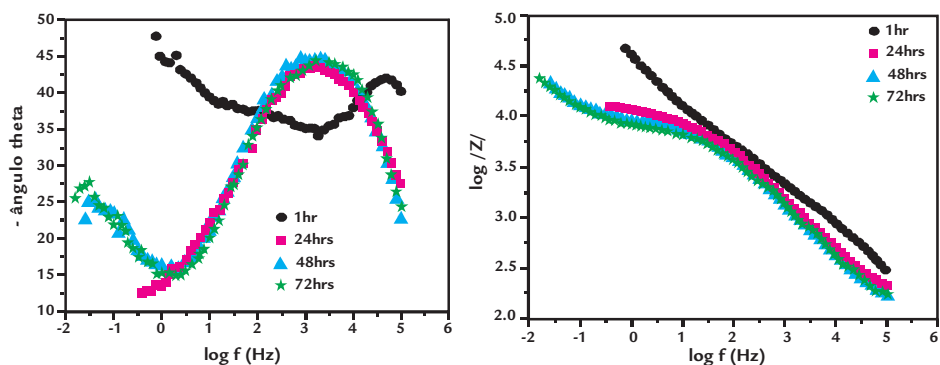


Figura 5 Diagramas de Bode, para o sistema AG/Sol-gelTR, durante 72 horas de imersão em NaCl 5%.

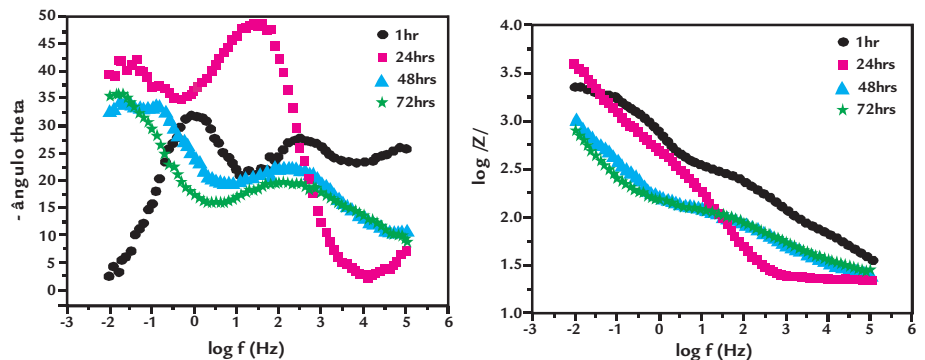


Figura 6 Diagramas de Bode, para o sistema AG/Sol-gelUV, durante 72 horas de imersão em NaCl 5%.

Espectroscopia de Infravermelho (IR)

A Figura 7 mostra os espectros do IR das películas curadas com os três processos estudados: 24 horas ao ar, 20 minutos a 60°C e por cura pela radiação UV. Observam-se na região de 910 cm^{-1} , tanto os picos referentes ao estiramento Si-O da ligação Si-OH, como os picos referentes ao estiramento simétrico das ligações Si-O-C que não foram hidrolisadas. Esse pico (Si-O-C)

é menos intenso, para os sistemas AG/Sol-gelTR e AG/Sol-gelUV, indicando uma melhor condição de hidrólise e consequente reticulação para esses sistemas, comparativamente ao sistema AG/Sol-gelAR. Além disso, as intensidades das bandas de absorção, correspondentes ao grupo silanol (Si-OH), entre 3363 cm^{-1} a 3243 cm^{-1} , são mais intensas, para o sistema AG/Sol-gelAR, fato este que su-

gere maior quantidade de grupos hidrofílicos, como foi observado no teste de ângulo de contato (Tabela 3). A formação da ligação Si-O-Si está associada à obtenção de uma película-barreira, que deveria promover um efeito protetor ao substrato de aço galvanizado, mas que é afetada pelo grau de reticulação da película híbrida e pela compatibilidade da mesma com o substrato.

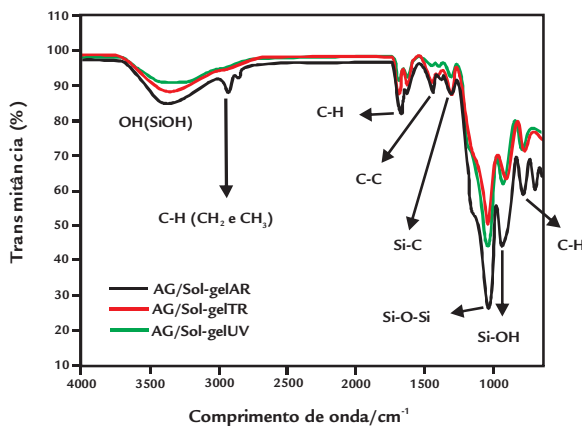


Figura 7 Espectro no infravermelho (comprimento de onda de 4000 até 650 cm^{-1}), para o sistema constituído pelos alcóoxidos TMSPMA e TEOS, com adição de nitrato de Cério, para os três processos estudados: 24 horas ao ar, 20 minutos a 60°C e por cura pela radiação UV.

Ensaio de névoa salina

As imagens obtidas, para os sistemas, após 264 horas de ensaio acelerado de névoa salina, conforme Figura 8 mostraram que os sistemas AG/Sol-gelARPE, AG/Sol-gelTRPE e AG/Sol-gelUVPE apresentaram resistência à corrosão, após 264 horas de ensaio, indicando que a tinta epoxídica formou

uma barreira efetiva. Observou-se que os sistemas AG/Sol-gelTRPE e AGPE (Figura 8B e Figura 8D) apresentaram maior ataque superficial, comparativamente aos sistemas AG/Sol-gelARPE e AG/Sol-gelUVPE (Figura 8A e Figura 8C). Isso indica que o sistema AG/Sol-gelTRPE, curado pelo processo de cura

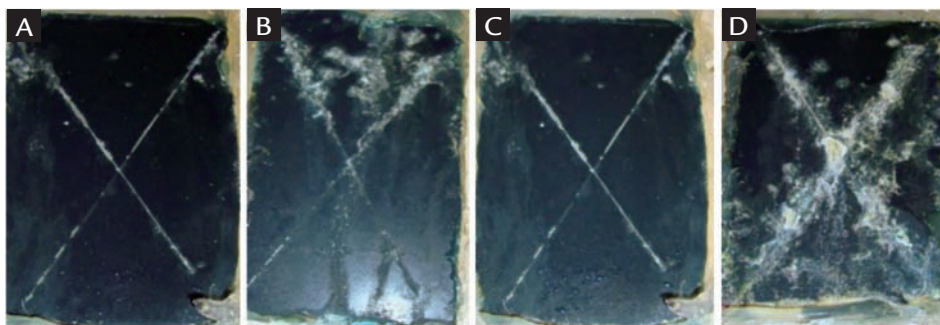
térmica, formou uma película densa e sem porosidade, devido ao aumento das reações de *cross-linking*, reduzindo sua reatividade. Essa perda de reatividade é causada pela conversão de grupos silanóis a siloxanos. Como resultado, a película híbrida se tornou densa e a reação com polímeros (tinta epoxídica) se tor-

nou mais difícil, como pode ser observado na Figura 8B. No entanto, todos os sistemas estudados obtiveram melhor desempenho, em relação ao AGPE.

Além disso, após o tratamento com pintura epoxídica, os sistemas pré-tratados com películas híbridas, curados ao ar e por radiação ultravioleta, foram aqueles

que apresentaram melhores resultados, quanto à aderência da tinta, promovendo uma melhor resistência à corrosão (Figura 8).

Figura 8
Imagens obtidas após 264 horas de ensaio acelerado de névoa salina para os sistemas.
(A) AG/Sol-gelARPE.
(B) AG/Sol-gelTRPE.
(C) AG/Sol-gelUVPE.
(D) AGPE.



4. Conclusões

Os resultados mostraram que as películas híbridas apresentaram cobertura regular, porém foi observada a presença de descontinuidades nas mesmas. As análises por infravermelho e determinação do ângulo de contato mostraram que o sistema AG/Sol-gelAR apresentou maior quantidade de grupos hidrofílicos, ou seja, para esse sistema, a cura foi ineficiente e não houve a formação de grupos

siloxanos (Si-O-Si) estáveis, permitindo contato da água e íons, na superfície metálica.

Os pré-tratamentos que não obtiveram um desempenho satisfatório, quanto à resistência a corrosão, ou seja, os sistemas de cura ao ar e cura por radiação ultravioleta, foram os que apresentaram melhores resultados, quanto à aderência da tinta, promovendo um sistema (aço

galvanizado/película híbrida/pintura epoxídica) mais resistente contra a corrosão. Isso pode estar associado ao fato de que essas películas apresentarem porosidades, descontinuidades e falta de reticulação, o que pode ter contribuído para a melhor ancoragem da pintura e para o aumento da reatividade do sistema pintura/película híbrida.

5. 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, ao Centro de microscopia da UFRGS, pelas análises de MEV, ao Laboratório de Óptica & Laser do Instituto de Física da UFRGS, pelas análises de ângulo de contato, e ao Labo-

ratório de Design e seleção de Materiais da UFRGS, pelas análises por espectroscopia de infravermelho.

6. Referências bibliográficas

- CABRAL, E.R., MANNHEIMEN, W.A. Galvanização, sua aplicação em equipamentos elétricos. Rio de Janeiro: Livro técnico s/a, indústria e comércio, 1979.
- FEDER M., DRUART M. E., OLIVIER M., POELMAN M., DEFLORIAN F., ROSSI S. Compatibility between cathophoretic eletro-coating and silane surface layer for the corrosion protection of galvanized steel. *Progress in Organic Coatings*, v. 69, p. 118-125, 2010.
- FLIS J., KANOZA M. Electrochemical and surface analytical study of vinyl-triethoxy silane films on iron after exposure to air. *Electrochimica Acta*, v. 51, p. 2338-2345, 2006.
- FRANQUET, A., PEN, C. L., THERRYN, H., VEREECKEN, J. Determination of the thickness of thin silanes films on aluminium surfaces by means of spectroscopy ellipsometry. *Thin Solid Films*, v. 384, p. 37-45, 2001.
- FRANQUET A., PEN C. L., THERRYN H., VEREECKEN J. Effect of bath concentration and curing time on the structure of non-functional thin organosilane layers on aluminium. *Electrochimica Acta*, v. 48, p. 1245-1255, 2003a.
- FRANQUET, A., PEN, C. L., THERRYN, H., VEREECKEN, J. Composition and thickness of non-functional films coated on aluminium studied by means of infrared spectroscopy ellipsometry. *Thin Solid Films*, v. 441, p. 76-84, 2003b.
- FRANQUET, A., PEN, C. L., THERRYN, H., VEREECKEN J. IRSE study on effect of thermal curing on the chemistry and thickness of organosilane films coated on aluminium. *Applied Surface Science*, v. 211, p. 259-269, 2003c.

- GRAEVE I. DE. Silane coatings and metal substrates: Complementary use of electrochemical, optical and thermal analysis for the evaluation of film properties. *Progress in Organic Coatings*, v. 59, p. 224-229, 2007.
- JONES, D.A. *Principles and prevention of corrosion*. (2nd ed.). USA: Prentice-Hall Inc., 1996. p. 477.
- MONTEMOR M. F., FERREIRA M. G. S. *Progress in Organic Coatings*, v. 60, p. 228-237, 2007.
- SIMÕES, A.M.P., CARBONARI, R.O., DI SARLI, A.R., DEL AMO, B., ROMAGNOLI, R. An environmentally acceptable primer for galvanized steel: formulation and evaluation by SVET. *Corrosion Science*, v. 53, p. 464-472, 2011.
- TRABELSI, W., TRIKI, E., DHOUBI, L., FERREIRA, M.G.S., MONTEMOR M.F. An electrochemical and analytical assessment on the early corrosion behavior of galvanized steel pretreated with aminosilanes. *Surface & Coatings Technology*, 2004.
- VAN OOIJ, W. J. V., CHILD, T. F. Improved service life of coated metals by engineering the Polymer-Metal interface. *American Chemical Society*, p. 354-377, 1999.
- VAN OOIJ, ZHU W.J., STACY, M., SETH, A., MUGADA, T., GANDHI, J., PUOMI, P. Corrosion protection properties of organofunctional silanes. *Science and Technology*, v. 6, 639, 2005.

Artigo recebido em 12 de abril de 2011. Aprovado em 03 de abril de 2013.