

**UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIAS**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE**  
**PROCESSOS E TECNOLOGIAS**

**RECICLAGEM DE PET<sub>pc</sub> NA INCORPORAÇÃO DA FORMULAÇÃO**  
**DE UMA TINTA EM PÓ**

**Karen da Silva Rodrigues**

Caxias do Sul, 2016.

**Karen da Silva Rodrigues**

**RECICLAGEM DE PET<sub>pc</sub> NA INCORPORAÇÃO DA FORMULAÇÃO  
DE UMA TINTA EM PÓ**

Dissertação apresentada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias da Universidade de Caxias do Sul, visando a obtenção de grau de mestre em Engenharia de Processos, orientado por prof<sup>a</sup> Dra. Eliena Jonko Birriel e co-orientado por prof<sup>a</sup> Dra. Ana Maria Coulon Grisa.

Caxias do Sul, 2016.

R696r Rodrigues, Karen da Silva  
Reciclagem de petpc na incorporação da formulação de uma tinta em pó / Karen da Silva Rodrigues. – 2016.  
89 f.: il.

Dissertação (Mestrado) - Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias, 2016.  
Orientação: Eliena Jonko Birriel.  
Coorientação: Ana Maria Coulon Grisa.

1. Pó PETpc. 2. Resina poliéster. 3. Tinta em pó. 4. Corrosão. I. Birriel, Eliena Jonko, orient. II. Grisa, Ana Maria Coulon, coorient. III. Título.

Elaborado pelo Sistema de Geração Automática da UCS com os dados  
fornecidos pelo(a) autor(a).



## UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL

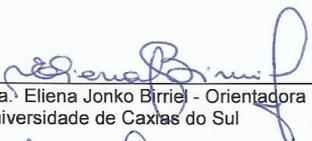
### “AVALIAÇÃO DA INCORPORAÇÃO DE POLI(TEREFTALATO DE ETILENO) (PET) PÓS- CONSUMO EM TINTA EM PÓ BASE RESINA POLIÉSTER.”

Karen da Silva Rodrigues

Dissertação de Mestrado submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias da Universidade de Caxias do Sul, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Processos e Tecnologias, Área de Concentração: Desenvolvimento de Processos e Produtos Industriais.

Caxias do Sul, 22 de julho de 2016.

Banca Examinadora:

  
Dra. Eliena Jonko Birriel - Orientadora  
Universidade de Caxias do Sul

  
Dra. Ana Maria Coulon Grisa - Coorientadora  
Universidade de Caxias do Sul

  
Dra. Venina dos Santos  
Universidade de Caxias do Sul

  
Dra. Gelsa Edith Navarro Hidalgo  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

  
Dra. Elen Beatriz Acordi Vasques Pacheco  
Universidade Federal do Rio de Janeiro

#### CIDADE UNIVERSITÁRIA

Rua Francisco Getúlio Vargas, 1130 – B. Petrópolis – CEP 95070-560 – Caxias do Sul – RS – Brasil  
Ou: Caixa Postal 1352 – CEP 95020-972 – Caxias do Sul – RS – Brasil  
Telefone / Telefax (54) 3218 2100 – www.ucs.br  
Entidade Mantenedora: Fundação Universidade de Caxias do Sul – CNPJ 88 648 761/0001-03 – CGTE 029/0089530

## AGRADECIMENTOS

A minha filha Giovanna Rodrigues, pois foi por ela que superei os momentos mais difíceis;

ao meu noivo William Kegler, pelo carinho, compreensão e companheirismo em todos os momentos, obrigada pelo seu amor;

aos meus pais Luiz Rodrigues e Igarete Rodrigues, agradeço por todo amor, carinho e ensinamentos;

a Universidade de Caxias do Sul (UCS) e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias (PGEPROTEC) pela oportunidade de execução deste trabalho;

a minha orientadora prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Eliena Jonko Birriel pelo apoio, parceria e orientação durante o desenvolvimento deste trabalho;

a minha co-orientadora prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Ana Maria Coulon Grisa pelo apoio e ajuda na realização deste trabalho;

as professoras Dr<sup>a</sup>. Venina dos Santos, Dr<sup>a</sup>. Gelsa Edith Navarro Hidalgo e Dr<sup>a</sup>. Elen Beatriz Acordi Vaques Pacheco que participaram da avaliação deste trabalho;

aos colegas de mestrado do PGEPROTEC, em especial a Márcia Zanini, Jonathas Muniz, Marlova Pagnoncelli, Michele Savaris, Daniela De Conto e Natanael Relosi pela amizade, conversas, risadas, conselhos e companhia;

aos alunos e bolsistas do projeto, Christina Barros do Amaral, Patrick Vanin e Gabriel Gonem de Lima pela ajuda na realização deste trabalho;

aos técnicos do Laboratório de Polímeros Aline Gehlen, Damiani Paludo Budke e Jorge Gomes;

a técnica do Laboratório de Corrosão e Proteção Superficial, Eng<sup>a</sup> MSc. Taís Pertile;

a técnica do Laboratório de Engenharia Química Jucilmára Santos Rossi;

ao prof. Msc. Diego Piazza e Dr. Ademir José Zattera pelo apoio e ajuda na realização deste trabalho;

a empresa Sulpet pela doação de material;

a empresa Pulverit do Brasil pelo apoio, doação de material e análises realizadas;

a empresa Klintex Insumos Industriais pelo fornecimento dos produtos utilizados na etapa de fosfatização dos substratos metálicos;

a todos aqueles que, de alguma forma, contribuíram na realização deste trabalho.

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	14
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	16
<b>2.1 Objetivo Geral</b> .....	16
<b>2.2 Objetivos específicos</b> .....	16
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	17
<b>3.1 Tinta em pó</b> .....	17
3.1.1 <i>Tinta em pó base resina poliéster</i> .....	18
3.1.2 <i>Processo de obtenção da tinta em pó</i> .....	19
<b>3.2 Poli(tereftalato de etileno) – PET</b> .....	20
3.2.1 <i>Reciclagem</i> .....	22
3.2.1.1 <i>Reciclagem do PETpc oriundo de garrafas</i> .....	24
3.2.1.2 <i>Degradação do PET</i> .....	25
<b>3.3 Produção de revestimento em pó com utilização de PETpc</b> .....	27
<b>3.4 Corrosão e revestimentos orgânicos</b> .....	28
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	30
<b>4.1 Materiais</b> .....	30
<b>4.2 Métodos</b> .....	31
4.2.1 <i>Obtenção do pó de PETpc</i> .....	31
4.2.2 <i>Processamento da tinta em pó</i> .....	32
4.2.3 <i>Preparação dos corpos de prova para aplicação da tinta em pó</i> .....	35
4.2.4 <i>Aplicação e cura das tintas em pó sobre os corpos de prova</i> .....	35
<b>4.3 Análises de caracterização morfológica da carga sulfato de bário e do pó de PETpc</b> .....	36
4.3.1 <i>Caracterização morfológica do sulfato de bário e do pó de PETpc</i> .....	36
<b>4.4 Análise granulométrica e caracterização química e térmica do pó de PETpc e das tintas</b> ..	36
4.4.1 <i>Análise granulométrica do pó de PETpc</i> .....	36
4.4.2 <i>Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)</i> .....	36
4.4.3 <i>Análise termogravimétrica (TGA)</i> .....	37
4.4.4 <i>Calorimetria diferencial exploratória (DSC)</i> .....	37
<b>4.5 Caracterização das tintas em pó após aplicação nos corpos de prova (pós-cura)</b> .....	38
4.5.1 <i>Análise de cura por MEK (etil metil cetona)</i> .....	38
4.5.2 <i>Espessura média das tintas em pó</i> .....	39
4.5.3 <i>Ensaio de brilho</i> .....	39
4.5.4 <i>Ensaio de aderência</i> .....	39

4.5.5 Ensaio de flexibilidade.....	39
4.5.6 Ensaio de resistência ao impacto .....	40
4.5.7 Dureza a lápis .....	40
4.5.8 Ângulo de contato.....	40
4.5.9 Teste de exposição à névoa salina e migração subcutânea .....	41
4.5.10 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) .....	41
4.5.11 Análise de Microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo (MEV-FEG).....	42
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>43</b>
<b>5.1 Caracterização do PETpc .....</b>	<b>43</b>
5.1.1 Caracterização granulométrica do pó de PETpc.....	43
5.1.2 Caracterização morfológica do sulfato de bário e do PETpc.....	44
5.1.3 Espectroscopia do Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	45
5.1.4 Análise termogravimétrica (TGA) .....	47
5.1.5 Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	48
<b>5.2 Caracterização das tintas em pó antes da aplicação nos corpos de prova (pré-cura) .....</b>	<b>51</b>
5.2.1 Espectroscopia do Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	51
5.2.2 Análise termogravimétrica (TGA) .....	52
5.2.3 Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	54
<b>5.3 Caracterização das tintas em pó após aplicação nos corpos de prova (pós-cura) .....</b>	<b>57</b>
5.3.1 Análise de cura por MEK.....	57
5.3.2 Espessura média dos revestimentos.....	57
5.3.3 Ensaio de brilho .....	58
5.3.4 Ensaio de aderência .....	59
5.3.5 Ensaio de flexibilidade.....	60
5.3.6 Ensaio de resistência ao impacto .....	61
5.3.7 Dureza a lápis .....	62
5.3.8 Ângulo de contato.....	63
5.3.9 Teste de exposição à névoa salina.....	64
5.3.10 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) .....	65
5.3.11 Análise de microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo (MEV-FEG) .....	68
<b>6 CONCLUSÃO .....</b>	<b>71</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>74</b>

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Composição química do aço AISI 1005.....	30
<b>Tabela 2.</b> Formulação das tintas em pó .....	32
<b>Tabela 3.</b> Codificação e composição das tintas em pó base resina poliéster .....	34
<b>Tabela 4.</b> Índice de carbonila para as amostras de PET <i>flake</i> e pó de PETpc.....	47
<b>Tabela 5.</b> Características térmicas das amostras de PET <i>flake</i> e pó de PETpc. ....	47
<b>Tabela 6.</b> Temperaturas características das amostras do PET <i>flake</i> e do pó de PETpc. ....	49
<b>Tabela 7.</b> Valores das temperaturas de degradação inicial, máxima e percentual de resíduo das tintas obtidas a partir dos processos 1 e 2. ....	53
<b>Tabela 8.</b> Valores das $T_m$ do pó, $T_{\text{reticulação}}$ , calor de reação ( $\Delta H_{\text{reticulação}}$ ) e $T_g$ das tintas em pó obtidas a partir dos processos 1 e 2. ....	55
<b>Tabela 9.</b> Espessura média dos corpos de prova com aplicação das tintas em pó .....	57
<b>Tabela 10.</b> Resultado do teste de dureza a lápis das tintas em pó obtidas a partir dos processos 1 e 2. ....	63
<b>Tabela 11.</b> Valores de ângulo de contato dos corpos de prova com as tintas em pó obtidas a partir dos processos 1 e 2.....	63

## LISTA DE QUADROS

<b>Quadro 1.</b> Matérias-primas, aplicação e fornecedores dos componentes utilizados .....	30
<b>Quadro 2.</b> Produtos comerciais utilizados para o pré-tratamento dos corpos de prova. ....	31
<b>Quadro 3.</b> Bandas de absorção do espectro de infravermelho das amostras de .....	46
<b>Quadro 4.</b> Bandas de absorção do espectro de infravermelho das amostras de tinta em pó .....	51

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Fórmula estrutural da resina poliéster e do agente de cura (TGIC). .....	18
Figura 2. Fluxograma simplificado das etapas do processo de obtenção de tinta em pó .....	19
<b>Figura 3.</b> Reação de obtenção do PET a partir do TPA e EG.....	21
<b>Figura 4.</b> Principais produtos obtidos a partir da resina PET .....	22
<b>Figura 5.</b> Evolução do Índice de Reciclagem do PET.....	24
<b>Figura 6.</b> Principais aplicações do PET reciclado no Brasil de 1994 a 2012. ....	25
<b>Figura 7.</b> Fotografia do Homogeneizador ( <i>Drais</i> ) .....	31
<b>Figura 8.</b> Fotografia da extrusora dupla rosca .....	33
<b>Figura 9.</b> Perfil da rosca utilizada na extrusora dupla rosca para o processamento da tinta em pó. ....	33
<b>Figura 10.</b> Fotografia da extrusora mono rosca. ....	34
<b>Figura 11.</b> Perfil da rosca utilizada na extrusora mono rosca para o processamento da resina poliéster e do PETpc. ....	34
<b>Figura 12.</b> Esquema do processo de fosfatização .....	35
<b>Figura 13.</b> Fotografia da aplicação por pulverização eletrostática das tintas em pó base resina poliéster obtidas a partir dos processos 1 e 2.....	35
<b>Figura 14.</b> Escala de dureza.....	40
<b>Figura 15.</b> Curva de distribuição granulométrica da amostra de pó de PETpc.....	43
<b>Figura 16.</b> Micrografia de MEV da amostra de BaSO <sub>4</sub> .....	44
<b>Figura 17.</b> Micrografias de MEV da amostra do pó de PETpc.....	44
<b>Figura 18.</b> Espectro de FTIR das amostras de PET <i>flake</i> e do pó de PETpc.....	45
<b>Figura 19.</b> Termogramas de TGA e DTG das amostras de PET <i>flake</i> e do pó de PETpc.....	47
<b>Figura 20.</b> Termograma de DSC do resfriamento da segunda corrida das amostras de PET <i>flake</i> e do pó de PETpc .....	48
<b>Figura 21.</b> Espectro de FTIR das amostras de tinta em pó obtidas a partir .....	51
<b>Figura 22.</b> Termograma de TGA e DTG das tintas obtidas no processo 1.....	52
<b>Figura 23.</b> Termograma de TGA e DTG das tintas obtidas no processo 2.....	53
<b>Figura 24.</b> Termograma de DSC da primeira varredura dinâmica das tintas obtidas a partir dos processos 1 e 2.....	55
<b>Figura 25.</b> Termograma de DSC da segunda varredura dinâmica das tintas obtidas a partir dos processos 1 e 2.....	55
<b>Figura 26.</b> Resultados da análise de brilho em unidades de brilho (U.B.) a 60° das tintas em pó obtidas a partir de dois processos: processo 1 e processo 2. ....	58
<b>Figura 27.</b> Fotografia dos corpos de prova submetidos ao teste de aderência.....	59
<b>Figura 28.</b> Figura dos corpos de prova submetidos ao teste de flexibilidade por mandril cônico. ....	60
<b>Figura 29.</b> Figura dos corpos de prova submetidos ao teste impacto direto/reverso .....	62
<b>Figura 30.</b> Fotografia dos corpos de prova após 504 horas de exposição ao ensaio de névoa salina ...	64
<b>Figura 31.</b> Fotografia dos corpos de prova submetidos ao ensaio de migração subcutânea.....	65
<b>Figura 32.</b> Diagramas de Nyquist dos corpos de prova após diferentes tempos de imersão para o processo 1.....	66
<b>Figura 33.</b> Diagramas de Nyquist dos corpos de prova após diferentes tempos de imersão para o processo 2.....	67
<b>Figura 35.</b> Micrografias obtidas por MEV-FEG da superfície dos corpos de prova após o ensaio de EIE .....	69
<b>Figura 34.</b> Micrografias obtidas por MEV-FEG da superfície dos corpos de prova antes do ensaio de EIE .....	69

## SIGLAS E ABREVIATURAS

ABIPET	Associação Brasileira da Indústria de PET
AC	Ângulo de contato
AISI	American Iron and Steel Institute
ASTM	American Society for Testing and Materials
ATR	Refletância total atenuada
BaSO <sub>4</sub>	Sulfato de bário
BHET	bis (2-hidroxietileno)
DMT	Dimetil tereftalato
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
DTG	Derivada termogravimétrica
EG	Etileno glicol
EIE	Espectroscopia de impedância eletroquímica
FTIR	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier
IC	Índice de carbonila
KBr	Brometo de potássio
PEAD	Polietileno de alta densidade
PEBD	Polietileno de baixa densidade
PC	policarbonatos
PVC	poli(cloreto de vinila)
PGEPROTEC	Programa de Pós Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias
PET	poli(tereftalato de etileno)
PETpc	poli(tereftalato de etileno) pós consumo
PET GG	embalagem soprada
PNRS	Política Nacional de Resíduos Sólidos
LCOR	Laboratório de corrosão e proteção superficial
LPOL	Laboratório de polímeros
m/m	massa/massa
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MEV/FEG	Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo
NS	Névoa salina
rpm	Rotação por minuto
SI	Sistema internacional de unidades
T1/0	Tinta em pó obtida a partir do processo 1, sem adição de pó de PETpc
T1/2,5/PET	Tinta em pó obtida a partir do processo 1, com adição de 2,5% (m/m) de pó de PETpc

T1/5/PET	Tinta em pó obtida a partir do processo 1, com adição de 5% (m/m) de pó de PET <sub>pc</sub>
T1/7,5/PET	Tinta em pó obtida a partir do processo 1, com adição de 7,5% (m/m) de pó de PET <sub>pc</sub>
T2/0	Tinta em pó obtida a partir do processo 2, sem adição de pó de PET <sub>pc</sub>
T2/2,5/PET	Tinta em pó obtida a partir do processo 2, com adição de 2,5% (m/m) de pó de PET <sub>pc</sub>
T2/5/PET	Tinta em pó obtida a partir do processo 2, com adição de 5% (m/m) de pó de PET <sub>pc</sub>
T2/7,5/PET	Tinta em pó obtida a partir do processo 2, com adição de 7,5% (m/m) de pó de PET <sub>pc</sub>
T <sub>c</sub>	Temperatura de fusão cristalina
T <sub>g</sub>	Temperatura de transição vítrea
T <sub>m</sub>	Temperatura de fusão
T <sub>reticulação</sub>	Temperatura de reticulação
TGA	Análise termogravimétrica
TGIC	Triglicidiliscianurato
T <sub>máx</sub>	Temperatura de máxima degradação
TPA	Ácido tereftálico
U.B.	Unidade de brilho
VOCs	Compostos orgânicos voláteis
UCS	Universidade de Caxias do Sul
X <sub>c</sub>	Índice de cristalinidade

## RESUMO

A crescente utilização de embalagens de PET tem como conseqüência elevada geração de resíduos sólidos. A reciclagem é uma alternativa para a reutilização deste material polimérico. Este trabalho tem como objetivo avaliar a influência da incorporação de 2,5, 5 e 7,5% (m/m) de pó de PETpc em substituição à carga mineral sulfato de bário ( $BaSO_4$ ) em uma tinta em pó base resina poliéster de formulação comercial. Foram utilizados dois processos de obtenção da tinta: no processo 1, a tinta foi processada na extrusora dupla rosca (processo convencional) e no processo 2, primeiramente a resina e o PETpc foram extrusados na extrusora mono rosca e após todos os componentes da tinta foram homogeneizados na extrusora dupla rosca. As tintas foram aplicadas em corpos de prova de aço carbono AISI 1005 de dimensões 70 mm x 120 mm x 0,75 mm submetidos ao pré-tratamento de fosfatização de zinco. O pó de PETpc, o PET *flake* e as tintas em pó obtidas foram caracterizadas a partir de análise granulométrica, espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), análise termogravimétrica (TGA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC). O efeito da incorporação do pó de PETpc nas propriedades mecânicas e de desempenho à corrosão das tintas foi avaliado com ensaios de medida de brilho, aderência, flexibilidade, resistência ao impacto, ângulo de contato, exposição à névoa salina (NS), espectroscopia impedância eletroquímica (EIE) e análises de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV/FEG). Os resultados evidenciaram que a incorporação do pó de PETpc na tinta em pó não interferiu no comportamento térmico das tintas obtidas com o processo 1, porém reduziu o brilho e visualizou-se trincas na concentração de 2,5% de pó de PETpc. Nas tintas obtidas a partir do processo 2, observou-se alteração no comportamento térmico das tintas verificado nos ensaios de TGA e DSC, bem como alterações no filme de tinta com aumento do brilho e também no ensaio de flexibilidade que com 5% de pó de PETpc apresentou melhor resultado. Nos ensaios de impacto, névoa salina, ângulo de contato e aderência, não houve alteração nos resultados obtidos com os dois processos utilizados. No ensaio de EIE as tintas com adição superior a 2,5% de pó de PETpc não apresentaram corrosão. Desta forma, os resultados indicam que a incorporação de pó de PETpc em uma tinta em pó base resina poliéster pode ter uma utilização promissora, pois melhora as propriedades da tinta e ainda pode ser uma alternativa para a utilização dos resíduos de PETpc.

**Palavras- chave:** pó PETpc, resina poliéster, tintas em pó, corrosão.

## ABSTRACT

The Growing use of PET packaging results in high generation of solid waste. Recycling is an alternative For a polymeric material this reuse. This study aims to evaluate the influence of incorporation of 2.5, 5 and 7.5% (m/m) of PETpc powder to replace the mineral filler barium sulfate ( $\text{BaSO}_4$ ) in a coating base polyester resin. Two coatings obtain procedures were used: method 1 coating was processed in twin screw extruder (conventional method) and the method 2, first resin and PETpc were extruded in the single extruder thread and after all coatings components were homogenised in twin screw extruder. The coatings were applied on carbon steel AISI 1005 samples of 70 mm x 120 mm x 0.75 mm dimensions with pre-phosphating treatment were used. The PETpc powder, the PET flake and powder coatings obtained were characterized from thermal analysis, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC). The effect of incorporating of PETpc powder on mechanical properties and corrosion resistance of the coatings were evaluated by gloss measurement tests, adhesion, flexibility, impact resistance, exposure to salt spray (NS) electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and analysis of scanning electron field emission (SEM/FEG). The results showed that the incorporation of PETpc powder in the powder coatings did not affect the thermal behavior of the coatings obtained by the process 1, but reduced gloss and in the flexibility test visualized cracks in the concentration of 2.5% PETpc powder. In the coatings obtained from the process 2 was observed change in the thermal behavior of the coatings seen in the TGA and DSC testing, as well as changes in the coatings film with increase in the gloss and also in the flexibility test as with 5% PETpc powder showed the better results. Impact tests, salt spray, contact angle and grip there was no change in the results obtained with the two processes used. In test EIS powder coatings adding more than 2.5% PETpc powder showed no corrosion. Thus, the results indicate that the incorporation of PETpc powder on powder coating based polyester resin may be a promising use for improving the properties of the coating and may also be an alternative to the use of waste PETpc.

**Keywords:** Powder PETpc. Polyester resin. Powder coating. Corrosion.

## 1 INTRODUÇÃO

Questões ambientais tais como a qualidade do ar, a poluição das águas e a preservação dos recursos naturais, têm levado a sociedade cada vez mais em busca de qualidade de vida e desenvolvimento sustentável. A conscientização da população e as exigências da legislação ambiental estão obrigando as empresas a desenvolverem medidas e ações que modifiquem seus processos produtivos, visando um sistema sustentável de produção com o objetivo de diminuir seus impactos ambientais.

Na indústria de tintas, os revestimentos em pó têm boa aceitação e crescente popularidade, por ser uma tecnologia livre de solvente (MIRABEDINI; KIAMANESH, 2013) e de baixo impacto à saúde e ao meio ambiente (MARDALEN *et al.*, 2008). A tinta em pó é utilizada com a finalidade de proteção ao substrato e melhoramento do aspecto visual, além de apresentar baixo custo, menor consumo energético e fácil aplicação quando comparada às tintas líquidas. Devido à utilização destas tintas em diferentes aplicações é importante o desenvolvimento de composições alternativas a fim de se obter vantagens competitivas no mercado de revestimentos (DULLIUS *et al.*, 2006; EL-WAHABA *et al.*, 2010). Alguns estudos sobre a síntese de resinas poliésteres e alquídicas a partir da reciclagem química de PETpc para aplicação em tintas podem ser encontrados na literatura Kawamura *et al.* (2002), Karayannidis *et al.* (2005), Lorenzetti *et al.* (2006), Dias *et al.* (2008), Guçlu & Orbay (2009), Guçlu (2010) e Kathalewar *et al.* (2013).

A crescente utilização de embalagens de poli (tereftalato de etileno) (PET) tem como consequência uma elevada geração de resíduo sólido e quando descartadas de forma inadequada no meio ambiente tornam-se um problema ambiental, capaz de colocar em risco o equilíbrio do ecossistema (TORLAKOGLU; GUÇLU, 2009).

O desenvolvimento de tecnologias aplicadas à reciclagem de polímeros tem como objetivo a produção de materiais que visem à diminuição da exploração de recursos minerais e o impacto ambiental causado pelo descarte inapropriado desses materiais. Desta forma, a reciclagem do PET pós-consumo (PETpc) e sua incorporação ao processo produtivo de obtenção de tintas em pó e posterior aplicação sobre substratos metálicos, pode ser uma alternativa de desenvolvimento sustentável.

Na literatura é possível encontrar estudos sobre a incorporação do pó de PETpc, oriundos da reciclagem mecânica de garrafas de PETpc, na formulação de tintas em pó, entre eles o de Tsubuku (2001), Silva & Pacheco (2008) e Pagnusati *et al.* (2013).

## 1 INTRODUÇÃO

---

Desde o ano de 2010 são comercializadas tintas líquidas que possuem em sua composição resinas alquídicas obtidas da reciclagem química de garrafas de PETpc.

A possibilidade de empregar o pó de PETpc oriundo de garrafas (*flake*) como componente na formulação da tinta em pó em substituição parcial da carga mineral torna-se de grande importância, neste contexto, o presente trabalho tem como objetivo avaliar a influência da incorporação de 2,5, 5 e 7,5% (m/m) de pó de PETpc em substituição parcial à carga mineral sulfato de bário ( $\text{BaSO}_4$ ), com a granulometria de 100 *Tyler* mesh, em uma tinta em pó base resina poliéster obtida a partir de dois diferentes processos de produção e avaliar as suas propriedades térmicas, mecânicas e químicas. As concentrações e granulometria do pó de PETpc utilizadas neste trabalho foram definidas após a realização de estudos preliminares realizados pelos autores Amaral (2014), Rodrigues *et al.* (2015a) e Rodrigues *et al.* (2015b).

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo Geral

Avaliar a influência da adição de pó de PETpc oriundo de reciclagem na formulação de uma tinta em pó.

### 2.2 Objetivos específicos

- Caracterizar instrumentalmente o pó de PETpc e o PET *flake*;
- avaliar o efeito de diferentes processos e concentrações de pó de PETpc na formulação comercial de uma tinta em pó base resina poliéster;
- caracterizar as tintas em pó e o revestimento curado quanto as propriedades térmicas, químicas, mecânicas e morfológicas;
- avaliar o desempenho de proteção à corrosão das tintas aplicadas em corpos de prova de aço carbono;
- comparar os resultados encontrados para as tintas obtidas a partir diferentes processos e concentrações de pó de PETpc.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Tinta em pó

A tinta em pó é um eficiente produto utilizado para proteger metais como aço e ligas de alumínio, contra a corrosão bem como para melhorar os efeitos e as propriedades estéticas da superfície pintada (ROSSI *et al.*, 2013). Durante sua aplicação, as mesmas, não liberam compostos orgânicos voláteis (VOCs) para a atmosfera e geram menor quantidade de resíduos quando comparadas com as tintas líquidas (GHAFAR *et al.*, 2015).

O sucesso das tintas em pó nas últimas décadas é devido à atraente combinação dos recursos que elas oferecem como, segurança ecológica, relação custo-benefício, economia de energia, propriedades protetoras e de durabilidade do revestimento final equivalente às tintas à base de solventes (DEFLORIAN *et al.*, 2014; GHENO *et al.*, 2015).

As tintas em pó possuem em sua formulação uma resina de base, agente de cura, pigmentos, aditivos e cargas inorgânicas (WICKS *et al.*, 1998; GHENO *et al.*, 2015). O componente mais importante na formulação de tinta em pó é a resina. A resina é um polímero que tem como principal função a coesão de todos os componentes da formulação da tinta (BATE, 1990). As propriedades finais e as características do revestimento da tinta em pó são definidas pelo tipo de resina utilizada na formulação da tinta. De acordo com a resina empregada, as tintas são classificadas como termoplásticas ou termorrígidas (HARRIS, 1976).

As resinas termoplásticas são compostas por cadeias lineares ou ramificadas, quando submetidas ao calor e resfriamento suas características físicas são alteradas. As resinas termorrígidas são compostas por elevado número de ligações cruzadas, endurecem irreversivelmente quando aquecidas e em seguida resfriadas, fenômeno conhecido como cura, conferindo-lhes características de extrema rigidez (FORLIN; FARIA, 2002). O que difere as resinas termoplásticas e termorrígidas é a capacidade que as termoplásticas possuem de serem fundidas e moldadas inúmeras vezes, enquanto que as termorrígidas após serem curadas sofrem reticulação em suas cadeias poliméricas o que impede que o material volte a ser fundido e moldado outras vezes (MANO, 1991; CHEN; WOJCIK, 2010).

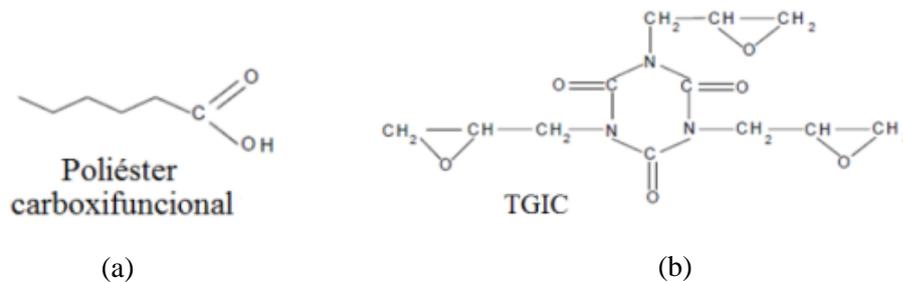
### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

As tintas em pó termorrígidas são classificadas de acordo com a resina base de sua composição como epoxídicas, poliésteres, híbridas (epóxi-poliéster), poliuretânicas e acrílicas (FAZENDA, 2009).

#### 3.1.1 Tinta em pó base resina poliéster

As resinas poliésteres (Figura 1a) utilizadas em tinta em pó são sólidas, com grupos carboxila terminal, que reagem com agente de cura para obtenção de tintas em pó com boas propriedades estéticas e mecânicas. Os revestimentos em pó de base resina poliéster geralmente são aplicados em janelas, móveis de jardim, utensílios de cozinha, peças automotivas e dispositivos de metal (KAPILOW; SAMMEL, 1987; PIAZZA *et al.*, 2012).

O triglicidil-isocianurato (TGIC) (Figura 1b) é um agente de cura utilizado para a reticulação da resina poliéster. O TGIC determina o grau de ligações cruzadas, a resistência química e mecânica do filme, bem como a estrutura polimérica que será formada, podendo influenciar no brilho, na fluidez, na estabilidade do produto e na resistência ao amarelamento. A quantidade de TGIC presente na tinta depende do índice de acidez do poliéster e devido a sua alta reatividade não é necessário o uso de catalisadores (BIANCHI, 1990; BODNAR, 1995; PIAZZA *et al.*, 2012).



**Figura 1.** Fórmula estrutural da resina poliéster (a) e do agente de cura (TGIC) (b) (Adaptado de FAZENDA, 2009).

A tinta em pó base resina poliéster possui excelente estabilidade ao calor e à luz, resistência ao intemperismo natural, bom acabamento (brilho e nivelamento), adesão e flexibilidade (FAZENDA, 2009).

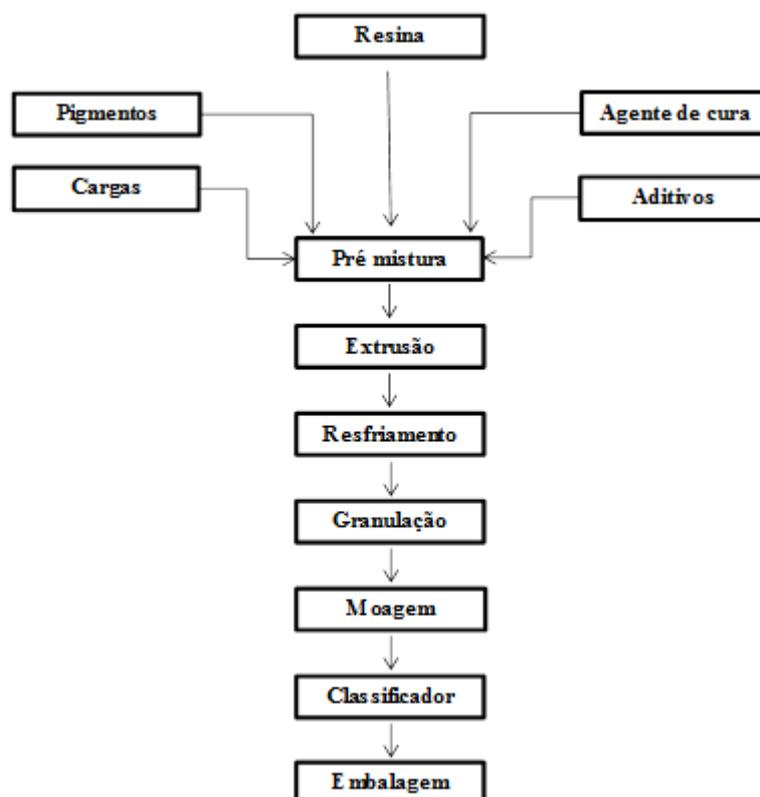
As cargas são geralmente substâncias inorgânicas utilizadas na formulação da tinta em pó para reduzir o custo das matérias-primas e seu formato pode variar: esférico, acicular, lamelar e cúbico, normalmente tem tamanhos entre 0,01 e 44 µm. O tamanho de suas partículas e distribuição geométrica influencia no poder de cobertura, porosidade do filme,

brilho e demanda de resina (KOLESKE, 1995; DALPIAZ, 2006; SEERIG, 2013). Algumas cargas minerais são utilizadas na formulação de tintas são elas: talco, mica micronizada, caulim, quartzo, carbonato de cálcio e sulfato de bário ( $\text{BaSO}_4$ ). O sulfato de bário pode ser encontrado na forma de barita ou de  $\text{BaSO}_4$  precipitado. A barita é um mineral de cor branca, possui alta densidade ( $4,5\text{g}\cdot\text{cm}^3$ ) quando comparada a outros materiais inorgânicos (CIULLO, 1996).

Os aditivos são adicionados à tinta em pó para modificar o aspecto final do filme, facilitar a aplicação, diminuir os defeitos dos revestimentos e em alguns casos promove a melhoria das características físico-químicas da mesma (BIANCHI, 1990; BODNAR, 1995).

### 3.1.2 Processo de obtenção da tinta em pó

A Figura 2 apresenta o fluxograma simplificado do processo de obtenção da tinta em pó.



**Figura 2.** Fluxograma simplificado das etapas do processo de obtenção de tinta em pó (Adaptado de Fazenda, 2009).

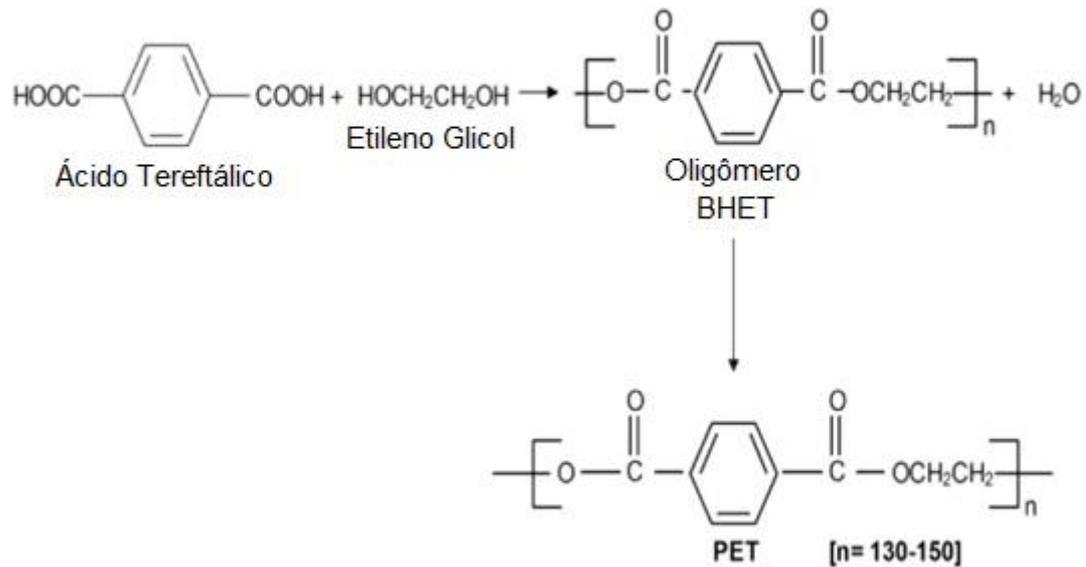
Para a produção de tinta em pó, as matérias-primas (resina, pigmentos, cargas, agente de cura e aditivos) são misturadas em um misturador, até a obtenção de uma adequada homogeneização e posterior extrusão. O movimento da rosca da extrusora dispersa, adequadamente, as matérias-primas. O processo de extrusão com aquecimento promove a fusão da resina, resultando em uma pasta viscosa. Desta maneira, as propriedades do revestimento são influenciadas pelas condições de processamento na extrusão.

O material fundido, em forma de pasta, deve ser resfriado. Geralmente o material passa entre dois rolos resfriados com água proporcionando ao material forma de lâmina. As lâminas seguem para um dispositivo no qual são reduzidas a pequenos grânulos (*chips*). Esses grânulos passam por um processo de moagem mecânica. Em seguida, a tinta em pó é classificada granulometricamente por meio de peneiras, ciclones ou micronizadores. Após classificação, o produto final estará pronto para ser embalado e comercializado (FAZENDA, 2009).

### **3.2 Poli(tereftalato de etileno) – PET**

A resina PET é um material derivado do petróleo e chegou ao Brasil em 1988, mas apenas em 1993 passou a ter forte expressão no mercado de embalagens (ABIPET, 2016). É um poliéster termoplástico semicristalino que possui propriedade de barreira a gases, flexibilidade e resistência química a ácidos e solventes. Apresenta temperatura de fusão em torno de 265 °C (BRANCO; CAMPOS, 2006; ACHILIAS *et al.*, 2015).

O processo de produção da resina PET é realizado por condensação da reação de esterificação do etileno glicol (EG) e o ácido tereftálico (TPA) que quando aquecidos o primeiro produto é um oligômero tereftalato de bis (2-hidroxietileno), BHET (Figura 3). O PET também pode ser produzido a partir da transesterificação do EG e dimetil tereftalato (DMT) (AL-SABAGH *et al.*, 2016).



**Figura 3.** Reação de obtenção do PET a partir do TPA e EG  
(Adaptado de AL-SABAGH *et al.*, 2016).

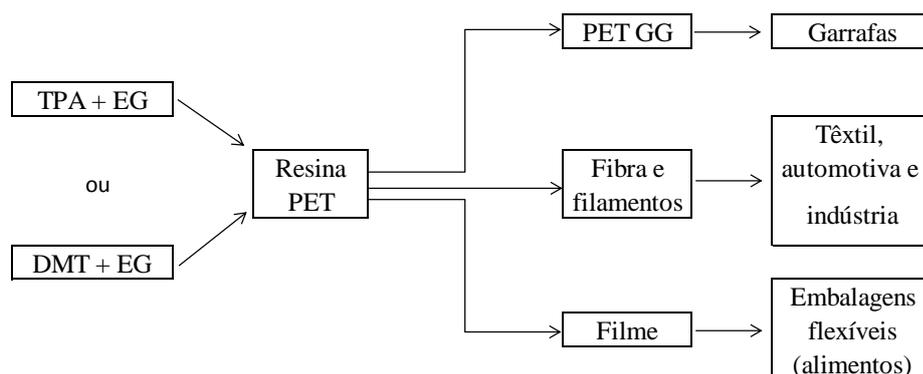
A resina PET pode ser utilizada em inúmeras aplicações devido suas propriedades associadas ao baixo custo. Suas aplicações vão desde as garrafas de refrigerantes, filmes, embalagens, revestimentos, fita de gravação magnética e até aplicações biomédicas (ACHILIAS *et al.*, 2015).

De acordo com sua aplicação e produtos obtidos, as propriedades finais da resina PET variam juntamente com as etapas do processo de produção. As variáveis do processo podem ser a massa molar, viscosidade, cristalinidade e maior ou menor grau de subprodutos.

Os produtos obtidos a partir da resina PET são (ABIPET, 2016):

- filamento: é obtido a partir de PET virgem, é um grande segmento de fio de altíssima qualidade. É aplicado como fio para tecelagem e como reforço de materiais onde se deseja melhores propriedades mecânicas;
- fibras: é composta de pequenos segmentos de fio, obtida a partir de material virgem ou reciclado. São utilizadas como material de reforço em aplicações de plástico de engenharia e na produção de tecidos;
- filmes/placas: material utilizado em embalagens, é obtido a partir de material virgem ou reciclado;
- embalagem soprada (PET GG): possui um processo de polimerização adicional para garantir propriedades mecânicas e transparência. É utilizada para a obtenção de embalagens para bebidas e pode ser obtida a partir de material virgem ou reciclado.

A Figura 4 ilustra os principais produtos obtidos a partir da resina PET.



**Figura 4.** Principais produtos obtidos a partir da resina PET (Adaptado de MOSSI & GHISOLF, 2006).

O PET grau garrafa possui excelentes propriedades tais como resistência à quebra, menor massa em relação às garrafas de vidro de mesmo volume, boas propriedades de barreira em relação ao oxigênio e à umidade. As garrafas PET podem substituir as embalagens de vidro e as latas de alumínio (WELLE, 2011). De acordo com Zhang & Wen (2014), o consumo mundial de garrafas PET poderá chegar em 2017 a 19,1 milhões de toneladas.

Neste trabalho será utilizado o pó de PETpc oriundo de garrafas e será dada ênfase a propriedades, consumo e reciclagem deste produto.

### 3.2.1 Reciclagem

De acordo com Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), Lei Federal 12.305 (2010), reciclagem é definido pelo processo de transformação de resíduos sólidos alterando suas propriedades físicas, físico-químicas ou biológicas, com a finalidade de transformá-los em insumos ou novos produtos.

Pacheco *et al.* (2012) afirmam que a reciclagem de polímeros é de suma importância ambiental e social, pois a partir dela é possível conservar recursos naturais não renováveis, neste caso, o petróleo, e ainda, gerar empregos diretos e indiretos, transformando os resíduos em artefatos. Destacam que no Brasil, em 2010, foi aprovada a responsabilidade compartilhada pelo ciclo de vida dos produtos, em que todas as empresas, devem se adequar às exigências legais presentes na PNRS. As responsabilidades das empresas estão voltadas desde a aquisição da matéria-prima até o aproveitamento de resíduos sólidos gerados pelos

seus produtos, inserindo-os em sua cadeia produtiva, a fim de reduzir a geração de resíduos, estimulando o desenvolvimento de produtos derivados de materiais reciclados.

A reciclagem dos polímeros pode ser classificada em quatro categorias (ROMÃO *et al.*, 2009a):

- reciclagem primária: converte os resíduos poliméricos pós-industrial, a partir de métodos de processamento convencionais, em produtos com características semelhantes às de produtos produzidos com polímeros virgens;
- reciclagem secundária: converte os resíduos poliméricos pós-consumo, a partir de uma combinação de processos, em produtos com menor exigência do que o produto processado com polímero virgem. O presente estudo se enquadra neste tipo de reciclagem para a obtenção de pó de PETpc;
- reciclagem terciária: converte polímeros em insumos químicos ou combustíveis;
- reciclagem quaternária: processo de recuperação de energia por incineração controlada.

As reciclagens, primária e secundária, são também conhecidas como reciclagem mecânica, a terciária como química e a quaternária como energética (SPINACÉ; DE PAOLI, 2009).

A reciclagem química consiste na decomposição dos polímeros, regenerando seus constituintes, que podem ser novamente utilizados na indústria para fabricação de nova resina (DODBIBA *et al.*, 2008; ROSMANINHO *et al.*, 2009). Este tipo de reciclagem possui um mercado promissor na obtenção de resinas alquídicas para a utilização na produção de tintas.

A reciclagem energética, também conhecida como reciclagem térmica, transforma resíduo urbano em energia elétrica e térmica, desta forma, aproveita o alto poder calorífico contido nos polímeros para uso como combustível (DODBIBA *et al.*, 2008). Este tipo de reciclagem tem considerável importância, pois permite redução da utilização de fontes de matéria prima não renováveis para obtenção de energia (FORLIN; FARIA, 2002).

De acordo com Awaja & Pavel (2005), a reciclagem mecânica é um processo relativamente simples, ambientalmente correto e com baixo custo. Segundo a ABIPET (2016) a reciclagem mecânica do PETpc pode ser dividida em:

- recuperação: fase onde as embalagens de PETpc são separadas por cor, conteúdo (garrafa de refrigerante, água, óleo, etc.) e origem (coleta seletiva, lixões, etc.). Após a seleção são prensadas e amarradas para diminuir o seu volume e viabilizar o transporte;
- revalorização: nessa etapa acontece a produção de matéria prima reciclada onde o material é moído para a produção de flocos da garrafa (*flake*);

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

- transformação: etapa final do processo onde os *flakes* serão transformados em um novo produto como, por exemplo, chapas, filmes e inclusive novas garrafas para produtos não alimentícios.

#### 3.2.1.1 Reciclagem do PETpc oriundo de garrafas

Com o aumento no consumo de resina PET aumentaram também os problemas ambientais causados pelo descarte incorreto das embalagens. As grandes quantidades de embalagens PET utilizadas a cada ano mostram um problema em potencial, o descarte inadequado deste resíduo. A resina PET é largamente utilizada em embalagens que em um curto prazo se tornam resíduos. A reciclagem é uma alternativa para transformação deste resíduo em produtos ou insumo.

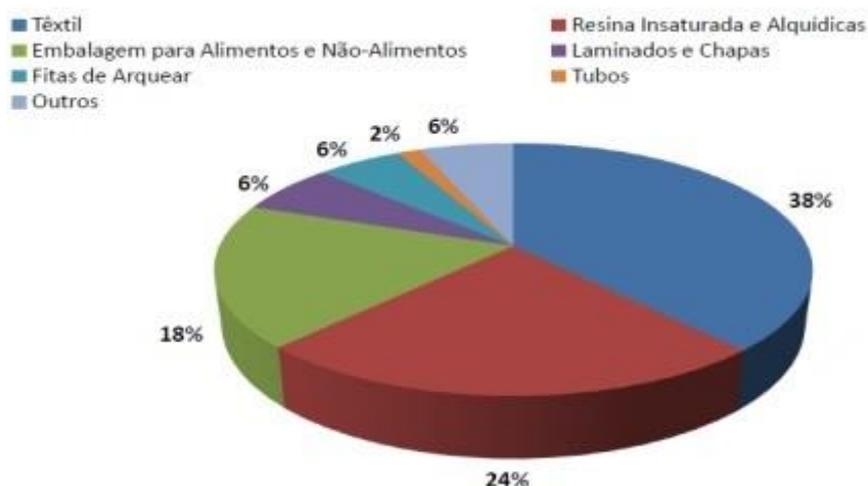
A reciclagem das embalagens de PETpc é resultado do interesse das indústrias recicladoras em desenvolver matérias-primas sustentáveis economicamente viáveis (NAIT *et al.*, 2011).

Desde 1994, a Associação Brasileira da Indústria do PET - ABIPET realiza o Censo da Reciclagem de PET no Brasil gerando dados econômicos da reciclagem do PET. A Figura 5 mostra o índice de reciclagem do PET de 1994 a 2012.



**Figura 5.** Evolução do Índice de Reciclagem do PET (ABIPET, 2013).

A Figura 6 apresenta as principais aplicações do PET reciclado no Brasil de 1994 a 2012.



**Figura 6.** Principais aplicações do PET reciclado no Brasil de 1994 a 2012 (ABIPET, 2013).

### 3.2.1.2 Degradação do PET

A reciclagem das garrafas de PET proporciona a diminuição do consumo de combustíveis fósseis, redução do uso de energia e emissões do efeito estufa. Utilizando um quilo de *flake* de PETpc oriundo de garrafas, o consumo energético para a produção do material é reduzido em 84% e as emissões de gases do efeito estufa apresentam redução em 71% (ZHANG; WEN, 2014).

O PET reciclado pode ser transformado em produtos de baixa qualidade ou em misturas com outros polímeros como polietileno de alta e baixa densidade (PEAD e PEBD), policarbonatos (PC), entre outros (HOANG; DANG, 2013). A transformação do PET pode ser realizada pelos processos de extrusão, injeção, termoformagem, moldagem por compressão, etc (ROMÃO *et al.*, 2009a).

Quando submetido à reciclagem mecânica, as garrafas de PET sofrem degradação. Degradação é o conjunto de reações químicas resultantes da quebra de ligações primárias da cadeia principal do polímero e como consequências ocorrem mudanças nas propriedades físico-químicas do polímero (CANEVAROLLO, 2006).

A partir da avaliação da degradação é possível determinar a qualidade do PETpc e garantir seu desempenho em suas aplicações específicas. Existe uma variedade de estudos relacionados ao reprocessamento do PET pelos processos de extrusão e injeção. A principal razão do interesse nesses estudos é a diversidade e complexidade das reações químicas envolvidas durante o processamento que aceleram a degradação (NAIT *et al.*, 2011; BADIA *et al.*, 2009).

Durante seu ciclo de vida (síntese, processamento, utilização, descarte, limpeza e reciclagem) o PET é exposto a agentes de degradação como: oxigênio, água, temperatura, processos mecânicos e exposição a luz. A presença, individual ou em conjunto, destes agentes pode provocar a degradação do PET alterando, assim, as propriedades térmicas, reológicas e mecânicas reduzindo a processabilidade e desempenho final do mesmo (BADIA *et al.*, 2012; BADIA *et al.*, 2009).

A degradação termomecânica ocorre quando durante o processamento, além da presença de temperatura, o polímero é submetido ao cisalhamento (CANEVAROLLO, 2006).

Oromiehie & Mamizadeh (2004) estudaram a reciclagem de garrafas PET e sua degradação termomecânica por três diferentes métodos de extrusão. Foram processadas algumas misturas com PET reciclado. A mistura PET virgem com PET reciclado, mostraram que a viscosidade intrínseca e massa molar da mistura diminuíram à medida que a proporção de PET reciclado foi aumentada. Os autores relacionaram este comportamento a exposição térmica e a degradação de cisalhamento, ou seja, a degradação termomecânica do PET.

Estudos sobre reciclagem mecânica por extrusão mostraram que há um limite de ciclos de reprocessamento que mantém as propriedades do PET. A partir de três ciclos de processamento ocorre variação nas propriedades mecânicas, tornando o PET rígido e quebradiço, impossibilitando sua utilização para as mesmas aplicações do polímero virgem (SPINACE; DE PAOLI, 2001).

Na degradação termo-oxidativa devido à presença de oxigênio e calor, ocorre a formação de grupos cromóforos, os quais são responsáveis por alterações de cor. O PET reprocessado varia de cor amarelo escuro e marrom, conforme o tempo de aquecimento (CIOLACU *et al.*, 2006)

Dzieciol & Trzeszczyński (2000) realizaram um estudo, onde o PET foi submetido a temperaturas na faixa de 200 a 300 °C sob vácuo, nitrogênio e ar durante o processo de produção, processamento e reciclagem. Nessas condições ocorreu a degradação do PET que ocasionou a redução da massa molar, viscosidade intrínseca, emissão de substâncias voláteis e amarelamento. As substâncias voláteis produzidas durante a degradação termo-oxidativa de PET foram acetaldeído e formaldeído.

A contaminação causa deterioração das propriedades físicas e químicas do PET durante seu processamento. Minimizar a quantidade destes contaminantes é importante para uma melhor qualidade do PET.

A remoção de contaminantes é uma importante etapa no processo de reciclagem mecânica de PETpc. Os elevados níveis de contaminação por outros materiais provoca

deterioração do PETpc durante seu processamento. Fragmentos de garrafas coloridas e rótulos com impressão de tintas podem provocar coloração indesejada durante o processamento. Portanto, se faz importante uma boa triagem e processos de lavagem durante o processo de reciclagem de garrafas PETpc a fim de reduzir este tipo de contaminantes (AWAJA; PAVEL, 2005).

Widen *et al.* (2002) identificaram contaminação e deterioração das garrafas de PETpc oriundos de seu armazenamento em local inadequado. Os autores sugerem como possíveis fontes de contaminação o uso indevido da embalagem pelo consumidor como armazenamento de produtos alimentares e não alimentares (produtos petrolíferos, detergentes, produtos de limpeza).

Os contaminantes presentes no PET podem ser substâncias como: ácidos, água, acetaldeído, dietileglicol, oligômeros e contaminação por outros materiais (ROMÃO *et al.*, 2009b; AWAJA; PAVEL, 2005).

Os ácidos mais prejudiciais no processo de reciclagem PET são o ácido acético e clorídrico produzidos pela degradação do poli(cloreto de vinila) (PVC). Os ácidos atuam como catalisadores nas reações de cisão de cadeia durante o processamento de fusão do PET (AWAJA; PAVEL, 2005).

O PET é um polímero hidrofóbico, desta forma, a presença de água desencadeia uma reação de hidrólise a qual reduz o peso molecular médio do polímero. Deste modo, a presença de água pode ser reduzida a partir da secagem do PET de 140-170 °C durante 3 -7 horas, reduzindo o efeito da degradação por hidrólise (AWAJA; PAVEL, 2005).

### **3.3 Produção de revestimento em pó com utilização de PETpc**

Tsubuku (2001) desenvolveu um processo de reciclagem mecânica do PETpc a partir da moagem criogênica e sua incorporação na formulação de tinta em pó, obtendo diferentes composições para tintas em pó, utilizando o PETpc como carga. Constatou que as tintas em pó com adição de PETpc apresentaram pouca aderência a substratos metálicos. O filme de tinta após cura sobre o substrato apresentou maior cristalinidade, proporcionando a quebra e descolamento da película.

Silva & Pacheco (2008) patentearam um processo para a obtenção de verniz em pó com PETpc, a partir do processo de degradação do PETpc em extrusora. O produto extrusado foi moído e aplicado em substrato metálico (ferro, aço e alumínio) e submetido a temperaturas entre 250 e 300°C para a obtenção de filme. O filme obtido foi resfriado a temperaturas entre

15 e 35°C. Houve a formação de um filme amorfo de verniz termoplástico transparente aderido ao substrato.

Neuwald *et al.* (2014) estudaram a incorporação de resíduo de PETpc em tintas (pó, líquida e verniz), nas quantidades de 5 e 10 % (m/m) como substituição parcial da resina, afim de avaliar seu efeito nas propriedades de aderência, flexibilidade, resistência ao impacto, dureza e brilho. A moagem do PET foi realizada através de um moinho criogênico com nitrogênio líquido e posteriormente foi realizado um peneiramento manual. A tinta foi extrusada em uma extrusora dupla rosca. Após o estudo, concluiu que a adição do PETpc, apresentou aumento da rugosidade superficial das tintas, em especial para as tintas líquidas. A aderência e a flexibilidade da tinta líquida e verniz foi prejudicada.

Corso *et al.* (2008) incorporaram PET em uma tinta em pó base poliéster em substituição total a carga mineral (BaSO<sub>4</sub>). Foram utilizados cinco diferentes PET's na formulação das tintas: 1) PET virgem na forma de *pellets*; 2) PET virgem moído criogenicamente; 3) PETpc moído, fornecido por uma empresa de embalagens; 4) PETpc incolor recristalizado em laboratório e moído sob condições criogênicas em um moinho industrial e 5) PETpc de cor verde, degradado mecanicamente, recristalizado e moído em moedor de café. Para obtenção da tinta, todos os componentes (resina, pigmento, agente de cura, aditivos e PET) passaram por extrusora dupla rosca. Os autores constataram que não ocorreu uma perfeita homogeneização da mistura durante o processo de extrusão, pois as tintas com PET 1, 2, 3 e 4 apresentaram formação de grânulos quando aplicadas. A tinta com adição do PET 5 apresentou menor visibilidade de grânulos devido uma maior micronização desta amostra de PET.

A partir da análise dos resultados dos estudos mencionados pode-se afirmar que é possível incorporar pó de PETpc obtido a partir de processos mecânicos, na formulação de tintas em pó. Contudo, há necessidade de estudos sobre os processos de obtenção e granulometria do pó de PETpc e caracterização da tinta, a fim de melhorar as propriedades físicas, e a resistência mecânica e química da tinta em pó. É necessário ressaltar que o PET apresenta uma baixa permeabilidade a gases e solventes, o que o torna uma potencial barreira contra a corrosão.

### **3.4 Corrosão e revestimentos orgânicos**

Corrosão é a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação eletroquímica ou química do meio ambiente juntamente ou não a esforços mecânicos. A deterioração

apresenta alterações prejudiciais e indesejáveis ao material (desgaste, variações químicas ou modificações estruturais), o que o torna inadequado para o uso (GENTIL, 2011).

Com a finalidade de oferecer resistência à corrosão contra diferentes condições ambientais (ácido, sal, umidade e ataques microbiológicos) revestimentos protetores são aplicados sobre substratos metálicos. Estes revestimentos podem ser orgânicos, inorgânicos ou de conversão (YILDIZ; DEHRI, 2013).

Os revestimentos orgânicos protetores, tinta em pó, são os mecanismos eficientes e duradouros mais utilizados para a proteção de substratos metálicos contra a corrosão (PUIG *et al.*, 2014). Os revestimentos orgânicos atuam como uma camada de barreira entre o substrato e o meio ambiente. Fatores como espessura e características do revestimento, tipo de substrato e tratamento de superfície interferem na permeabilidade da água e oxigênio (JEGDIC *et al.*, 2011a).

Antes da aplicação do revestimento orgânico (pintura), o metal deve passar por uma etapa de pré-tratamento a fim de melhorar a aderência da camada superior e a sua resistência a corrosão. Podem ser aplicados diferentes tipos de pré-tratamento, tais como produtos nanocerâmicos, organossilanos e fosfatização. Pré-tratamentos com base em fosfatização de zinco são normalmente utilizados como revestimentos de conversão em aço (RAMANATHAN; BALASUBRAMANIAN, 2016; JEGDIC *et al.*, 2011b). As camadas de fosfato apresentam pontos de ancoragem proporcionando as camadas de tinta aderência com a máxima eficiência, o que por sua vez evita o descascamento da pintura e o aparecimento de corrosão subcutânea (GENTIL, 2011). Desta forma, a determinação de aderência é frequentemente utilizada na caracterização de propriedades de proteção de revestimentos orgânicos em substrato metálico (JEGDIC *et al.*, 2011a).

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Materiais

Os materiais utilizados para a obtenção das tintas em pó estão apresentados no Quadro 1.

**Quadro 1.** Matérias-primas, aplicação e fornecedores dos componentes utilizados para obtenção das tintas em pó.

Matéria-prima	Aplicação	Fornecedor
Poliéster	Resina carboxílica saturada	(Fine-Clad <sup>®</sup> M-8930) Reichhold
Triglicidil-isocianurato (TGIC)	Agente de cura	(Araldite PT810) Huntsman
Dióxido de titânio	Pigmento	Química Geral do Nordeste S.A
Sulfato de bário	Carga	Química Geral do Nordeste S.A
Agente alastrante	Aditivo de controle de fluxo	(Resiflow TM PV-60) Estron Chemical Inc.
Benzoína	Agente de superfície	Datiquim produtos Químicos Ltda.
Cera de polietileno	Dispersante	Clariant
Negro de fumo	Pigmento	Pulverit do Brasil S.A
PET <i>flake</i> de cor transparente	Carga	Sulpet

As tintas em pó foram aplicadas sobre corpos de prova de aço carbono AISI 1005 com dimensões 70 mm x 120 mm x 0,75 mm fornecidos pela empresa TecnoLaser. A Tabela 1 apresenta a composição química do aço comercial AISI 1005.

**Tabela 1.** Composição química do aço AISI 1005.

Elemento	Composição (%)
Carbono (C)	≤0,05
Silício (Si)	≤0,06
Manganês (Mn)	0,45
Fósforo (P)	≤0,02
Enxofre (S)	≤0,02

Fonte: Adaptado de Arcelor Mittal (2013)

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

---

O Quadro 2 mostra os materiais utilizados no pré-tratamento (fosfatização) dos corpos de prova.

**Quadro 2.** Produtos comerciais utilizados para o pré-tratamento (fosfatização) dos corpos de prova.

Produto	Função
SALOCLEAN 679 RZ	Desengraxante
SALOCOLOIDE 507	Refinador
SALOFOS 715	Fosfatização de zinco
SALOTEX 903	Fosfatização de zinco
SALOMIX 307	Passivador

### 4.2 Métodos

#### 4.2.1 Obtenção do pó de PETpc

Inicialmente realizou-se a separação manual do PETpc na forma de *flake* a fim de remover impurezas (partículas de PET de colorações distintas, resíduos de rótulo e sujidades) contidas na amostra. Com o objetivo de reduzir os tamanhos de partículas, o PETpc (*flake*) foi moído em um moinho de facas da marca Marconi, modelo MA580, série 995724. Posteriormente o PETpc moído foi homogeneizado em homogeneizador de laboratório da marca MH Equipamentos (*Drais*), Figura 7, com aquecimento entre 150 °C e 160 °C, com rotação entre 1800 rpm (mínima) e 3200 rpm, durante 6 minutos.



**Figura 7.** Fotografia do Homogeneizador (*Drais*) (Elaborada pelo autor, 2016).

Os produtos resultantes das etapas moagem e homogeneização foram classificados granulometricamente, com auxílio de peneiras com abertura de malha de 100 mesh *Tyler*

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

(0,150 mm), a partir do Classificador Produtest, com frequência de vibração de 10 Hz, em um intervalo de tempo de 15 minutos.

Após a etapa de classificação, a fim de reduzir o teor de umidade e minimizar os efeitos de uma degradação por hidrólise, o pó de PETpc foi seco em uma estufa da marca QUIMIS modelo 317 B252, a uma temperatura de 150 °C, por 6 horas.

As etapas de moagem, homogeneização e classificação foram realizadas no Laboratório de Polímeros (LPOL) da Universidade de Caxias do Sul (UCS).

### 4.2.2 Processamento da tinta em pó

Para a obtenção das amostras de tinta em pó base resina poliéster foi utilizada uma formulação de tinta em pó comercial fornecida pela empresa Pulverit do Brasil (Formulação 1 da Tabela 2 – sem incorporação do pó de PETpc). Esta mesma formulação foi utilizada para a preparação da tinta em pó base poliéster com adição de 2,5, 5 e 7,5% de pó de PETpc na granulometria 100 mesh Tyler, a partir de dois processos de obtenção distintos, em substituição parcial da carga de BaSO<sub>4</sub> (Formulações 2, 3 e 4 da Tabela 2). As concentrações e granulometria de pó de PETpc utilizadas, foram definidas a partir de trabalhos desenvolvidos anteriormente (AMARAL, 2014).

**Tabela 2.** Formulação das tintas em pó

Matéria-prima	Formulação (%m)			
	1	2	3	4
Poliéster	55	55	55	55
TGIC	4,14	4,14	4,14	4,14
Dióxido de titânio (TiO <sub>2</sub> )	27	27	27	27
Agente alastrante	0,8	0,8	0,8	0,8
Sulfato de bário (BaSO <sub>4</sub> )	12,16	9,66	7,16	4,66
Benzoína	0,5	0,5	0,5	0,5
Cera de polietileno	0,3	0,3	0,3	0,3
Negro de fumo	0,1	0,1	0,1	0,1
PETpc	-	2,5	5,0	7,5

Foram avaliados dois processos distintos de obtenção das tintas em pó. O processo 1 que normalmente é utilizado para a obtenção de tintas em pó. No qual, todas as matérias-primas foram pesadas, misturadas manualmente e homogeneizadas em uma extrusora dupla rosca co-rotante da marca MH Equipamentos Ltda MH-COR-20-32-LAB (Figura 8), com L/D=32, diâmetro de rosca 20 mm (Figura 9), com rotação de 200 rpm e com perfil de temperatura de Z<sub>1</sub> = 90 °C, Z<sub>2</sub> = 95 °C, Z<sub>3</sub> = 100 °C; e Z<sub>4</sub> a Z<sub>9</sub> = 110 °C. Desta forma, o pó de

#### 4 MATERIAIS E MÉTODOS

---

PETpc também foi misturado aos outros componentes da formulação. A alimentação da extrusora ocorreu com o auxílio de um dosador volumétrico SASA, utilizando uma frequência de vibração de 13,60 rpm.



**Figura 8.** Fotografia da extrusora dupla rosca (Elaborada pelo autor, 2016).



**Figura 9.** Perfil da rosca utilizada na extrusora dupla rosca para o processamento da tinta em pó.

Com o intuito de obter uma melhor homogeneização do pó PETpc com a resina realizou-se o processo 2. No qual, primeiramente, foram extrusados o pó de PETpc juntamente com a resina poliéster em extrusora mono rosca da marca Seibt ES -35FR (Figura 10), com  $L/D=32$ , diâmetro de rosca 35 mm (Figura 11). Desta forma, a partir deste processo pretende-se que ocorra a incorporação o pó de PETpc à resina. Foi utilizada rotação de 30 rpm e perfis de temperatura  $Z_1= 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $Z_2= 260\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $Z_3= 270^{\circ}\text{C}$ . Após, a mistura obtida na extrusora mono rosca passou pelo processo de moagem em um moinho de facas da marca Primotecnica. Depois da moagem, a mistura PETpc mais resina poliéster e as demais matérias-primas da formulação da tinta em pó, foram extrusadas em extrusora dupla rosca seguindo os mesmos padrões de produção utilizados no processo 1.

#### 4 MATERIAIS E MÉTODOS



**Figura 10.** Fotografia da extrusora mono rosca (Elaborada pelo autor, 2016).



**Figura 11.** Perfil da rosca utilizada na extrusora mono rosca para o processamento da resina poliéster e do PETpc.

A codificação e a descrição das composições das tintas em pó base resina poliéster encontram-se na Tabela 3.

**Tabela 3.** Codificação e composição das tintas em pó base resina poliéster

Codificação	Concentração de pó de PETpc (%)	Processo
T1/0	sem PETpc	1
T1/2,5/PET	2,5	1
T1/5/PET	5,0	1
T1/7,5/PET	7,5	1
T2/0	sem PETpc	2
T2/2,5/PET	2,5	2
T2/5/PET	5,0	2
T2/7,5/PET	7,5	2

*Nota:* T1: tintas obtidas a partir do processo 1;  
T2: tintas obtidas a partir do processo 2.

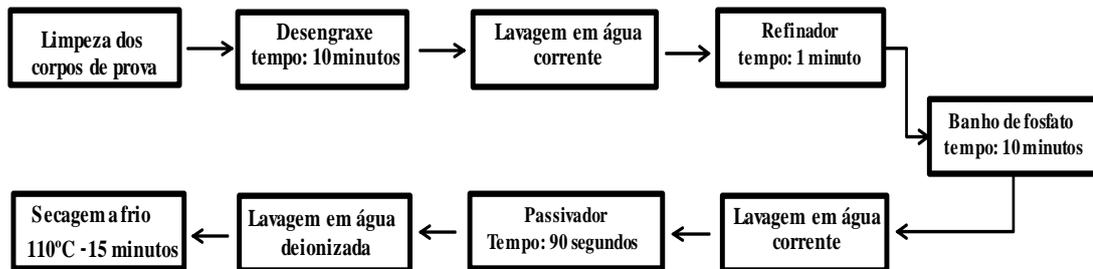
Após a extrusão, o material foi resfriado e nivelado manualmente com o auxílio de uma haste de aço inoxidável cromada e posteriormente foram preparados na forma de *chips*.

A tinta na forma de *chips* foi moída em um moinho de facas de bancada da marca Cadence e peneirada em um classificador Produtest utilizando uma peneira com abertura de malha de 200 mesh Tyler (0,075 mm) durante 10 minutos.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.2.3 Preparação dos corpos de prova para aplicação da tinta em pó

Os corpos de prova de aço AISI 1005 inicialmente foram submetidos à preparação mecânica: foram lixados manualmente com lixas de granulometrias #320, #400 e #600. Após, foram submetidos a um tratamento de fosfatização com fosfato de zinco pelo método de imersão, o qual prepara as superfícies para receber e reter as tintas, aumentando à resistência a corrosão. O processo de fosfatização foi realizado conforme indicação do fornecedor Klintex Insumos Industriais com as seguintes etapas: desengraxe das chapas de aço por imersão, seguido do refinador e fosfatização. Depois foi realizada a passivação, lavagem em água deionizada e secagem dos corpos de prova em estufa a 110° C durante 15 minutos. A Figura 12 apresenta o esquema do processo de fosfatização.



**Figura 12.** Esquema do processo de fosfatização (Adaptado de Klintex Insumos Industriais, 2015).

### 4.2.4 Aplicação e cura das tintas em pó sobre os corpos de prova

Os corpos de prova foram pintados por pulverização eletrostática (Figura 13), em cabine com pistola tipo corona da marca TCA ECO TECNOAVANCE modelo 301.



**Figura 13.** Fotografia da aplicação por pulverização eletrostática das tintas em pó base resina poliéster obtidas a partir dos processos 1 e 2 (Elaborada pelo autor, 2015).

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

---

Em seguida, foi realizada a cura da tinta em pó aplicada nos corpos de prova em estufa MDH da DeLeo Equipamentos para Laboratórios a temperatura de 200 °C por 20 minutos, conforme recomendação do fabricante da resina Reichhold.

### 4.3 Análises de caracterização morfológica da carga sulfato de bário e do pó de PETpc

#### 4.3.1 Caracterização morfológica do sulfato de bário e do pó de PETpc

Com o objetivo de analisar a morfologia da carga sulfato de bário e do pó de PETpc foi realizada no Laboratório Central de Microscopia da UCS, utilizando o microscópio eletrônico de varredura da marca SHIMADZU Superscan SX-500. A partir das micrografias obtidas e com o auxílio do software Image J, foi possível calcular a razão de aspecto das amostras.

### 4.4 Análise granulométrica e caracterização química e térmica do pó de PETpc e das tintas

#### 4.4.1 Análise granulométrica do pó de PETpc

A medida do tamanho médio das partículas do pó de PETpc foi realizada na empresa Pulverit do Brasil em um Medidor de Granulometria Laser Scirocco 2000M da Malvern Instruments com auxílio do software Mastersizer 2000. Este ensaio determina se os processos mecânicos realizados foram eficientes para se obter partículas com dimensões aceitáveis (100 mesh Tyler) para serem utilizadas na formulação das tintas em pó.

#### 4.4.2 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A fim de avaliar alterações nas estruturas químicas das amostras, o PET *flake*, o pó de PETpc e as tintas em pó foram analisadas por FTIR em um Espectrofotômetro Nicolet, modelo Impact IS10 Transmission por ATR (refletância total atenuada) e pelo método de pastilha de KBr (brometo de potássio) respectivamente, na faixa espectral de 4000 a 600  $\text{cm}^{-1}$ , de acordo com os parâmetros utilizados na literatura (BADIA *et al.*, 2012).

De acordo com De Paoli (2008), a partir da interpretação dos espectros de FTIR é possível observar a intensidade das bandas referente ao estiramento C=O, referente as taxas

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

---

de formação de carbonila, permitindo uma análise da degradação do material a partir do cálculo do índice de carbonila (IC).

A partir dos resultados obtidos do FTIR do PET *flake* e do pó de PETpc determinou-se o IC das amostras de PET para a carbonila da banda 1714 cm<sup>-1</sup>. O IC foi calculado a partir da Equação 1 (PIRES *et al.*, 2014).

$$IC = \frac{A1}{A2} \quad \text{Equação 1}$$

Sendo A1 a altura do pico da carbonila do PET, A2 a altura do pico da banda padrão a 1508 cm<sup>-1</sup>, referente à ligação C=C do anel aromático. Os valores das alturas referentes aos picos foram extraídas com o auxílio do software OMNIC.

### 4.4.3 Análise termogravimétrica (TGA)

As alterações de massa das amostras em função da temperatura/tempo foram avaliadas a partir do ensaio de TGA. A partir desta técnica, com base nas alterações que o aquecimento pode provocar na massa das substâncias, nos permite avaliar, entre outras, as etapas de decomposição térmica dos polímeros. As amostras foram submetidas à análise em um equipamento da marca SHIMADZU, modelo TGA-50. O ensaio foi realizado no Laboratório de polímeros (LPOL) da UCS.

Para as análises de PET *flake* e o pó de PETpc foi utilizada uma taxa de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup> e fluxo de nitrogênio (N<sub>2</sub>) de 50 mL.min<sup>-1</sup>, na faixa de 25 a 800 °C (BANNACH *et al.*, 2011).

Para as amostras de tinta em pó foi utilizada uma taxa de aquecimento de 10 °C·min<sup>-1</sup> entre 25 a 500 °C sob fluxo de nitrogênio (N<sub>2</sub>) de 50 mL·min<sup>-1</sup> e na faixa de 500 a 800 °C sob fluxo de ar sintético (PIAZZA *et al.*, 2012 e GHENO *et al.*, 2015).

### 4.4.4 Calorimetria diferencial exploratória (DSC)

O comportamento térmico das amostras de PET *flake*, do pó de PETpc e das tintas em pó foram avaliados a partir do ensaio de DSC. Esta técnica permite determinar as temperaturas de transição dos polímeros, tais como: temperatura de transição vítrea (T<sub>g</sub>), temperatura de cristalização (T<sub>c</sub>), temperatura de fusão (T<sub>m</sub>), temperatura de reticulação (T<sub>reticulação</sub>), é possível ainda determinar as medidas quantitativas do calor de reação (ΔH<sub>reação</sub>).

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

---

As amostras deste trabalho foram realizadas em um equipamento da marca SHIMADZU, modelo DSC-60. O ensaio foi realizado no Laboratório de polímeros (LPOL) da UCS.

Para o ensaio do PET *flake* e do pó de PETpc foram utilizadas duas corridas, para a primeira e segunda corrida foi realizada uma varredura a uma faixa de temperatura de 25 a 300 °C, com taxa de aquecimento e resfriamento de 10 °C·min<sup>-1</sup>, sob fluxo de N<sub>2</sub> de 50 mL·min<sup>-1</sup> (BANNACH *et al.*, 2011). A partir dos resultados de DSC do PET *flake* e do pó de PETpc determinou-se o índice de cristalinidade (X<sub>c</sub>). O X<sub>c</sub> foi calculado com a utilização da Equação 2.

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^\circ} \times 100\% \quad \text{Equação 2}$$

Sendo ΔH<sub>m</sub> a entalpia de fusão para a amostra de pó de PETpc (extraído do software TA-60) e ΔH<sub>m</sub><sup>°</sup> a entalpia de fusão do PET 100 % cristalino (140 J·g<sup>-1</sup>).

Para o ensaio das amostras de tintas em pó foram utilizadas duas corridas, para a primeira e segunda corrida foi realizada uma varredura a uma faixa de temperatura de 25 a 300 °C, com taxa de aquecimento e resfriamento 10 °C·min<sup>-1</sup>, sob fluxo de N<sub>2</sub> de 50 mL·min<sup>-1</sup> (PIAZZA *et al.*, 2012).

### 4.5 Caracterização das tintas em pó após aplicação nos corpos de prova (pós-cura)

Os ensaios de caracterização das propriedades mecânicas, químicas e eletroquímicas foram realizados em triplicata.

#### 4.5.1 Análise de cura por MEK (etil metil cetona)

A fim de avaliar a qualidade (tempo e temperatura de cura) das tintas em pó base resina poliéster após aplicação sobre os corpos de prova, realizou-se teste qualitativo de cura utilizando a metodologia de análise de cura por MEK. O teste consiste em depositar um pedaço de algodão embebido na solução de MEK sobre o filme aplicado em substrato metálico e deixá-lo em repouso por 1 minuto. Após a remoção foi verificada a existência ou não de resquícios oriundos do algodão. A inexistência destes indica cura eficiente da tinta.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

---

### 4.5.2 *Espessura média das tintas em pó*

A medida de espessura média das tintas em pó aplicadas sobre os corpos de prova foi realizada pelo método magnético conforme norma ASTM D7378-10, com medidor Elcometer 345. As medidas foram realizadas com um gabarito em seis diferentes pontos da amostra, sendo que cada medida foi realizada em triplicata.

### 4.5.3 *Ensaio de brilho*

A análise de brilho com a finalidade de avaliar a influencia pó de PETpc na reflexão da luz foi realizada conforme a norma ASTM D523-08, utilizando um medidor de brilho Multi Gloss 268 plus da Konica Minolta com ângulo de 60°, em triplicata. Este ensaio foi realizado no LPOL.

### 4.5.4 *Ensaio de aderência*

A aderência das tintas em pó aplicadas sobre os corpos de prova de aço foi avaliada segundo a norma ASTM D3359-09 método B. Foram realizados seis cortes horizontais e seis cortes verticais com espaçamento de 2 mm e ângulo de 90° entre eles. Uma fita fibrosa 3M Scotch foi aplicada sobre a área cortada e com o auxílio de uma borracha, a região foi alisada, durante 90 segundos. Após, a fita foi removida em um único movimento em um ângulo de 180° e a área foi comparada com os padrões da mesma norma.

### 4.5.5 *Ensaio de flexibilidade*

O teste de flexibilidade das tintas em pó aplicadas sobre os corpos de prova de aço foi realizado conforme o método do mandril cônico segundo norma ASTM D522-93a, com o equipamento Gardner Conical Mandrel da BYK Gardner. Com a realização do ensaio de flexibilidade foi avaliada a presença ou ausência de fissuras ou defeitos no filme da tinta aplicada sobre os corpos de prova após o ensaio com aplicação desta deformação.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

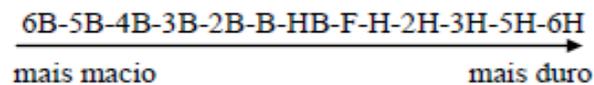
---

### 4.5.6 Ensaio de resistência ao impacto

O teste de resistência ao impacto foi realizado conforme a norma ASTM D2794-93, utilizando o equipamento Heavy-Duty Impact Tester da BYK Gardner, utilizando uma força de impacto de 50 kg·cm. Tanto para o impacto direto quanto para o reverso, a intenção era avaliar a resistência das tintas.

### 4.5.7 Dureza a lápis

Para avaliar a dureza do filme de tinta aplicado foi realizada a análise de dureza a lápis segundo a norma ASTM D3363-05. O ensaio iniciou pelo lápis de maior dureza seguindo a escala de dureza segundo a Figura 14.



**Figura 14.** Escala de dureza (ASTM, D3363-05).

O painel pintado foi colocado em uma superfície horizontal e a ponta do lápis foi posicionada sobre as tintas em pó aplicadas sobre os corpos de prova de aço em um ângulo de 45°. O lápis foi empurrado no sentido oposto ao operador com velocidade moderada e constante.

### 4.5.8 Ângulo de contato

Para medir a hidrofobicidade das tintas foi realizado o ensaio de o ângulo de contato (AC) a partir do método da Gota Sésil, que consiste em colocar uma gota do líquido teste (água deionizada) na superfície do corpo de prova. Uma imagem da gota é fotografada após, a imagem é exportada para o software Surftens 3.0 que calcula o valor do AC (WANKE, 2012).

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

---

### 4.5.9 Teste de exposição à névoa salina e migração subcutânea

Para avaliar o desempenho à corrosão das tintas foi realizado o ensaio de corrosão acelerada pelo método de exposição à névoa salina, que consiste em expor os corpos de prova em ambientes que simulem as condições encontradas em atmosferas marítimas. Este ensaio permite avaliar a capacidade de proteção das tintas em pó aplicadas sobre os corpos de prova de aço, bem como o pré-tratamento de superfície.

O teste de exposição à névoa salina das tintas foi realizado em uma câmara fechada da marca Bass, modelo USX-6000/2012, de acordo com a norma ASTM B117-11 por 504 horas de exposição. Observando as seguintes condições consideradas críticas:

- Pressão (constante) do ejetor: 0,7 kgf/cm<sup>2</sup> a 1,7 kgf/cm<sup>2</sup>
- Temperatura da câmara: 35°C ± 2°C
- Solução de cloreto de sódio: 5% ± 1%
- Faixa de pH: 6,5 a 7,2

Após a névoa salina, realizou-se o ensaio de migração subcutânea para verificar a aderência das tintas em pó aplicadas sobre os corpos de prova de aço conforme a norma ASTM D 1654-08. Para a amostra de tinta T2/0, os ensaios de névoa salina e migração subcutânea foram realizados em corpos de prova de dimensões menores as demais amostras.

### 4.5.10 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

A espectroscopia de impedância eletroquímica é uma técnica utilizada para analisar as propriedades eletroquímicas que ocorrem na interface eletrodo/solução, permitindo o monitoramento da degradação dos revestimentos quando expostos em ambientes agressivos.

Com o objetivo de analisar o desempenho dos filmes de tintas quanto às propriedades anticorrosivas e de barreira, a EIE foi realizada utilizando uma célula de três eletrodos posicionada no interior de uma gaiola de Faraday.

As medidas de EIE foram realizadas expondo uma área de 78 mm<sup>2</sup> da amostra em uma solução de 3,5% (p/v) de cloreto de sódio (NaCl). Os dados de EIE foram obtidos utilizando um potenciostato/galvanostato IviumStat da Ivium Technologies, auxiliado pelo software IviumSoft, aplicando uma faixa de frequência de 100 kHz a 10 mHz e uma amplitude de perturbação senoidal de 10 mV em torno do potencial de corrosão. As medidas foram realizadas como função do tempo de imersão (BERTUOLI, 2014).

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

---

Os ensaios de MEK, espessura de camada, aderência, flexibilidade, impacto, dureza, ângulo de contato, migração subcutânea, névoa salina e espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizados no Laboratório de Corrosão e Proteção Superficial (LCOR) da UCS.

### *4.5.11 Análise de Microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo (MEV-FEG)*

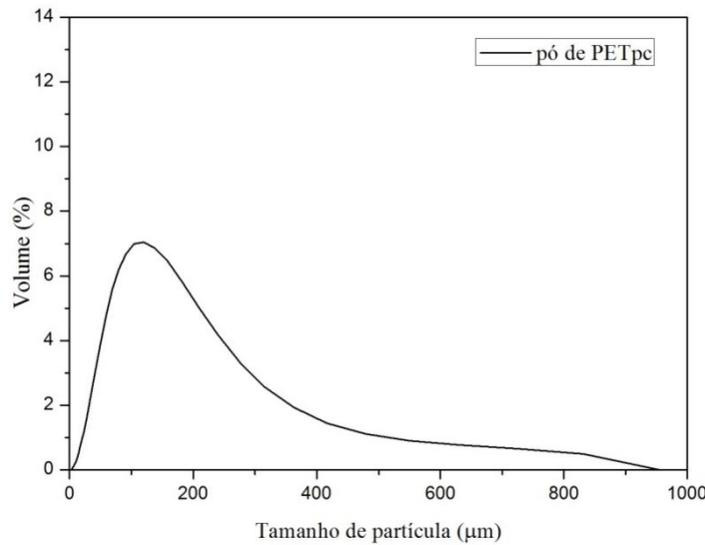
Foram realizadas as análises morfológicas da superfície dos corpos de prova antes e após o ensaio de EIE com solução de NaCl. A análise foi realizada no microscópio eletrônico de varredura de emissão de campo da marca Tescan modelo MIRA3 (MEV-FEG), no Laboratório Central de Microscopia da UCS.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Caracterização do PETpc

#### 5.1.1 Caracterização granulométrica do pó de PETpc

A curva de distribuição granulométrica da amostra de PETpc, obtidas por análise granulométrica está ilustradas na Figura 15.



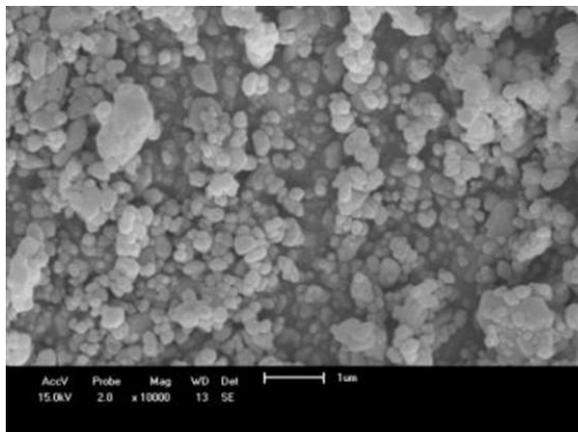
**Figura 15.** Curva de distribuição granulométrica da amostra de pó de PETpc.

O tamanho médio de partícula da amostra de pó de PETpc apresentou tamanho médio de  $114,3 \pm 2$  µm. Desta forma, a amostra de PETpc pode ser classificada como pó, pois apresentou tamanho médio inferior a 500 µm. Segundo Gomide (1991), partículas sólidas com tamanhos dentro da faixa granulométrica de 1 a 500 µm são classificadas como pó, e partículas sólidas com tamanhos que variam de 500 a 10000 µm como sólidos granulares.

Este tamanho de partícula é semelhante ao valor obtido nas análises de MEV, considerando que estas análises não eram representativas para a obtenção do tamanho médio de partícula, pois no MEV foi observada apenas uma região de uma pequena quantidade de amostra.

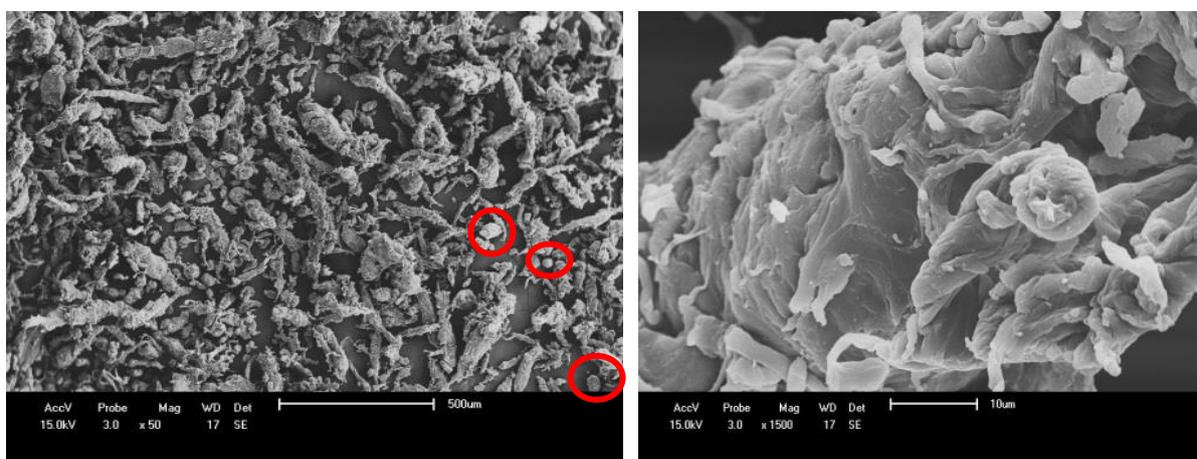
### 5.1.2 Caracterização morfológica do sulfato de bário e do PETpc

As Figuras 16 e 17 apresentam as micrografias da carga sulfato de bário e do pó de PETpc.



**Figura 16.** Micrografia de MEV da amostra de BaSO<sub>4</sub>.

A morfologia do BaSO<sub>4</sub> apresenta uma estrutura arredondada, de baixa razão de aspecto (L/D)  $1,37 \pm 0,36 \mu\text{m}$  com superfície, tamanho e forma das partículas regulares, em algumas regiões apresenta partículas aglomeradas. A razão de aspecto é considerada baixa quando comparada à argilominerais como a montmorilonita (MMT) que foi estudada por Relosi (2016), quando incorporada à tinta em pó com resina híbrida de poliéster e epóxi. Resultado similar foi observado por Piazza *et al.* (2011) ao avaliar a morfologia do BaSO<sub>4</sub>, indicando que as características destas partículas tendem a uma fraca interação entre carga e matriz polimérica.



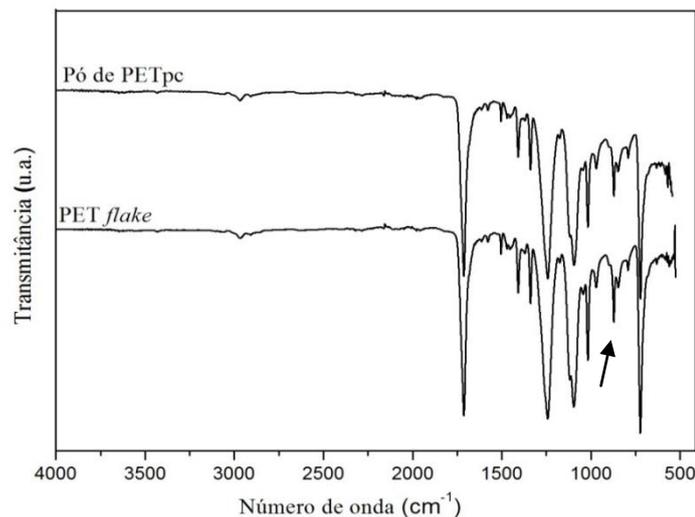
**Figura 17.** Micrografias de MEV da amostra do pó de PETpc com diferentes magnificações.

Nas micrografias obtidas por MEV observa-se que a amostra de pó de PETpc apresentou partículas com distribuição de dimensões não homogêneas, a maioria na forma de fragmentos alongados. Porém, observam-se também algumas partículas globulares (indicadas na Figura 17). Com uma magnitude maior, observou-se que a superfície alongada apresentava uma rugosidade de forma lamelar. Resultados similares foram encontrados por Duarte *et al.* (2003) ao estudar o pó de PETpc para recobrimento de metal por aspersão térmica. Observaram no MEV partículas do pó de PETpc com formas lamelares tipo lascas, do processamento do PETpc no moinho de facas com moagem criogênica e em um britador de rolos de ferro.

Devido às diferentes características morfológicas das partículas do BaSO<sub>4</sub> e do pó de PETpc não se pode esperar as mesmas propriedades da tinta em pó comercial e das tintas com adição de pó de PETpc. Outro fator importante é que o pó de PETpc possui composição orgânica enquanto que o BaSO<sub>4</sub> é um composto inorgânico.

### 5.1.3 Espectroscopia do Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 18 apresenta os espectros de infravermelho das amostras de PET *flake* e pó de PETpc.



**Figura 18.** Espectro de FTIR das amostras de PET *flake* e do pó de PETpc.

Ao comparar os espectros das amostras de PET *flake* e do pó de PETpc verifica-se similaridade entre os espectros analisados, não sendo observadas alterações em relação ao deslocamento e intensidade de bandas. Este resultado evidencia que não ocorreram mudanças

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

químicas durante os processos de moagem e homogeneização utilizados para obtenção do pó de PETpc.

No Quadro 3 estão apresentadas as bandas observadas no espectro de infravermelho com as respectivas atribuições. Foram encontradas as mesmas bandas características para as duas amostras de PET.

**Quadro 3.** Bandas de absorção do espectro de infravermelho das amostras de PET *flake* e pó de PETpc.

Nº de onda (cm <sup>-1</sup> )	Atribuição	Nº de onda (cm <sup>-1</sup> )	Atribuição
2960	Estiramento simétrico de C-H(CH <sub>2</sub> )		
1714	Estiramento C=O (carbonila) de grupo éster	1089	Estiramento C-O
1508	Estiramento C=C	1013	Vibração do anel benzênico no plano
1412	Estiramento C-C do anel aromático		
1336	Deformação C-H de CH <sub>2</sub>	875, 722 e 787	Vibração do anel benzênico
1290	Deformação angular no plano de aromáticos C-H		

As amostras de PET *flake* e do pó de PETpc apresentaram bandas características de 1714 cm<sup>-1</sup>, referente ao estiramento da carbonila de ésteres saturados, 722 cm<sup>-1</sup> referente à substituição “para” do anel aromático conjugado com a carbonila e a 2960 cm<sup>-1</sup> relativa ao estiramento da ligação C-H. Resultados similares foram observados em seus estudos por Moraes *et al.* (2011), Chen *et al.* (2013) e Santos (2012).

De acordo com SPINACE; DE PAOLI (2005) e HOLLAND; HAY (2002) no processo de degradação do PET pode ocorrer à formação de compostos de baixa massa molar, como acetaldeído e dietilenoglicol, com bandas características em 1725 e 980 cm<sup>-1</sup> respectivamente. Na análise por FTIR/ATR das amostras de PET *flake* e do pó de PETpc foi possível observar a banda de absorção do dietilenoglicol, evidenciando que ocorreu a degradação do PETpc antes dos processamentos realizados para obter o pó de PETpc.

Portanto, nas duas etapas, primeiramente para obtenção do PET *flake* e após para obtenção do pó de PETpc foram identificados processos de degradação. Porém, fica mais evidente o grau de degradação pelo cálculo do índice de carbonila.

A Tabela 4 apresenta o índice de carbonila para o PET *flake* e amostras de pó de PETpc, calculadas conforme a Equação 1.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

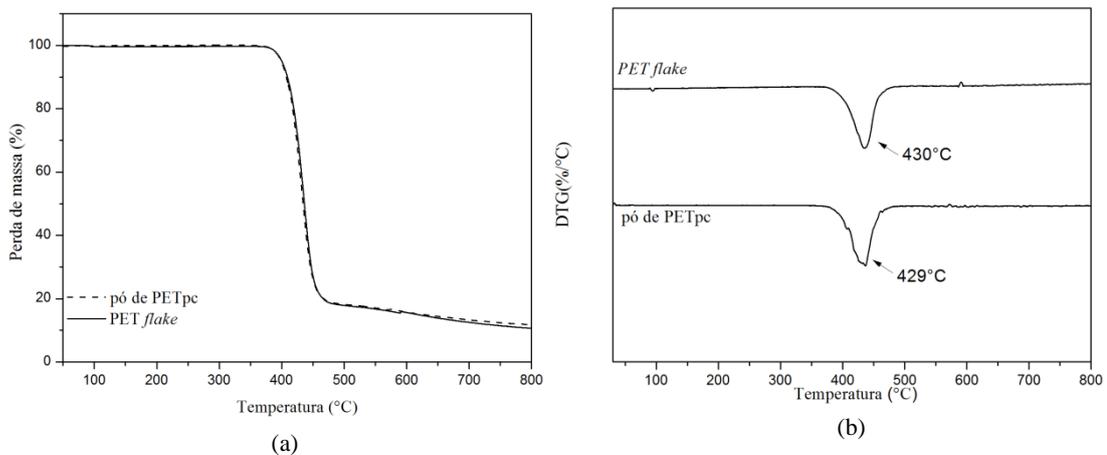
**Tabela 4.** Índice de carbonila para as amostras de PET *flake* e pó de PETpc.

Amostra	Índice de carbonila (%)
PET <i>flake</i>	41,6
Pó de PETpc	50,2

A partir dos resultados obtidos, observa-se que o aumento do IC das amostras do pó de PETpc em relação ao PET *flake*, caracterizando que ocorreu aumento no processo de degradação. O aumento de IC ocorre pela cisão de cadeias poliméricas devido aos processos mecânicos realizados (FERREIRA, 2007).

## 5.1.4 Análise termogravimétrica (TGA)

As características térmicas no TGA e as derivadas termogravimétricas (DTG) das amostras de PET *flake* e do pó de PETpc são apresentados na Figura 19. A Tabela 5 apresenta as temperaturas de degradação das amostras.

**Figura 19.** Termogramas de (a) TGA e (b) DTG das amostras de PET *flake* e do pó de PETpc.**Tabela 5.** Características térmicas das amostras de PET *flake* e pó de PETpc.

Amostra	Temperatura Inicial de Degradação (°C)	Temperatura Máxima de Degradação (°C)
PET <i>flake</i>	382	430
Pó de PETpc	383	429

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As amostras de PET *flake* e do pó de PETpc apresentaram um único evento de perda de massa. Na Tabela 5, observa-se a temperatura de máxima degradação em aproximadamente 430 °C. Resultado similar foi encontrado por Dimitrov *et al.* (2013) que associou este resultado a degradação da matriz polimérica, ou seja, a cisão aleatória das ligações ésteres da cadeia principal do PET resultando na formação de diferentes oligômeros.

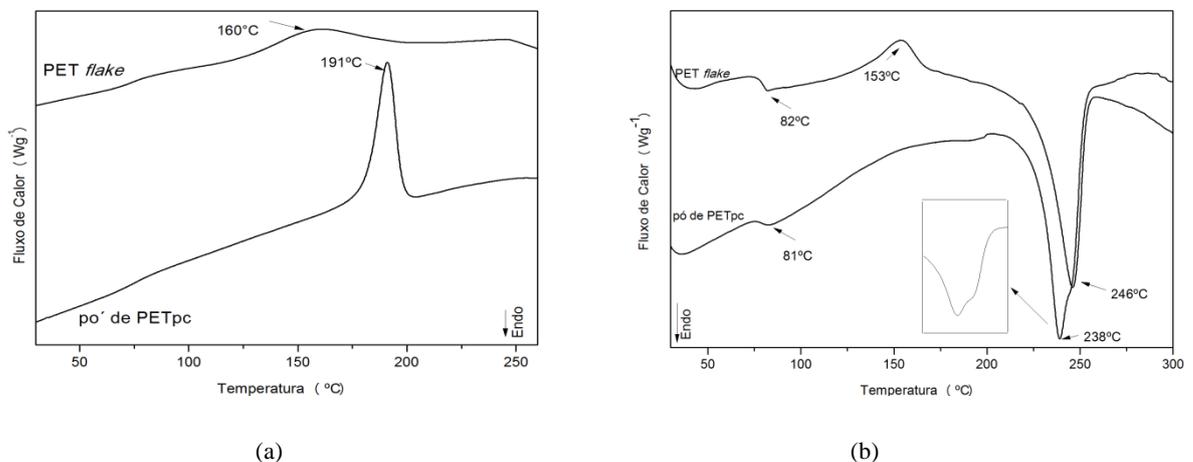
Os resultados apresentados na Tabela 5 indicam que as temperaturas iniciais de degradação das amostras PET *flake* e do pó de PETpc ocorreram em temperaturas próximas a 380 °C, corroborando com Ferreira *et al.* (2011) que, em seu estudo sobre *flakes* oriundos de garrafas PET, encontraram temperatura inicial de decomposição térmica em torno de 388 °C.

Os resultados obtidos a partir da análise de TGA evidenciam que não ocorreram mudanças térmicas maiores que 1°C entre o pó de PETpc que sofreu processos de moagem e homogeneização quando comparada a amostra de PET *flake*.

Valores semelhantes de temperatura de máxima degradação térmica foram informados no trabalho de Moura (2011), no qual o autor determinou a temperatura máxima degradação de 426 e 433 °C, para PET *flake* antes e após o processamento em extrusora de rosca simples, respectivamente.

### 5.1.5 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Os termogramas de DSC das amostras de PET *flake* e do pó de PETpc estão apresentados na Figura 20. A Tabela 6 apresenta os valores referentes: temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), temperatura de cristalização ( $T_c$ ), temperatura de fusão cristalina ( $T_m$ ), calor de cristalização ( $\Delta H_c$ ), calor de fusão ( $\Delta H_m$ ) e grau de cristalinidade ( $X_c$ ) das amostras.



**Figura 20.** Termograma de DSC do (a) resfriamento e da (b) segunda corrida das amostras de PET *flake* e pó de PETpc.

**Tabela 6.** Temperaturas características das amostras do PET *flake* e do pó de PETpc.

Amostras	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>c</sub> (°C)	T <sub>m</sub> (°C)	ΔH <sub>m</sub> (J.g <sup>-1</sup> )	X <sub>c</sub>	ΔH <sub>c</sub> (J.g <sup>-1</sup> )
PET <i>flake</i>	82	160	246	23,2	16,6%	20,5
Pó de PETpc	81	191	238	31,5	22,5%	39,9

Os resultados apresentados na Tabela 6 mostram valores próximos para T<sub>g</sub> entre as amostras de PET *flake* e pó de PETpc indicando que o processo de moagem e homogeneização não interferiu na conformação da cadeia polimérica.

Nos termogramas da etapa de resfriamento (Figura 20a), observou-se claramente uma melhor definição do pico de cristalização e mudança para temperatura mais elevada de T<sub>c</sub> do pó de PETpc. A amostra de PET *flake* não apresenta pico de cristalização bem definido, possivelmente devido a cinética de cristalização lenta do PET associada à elevada massa molar que por sua vez dificulta a mobilidade da cadeia polimérica retardando o processo de cristalização (VANINI *et al.*, 2013). Contudo, na Figura 20b verifica-se um pico exotérmico em 153 °C no termograma da amostra PET *flake*, sendo este associado uma cristalização secundária do PET durante a segunda corrida. Supõe-se que esta cristalização ocorre dentro dos esferulitos, o que por sua vez confirma que o PET *flake* não cristalizou totalmente durante o resfriamento (EVANGELISTA, 2010).

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 6 e Figura 20a a amostra de pó de PETpc apresentou T<sub>c</sub> mais elevada que a amostra de PET *flake* indicando que para amostra submetida ao processo de moagem e homogeneização, o processo de cristalização ocorreu de forma mais acelerada devido ao decréscimo da massa molar causado por reações de cisão de cadeia no processo de degradação termomecânica da amostra (LOPEZ *et al.*, 2014), (MAKKAM; HARNNARONGCHAI, 2014).

Outros autores também relataram aumento de T<sub>c</sub> quando submeteram amostras de PET a degradação termomecânica. Kiliars (2007), Spinace & De Paoli (2001) e Romão *et al.* (2010) em seus estudos sobre reprocesso do PET a partir de processos de injeção associaram o aumento de T<sub>c</sub> ao decréscimo da massa molar do PET causada por reações de cisão de cadeia que ocorrem durante o processo de degradação termomecânica do polímero, que por sua vez, facilita o empacotamento cristalino do polímero.

Observa-se na Tabela 6 que o grau de cristalinidade, X<sub>c</sub>, da amostra de pó de PETpc foi de 22,5% maior do que o da amostra PET *flake* que foi de 16,6%. Este comportamento é devido à degradação termomecânica sofrida durante o processo de moagem e

homogeneização, no qual há a formação de menores cadeias macromoleculares, que possuem melhor capacidade para o empacotamento dando origem à estruturas mais cristalinas. Resultado semelhante foi encontrado no estudo realizado por Teixeira *et al.* (2014) em que os autores verificaram aumento do  $X_c$  do PET reciclado. Segundo os autores a degradação ocorre mais acentuadamente na região amorfa, nessa região a perda de massa tenderá a ser maior que na região cristalina e, o resultado global é um aparente aumento da cristalinidade ( $X_c$ ). De acordo com De Paoli (2008) quando o PET é submetido a um esforço, os rompimentos iniciais ocorrerão exclusivamente na fase amorfa que liga as regiões cristalinas.

Matos (2009) ao estudar PETpc oriundo de garrafas descartáveis observou um aumento no grau de cristalinidade ( $X_c$ ) e também atribuiu esse fato a cisão de cadeias, provocando maior intensidade e interações intermoleculares.

Observa-se na Figura 19b que a amostra de pó de PETpc, apresentou uma redução da temperatura de fusão,  $T_m$ , em relação ao PET *flake*. Tal redução é atribuída à cisão de cadeia, a qual deslocou o pico de fusão para temperaturas mais baixas, justificando a presença de cristais menores. Desta forma, quanto menor a lamela do cristal, menor será a temperatura de fusão do material (UNGARI, 1999; ALONSO *et al.*, 2005).

Além disso, a amostra de pó de PETpc próximo do pico de fusão houve a formação de um ombro num detalhe da curva ( $T_{m'}$   $\cong$  245 °C). De acordo com Romão *et al.* (2010) este resultado indica um comportamento bimodal. O primeiro pico ( $T_m$ ) está relacionado com as lamelas imperfeitas que apresentam temperatura inferior a de fusão do PET (PRETTE, 2004) e o segundo pico ( $T_{m'}$ ) está relacionada a fusão dos cristais menos perfeitos formados durante o principal processo de cristalização que se originam da estrutura lamelar (SANCHES *et al.*, 2008). Logo, as etapas de moagem e homogeneização contribuíram para a formação deste ombro deslocando  $T_{m'}$  para temperaturas mais elevadas que  $T_m$  de pó de PETpc e próximas a do PET *flake*. Spinace & De Paoli (2001) observaram comportamento semelhante e relataram em seu estudo, que o aumento do número de cisões de cadeia melhora o tamanho e empacotamento dos cristais, como consequência ocorre o deslocamento de  $T_{m'}$  para temperaturas mais elevadas o que contribui para o aumento da entalpia de fusão.

Outros autores Romão *et al.* (2010), Badia *et al.* (2009) e Lopez *et al.* (2014) também observaram picos duplos de  $T_m$  para o PET e atribuíram o mesmo a degradação termomecânica do PET a qual ocorre preferencialmente nos domínios amorfos do polímero.

Dos resultados obtidos até o momento, pode-se inferir que as alterações observadas nas análises térmicas evidenciam o efeito da degradação do PET *flake* pelos processos termomecânicos realizados. A partir desta caracterização foi possível conhecer o

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

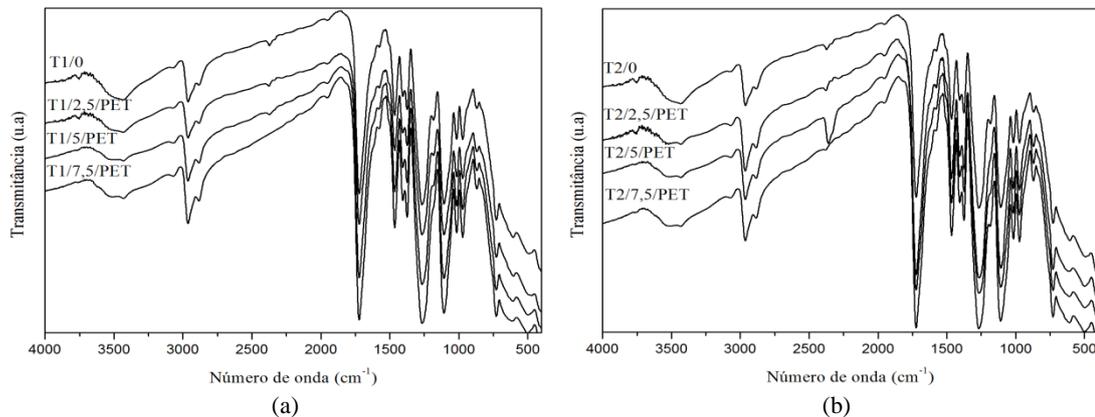
comportamento do pó PETpc, que após esta etapa será adicionado à formulação da tinta a partir de dois processos.

### 5.2 Caracterização das tintas em pó antes da aplicação nos corpos de prova (pré-cura)

Serão mostrados a seguir os resultados referentes aos ensaios realizados com as tintas em pó obtidas pelos dois processos denominados processo 1 e processo 2 e concentrações de 2,5, 5 e 7,5% do pó de PETpc. Para efeito de comparação também foram realizados ensaios com a formulação da tinta sem a adição de pó de PETpc.

#### 5.2.1 Espectroscopia do Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 21 apresenta o espectro de infravermelho das tintas em pó e o Quadro 4 contém as bandas observadas no espectro de infravermelho com suas respectivas atribuições.



**Figura 21.** Espectro de FTIR das amostras de tinta em pó obtidas a partir do processo 1 (a) e processo 2 (b).

**Quadro 4.** Bandas de absorção do espectro de infravermelho das amostras de tinta em pó Adaptado de (MAETENS, 2007).

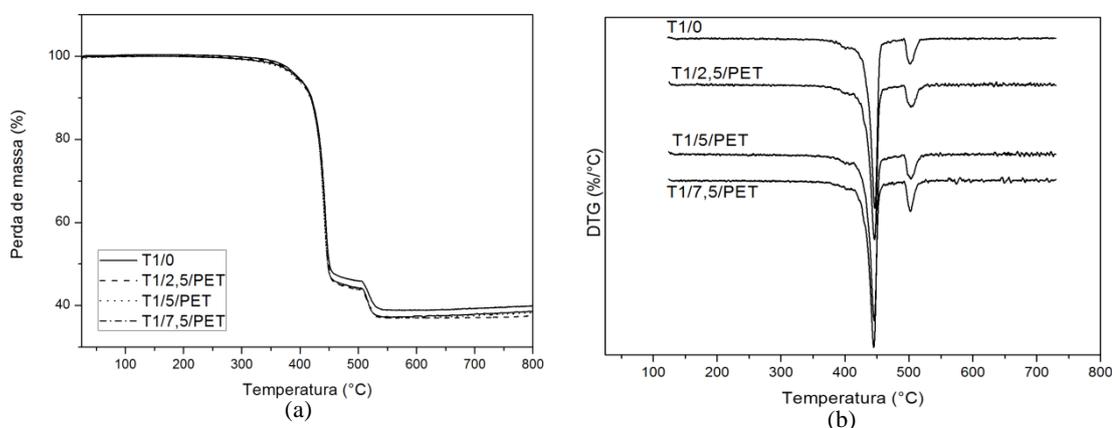
Nº de onda (cm <sup>-1</sup> )	Atribuição	Nº de onda (cm <sup>-1</sup> )	Atribuição
3600-3200	Estiramento dos grupos hidroperóxidos e O-H	1726-1712	Estiramento C=O
3000-2850	Estiramento CH <sub>2</sub>	1453-1386, 1320-1211, 950-900	Estiramento C-O do grupo OH
		770-735	Grupo C-H do anel aromático

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nos espectros de FTIR (Figura 21) das tintas em pó, observa-se a banda de estiramento de O-H de hidroxilas livres na região de  $3500\text{ cm}^{-1}$  referente às possíveis reações de hidrólise e foto-oxidação que indicam o processo de cura poliéster/TGIC. Em  $2953\text{ cm}^{-1}$  tem-se uma banda de absorção referente ao estiramento da ligação C-H de grupamentos  $\text{CH}_2$  e em  $1726\text{ cm}^{-1}$  relacionada ao estiramento da C=O de grupos ésteres. Observa-se bandas referentes ao estiramento das ligações C-O-C de grupos éteres na região de  $1310$  a  $915\text{ cm}^{-1}$  e em  $740\text{ cm}^{-1}$  referente à deformação angular fora do plano das ligações C-H do anel aromático (MAETENS, 2007). Observa-se variações na intensidade da banda  $2353\text{ cm}^{-1}$  das tintas do processo 2, que podem ter ocorrido devido a diferença de homogeneização do pó de PET com a resina. Também pode ter ocorrido devido ao baixo percentual de pó de PETpc que foi incorporado à resina e a baixa quantidade de amostras selecionadas para a realização dos ensaios. De acordo com Assis (2012) e Fehine *et al.* (2002), as medidas obtidas a partir da análise de FTIR são afetadas pela área da amostra, de acordo com o ângulo de contato com o feixe de luz e espessura da amostra. Sendo assim, é difícil obter comparações quantitativas absolutas para um dado valor de absorção.

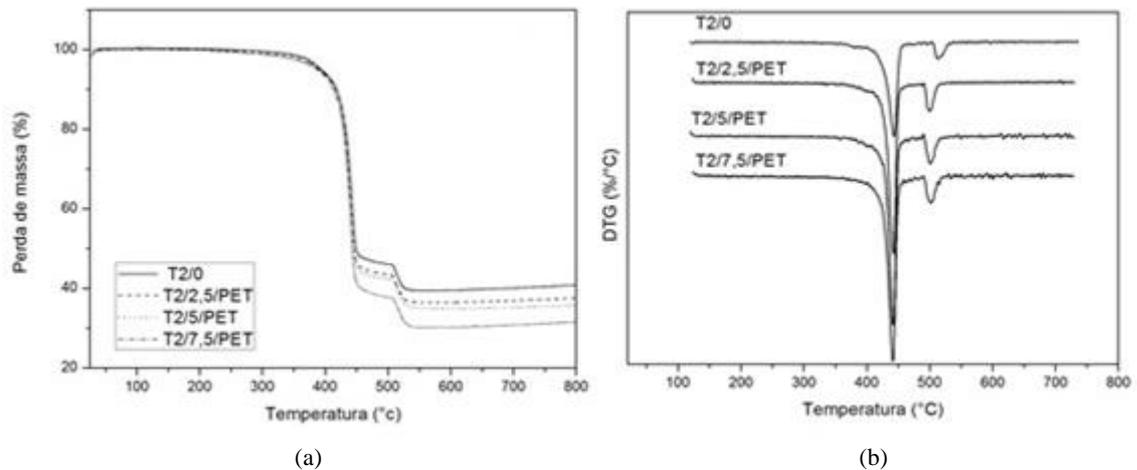
### 5.2.2 Análise termogravimétrica (TGA)

O comportamento térmico das tintas em pó base resina poliéster obtidas a partir dos dois processos e das diferentes concentrações de pó de PETpc foram avaliados pela análise de TGA e DTG. Os termogramas estão apresentados na Figura 22 e Figura 23.



**Figura 22.** Termograma de (a) TGA e (b) DTG das tintas obtidas no processo 1.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO



**Figura 23.** Termograma de (a) TGA e (b) DTG das tintas obtidas no processo 2.

Nos ensaios de TGA realizados para os dois processos de produção, as tintas em pó apresentaram dois eventos de perda de massa. O primeiro evento está associado à atmosfera inerte de  $N_2$  e o segundo está associado à atmosfera artificial de ar sintético, o qual acelera o processo de degradação da resina devido à atmosfera oxidativa. É possível observar acentuada perda de massa em aproximadamente  $440\text{ }^\circ\text{C}$  associada à degradação da matriz polimérica (GHENO *et al.*, 2015).

As características térmicas obtidas através dos termogramas de TGA e DTG para as tintas em pó estão apresentadas na Tabela 7.

**Tabela 7.** Valores das temperaturas de degradação inicial, máxima e percentual de resíduo das tintas obtidas a partir dos processos 1 e 2.

Amostra	Temperatura de degradação inicial ( $^\circ\text{C}$ )	Temperatura de degradação máxima ( $^\circ\text{C}$ )	Resíduo à $800\text{ }^\circ\text{C}$
T1/0	364,6	443,5	39,6%
T1/2,5/PET	365,2	443,1	37,9%
T1/5/PET	366,3	443,5	38,3%
T1/7,5/PET	361,5	441,1	38,7%
T2/0	332,2	443,0	40,8%
T2/2,5/PET	330,5	441,5	37,5%
T2/5/PET	303,0	441,0	35,8%
T2/7,5/PET	284,0	441,0	31,6%

A máxima degradação térmica está associada à decomposição da fração polimérica presente na mistura. Todas as tintas em pó apresentaram valores semelhantes da temperatura de máxima degradação, com variação de no máximo  $2^\circ\text{C}$ , independente do processo de produção e da concentração de pó de PETpc. Este efeito é justificado devido às tintas em pó em estudo e o pó de PETpc possuírem a mesma matriz polimérica (resina poliéster) e a baixa

concentração de pó de PETpc utilizado. A temperatura de máxima degradação do pó de PETpc (Figura 19b e Tabela 5) foi de 429°C, este valor é menor do que a temperatura que foi obtida nos ensaios com as tintas. Isto se deve ao fato de que a concentração de resina nas tintas tem maior concentração do que a concentração do pó de PETpc incorporado.

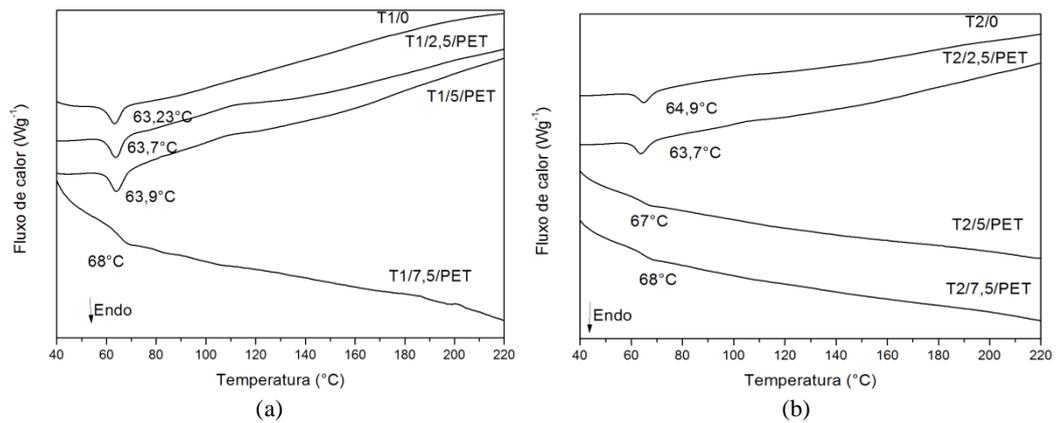
Observa-se na Tabela 7, a tinta T1/7,5/PET apresentou menor temperatura de degradação inicial. As tintas obtidas a partir do processo 2 apresentaram diminuição da temperatura inicial de degradação com o aumento da concentração de pó de PETpc. Ou seja, há uma tendência a redução da estabilidade térmica das tintas com o aumento da adição do pó de PETpc. Quanto maior a concentração de pó de PETpc menor a temperatura necessária para iniciar o processo de degradação da tinta. Portanto o processo 2 modificou o processo de degradação das tintas. A diminuição da temperatura de degradação inicial observada nas tintas obtidas pelo processo 2, refletem os processos termomecânicos adicionais (extrusora mono rosca e moagem) que parece contribuir para a degradação das tintas.

No que diz respeito aos resíduos, observou-se que as tintas com adição de pó de PETpc no processo 1, apresentaram valores de resíduo similares quando comparadas a tinta T1/0, no entanto esses resultados não eram esperados, pois os valores de resíduos não foi reduzido na mesma proporção que a concentração da carga foi substituída. No processo 2, observa-se uma redução do resíduo proporcional a concentração de PETpc. Os resíduos representam a fração não volátil presente ao final da análise de TGA, o qual é associado aos materiais inorgânicos presentes na amostra (negro de fumo, TiO<sub>2</sub> e BaSO<sub>4</sub>) que não se decompõe nas temperaturas aqui consideradas, até 800 °C (GHENO *et al.*, 2015).

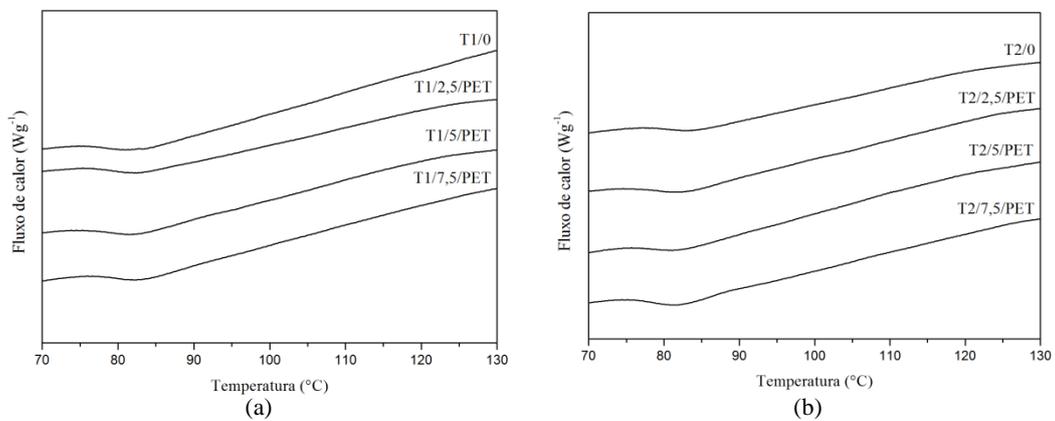
### 5.2.3 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Os termogramas do ensaio de calorimetria diferencial exploratória (DSC) das tintas em pó estão apresentados nas Figuras 24 e 25. A Tabela 8 contém os valores da  $T_m$  pó,  $T_{\text{reticulação}}$ , calor de reação ( $\Delta H_{\text{reticulação}}$ ) e  $T_g$  obtidos a partir da análise de DSC.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO



**Figura 24.** Termograma de DSC da primeira varredura dinâmica das tintas obtidas a partir dos processos 1(a) e 2 (b).



**Figura 25.** Termograma de DSC da segunda varredura dinâmica das tintas obtidas a partir dos processos 1(a) e 2 (b).

**Tabela 8.** Valores das  $T_m$  do pó,  $T_{\text{reticulação}}$ , calor de reação ( $\Delta H_{\text{reticulação}}$ ) e  $T_g$  das tintas em pó obtidas a partir dos processos 1 e 2.

Amostras	$T_m$ pó (°C)	$T_{\text{reticulação}}$ (°C)	$\Delta H_{\text{reticulação}}$ (J.g <sup>-1</sup> )	$T_g$ (°C)
T1/0	63,2	211,0	4,6	81,0
T1/2,5/PET	63,7	150,7	4,3	82,5
T1/5/PET	63,9	150,1	3,6	81,7
T1/7,5/PET	68,0	166,0	1,8	82,1
T2/0	64,9	150,0	1,7	81,9
T2/2,5/PET	63,7	150,0	1,2	81,4
T2/5/PET	67,0	149,9	3,7	81,4
T2/7,5/PET	68,0	157,8	3,6	82,1

Os eventos térmicos ocorridos durante a cura das tintas estão apresentados na Figura 23. Visualiza-se que as amostras de tinta em pó com até 5% de adição de pó de PETpc,

em ambos processos, e as tintas sem adição do pó de PETpc tiveram em comum um pico endotérmico de aproximadamente 63°C ( $T_{m \text{ do pó}}$ ). Parra *et al.* (2002) encontrou valores similares de  $T_g$  em seu estudo sobre tinta poliéster. Observa-se aumento de cerca de 2-5°C da  $T_{m \text{ do pó}}$  das tintas T1/7,5/PET, T2/5/PET e T2/7,5/PET quando comparadas com as outras amostras de tintas em pó. Isto significa que a adição de pó de PETpc aumenta o movimento molecular do sistema.

A T1/0 apresentou um valor de  $\Delta H_{\text{reticulação}}$  maior do que as tintas com a adição do pó de PETpc. A adição do pó de PETpc resultou no decréscimo do valor de  $\Delta H_{\text{reticulação}}$ . Isto pode estar relacionado a fraca dispersão das partículas de pó de PETpc no sistema reticulado, o que dificultou a reação e a cinética de cura das tintas, diminuindo a reatividade do sistema. Resultado similar foi encontrado por Piazza *et al.* (2012) no desenvolvimento de tinta em pó poliéster utilizando argila montmorilonita, os autores constataram que a adição da argila diminui a reatividade do sistema. Observa-se também uma diminuição da  $T_{\text{reticulação}}$  das tintas no processo 1, com adição de pó de PETpc quando comparada a T1/0.

No processo 2, a tinta com T2/7,5/PET apresentou maior  $T_{\text{reticulação}}$  entre as tintas avaliadas. Este fato pode ter ocorrido devido a este processo ter proporcionado uma maior interação entre o pó de PETpc e a resina poliéster. Isto pode ocasionar uma diminuição da mobilidade molecular. Outros autores também relacionaram maior  $T_{\text{reticulação}}$  com boa interação entre matriz polimérica e cargas utilizadas (PIAZZA *et al.*, 2012; MANSOORI *et al.*, 2011; GU;LIANG, 2003).

Em relação ao  $\Delta H_{\text{reticulação}}$  para as tintas obtidas no processo 2, a adição de 2,5% de pó de PETpc manteve os valores de calor de reação próximos, porém a adição de 5 e 7,5% ocasionou na liberação de maior calor de reação. Isto sugere que para as tintas obtidas pelo processo 2, a presença de PETpc facilitou a reação e a cinética de cura da matriz poliéster das tintas. Maiores concentrações de pó de PETpc no processo 2 tendem a aumentar a reatividade do sistema.

A  $T_g$  das tintas após a cura foi analisada a partir da segunda corrida dinâmica realizada na faixa de temperatura de 30 a 300°C. Observa-se na Tabela 8 que as tintas obtidas a partir de dois processos contendo diferentes concentrações de pó de PETpc não sofreram alteração nos valores de  $T_g$  após a cura. As temperaturas encontradas foram em torno de 82 °C. Resultados semelhantes de valor de  $T_g$  (em torno de 88 °C para tinta poliéster) foram relatados por MAFI *et al.* (2008).

### 5.3 Caracterização das tintas em pó após aplicação nos corpos de prova (pós-cura)

#### 5.3.1 Análise de cura por MEK

Os resultados do ensaio qualitativo de cura por MEK apresentaram tempo de 20 minutos a 200 °C. Estes valores foram satisfatórios para a cura completa das tintas em pó, as quais não apresentaram resíduos de algodão aderidos ao filme aplicado em substrato metálico após 60 segundos de teste. Desta forma, a adição/incorporação e os processos 1 e 2 não influenciaram no processo de cura das tintas.

#### 5.3.2 Espessura média dos revestimentos

Os resultados da medida da espessura média das tintas em pó aplicadas sobre os corpos de prova estão apresentados na Tabela 9.

**Tabela 9.** Espessura média dos corpos de prova com aplicação das tintas em pó obtidas a partir dos processos 1 e 2.

Amostra	Espessura média ( $\mu\text{m}$ )
T1/0	51 $\pm$ 1
T1/2,5/PET	58 $\pm$ 3
T1/5/PET	62 $\pm$ 2
T1/7,5/PET	56 $\pm$ 3
T2/0	118 $\pm$ 6
T2/2,5/PET	90 $\pm$ 10
T2/5/PET	102 $\pm$ 5
T2/7,5/PET	106 $\pm$ 7

Para aplicação das tintas em pó a partir do método de aplicação por pulverização eletrostática, foram utilizados para todas as amostras, os mesmos parâmetros de vazão de pó, corrente e tensão mantendo a mesma distância entre a pistola eletrostática e os corpos de prova.

Observa-se na Tabela 9 que quando há a comparação dos resultados de espessura das tintas do processo 1 com as tintas do processo 2 observa-se valores superiores de espessura média para as tintas em pó obtidas a partir do processo 2, em torno de 183%. Devido aos processos de moagem e extrusão que foram realizados no processo 2, supõe-se que a tinta tenha aumentado a cristalinidade e desta forma, tenha se tornado mais frágil o que implica em obter pós com menor tamanho médio de partícula, embora todas as tintas tenham passado pela

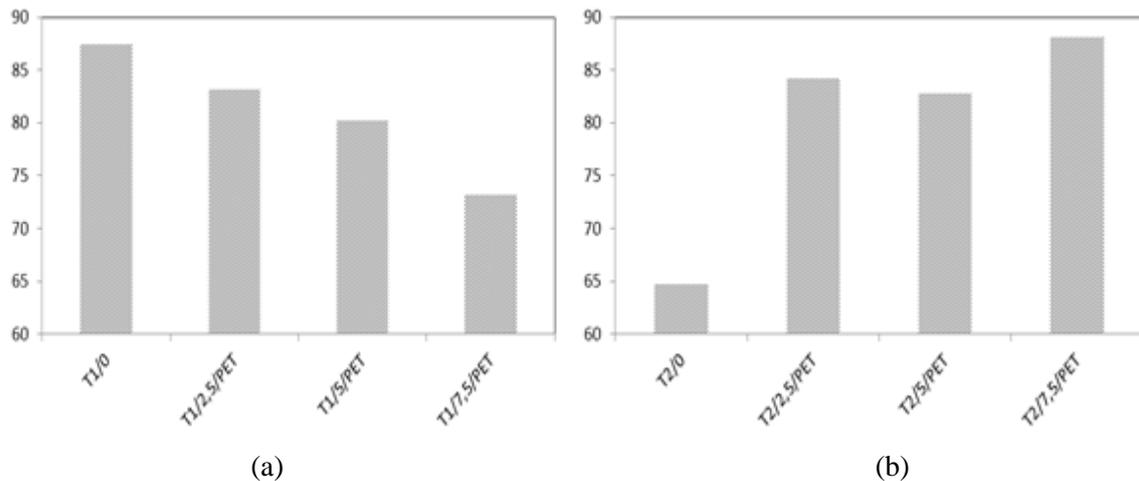
## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

mesma peneira. Então, o pó mais fino pode ter aderido com maior facilidade aos corpos de prova, aumentando a espessura da camada de tinta.

Portanto, neste trabalho, será possível realizar estudos comparativos de resistência mecânica e de proteção à corrosão apenas das amostras dentro de um mesmo processo de produção das tintas.

### 5.3.3 Ensaio de brilho

Na Figura 26 estão mostrados os resultados da análise de brilho realizado nas tintas em pó aplicadas sobre os corpos de prova de aço, obtidas a partir de dois processos de produção.



**Figura 26.** Resultados da análise de brilho em unidades de brilho (U.B.) a 60° das tintas em pó obtidas a partir de dois processos: (a) processo 1 e (b) processo 2.

Observa-se que para as tintas obtidas pelo processo T1, a adição de pó de PETpc ocasionou a redução de brilho das tintas. Quanto maior a concentração de pó de PETpc menor o brilho das tintas. No processo 1, a diminuição do brilho das tintas pode ser explicada devido ao tamanho das partículas de pó de PETpc serem maiores do que o tamanho das partículas da carga BaSO<sub>4</sub> conforme pode-se observar na análise de MEV (Figuras 16 e 17). Além disso, no processo 1 o pó de PETpc atua como carga, desta forma durante o processo de cura das tintas o pó de PETpc não funde permanecendo partículas aglomeradas de pó de PETpc na película da tinta, como consequência há uma irregularidade superficial. De acordo com Dullaert *et al.* (2011), pigmentos e/ou cargas com maiores tamanhos de partículas aumentam a rugosidade do revestimento resultando em um revestimento com acabamento fosco.

Resultado similar foi encontrado por Rossi *et al.* (2016) e Jarnstron *et al.* (2008) que perceberam queda nos valores de brilho de suas tintas com incorporação de argilominerais. Os autores atribuíram a queda de brilho à formação de aglomerados desses argilominerais que

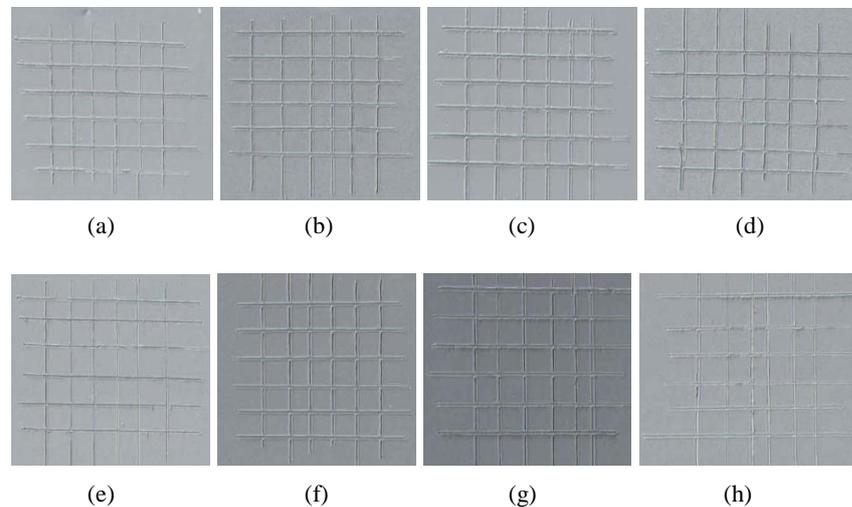
## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

por sua vez, interceptam a superfície da tinta aumentando sua rugosidade superficial resultando na reflexão difusa da luz incidente e na redução do brilho.

Para as tintas obtidas no processo T2, a adição de pó de PETpc ocasionou aumento do brilho das tintas com o aumento na concentração de pó de PETpc. O aumento da medida de brilho pode ser explicado devido a melhor dispersão e homogeneização de PETpc à matriz polimérica. No processo 2, durante o processo de extrusão em mono rosca o PETpc foi fundido junto a resina poliéster desta forma, o pó de PETpc foi incorporado a matriz polimérica. Kathalewar *et al.* (2013) afirma que o brilho do filme esta diretamente relacionado com a cristalinidade dos materiais presentes na cadeia principal do revestimento (cadeia polimérica).

### 5.3.4 Ensaio de aderência

O aspecto das tintas em pó obtidas a partir de dois processos contendo diferentes concentrações de pó de PETpc aplicados sobre aço após o ensaio de aderência são apresentados na Figura 27.



**Figura 27.** Fotografia dos corpos de prova submetidos ao teste de aderência (elaborada pelo autor, 2015).

(a) T1/0, (b) T1/2,5/PET, (c) T1/5/PET, (d) T1/7,5/PET,  
(e) T2/0, (f) T2/2,5/PET, (g) T2/5/PET e (h) T2/7,5/PET

Todas as amostras de tintas apresentaram aderência ao substrato e foram classificadas como 5B (0% de deslocamento), evidenciando que a obtenção das tintas a partir de dois processos e a presença de pó de PETpc em diferentes concentrações, não influenciaram as características de aderência das tintas ao substrato. A aderência das tintas, além da

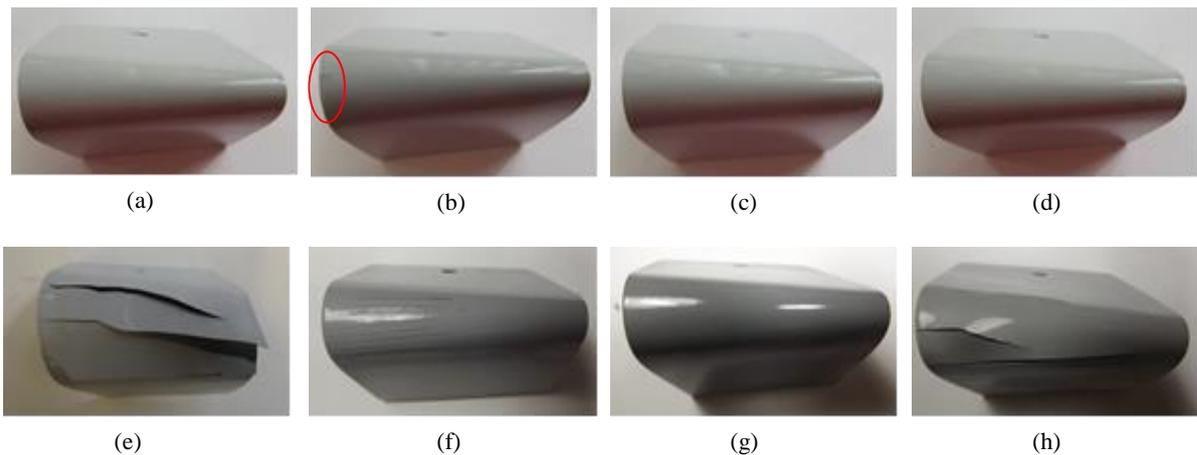
## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

composição química e da resina, está também associada à eficiência do pré-tratamento utilizado na preparação dos substratos metálicos, neste estudo a fosfatização de zinco.

O pré-tratamento da superfície do substrato metálico influencia fortemente o seu comportamento físico e químico (JEGDIC *et al.*, 2011b). De acordo com Bajat *et al.* (2008) a camada de fosfato aumenta a porosidade entre o substrato e a película de tinta. O revestimento mais poroso fornece pontos de ancoragem que resultam em uma melhor aderência da tinta no substrato metálico.

### 5.3.5 Ensaio de flexibilidade

A Figura 28 apresenta o resultado do ensaio de flexibilidade com mandril cônico realizado nos corpos de prova de aço carbono revestidos com a tinta em pó base resina poliéster obtidas a partir dos dois processos e concentrações de pó de PETpc.



**Figura 28.** Figura dos corpos de prova submetidos ao teste de flexibilidade por mandril cônico (elaborada pelo autor, 2015).

(a) T1/0, (b) T1/2,5/PET, (c) T1/5/PET, (d) T1/7,5/PET,  
(e) T2/0, (f) T2/2,5/PET, (g) T2/5/PET e (h) T2/7,5/PET

A análise qualitativa das amostras submetidas ao teste de flexibilidade indicou trincas na amostra T1/2,5/PET, as demais amostras de tintas do processo 1 não apresentaram trincas visíveis. Estes resultados podem estar associados à dispersão das partículas de PETpc. Provavelmente na T1/2,5/PET formaram-se pontos de aglomeração de PETpc. Como o PETpc aumenta sua cristalinidade de acordo com o aumento de processos realizados, nos pontos de aglomeração o pó de PETpc favoreceu a fragilidade das tintas. Takeshita *et al.* (2012) em seu estudo sobre resina em pó poliéster atribuiu os resultados não satisfatórios da resistência ao impacto ao aumento da cristalinidade do revestimento. Com o aumento da cristalinidade do

filme o mesmo tem sua rigidez aumentada e tornando-se, desta forma, quebradiço e frágil reduzindo sua flexibilidade.

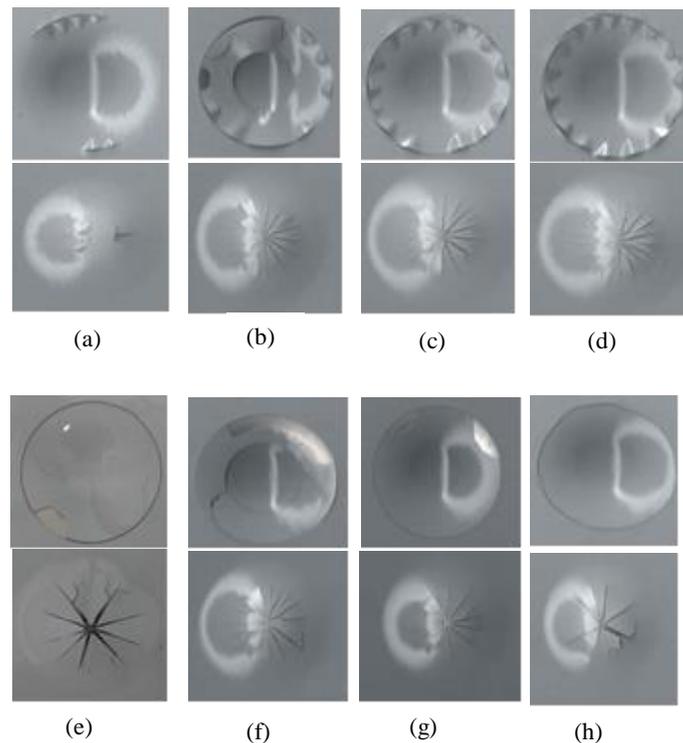
A amostra de T2/0 apresentou deslocamento da tinta. A tinta com adição de 2,5% de pó de PETpc apresentou trincas e a adição de 7,5% de pó de PETpc apresentou deslocamento, enquanto que T2/5/PET apresentou resultado satisfatório neste ensaio. Desta forma, a adição e concentrações de PETpc influenciaram o desempenho da tinta.

Ao incorporar 2,5 e 5% de pó de PETpc nas tintas obtidas pelo processo 2, ocorreu uma melhora gradual na flexibilidade da tinta quando comparados a T2/0. Este resultado ocorreu devido a aderência entre a tinta e o substrato metálico e a coesão ente as moléculas da tinta. Porém a adição de 7,5% de pó de PETpc no processo 2, apresentou falhas na flexibilidade da tinta, provavelmente este aumento de concentração de pó de PETpc na formulação da tinta, tornou a tinta curada mais frágil. Resultado semelhante foi encontrado por Piazza *et al.* (2011) onde os autores compararam o desempenho de duas tintas em pó com diferentes cargas (sulfato de bário e argila montmorilonita) e constataram que o aumento na concentração da carga montmorilonita tornou a tinta curada mais frágil, associado a diminuição da mobilidade molecular.

Outro fator que influenciou nos resultados insatisfatórios das tintas do processo 2 foi a elevada espessura média das tintas obtidas a partir deste processo. A elevada espessura do revestimento favoreceu o deslocamento das tintas.

### 5.3.6 Ensaio de resistência ao impacto

Os resultados do ensaio de impacto direto e reverso das placas de aço revestidos com a tinta base resina poliéster, obtidas a partir de dois processos e diferentes concentrações de pó de PETpc, estão apresentadas na Figura 29.



**Figura 29.** Figura dos corpos de prova submetidos ao teste impacto direto/reverso (elaborada pelo autor, 2015).

(a) T1/0, (b) T1/2,5/PET, (c) T1/5/PET, (d) T1/7,5/PET,  
(e) T2/0, (f) T2/2,5/PET, (g) T2/5/PET e (h) T2/7,5/PET.

Segundo a análise visual observou-se que todas as amostras apresentaram fissuras e deslocamento do filme com a aplicação das forças inversa e reversa. Desta forma, a adição do pó PETpc nos dois processos de obtenção das tintas, não alteraram a resistência ao impacto das mesmas.

Kathalewar *et al.* (2013) observaram resultados insatisfatórios no ensaio de impacto. Os autores estudaram a síntese de uma resina poliuretânica, a partir da reciclagem química do PETpc, para utilização em revestimentos orgânicos. Os autores atribuíram os resultados insatisfatórios à natureza frágil do revestimento obtido, provavelmente devido à existência de estruturas rígidas em toda cadeia principal a resina.

### 5.3.7 Dureza a lápis

A Tabela 10 apresenta os valores de dureza a lápis das tintas em pó aplicadas sobre os corpos de prova de aço obtidas a partir de dois processos e diferentes concentrações de pó de PETpc.

**Tabela 10.** Resultado do teste de dureza a lápis das tintas em pó obtidas a partir dos processos 1 e 2.

Amostra	Dureza a lápis
T1/0	H
T1/2,5/PET	H
T1/5/PET	H
T1/7,5/PET	H
T2/0	H
T2/2,5/PET	H
T2/5/PET	H
T2/7,5/PET	H

Os diferentes processos e concentrações de pó de PETpc não alteraram a dureza a lápis das amostras de tintas apresentaram dureza a lápis H. Este resultado corrobora com a análise de DSC das tintas onde não foi constatado alteração nos valores de  $T_g$  quando comparadas as tintas obtidas partir dos dois processos e diferentes concentrações de pó de PETpc. De acordo com a literatura (MISCHKE, 2000) para sistemas termorrígidos, a dureza do filme obtido foi influenciada pela  $T_g$  dos mesmos. Portanto, a concentração de pó de PETpc e os dois processos utilizados para produção das tintas não interferiram na dureza das tintas.

### 5.3.8 Ângulo de contato

A fim de verificar o grau de hidrofobicidade das tintas em pó foram realizadas medidas de ângulo de contato da gota d'água com a superfície. O valor médio encontrado para o ângulo das amostras está descrito na Tabela 11.

**Tabela 11.** Valores de ângulo de contato dos corpos de prova com as tintas em pó obtidas a partir dos processos 1 e 2.

Amostra	Ângulo de contato (°)
T1/0	81
T1/2,5/PET	79
T1/5/PET	79
T1/7,5/PET	78
T2/PET	80
T2/2,5/PET	80
T2/5/PET	79
T2/7,5/PET	79

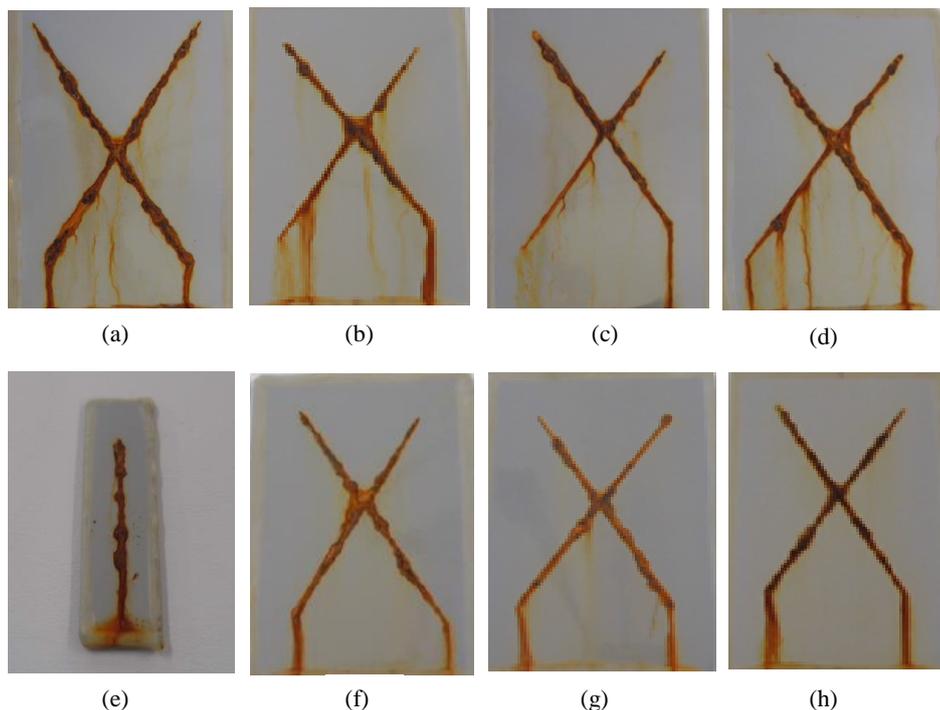
Observa-se na Tabela 11, que todas as amostras apresentaram valores de ângulo de contato inferiores a  $90^\circ$ . De acordo com Goud *et al.* (2010), um ângulo com valores abaixo de  $90^\circ$  apresenta uma excelente molhabilidade da superfície.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As amostras apresentaram valores de ângulo de contato muito próximas, desta forma a adição de pó de PETpc e os processos estudados não modificaram as características de molhabilidade da superfície das amostras.

### 5.3.9 Teste de exposição à névoa salina

O desempenho em relação a proteção à corrosão das tintas em pó aplicadas sobre os corpos de prova foi avaliado pela exposição a névoa salina. Todas as amostras apresentaram corrosão vermelha abundante e volumosa com acúmulo e escorrimento de produto de corrosão vermelha na região da incisão após 24 horas de exposição. Até 264 horas de exposição, não foi possível observar diferenças no comportamento das amostras. Após 504 horas de exposição, não observou-se a presença de bolhas, empolamento ou deslocamento das amostras. A Figura 30 mostra a aparência dos corpos de prova após 504 horas de exposição a névoa salina.



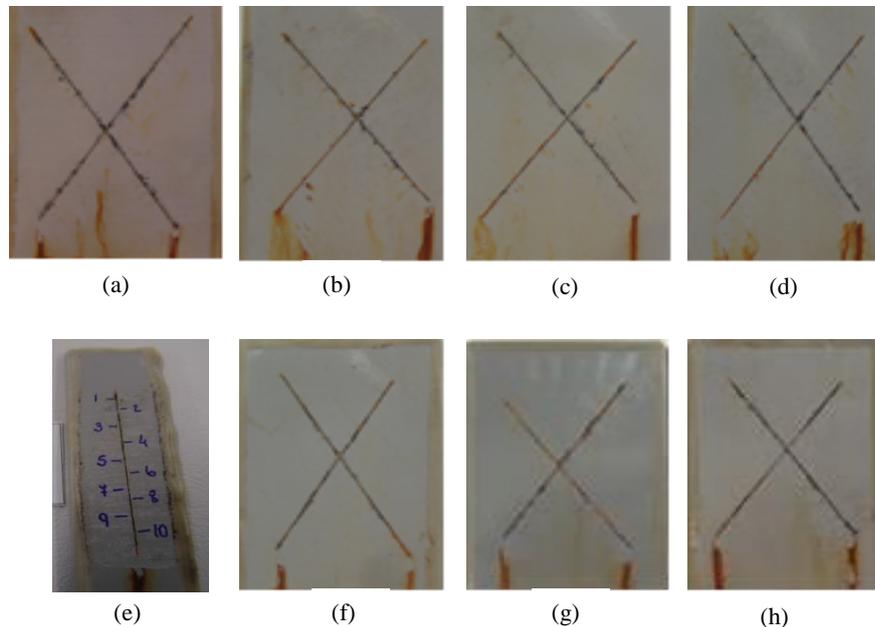
**Figura 30.** Fotografia dos corpos de prova após 504 horas de exposição ao ensaio de névoa salina (elaborada pelo autor, 2016).

(a) T1/0, (b) T1/2,5/PET, (c) T1/5/PET, (d) T1/7,5/PET,  
(e) T2/0, (f) T2/2,5/PET, (g) T2/5/PET e (h) T2/7,5/PET.

No ensaio de migração subcutânea não foi possível constatar o deslocamento das tintas nas amostras. Desta forma, a adição de pó de PETpc nas concentrações testadas e os

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

dois processos estudados não influenciam o desempenho das tintas no ensaio de névoa salina. Os resultados do ensaio de migração subcutânea estão apresentados na Figura 31.



**Figura 31.** Fotografia dos corpos de prova submetidos ao ensaio de migração subcutânea (elaborada pelo autor, 2016).

(a) T1/0, (b) T1/2,5/PET, (c) T1/5/PET, (d) T1/7,5/PET,  
(e) T2/0, (f) T2/2,5/PET, (g) T2/5/PET e (h) T2/7,5/PET.

O comportamento satisfatório das amostras de tintas em pó nos ensaios de névoa salina e migração subcutânea podem ser associados aos resultados obtidos na aderência das tintas ao substrato.

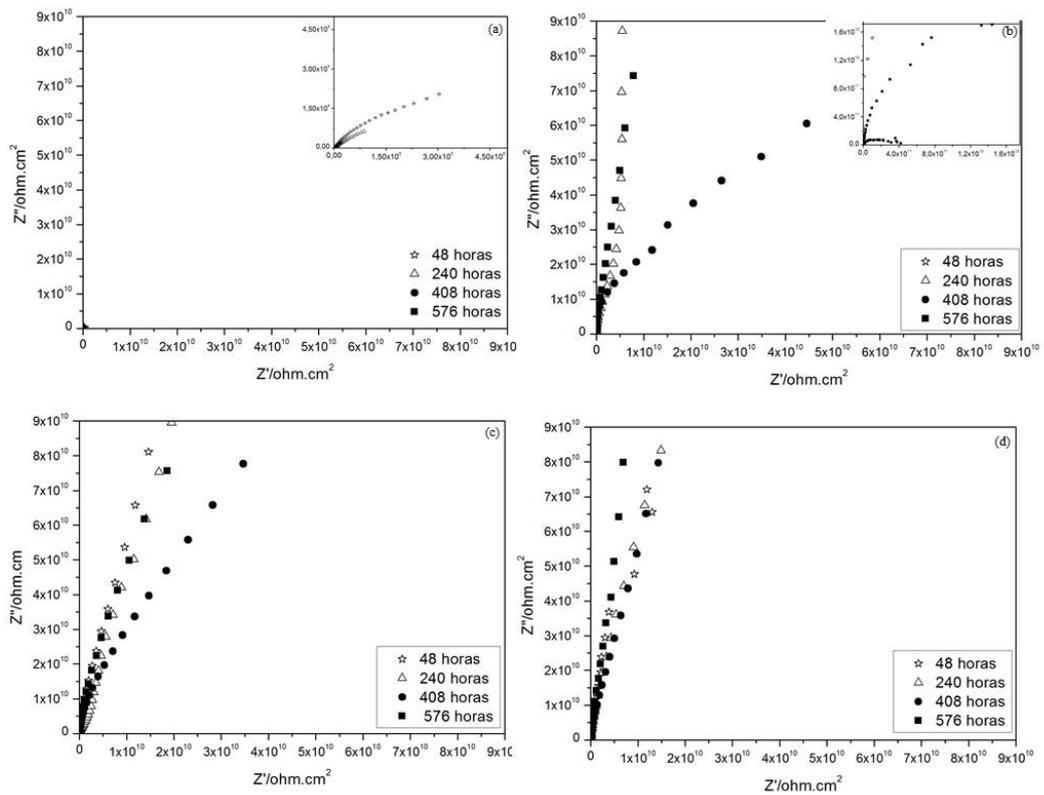
Resultados semelhantes nos ensaios de névoa salina foram encontrados por Atta *et al.* (2006) que estudaram uma resina epóxi obtida a partir da reciclagem química do PETpc para aplicações em revestimentos. Nesse estudo, as tintas obtiveram boa aderência ao substrato. De acordo com os autores, a falta de aderência da tinta ao substrato compromete o revestimento. Defeitos como rachaduras, deslocamento ou bolhas podem se formar devido à ação mecânica causada pelos produtos de corrosão formados.

### 5.3.10 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

As Figuras 32 e 33 apresentam os diagramas de Nyquist das tintas em pó aplicadas sobre os corpos de prova de aço obtidos a partir de dois processos contendo diferentes

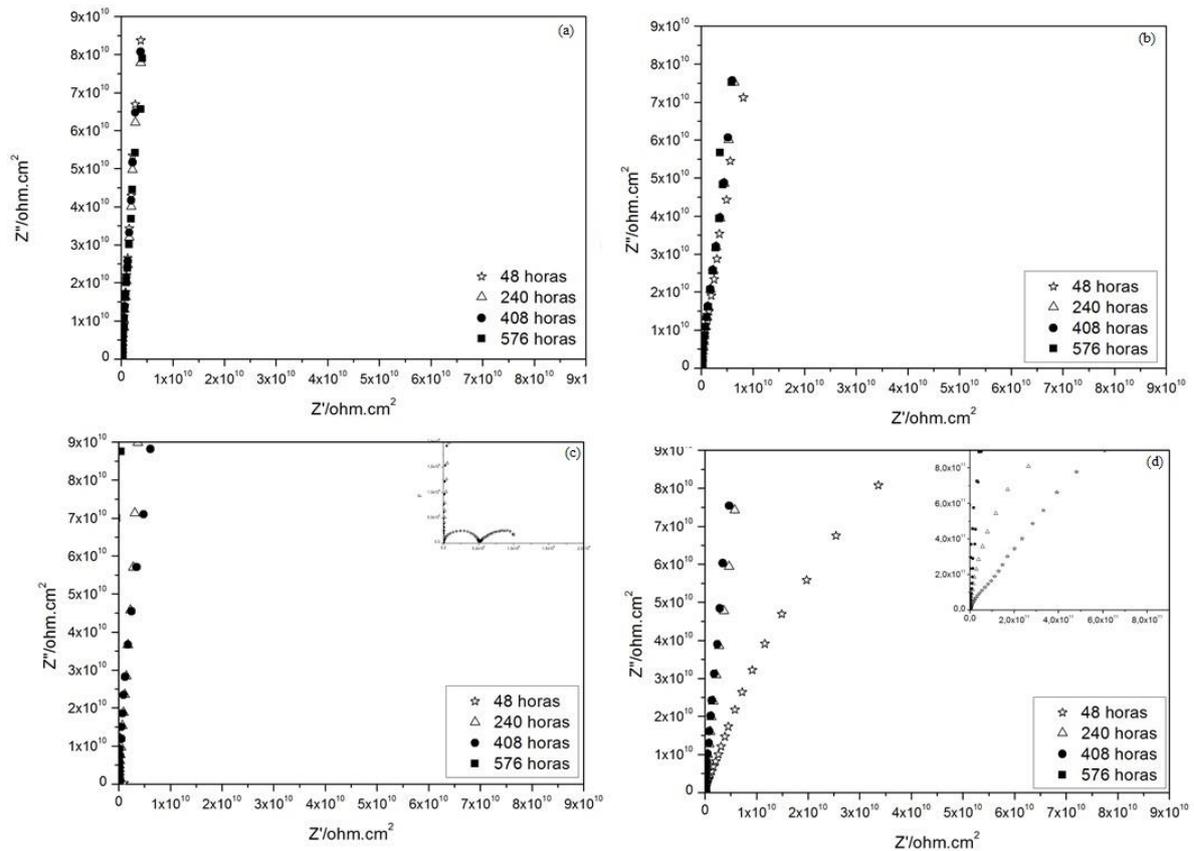
## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

concentrações de pó de PETpc aplicados sobre os corpos de prova de aço carbono após diferentes tempos de imersão.



**Figura 32.** Diagramas de Nyquist dos corpos de prova após diferentes tempos de imersão para o processo 1: (a) T1/0, (b) T1/2,5/PET, (c) T1/5/PET, (d) T1/7,5/PET.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO



**Figura 33.** Diagramas de Nyquist dos corpos de prova após diferentes tempos de imersão para o processo 2: (a) T2/0, (b) T2/2,5/PET, (c) T2/5/PET e (d) T2/7,5/PET.

A partir dos diagramas de Nyquist observou-se que para ambos os processos de obtenção de tintas em pó, para todos os tempos de imersão estudados, o comportamento de todas as amostras sofreram alteração durante os diferentes tempos de imersão.

Para as tintas obtidas pelo processo 1, observou-se na tinta T1/0 a formação de arcos capacitivos (semicírculos) para todos os tempos de imersão apresentados no diagrama. Com o aumento do tempo de imersão observou-se redução da resistência da tinta. Segundo Behzadnasab *et al.* (2011) a redução da resistência pode estar relacionada ao aumento da taxa de corrosão devido o surgimento de novos poros ou a presença de falhas no revestimento. A tinta T1/2,5/PET inicialmente apresentou comportamento semelhante a de um capacitor ideal, evidenciado pela tendência de formação de curvas retilíneas próximas ao eixo  $Z_{\text{imaginário}} (Z'')$ . Em 576 horas de imersão a tinta apresentou um único arco capacitivo. De acordo com Silva (2006) e Wolyneć (2003) quando ocorre a diminuição da impedância do filme, provavelmente há a permeação do eletrólito (solução de NaCl) ao mesmo e eventual ataque ao substrato, ocorrendo o início do processo de corrosão. Após o ensaio de impedância, foi observado em T1/0 e T1/2,5/PET, aparente corrosão em único ponto da superfície.

Os melhores comportamentos de proteção à corrosão verificados nas tintas obtidas no processo 1 foram das amostras T1/5/PET, que não apresentou arcos capacitivos durante os tempos de imersão estudados. A amostra T1/7,5/PET com o aumento do tempo de imersão, obteve menores valores de impedância, e não apresentou formação de arcos capacitivos. Estas amostras apresentaram tendência a uma propriedade de barreira ideal. Durante todo o tempo de imersão, as curvas de impedância destas amostras, mantiveram o comportamento similar ao de um capacitor ideal apresentando tendência de retas paralelas ao eixo  $Z''$ .

A partir dos diagramas de Nyquist, foi possível observar que as tintas obtidas no processo 2, para todas as amostras, nos tempos de imersão estudados, apresentaram comportamento ideal de impedância sendo mais evidenciado nas tintas T2/0 e T2/2,5/PET.

A amostra com a tinta T2/5/PET após 48 horas de imersão apresentou dois arcos capacitivos em altas frequências, evidenciando um processo de difusão, ou seja, o eletrólito (solução de NaCl) possivelmente penetrou a camada de tinta e atingiu a próxima camada protetiva. Neste caso, provavelmente os poros da camada de fosfato, onde ocorre o início do processo de difusão do eletrólito (DEFLORIAN *et al.*, 2014).

A amostra com a tinta T2/7,5/PET apresentou comportamento similar a de um capacitor ideal com uma tendência ao aumento de impedância com o aumento do tempo de imersão, desta forma, não atingindo o substrato metálico.

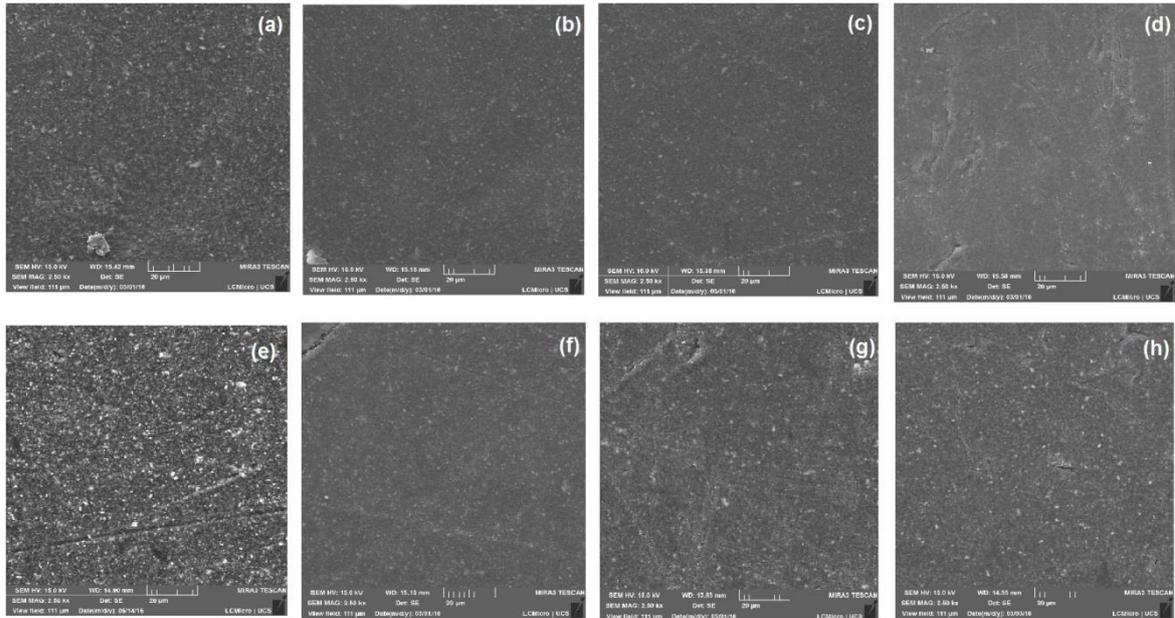
A partir da análise visual, não foi evidenciado corrosão em nenhuma amostra de tinta obtida pelo processo 2. A adição de pó de PETpc juntamente com um eficiente pré-tratamento (neste estudo foi o de fosfatização de zinco), atuaram como barreira efetivamente protetora do substrato, dificultando a passagem do eletrólito no substrato. De acordo com Bajat *et al.* (2010) o revestimento de fosfato serve como uma camada barreira para o agente de corrosão, adiando o tempo necessário para o eletrólito alcançar a superfície do metal.

Os resultados obtidos nos ensaios de impedância eletroquímica corroboram os obtidos nos ensaios de nevoa salina e aderência.

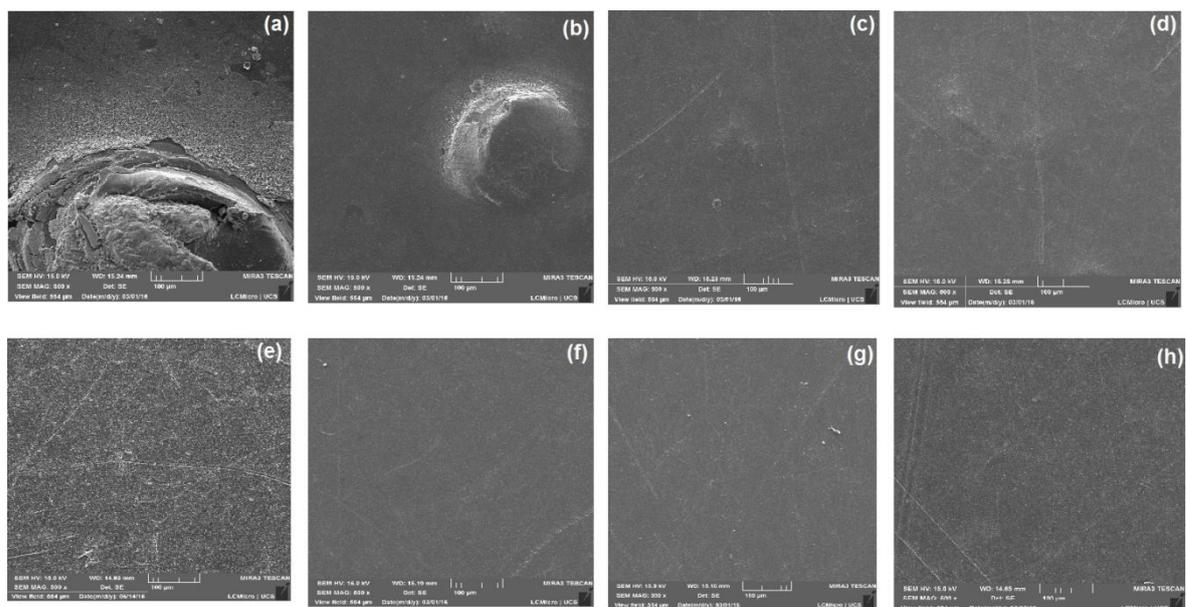
### 5.3.11 Análise de microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo (MEV-FEG)

As imagens obtidas nas análises de MEV-FEG das imagens da superfície das tintas em pó aplicadas sobre os corpos de prova de aço antes e após o ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) dos substratos metálicos, são mostradas na Figura 34 e 35.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO



**Figura 35.** Micrografias obtidas por MEV-FEG da superfície dos corpos de prova antes do ensaio de EIE (a) T1/0, (b) T1/2,5/PET, (c) T1/5/PET, (d) T1/7,5/PET, (e) T2/0, (f) T2/2,5/PET, (g) T2/5/PET e (h) T2/7,5/PET.



**Figura 34.** Micrografias obtidas por MEV-FEG da superfície dos corpos de prova após o ensaio de EIE (a) T1/0, (b) T1/2,5/PET, (c) T1/5/PET, (d) T1/7,5/PET, (e) T2/0, (f) T2/2,5/PET, (g) T2/5/PET e (h) T2/7,5/PET.

Observa-se nas imagens de MEV-FEG das superfícies das amostras antes do ensaio de EIE (Figura 34) a distribuição de pigmentos e cargas nas tintas. É possível observar nas tintas obtidas pelo processo 1 e 2 não foi possível detectar o pó de PETpc adicionado à formulação nas imagens de MEV-FEG das amostras. Visualiza-se que com a adição de pó de PETpc menor é a visualização das cargas.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

---

Nas micrografias obtidas após o ensaio de EIE (Figura 35) foi possível observar corrosão nas tintas T1/0 e T1/2,5/PET corroborando com os resultados obtidos no ensaio de EIE. Porém não foi possível verificar corrosão na micrografia da amostra T2/5/PET e nem mesmo na análise visual da mesma. Este resultado confirma que os dois arcos capacitivos visualizados em 48 horas de imersão (Figura 32c) provavelmente indicam que, os íons da solução de NaCl atacaram primeiramente a camada de fosfato e não o metal. Resultados similares foram encontrados por Francisco (2013) que em seu estudo sobre avaliação de diferentes pré-tratamentos sobre aço combinado com tintas anticorrosivas verificou semicírculos em suas amostras de tinta após 530 horas de imersão atribuindo a difusão apenas a camada de fosfato e não ao substrato.

## 6 CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos, pode-se concluir que:

- 1) Após os processos de moagem e homogeneização do PET *flake*:
  - obteve-se o pó de PETpc, o qual foi possível ser adicionado à formulação das tintas das tintas em pó base resina poliéster;
  - no ensaio de FTIR, ao comparar os espectros das amostras de PET *flake* e pó de PETpc, não se observou alterações em relação ao deslocamento e intensidade das bandas evidenciando que não ocorreram mudanças nas estruturas químicas;
  - com o cálculo de IC verificou-se que ocorreu degradação do pó de PETpc em relação ao PET *flake*;
  - os resultados obtidos a partir das análises de TGA não evidenciaram mudanças térmicas entre as amostras de PET *flake* e pó de PETpc. Portanto estes processos não interferiram nas características térmicas do pó de PETpc ;
  - nos resultados de DSC a amostra de pó de PETpc apresentou  $T_c$  e  $X_c$  superiores aos encontrado para a amostra de PET *flake*, indicando que as amostras submetidas a estes processos sofreram degradação termomecânica.
  
- 2) Tintas obtidas pelo Processo 1:
  - a partir das análises de TGA das tintas constatou-se que todas as amostras de tinta em pó apresentaram valores próximos para a temperatura de máxima degradação e valores. A tinta com adição de T1/7,5/PET apresentou a menor temperatura de degradação inicial;
  - nos ensaios de DSC, as tintas T1/2,5/PET, T1/5/PET e T1/7,5/PET apresentaram menores valores de  $\Delta H_{\text{reticulação}}$ , desta forma o pó de PETpc diminui a reatividade do sistema;

## 6 CONCLUSÃO

---

- em todas as concentrações de pó de PETpc avaliadas houve redução do brilho;
- no ensaio de flexibilidade somente a amostra T1/2,5/PET apresentou trincas no filme;
- a adição de pó de PETpc nas concentrações testadas não alterou as propriedades de dureza, aderência, impacto das tintas e ângulo de contato.
- no ensaio de névoa salina, todas as tintas ensaiadas não apresentaram resultados satisfatórios de desempenho à corrosão. Este resultado pode ser associado à aderência das tintas ao substrato metálico;
- nos ensaios de EIE foi constatada que as tintas com adição de pó de PETpc acima de 2,5% resultou em tintas com melhores propriedades de proteção à corrosão. Nas micrografias obtidas após o ensaio de EIE evidenciam corrosão nas tintas T1/0 e T1/2,5/PET.

### 3) Tintas obtidas pelo Processo 2:

- a partir das análises de TGA das tintas constatou-se que todas as amostras apresentaram valores próximos para a temperatura de máxima degradação. A adição de pó de PETpc, nas concentrações estudadas, promoveu a redução da temperatura de degradação inicial da tinta modificando, portanto, o seu processo de degradação;
- a partir dos termogramas de DSC, observou-se que as tintas T2/5/PET e T2/7,5/PET apresentaram maiores valores de  $\Delta H_{\text{reticulação}}$ , desta forma o pó de PETpc nestas concentrações, aumentou a reatividade do sistema.
- com a adição de pó de PETpc, em todas as concentrações estudadas, houve aumento no brilho;
- no ensaio de flexibilidade, somente a amostra T2/5/PET, não apresentou trincas e/ou deslocamento;
- a adição de pó de PETpc nas concentrações avaliadas não alterou as propriedades de dureza, aderência, impacto e ângulo de contato;
- no ensaio de névoa salina, todas as tintas apresentaram resultados satisfatórios de desempenho a corrosão, que podem ser associados a aderência das tintas ao substrato metálico;
- nos ensaios de EIE foi constatada que a tinta T2/5/PET em 48 horas de imersão apresentou dois arcos capacitivos, evidenciando um processo de difusão do eletrólito. Porém, não foi possível verificar corrosão nas micrografias de MEV/FEG, bem como na análise visual. Desta forma, os arcos capacitivos visualizados na tinta T2/2,5/PET evidenciam que os íons atacam primeiramente a camada de fosfato e não o aço.

## 6 CONCLUSÃO

---

Dentre as propriedades estudadas neste trabalho, priorizou-se em ordem de importância, a avaliação das propriedades mecânicas, químicas e aparência visual das tintas obtidas com o pó de PETpc. As tintas obtidas pelo processo 2 apresentaram os melhores resultados de um modo geral. Quanto à aparência visual, com os processos de moagem e homogeneização obteve-se o pó na granulometria adequada, sem a aparência de grânulos e ainda filmes com maior brilho após a aplicação.

**REFERÊNCIAS**

ACHILIAS, S.D.; KARANDREA, E.; TRIANTAFYLLIDIS, K.S.; LADAVOS, A.; BIKIARIS, D.N. Effect of organoclays type on solid-state polymerization (SSP) of poly(ethylene terephthalate): Experimental and modeling. **European Polymer Journal**, v. 63, p. 156-167, 2015.

ALONSO, J.; MOLINA, C.E.; MUNIZ C.E.; RUBIRA, F.A.; CARVALHO, M.G. Modificação química de poli(tereftalato de etileno) pós-consumo com reação em ácido sulfúrico: estrutura e propriedades. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 15, p. 27-32, 2005.

AL-SABAGH, A.M.; YEHA, F.Z.; ESHAQ, G.H.; RABIE, A.M.; ELMETWALLY, A.E. Greener routes for recycling of polyethylene terephthalate. **Egyptian Journal of Petroleum**, v. 25, p. 53-64, 2016.

AMARAL, C.B. **Caracterização e avaliação da influência de dois sistemas de moagem do PET pós-consumo**. 2014. 78f. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Química), Universidade de Caxias do Sul, UCS, 2014.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **ASTM B117**: Standard practice for operating salt spray (fog) apparatus, EUA, 2011.

\_\_\_\_\_. **ASTM D1654-08**: Evaluation of painted or coated specimens subjected to corrosive environments, EUA, 2008.

\_\_\_\_\_. **ASTM D2794-93 (Reapproved 2010)**: Standard test methods for resistance of organic coatings to the effects of rapid deformation (impact), EUA, 1993.

\_\_\_\_\_. **ASTM D3359-09**: Standard test methods for measuring adhesion by tape test, EUA, 2009.

\_\_\_\_\_. **ASTM D3363-05 (Reapproved 2011)**: Standard test method for film hardness by pencil test, EUA, 2005.

REFERÊNCIAS

---

\_\_\_\_\_. **ASTM D522-93a (Reapproved 2008)**: Standard test methods for mandrel bend test of attached organic coatings, EUA, 1993.

\_\_\_\_\_. **ASTM D523-08**: Standard test method for specular gloss, EUA, 2008.

\_\_\_\_\_. **ASTM D7378-10**: Standard practice for measurement of thicknen of applied coating powders to predict cured thickness, EUA, 2010.

Arcelor Mittal. **Guia do aço**. Março de 2013. Disponível em: <<http://brasil.arcelormittal.com.br/pdf/quem-somos/guia-aco.pdf>>. Acesso em 06 mai. 2016.

ASSIS, A.H.C. **Avaliação das mudanças ocorridas em fibras de poliéster submetidas a tratamento alcalino e enzimático**. 2012. 115f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná (UFPR), 2012.

Associação Brasileira da Indústria do PET – ABIPET. **9º Censo da Reciclagem de PET no Brasil**. 2013. Disponível em: <<http://www.abipet.org.br/index.html?method=mostrarDownloads&categoria.id=3>>. Acesso em: 25 jan. 2016.

ATTA, A.M.; RAOUF, A.E.M.; ELSAEED, S.M.; AZIM, A.A.A.A. Curable resins based on recycled poly(ethylene terephthalate) for coating applications. **Progress in Organic Coatings**, v. 55, p.50-59, 2006.

AWAJA, F.; PAVEL, D. Recycling of PET. **European Polymer Journal**, v. 41, p. 1453-1477, 2005.

BADIA, J. D.; STROMBERG, E.; KARLSSON, S.; RIBES-GREUS, A. The role crystalline, mobile amorphous and rigid amorphous fractions in the performance of recycled (ethylene terephthalate) (PET). **Polymer Degradation and Stability**, v. 97, p. 98-107, 2012.

REFERÊNCIAS

---

BADIA, J. D.; VILAPLANA, F.; KARLSSON, S.; RIBES-GREUS, A. The thermal analysis as a quality tool for assessing the influence of thermo-mechanical degradation on recycled poly(ethylene terephthalate). **Polymer Testing**, v. 28, p. 169-175, 2009.

BAJAT, J.B.; STANKOVIC, M.V.B.; POPIC, J.P.; DRAZIC, D.M. Adhesion characteristics and corrosion stability of epoxy coatings electrodeposited on phosphated hot-dip galvanized steel. **Progress in Organic Coatings**, v.63, p. 201-208, 2008.

BAJAT, J.B.; POPIC, J.P.; STANKOVIC, M.V.B. The influence of aluminum surface pretreatment on the corrosion stability and adhesion of powder polyester coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 69, p.316-321, 2010.

BANNACH, G.; PERPÉTUO, G.L.; CAVALHEIRO, E.T.G.; CAVALHEIRO, C.C.S.; ROCHA, R. R. Efeitos da história térmica nas propriedades do polímero PET: um experimento para ensino de análise térmica. **Química Nova**, v.34, p. 1825-1829, 2011.

BATE, D.A. **The science of Powder Coatings**: Chemistry, formulation and application, Editora SITA Technology, vol. 1 e 2, 1990.

BEHZADNASAB, M.; MIRABEDINI, 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. **Corrosion Science**, v. 53, p. 89-98, 2011.

BERTUOLI, P.T. **Desenvolvimento e caracterização de uma tinta em pó base poliéster contendo montmorilonita funcionalizada com silano**. 2014. 123f. Dissertação de mestrado (Programa de Pós Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias), Universidade de Caxias do Sul, UCS, 2014.

BIANCHI C. **Tinta em pó**, um avanço tecnológico em revestimentos. Edição Tintas Coral S.A, Relatório 1990.

BODNAR E. Tinta em pó, uma tecnologia do futuro –II. **Cores, Negócios & Cia**, V.18, p. 5-18, 1995.

REFERÊNCIAS

---

- BRANCO, J.R.T.; CAMPOS, S.V. **Surface Coatings Technologies**, v. 120-121, p. 476, 1999.
- CANEVAROLO, S.V.J. **Ciência dos polímeros**: um texto básico para tecnólogos e engenheiros. Editora Artliber, 2006.
- CHEN, A.T.; WOJCIK, R.T. Polyurethane coatings for metal and plastic substrates. **Metal Finishing**, v.108, p. 108-121, 2010.
- CHEN, Z.; HAY, J. N.; JENKINS, M. J. The thermal of poly(ethylene terephthalate) by FTIR spectroscopy. **Thermochimica Acta**, v. 552, p. 123-130, 2013.
- CIOLACU, F. C. L.; CHOUDHURY, N. R.; DUTTA, N.; VOELCKER, N. H. MALDI-TOF and DIOS-MS Investigation of the Degradation and Discoloration of Poly(ethylene terephthalate). **Macromolecules**, v. 39, p. 7872-7881, 2006.
- CIULLO, P.A. **Industrial Minerals and Their Uses: A Handbook and Formulary**. Westwood: Noyes Publications, 1996, 632p.
- CORSO D.; BIRRIEL E.J.; ZATTERA, A.J.; SCIENZA, L.C. Substituição da carga mineral da tinta em pó por PET pós-consumo. CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOA MATERIAIS, 18., 2008., Foz do Iguaçu/PR.
- CRISTEA, M.; IONITA, D.; SIMIONESCU, B.C. A new insight in the dynamo-mechanical behavior of poly(ethylene terephthalate). **European Polymer Journal**, v. 46, p. 2005-2012, 2010.
- DALPIAZ, G. **Estudo do efeito de cargas minerais em compósitos poliméricos particulados em matriz de polipropileno**. 2006. 236f. Tese (Doutorado em Engenharia) – Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), 2006.
- DE PAOLI, Marco Aurélio. **Degradação e estabilização de polímeros**. 2º versão on-line revisada, Editada por João Carlos de Andrade, 2008.

DEFLORIAN, F.; ROSSI, S.; FEDEL, M.; ECCO, L.G.; PAGANICA, R.; BASTAROLO, M. Study of the effect of corrosion inhibitors on powder coatings applied on steel. **Progress in Organic Coatings**, v.77, p. 2133-2139, 2014.

DIAS, D.S.; CRESPI, M.S.; RIBEIRO, C.A.; FERNANDES, J.L.S; CERQUEIRA, H.M.G. Application of non-isothermal cure kinetics on the interaction of poly (ethylene terephthalate) – Alkyd resin paints. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 91, p. 409-412, 2008.

DIMITROV, N.; KREHULA, L.K.; SIROCIC, A.P.; MURGIC, Z.H. Analysis of recycled PET bottles products by pyrolysis-gas chromatography. **Polymer Degradation and Stability**, v. 98, p. 972-979, 2013.

DODBIBA, G.; TAKAHASHI, K.; JUN SADAKI, FUJITA, T. The recycling of plastic wastes from discarded TV sets: comparing energy recovery with mechanical recycling in the context of life cycle assessment. **Journal of Cleaner Production**, vol. 16, p. 458-470, 2008.

DUARTE, L. T.; LINS, V.F.C.; MARIANO, C.; BRANCO, J.R.T.; COLLARES, M.P.; GALERY, R. Recobrimentos de Pol(tereftalato de etileno) depositados em aço por aspersão térmica a partir de pós obtidos em diferentes condições de moagem. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 13, p. 198-204, 2003.

DULLAERT, K.; STEEMAN, P.; BOLKS, J. A mechanistic study of the effect of pigment loading on the appearance of powder coatings: The effect of surface topography on the optical properties of powder coatings: Modelling and experimental results. **Progress in Organic Coatings**, v. 70, p. 205-212, 2011.

DULLIUS, J.; RUECKER, C.; OLIVEIRA, V.; ROSANE, L.; EINLOFT, S. Chemical recycling of post-consumer PET: Alkidic resins synthesis. **Progress in Organic Coatings**, v.57, p.123-127, 2006.

DUTT, K.; SONI, R.K. A Review on Synthesis of Value Added Products from Polyethylene Terephthalate (PET) Waste. **Polymer Science**, v.55, p. 430-452, 2013.

REFERÊNCIAS

---

DZIECIOL, M.; TRZESZCZYNSKI, J. Volatile products of poly(ethylene terephthalate) thermal degradation in nitrogen atmosphere. **Journal of Applied Polymer Science**, v.77, p. 1894-1901, 2000.

EL-WAHABA, H.A.; EL-FATTAHB, M.A.; GABRC, M. Y. Preparation and Characterization of Flame Retardant Solvent Base and Emulsion Paints. **Progress in Organic Coatings**, v. 69, p. 272–277, 2010.

EVANGELISTA, V.F. **Modelagem e simulação do processo industrial de polimerização em estado sólido do poli(tereftalato de etileno) e do nylon 66**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Pós-graduação e Pesquisa de Engenharia (COPPE), Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2010.

FAZENDA, J.M.R. **Tintas: Ciência e Tecnologia**, 4º ed., São Paulo: Blucher, 2009.

FECHINE, G. J. M.; RABELLO, M. S.; SOUTO-MAIOR, R. M. TheEffect of Ultraviolet Stabilizers on the Photodegradation of poly(ethylene terephthalate). **Polymer Degradation and Stability**,v.75,p. 153-159, 2002.

FERREIRA, Flávia Gonçalves Domingues. **Fotodegradação e efeito combinado da radiação gama/biodegradação em blendas polietileno/amido**. 2007. 129f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2007.

FERREIRA, C.T.; FONSECA, J.B.; SARON, C. Reciclagem de Rejeitos de Poli(tereftalato de etileno) (PET) e de Poliamida (PA) por meio de Extrusão Reativa para a Preparação de Blendas. **Polímeros**, v. 21, p. 118-122, 2011.

FORLIN, F. J.; FARIA, J. A. Considerações sobre a reciclagem de embalagens plásticas. **Polímeros**, v. 12, p. 1-10, 2002.

FRANCISCO, J.S. **Avaliação do pré-tratamento a base de sulfossiloxano sobre aço galvannealed combinado com tintas anticorrosivas**. 2013. 106f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (USP), 2013.

GENTIL, Vicente. **Corrosão**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos, 2011.

GHAFFAR, M.A.A.E.; WAHAB, N.A.A.; SANAD, M.A.; SABAA, M.W. High performance anti-corrosive powder coatings based on phosphate pigments containing poly(o-aminophenol). **Progress in Organic Coatings**, v.78, p. 42-48, 2015.

GHENO, G.; GANZERLA, R.; BORTULUZZI, M; PAGANICA, R. Determination of degradation kinetics of two polyester thermosetting powder coatings using TGA and colorimetric analysis. **Progress in Organic**, v.78, p. 239-243, 2015.

GOMIDE, R. **Manual de operações unitárias**. Editora do Autor, p. 87 , 1991.

GOUD, V.V.; DINDA, S.; PATWARDHAN, A.V.; PRADHAN, N.C. Epoxidation of Jatropha (*Jatropha curcas*) oil by peroxyacids, **Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering**, v.5, p. 346-354, 2010.

GU, A.; LIANG, G. Thermal degradation behaviour and kinetic analysis of epoxy/montmorillonite nanocomposites. **Polymer Degradation and Stability**, v.80, p.383-391, 2003.

GUÇLU, G. Alkyd resins based on waste PET for water-reducible coating applications. **Polymer Bulletin**, v. 64, p. 739-748, 2010.

GUÇLU, G.; ORBAY, M. Alkyd resins synthesized from postconsumer PET bottles. **Progress in Organic Coatings**, v. 65, p. 362-365, 2009.

HARRIS, S.T. **The technology of powder coatings**, Londres: Portcullis Press, 1976.

HOANG, C. N.; DANG, Y.H. Aminolysis of poly(ethylene terephthalate) waste with ethylenediamine and characterization of  $\alpha,\omega$ -diamine products. **Polymer Degradation and Stability**, v. 98, p.697-708, 2013.

HOLLAND, B. J.; HAY, J. N. The thermal degradation of PET and analogous polyesters measured by thermal analysis-Fourier transform infrared spectroscopy. **Polymer**, v. 43, p. 1835-1847, 2002.

JARNSTRON, J.; IHALAINEN, P.; BACKFOLK, K.; PELTONEN, J. Roughness of pigment coatings and its influence on gloss. **Applied Surface Science**, v. 254, p. 5741-5749, 2008.

JEGDIC, B.V.; BAJAT, J.B.; POPIC, J.P.; STANKOVIC, M.V.B. Corrosion stability of polyester coatings on steel pretreated with different iron-phosphate coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 70, p. 127-133, 2011a.

JEGDIC, B.V.; BAJAT, J.B.; POPIC, J.P.; STEVANOVIC, S.I.; STANKOVIC, V.B.M. The EIS investigation of powder polyester coatings on phosphated low carbon steel: The effect of  $\text{NaNO}_2$  in the phosphating bath. **Corrosion Science**, v. 53, p.2872-2880, 2011b.

KAPILOW, L.; SAMMEL, R. Resins and curing agents for thermosetting powder coating. **Journal of Coatings Technology**, 59, p 39-47, 1987.

KARAYANNIDIS, P.G.; ACHILIAS, S.D.; SIDERIDOU, I.D.; BIKIARIS, D.N. Alkyd resins derived from glycolized waste poly (ethylene terephthalate). **European Polymer Journal**, v.41, p. 201-210, 2005.

KATHALEWAR, M.; DHOPATKAR, N.; PACHARANE, B.; SABNIS, A.; RAUT, P.; BHAVE, V. Chemical recycling of PET using neopentyl glycol: Reaction kinetics and preparation of polyurethane coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 76, 147-156, 2013.

KAWAMURA, C.; ITO, K; NISHIDA, R.; YOUSHIHARA, I.; NUMA, N. Coating resins synthesized from recycled PET. **Progress in Organic Coatings**, v.45, p.185-191, 2002.

KILIARIS, P.; PAPASPYRIDES, C.D.; PFAENDNER, R. Reactive-extrusion route for the closed-loop recycling of poly (ethylene terephthalate). **Applied Polymer Science**, v. 104, p. 1671-1678, 2007.

KOLESKE, J.V. **Paint and Coating Testing Manual**: Fourteenth Edition of the Gardner-Sward Handbook. 14 ed. Philadelphia: ASTM Internacional, 1995.

Lei Federal nº 12305 institui a Política Nacional dos Resíduos Sólidos (PNRS) Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=636>>. Acesso em: Abr. 2016.

LOPEZ, M.D.; PERNAS, A.I.A.; LOPEZ, M.J. A.; LATORRE, A.L.; VILARINO, J.L.L.; RODRIGUEZ, M.V.G. Assessing changes on poly(ethylene terephthalate) properties after recycling: Mechanical recycling in laboratory versus postconsumer recycled material. **Materials Chemistry and Physics**, v.147, p. 884-894, 2014.

LORENZETTI, C.; MANARESI, P.; BERTI, C.; BARBIOLI, G. Chemical Recovery of Useful Chemicals from Polyester (PET) Waste for Resource Conservation: A Survey of State of the Art. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 14, p. 89-101, 2006.

MAETENS, D. Weathering degradation mechanism in polyester powder coatings. **Progress in Organic Coatings**, v.58, p.172-179, 2007.

MAFI, R.; MIRABEDINI, S.M.; NADER, R.; ATTAR, M.M. Effect of curing characterization on the corrosion performance of polyester and polyester/epoxy powder coatings. **Corrosion Science**, v.50, p. 3280–3286, 2008.

MAKKAM, S.; HARNNARONGCHAI, W. Rheological and Mechanical Properties of Recycled PET Modified by Reactive Extrusion. **Energy Procedia**, v. 56, p. 547-553, 2014.

MANO, E.B. **Polímeros como materiais de engenharia**. São Paulo, Editora Edgard Blucher Ltda, 1991.

REFERÊNCIAS

---

MANSOORI, Y.; AKHTARPARAST, A.; ZAMANLOO, M. R.; IMANZADEH, G.; MASOOLEH, T. M. Polymer-montmorillonite nanocomposites: Chemical grafting of polyvinyl acetate onto Cloisite 20A. **Polymer Composites**, v. 46, p. 1844-1853, 2011.

MARDALEN J.; LEIN, J.E.; BOLM H.; HALLENSTVET M.; REKOWSKI, V. Time and cost effective methods for testing chemical resistance of aluminium metallic pigmented powder coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 63, p. 49-54, 2008.

MATOS, T.F.L. **Avaliação da viabilidade de reintegração de resíduos de PET pós-consumo ao meio produtivo**. 2009. 289f. Tese (Doutorado em Ciências da Engenharia Ambiental) – Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2009.

MIRABEDINI, S.M.; KIAMANESH, A. The effect of micro and nano-sized particles on mechanical and adhesion properties of a clear polyester powder coating. **Progress in Organic Coatings**, v.76, p. 1625-1632, 2013.

MISCHKE, P. Acrylates in Coatings Applications, **European Coating Journal**, 7ª ed., p. 71-72, Hannover, 2000.

MITTAL A.; SONI, R.K.; DUTT, K.; SINGH, S. Scanning electron microscopic study of hazardous waste flakes of polyethylene terephthalate (PET) by aminolysis and ammonolysis. **Journal of Hazardous Materials**, v. 178, p. 390-396, 2010.

MORAES, T.T.; MÄHALMANN, C.M; RODRIGUEZ, A.L. Avaliação da utilização de etilenoglicol e dietileno glicol na reciclagem química de poli(tereftalato de etileno) – PET. CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 26., 2011, Porto Alegre, RS.

MOSSI & GHISOLFI. **Manual Técnico resina PET**. Minas Gerais, 2006.

MOURA, M.C.S. **Desenvolvimento e caracterização de compósitos poli(tereftalato de etileno) reciclado (PET reciclado) com flocos de vidro**. 2011. 140f. Tese (Doutorado em

Ciências e Engenharia de Materiais) –Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), 2011.

NAIT A. L.K; COLIN, X.; BERGERET, A. Kinetic analysis and modeling of PET macromolecular changes during its mechanical recycling by extrusion. **Polymer Degradation and Stability**, v.96, p. 236-246, 2011.

NEUWALD O.A., PAGNUSATI J.C., PIAZZA, D., ZATERRA, A.J., SCIENZA, L.C. Influência da incorporação de PET pós-consumo na formulação de tintas a pó e líquida. CONGRESSO INTERNACIONAL DE TECNOLOGIAS PARA O MEIO AMBIENTE, 4, Bento Gonçalves, 2014.

OROMIEHIE, A.; MAMIZADEH, A. Recycling PET beverage bottles and improving properties. **Polymer Internacional**, v.53, p.728-732, 2004.

PACHECO, E.B.A.V.; RONCHETTI, L.M.; MASANET, E. An overview of plastic recycling in Rio de Janeiro. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 60, p. 140-146, 2012.

PAGNUSATI, J. C.; NEUWALD, O. A.; FERRARINI, F.; OLIVEIRA, G. R.; PIAZZA, D. ; ZATTERA, A. J. ; SCIENZA, L. C. Reuso de PET pós-consumo em uma tinta em pó base poliéster. Congresso Brasileiro de Polímeros, 12, Florianópolis, 2013.

PARRA, D.F.; MERCURI, L.P.; MATOS, J.R.; BRITO, H.F.; ROMANO, R.R. Thermal behavior of the epoxy and polyester powder coatings using thermogravimetry/differential thermal analysis coupled gas chromatography/mass spectrometry (TG/DTA-GC/MS) technique: identification of the degradation products. **Thermochimica Acta**, v.386, p. 143-151, 2002.

PIAZZA, D.; SILVEIRA, D.S.; LORANDI, N.P.; BIRRIEL, E.J.; SCIENZA, L.C.; ZATTERA, A.J. Polyester-based powder coatings with montmorillonite nanoparticles applied on carbon steel. **Progress in Organic Coatings**, v. 73, p. 42- 46, 2012.

REFERÊNCIAS

---

PIAZZA, D.; LORANDI P.N.; PASQUAL C.I.; SCIENZA L.C.; ZATERRA, A.J. Influence of a microcomposite and a nanocomposite on the properties of na epoxy-based powder coating. **Materials Science and Engineering A**, v.528, p. 6769-6775, 2011.

PIRES, H, M.; RODRIGUES, D.C.; MENDES L.C. Nanocompósito à base de PET/PC (80/20) contendo nano ZnO: Ação de envelhecimento acelerado. XIV SLAP/XII CIP. Porto de Galinhas, 2014.

PRETTE, L. D. Caracterização físico-química de PET ramificado e de suas blendas com PET com PET reciclado. 2004. 159f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Programa de Pós graduação em ciência e Engenharia de Materiais, Universidade de São Carlos, 2004.

PUIG, M.; CABEDO, L.; GRACENEA, J.J.; MORALES, J.A.; PEREZ, G.J.; SUAY, J.J. Adhesion enhancement of powder coatings on galvanised steel by addition of organo-modified silica particles. **Progress in Organic Coatings**, v.77, p.1309–1315, 2014.

RAMANATHAN, E.; BALASUBRAMANIAN, S. Comparative study on polyester epoxy powder coat and amide cured epoxy liquid paint over nano-zirconia treated mild steel. **Progress in Organic Coatings**, v. 93, p. 68–76, 2016.

RELOSI, N. **Obtenção e caracterização de tintas em pó base epóxi/poliéster com incorporação de argilominerais: montmorilonita (MMT) e mica muscovita**. 2016. 79f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos e Tecnologias) – Universidade de Caxias do Sul (UCS), 2016.

RODRIGUES, K.S., AMARAL, C.B.A., PIAZZA, D., GRISA, A.M.C., BIRRIEL, E.J. **Efeito da adição de pó de poli(tereftalato de etileno) (PET) pós consumo na estabilidade térmica de uma tinta em pó base resina poliéster**. 13° Congresso Brasileiro de Polímeros (CBPol), Natal/RN, 18 a 22 outubro de 2015a.

RODRIGUES, K.S., AMARAL, C.B.A., ZATTERA, A.J., PIAZZA, D., GRISA, A.M.C., BIRRIEL, E.J. **Avaliação da incorporação de Poli (tereftalato de etileno) pós consumo (PETpc) em tinta em pó base resina poliéster**. (Palestrante) 14° Congresso Internacional de Tintas (ABRAFATI), São Paulo/SP, 13 a 15 outubro de 2015b.

ROMÃO, W. **Metodologia para detectar a presença do PET reciclado em embalagens PET para alimentos**. 2009. 109f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 2009a.

ROMÃO, W.; SPINACÈ, M. A. S.; DE PAOLI, M. A. Poly(ethylene terephthalate), PET: a review on the synthesis processes, degradation mechanisms and its recycling. **Polímeros**, v. 19, p. 121, 2009b.

ROMÃO, W.; FRANCO, M.F.; BUENO, M.I.M.S.; DE PAOLI, M.A. Distinguishing between virgin and post-consumption bottle-grade poly (ethylene terephthalate) using thermal properties. **Polymer Testing**, v. 29, p.879-885, 2010.

ROSMANINHO, M. G.; JARDIM, E.; FERREIRA, G.L.; ARAÚJO, M.H.; LAGO, R.M.; MOURA, F.C.C. Hidrólise parcial da superfície do polyethylene terephthalate (PET): transformando um rejeito em um material de troca catiônica para aplicação ambiental. **Química Nova**, v. 32, p. 1673-1676, 2009.

ROSSI, S.; FEDEL, M.; PETROLI, S.; DEFLORIAN, F. Accelerated weathering and chemical resistance of polyurethane powder coatings. **Journal of Coatings Technology and Research**, v.13, p. 427-437, 2016.

ROSSI, S; FEDEL, M.; DEFLORIAN, F.; ZANOL, S. Influence of diferente colour pigments on the properties of poder deposited organic coatings. **Materials and Design**, v.50, p. 332-342, 2013.

SANCHES, N.B.; DIAS, M.L.; PACHECO, E.B.A.V. Environmental Stress Cracking Behavior of Bottle and Fiber Grade Poly(ethylene terephthalate) in Contact With Aqueous Amine Solutions. **Polymer engineering and science**, v. 48, p. 1953-1962, 2008.

SANTOS, R. P. O. **Compósitos baseados em PET reciclado, fibras de sisal e plasticizantes oriundos de fontes renováveis: estudo do processamento e propriedades destes materiais**. 2012. 157f. Dissertação (Mestrado em Ciências, Programa Ciência e Engenharia

REFERÊNCIAS

---

de Materiais) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.

SEERIG, R. **Estudo da influência de cargas imobiliárias utilizadas em tintas imobiliárias**. 2013. 43f. Dissertação (Diplomação em engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), 2013.

SILVA, A.E.F.A., PACHECO, E.B. A. V. (2008). Processo de Obtenção de verniz em pó termoplástico a partir de poli(terftalato de tileno) pós-consumo, verniz em pó obtido e artigos resultantes. **Patente de inovação**. PI0702018-0 A2. Instituto Nacional da Propriedade Industrial - INPI, Brasil, 2008.

SILVA, M.C.S. **Correlação entre impedância eletroquímica e propriedades de revestimentos orgânicos**. 2006. 79f. Dissertação (Mestrado em Ciências em engenharia metalúrgica e de materiais), Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), 2006.

SPINACE, M.A.; DE PAOLI, M.A. Characterization of poly (ethylene terephtalate) after multiple processing cycles. **Applied Polymer**, v. 80, p. 20-25, 2001.

TAKESHITA, Y.; SAWADA, T.; HANDA, T.; WATANUKI, Y.; KUDO, T. Influence of air-cooling time on physical properties of thermoplastic polyester powder coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 75, p. 584-589, 2012.

TEIXEIRA, M. F. H. B. I.; VINHAS, G.M.; PIMENTEL, M. F. Espectroscopia no Infravermelho Associada à Modelagem Empírica Multivariada para Previsão da Resistência a Tração do Poli(tereftalato de etileno) – PET reciclado. XIV SIMPÓSIO LATINO AMERICANO DE POLÍMEROS/ XII CONGRESSO IBERO-AMERICANO DE POLÍMEROS, Porto de Galinhas, 2014.

TORLAKOGLU, A.; GUÇLU G. Alkyd-amino resins based on waste PET for coating applications. **Waste Management**, v.29, p. 350-354, 2009.

REFERÊNCIAS

---

TSUBUKU, Y. Powder coating prepared from PET resin-products as raw material and process for the preparation thereof. **United States Patent**, p. 239-234, 2001.

UNGARI, M.B. **Estudo da influência do grau de cristalinidade nas propriedades mecânicas do polietileno tereftalato (PET) processado a baixas taxas de resfriamento**. 1999. 106f. Dissertação (Mestrado em engenharia e Ciência dos Materiais) – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, 1999.

VANINI, G.; CASTRO, E.V.R.; SILVA FILHO, E.A.; ROMÃO, W. Chemical depolymerization of post-consumption bottle-grade poly (ethylene terephthalate) in the presence of the cationic catalyst cetyltrimethyl ammoniumbromide (CTAB). **Polímeros**, v. 23, p. 425-431, 2013.

WANKE, C.H. **Tratamento superficial do polipropileno visando controle da molhabilidade**. 2012. 109f. Tese de Doutorado (Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS, 2012.

WELLE, F. Twenty years of PET bottle recycling – An overview. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 55, p. 865-875, 2011.

WICKS, Z.W; JONES F.N; PAPPAS, S.P. **Organic Coatings: Science and Technology**. 2ª edição, Wiley-InterScience, New York, USA, 1998.

WIDEN, H.; LEUFVÉN, T.; NIELSEN, T. Identification of chemicals, possibly originating from misuse of refillable PET bottles, responsible for consumer complaints about off-odours in water and soft drinks. **Food Additives & Contaminants**, v.22, p. 681-692, 2002.

WOLYNEC, S. **Técnicas eletroquímicas em Corrosão**, vol. 49, São Paulo: EdUSP, 2003.

YILDIZ, R.I.; DEHRI, L. Evaluation of the Corrosion Behavior of the Polyester Coated Galvanized Steel Subjected to SO<sub>2</sub> Gas under Different Relative Humidities. **Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces**, v. 49, p. 740–748, 2013.

REFERÊNCIAS

---

ZHANG, H., WEN, Z. The consumption and recycling collection system of PET bottles: A case study of Beijing, China. **Waste management**, v. 34, p. 987-998, 2014.