

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Escola de Engenharia – Departamento de Engenharia Química
Programa de Pós-graduação em Engenharia Química

Elisângela Aparecida da Silva

UTILIZAÇÃO DE GARRAFAS PET PÓS-CONSUMO COMO
REVESTIMENTO ANTICORROSIVO EM AÇOS

Belo Horizonte

2019

Elisângela Aparecida da Silva

**UTILIZAÇÃO DE GARRAFAS PET PÓS-CONSUMO COMO
REVESTIMENTO ANTICORROSIVO EM AÇOS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química área de concentração – corrosão.

Orientadora: Vanessa de Freitas Cunha Lins

Coorientador: Fernando Cotting

Belo Horizonte

2019

S586u

Silva, Elisângela Aparecida da.

Utilização de garrafas PET pós-consumo como revestimento anticorrosivo em aços [recurso eletrônico] / Elisângela Aparecida da Silva. - 2019.

1 recurso online (102 f. : il., color.) : pdf.

Orientadora: Vanessa de Freitas Cunha Lins.
Coorientador: Fernando Cotting.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Bibliografia: f. 91-102.

Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader.

1. Engenharia química - Teses. 2. Aço - Teses. 3. Corrosão - Teses. 4. Garrafas PET - Teses. 5. Revestimentos - Teses. I. Lins, Vanessa de Freitas Cunha. II. Cotting, Fernando. III. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. IV. Título.

CDU: 66.0(043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**“UTILIZAÇÃO DE GARRAFAS PET PÓS-CONSUMO
COMO REVESTIMENTO ANTICORROSIVO EM AÇOS”**

Elisângela Aparecida da Silva

Tese submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como parte dos requisitos à obtenção do título de **DOUTORA EM ENGENHARIA QUÍMICA**.

40ª TESE APROVADA EM 30 DE ABRIL DE 2019 POR:

Profª. Dra. Cláudia Karina Barbosa de Vasconcelos
PUC Minas

Profª. Dra. Dalila Chaves Sicupira
UFOP

Dra. Luiza Esteves
CDTN

Prof. Dr. Tulio Matencio
DQ/UFMG

Prof. Dr. Fernando Cotting
Coorientador - DEQ/UFMG

Profª. Dra. Vanessa de Freitas Cunha Lins
Orientadora – DEQ/UFMG

*À Deus, o dono de toda a sabedoria, o
único digno de louvores e glórias...*

AGRADECIMENTOS

Ao final dessa caminhada muito tenho a agradecer aqueles que direta e indiretamente contribuíram para realização deste trabalho. Os meus sinceros agradecimentos:

À Deus o meu maior tesouro e o grande autor da minha vida.

A minha orientadora Profa. Dra. Vanessa de Freitas Cunha Lins pela dedicação, incentivo, apoio, paciência e amizade. Obrigada por tudo!

Ao Prof. Dr. Flávio Deflorian e o Dr. Michele Fedel da Universidade de Trento pela acolhida, disponibilidade e contribuições.

Ao Prof. Dr. Fernando Cotting pela presteza, amizade e disponibilidade em ajudar sempre.

À Profa. Dra. Luiza de Marilac pelo exemplo de profissionalismo, pela amizade e pelos valiosos conselhos.

Aos técnicos do departamento de Engenharia de Minas Isabel, Maria Silvia e Sr. Alberto pelo suporte técnico e contribuições.

Aos técnicos da Universidade de Trento Lucca, Alfredo e Claudia pelo suporte técnico pelas contribuições e conselhos.

À ABRAFATI e a ABRACO pela disponibilização dos cursos, os quais, contribuíram muito para minha formação.

Aos servidores do Departamento de Engenharia Química da UFMG pelo bom convívio, e em especial a Fernanda Abreu pela disponibilidade e presteza.

Aos colegas de pós-graduação agradeço pelas parcerias, diálogos e compartilhamento das alegrias e angústias vivenciadas ao longo do processo de pesquisa.

Agradeço especialmente aos meus pais e familiares pelo apoio incondicional.

À CAPES pela bolsa de doutorado.

RESUMO

A crescente utilização de embalagens de PET tem como consequência a elevação do volume de resíduos sólidos gerados. A reutilização desse material polimérico é uma alternativa para amenizar os danos causados ao meio ambiente. Este trabalho tem por objetivo o desenvolvimento de revestimento de PET-PC para aplicação em aço. As garrafas de PET-PC passaram pelo processo de cominuição e o pó gerado foi depositado mecanicamente na superfície do aço. Os filmes de PET-PC apresentaram boa aderência no substrato quando comparados aos revestimentos orgânicos tradicionais. Além disso, a análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostrou que a camada de PET-PC é uniforme, homogênea e livre de rachaduras ou defeitos. A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e a Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) comprovaram que as propriedades de PET-PC não foram afetadas pelo processo de deposição. O desempenho em relação à proteção contra a corrosão do revestimento de PET-PC, foi avaliado pelo ensaio acelerado de corrosão em câmara de névoa salina, câmara UV, câmara Weather-Ometer e pela técnica de espectroscopia impedância eletroquímica (EIE). Após 480 horas de exposição em névoa salina, o revestimento de PET-PC não apresentou bolhas, empolamento ou deslocamento. O ensaio de EIE mostrou que o revestimento PET-PC possui um efeito capacitivo e seu comportamento eletroquímico não foi afetado à medida que o tempo de exposição aumentou, resultando em um módulo de impedância de 10^{10} ohm cm^2 , após 576 h de imersão em solução aquosa NaCl 3,0 m/v. Devido a boa performance do filme de PET-PC foram adicionadas partículas de zinco ao polímero objetivando a sua utilização como primer. Várias concentrações de zinco foram testadas, no entanto, a concentração de 60% em massa de zinco no revestimento de PET-PC apresentou melhor efeito de proteção catódica.

Palavras chave: Garrafas de PET pós consumo (PET-PC); revestimento orgânico; corrosão; primer rico em zinco.

ABSTRACT

The increasing use of post-consumer PET packaging (PET-PC) has the consequence of increasing the volume of solid waste. The reuse of polymeric material is an alternative for mitigating environmental damages. This work aims the development of PET-PC coating for steel application. The PET-PC bottles were submitted to the comminution process and the powder generated was deposited mechanically on the steel surface. The PET layer showed a good adhesion on the substrate when compared with the traditional organic coatings. In addition, scanning electron microscopy (SEM) analysis showed that the PET layer was uniform, homogeneous and free of cracks or defects. The Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) and Differential Scanning Calorimetry (DSC) proved that the PET properties were not affected by the deposition process. The corrosion protection of PET-PC coatings was evaluated by the accelerated corrosion test in salt spray and by the technique of electrochemical impedance spectroscopy (EIS). After 480 hours of exposure to the salt spray chamber, the PET-PC coating showed no bubbles, blistering, or displacement. The EIS showed that the PET coating has a capacitive effect and its electrochemical behavior was not affected as the exposure time increased, resulting in an impedance modulus value of 1010 ohm cm², after 576 h of immersion in an aqueous solution of NaCl 3.0 wt.%. The PET-PC organic coating is promising; however, zinc particles were added to the polymer coating aiming at the use of a primer. Several concentrations of zinc were tested but the concentration of 60 wt.% zinc in PET-PC showed a better cathodic protection effect.

Keywords: PET bottles post-consumer (PET-PC); organic coating; corrosion; zinc-rich primer

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Relação de publicações de artigos científicos, livros, capítulos de livros e relatórios entre os anos de 2000 e 2020. Palavra-chave: <i>organic coating, anticorrosive</i> . Fonte: Lenz, 2020.	19
Figura 2 – Esquema do processo de corrosão do aço na presença de água e oxigênio (DICKIE, 1983).....	20
Figura 3 – Processo esquemático da corrosão em metal revestido (ALKAINE <i>et al.</i> 1988)..	23
Figura 4 - Esquema eletroquímico (A) superfície do metal / eletrólito (B) superfície metal/revestimento/eletrólito (adpatado de GRUNDMEIER <i>et al.</i> , 2000).	23
Figura 5. Resposta eletroquímica para revestimento no primeiro estágio de degradação gráfico de Nyquist (esquerda) e Bode (direita) (BOS, 2008).	26
Figura 6. Resposta eletroquímica para revestimento defeituosos gráfico de Nyquist (esquerda) e Bode (direita) (BOS, 2008).....	27
Figura 7 - Evolução ideal da capacitância do revestimento orgânico com o tempo de teste em solução aquosa (DEFLORIAN <i>et al.</i> , 1999).....	29
Figura 8 - Fatores que afetam a durabilidade de um sistema de revestimento (SORENSEN <i>et al.</i> , 2009).	31
Figura 9 - Ilustração da reação de formação do PET (Adaptado de AL-SABAGH <i>et al.</i> , 2016 e ROMÃO <i>et al.</i> , 2009).	33
Figura 10 - Estrutura semicristalina do PET (PRETTE, 2004).....	34
Figura 11 – (a). Representação da parte da garrafa utilizada para estudo; (b). Fotografia do PET-PC fragmentado.....	43
Figura 12 – Fotografia da (a). torta gerada no processo de moagem; (b). pó de PET-PC produzido pela metodologia proposta.	44
Figura 13 - Aspecto físico do Pó de PET-PC produzido pela metodologia 2.	45

Figura 14 – Aspecto físico do Pó de PET produzido pela metodologia 3.....	45
Figura 15 – Fotografia da chapa de aço carbono recoberta com pó de PET-PC.....	46
Figura 16 – Fotografia da chapa de aço carbono revestimento com PET-PC.....	47
Figura 17 – Análise granulométrica do pó de PET-PC produzidos na metodologia 1 e 2.....	52
Figura 18 – Análise de distribuição de tamanho do pó de PET-PC produzidos na metodologia 3.	53
Figura 19 - Imagem de MEV do pó de PET- PC metodologia 1.	53
Figura 20 - Imagem de MEV do pó de PET- PC (a). Metodologia 2 (b). Metodologia 3.	54
Figura 21 - Espectro FTIR do pó e revestimento de PET-PC.....	55
Figura 22 – Termogramas de TGA das amostra de garrafa PET-PC, pó de PET-PC e revestimento de PET-PC.	57
Figura 23 – Termograma de DSC garrafa PET-PC e Pó PET-PCM01.....	58
Figura 24 – Termograma de DSC do pó PET-PCM03 e revestimento de PET-PC.....	58
Figura 25 - Fotografia dos corpos de prova submetidos ao teste de aderência pelo método pull-off.	60
Figura 26 – (a). Esquema representativo de uma superfície hidrofóbica (LAW, 2014) (b). Ensaio realizado pelo método da Gota Sésil.....	61
Figura 27 - Fotografia dos corpos de prova após (a). 72 horas (b). 240 horas (c). 480 horas de exposição ao	61
Figura 28 (a) - Diagrama de Bode do módulo de impedância (IZI) versus frequência para o aço revestido com PET-PC imerso em um ambiente salino 3,5% por 1, 24, 192, 360, 480 e 576 horas, com amplificação da região de baixa frequência.....	62
Figura 29 - Circuito equivalente para os dados de EIE do aço revestido com PET-PC em solução de NaCl.....	63
Figura 30 - Capacitância versus tempo de imersão de aço revestido com PET-PC.....	64

Figura 31 – Micrografia de MEV com magnitude de 1000X dos revestimentos de PET-PC antes e após teste de intemperismo (a). revestimento PET-PC antes do ensaio de intemperismo (b). após 400h de exposição a UV (c). após 400h de exposição a WO (d). após 1500h de exposição a WO.....	66
Figura 32 – Circuito equivalente (a). WO_400h (b). UV_400h e WO_1500h.....	67
Figura 33 - Diagrama de Bode do módulo de impedância (IZI) e ângulo de fase (θ) versus frequência do aço revestido com PET-PC após irradiação com UV por 400h e WO por 400 e 1500 horas imerso em um ambiente salino 3,5% por 1 hora.....	68
Figura 34 - Fotografia dos corpos de prova após teste de imersão em NaCl 3,5 m/v% por 1200h. (a). PET-PC5% (b). PET-PC10% (c). PET-PC20% (d). PET-PC40% (e). PET-PC50% (f). PET-PC60%.....	70
Figura 35 - Micrografia de MEV da seção transversal dos revestimentos (A). PET-PC (B). PET-PC/Zn5% (C). PET-PC10% (D). PET-PC20% (E). PET-PC40% (F). PET-PC50% (G). PET-PC60%.	72
Figura 36 - Espectro de EDS dos revestimentos após 1200 horas de imersão em solução de NaCl 3,5% (A). PET-PC/Zn5% (B). PET-PC/Zn10% (C). PET-PC/Zn20% (D). PET-PC/Zn40% (E). PET-PC/Zn50% (F). PET -PC/Zn60%.....	73
Figura 37 - Espectro de EDS dos revestimentos após 1200 horas de imersão em solução de NaCl 3,5% (A). PET-PC/Zn5% (B). PET-PC/Zn10% (C). PET-PC/Zn20% (D). PET-PC/Zn40% (E). PET-PC/Zn50% (F). PET -PC/Zn60% (continua).....	74
Figura 38 - Difratoograma de DRX dos revestimentos antes e após 1200 horas de imersão em solução de NaCl 3,5%. (A). PET-PC/Zn5% (B). PET-PC/Zn10% (C). PET-PC/Zn20% (D). PET-PC/Zn40% (E). PET-PC/Zn50% (F). PET PC/Zn60%.....	75
Figura 39 - OCP dos revestimentos antes e após 1200 horas de imersão em solução de NaCl 3,5%. (A). PET-PC/Zn5% (B). PET-PC/Zn10% (C). PET-PC/Zn20% (D). PET-PC/Zn40% (E). PET-PC/Zn50% (F). PET PC/Zn60%.	76
Figura 40 - Circuito equivalente usado para o ajuste do espectro de EIE. (A). PET-PC/Zn5% e PET-PC/Zn10%. (B). PET-PC/Zn20%, PET-PC/Zn40%, PET-PC/Zn50% e PET-PC/Zn60%.	78

Figura 41 - Diagramas de Bode do módulo de impedância e ângulo de fase dos revestimentos de PET-PC/Zn5%, PET-PC/Zn10%, PET-PC/Zn20%, PET-PC/Zn40%, PET-PC/Zn50%, PET-PC/Zn60% para o tempo de imersão (A). 1 hora (B). 24 horas (C). 72 horas (D). 168 horas (E). 672 horas (F). 840 horas (G). 1008 horas (H). 1200 horas.	80
Figura 42 - Diagramas de Bode do módulo de impedância e ângulo de fase dos revestimentos de PET-PC/Zn5%, PET-PC/Zn10%, PET-PC/Zn20%, PET-PC/Zn40%, PET-PC/Zn50%, PET-PC/Zn60% para o tempo de imersão (A). 1 hora (B). 24 horas (C). 72 horas (D). 168 horas (E). 672 horas (F). 840 horas (G). 1008 horas (H). 1200 horas (continua).	81
Figura 43 - Diagramas de Bode do módulo de impedância e ângulo de fase dos revestimentos de PET-PC/Zn5%, PET-PC/Zn10%, PET-PC/Zn20%, PET-PC/Zn40%, PET-PC/Zn50%, PET-PC/Zn60% para o tempo de imersão (A). 1 hora (B). 24 horas (C). 72 horas (D). 168 horas (E). 672 horas (F). 840 horas (G). 1008 horas (H). 1200 horas (continua).	82
Figura 44 - Evolução do IZI a 30 mHz para as amostras de PET-PC/Zn 5%, 10%, 20%, 40%, 50% e 60% imersos em solução de NaCl 3,5% por 1, 24, 72, 168, 672, 840, 1008 e 1200 horas.	85
Figura 45 - Evolução da resistência a transferência de carga (R_{ct}) para as amostras de PET-PC/Zn 5%, 10%, 20%, 40%, 50% e 60% imersos em solução de NaCl 3,5% por 1, 24, 72, 168, 672, 840, 1008 e 1200 horas.	86
Figura 46 - Evolução da capacitância da dupla camada elétrica (C_{dl}) em função do tempo de imersão para as amostras de PET-PC/Zn 5%, 10%, 20%, 40%, 50% e 60% imersos em solução de NaCl 3,5% por 1, 24, 72, 168, 672, 840, 1008 e 1200 horas.	86
Figura 47 - Fotografia das chapas revestidas com PET-PC/Zn 40, 50 e 60% após procedimento proposto pela norma ASTM B 117 por 250, 500 e 1000 horas.	87

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Valores de viscosidade intrínseca, massa molar e aplicações da resina de PET (PRETTE, 2004).....	33
Tabela 2 – Propriedades físicas e químicas do PET (AWAJA <i>et al.</i> , 2005).	34
Tabela 3 - Absorção característica de grupos funcionais presentes no pó de PET e no revestimento de PET.....	56
Tabela 4 - Índice de carbonila para as amostras de garrafa de PET-PC, Pó de PET-PC e Revestimento PET-PC.....	56
Tabela 5 - Temperatura de transição vítrea, cristalização, fusão e decomposição do pó e revestimento de PET.....	59
Tabela 6 - Espessura e aderência do revestimento de PET-PC e tinta em pó base poliéster...	60
Tabela 7 - Parâmetros eletroquímicos para aço revestido com PET-PC em meio salino.	63
Tabela 8 - Valores de R_f para revestimento de poliéster da literatura em eletrólitos de 3,0-3,5% p/v NaCl.....	65
Tabela 9 – Resultado da R_c e CPE do revestimento de PET-PC sem e com irradiação de UV e WO.	68
Tabela 10 - Tempo de proteção catódica para amostras de epóxi expostas a solução de NaCl.	77
Tabela 11 - Valores extraídos do fitting para as amostras de PET-PC/Zn 5, 10, 20, 40, 50 e 60%.....	84
Tabela 12 - Valores extraídos do fitting para as amostras de PET-PC/Zn 5, 10, 20, 40, 50 e 60% (continua).	85

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
2. REVISÃO BIBLIOGRAFICA	18
2.1 Corrosão.....	18
2.2 Revestimentos orgânicos	21
2.2.1 Avaliação de revestimentos orgânicos por ensaios eletroquímicos	24
2.2.2 Fatores que afetam a durabilidade de um sistema de revestimento	30
2.3 Politereftalato de etileno - PET.....	31
2.4 Tintas ricas em zinco	40
3. MATERIAIS E MÉTODOS	43
3.1 Materiais	43
3.2 Fabricação do pó de PET-PC.....	43
3.3 Preparação do substrato de aço carbono e aplicação do filme de PET-PC sobre aço carbono.....	46
4. CARACTERIZAÇÃO	48
4.1 Caracterização do pó de PET-PC.....	48
4.2 Caracterização dos revestimentos de PET-PC.....	49
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
5.1 Caracterização do pó de PET-PC.....	52
5.2 Caracterização da garrafa, pó e revestimento de PET-PC	55
5.3 Ensaios de corrosão dos revestimentos de PET-PC.....	61
5.4 Ensaios de corrosão dos revestimentos de PET-PC após envelhecimento acelerado	65
5.5 Ensaios de corrosão dos revestimentos de PET-PC com Zinco	69
5.5.1 Resistência a corrosão do revestimento de PET-PC/Zinco em aço	75
6. CONCLUSÃO.....	89
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	91

1. INTRODUÇÃO

Em um estudo publicado pela NACE em 2016, intitulado *International Measures of Prevention, Application, and Economics of Corrosion Technologies (IMPACT)* foi estimada uma perda mundial de cerca de 2,5 trilhões de dólares pelo fenômeno da corrosão (NACE, 2016). Vários equipamentos, tubulações, pontes, estruturas metálicas são degradadas devido à ineficiência das proteções anticorrosivas. No Brasil, este valor chega a aproximadamente US\$ 15 bilhões, sendo que, ao aplicar medidas preventivas mais eficientes, pode-se gerar uma economia anual de aproximadamente 5 bilhões de dólares (ABRACO, 2018).

Várias técnicas anticorrosivas podem ser empregadas para amenizar perdas de material pela corrosão, no entanto, os revestimentos orgânicos são os mais utilizados devido a sua facilidade de aplicação (BEHZADNASAB *et al.*, 2011). Mas, aspectos que conduzem a ineficiência desses revestimentos são frutos de grandes discussões entre fornecedores, engenheiros, projetistas e donos das infraestruturas que almejam cada vez mais produtos de qualidade e com preços acessíveis.

A durabilidade é outro fator em pauta, no caso do revestimento *thick coal tar enamel* ele pode durar cerca de 80 anos, contudo, são tóxicos e de difícil aplicação. Os revestimentos a base de vinil apresentam uma boa performance, mas requerem grandes quantidades de solvente para aplicação. As tintas a óleo contendo chumbo vermelho também apresentam excelentes resultados, porém são altamente tóxicas para o trabalhador e para o meio ambiente. Nos dias de hoje, muitos revestimentos foram substituídos por revestimentos a base de poliuretano ou de resina epóxi sendo a sua durabilidade muito questionada, pois entende-se que estes oferecem menor tempo de proteção, gerando maiores gastos com manutenção (CROLL, 2018).

As formulações dos revestimentos evoluíram muito nos últimos tempos, em especial após o desenvolvimento de novos polímeros que passaram a constituir a base das tintas modernas. Hoje, existem milhares de formulações distintas fabricadas com diferentes tipos de matérias-primas, no entanto, é cada vez mais exigido que fornecedores produzam revestimentos com alto desempenho, mas ambientalmente amigáveis (DULLIUS *et al.*, 2006; El-WAHABA *et al.*, 2010). O desejável seria a reutilização de material descartado no ambiente com intuito de aprimorar as propriedades do produto, visando à diminuição da

exploração de recursos naturais e o impacto ambiental causado pelo descarte inapropriado desses materiais.

Segundo levantamento realizado pela Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais (ABRELPE), em 2016 verificou-se que a população brasileira gera cerca de 78,3 milhões de toneladas de resíduos por ano (ABRELPE, 2016). Nas grandes cidades, o lixo é constituído de resíduos de construção e demolição, resíduo de serviço de saúde, resíduo úmidos (alimentos em geral), embalagens, papel, latas, vidros, tecidos, plásticos entre outros. Devido ao grande volume produzido e a dificuldade no descarte dos resíduos, medidas mitigatórias estão sendo adotadas para melhorar e amenizar os impactos ocasionados por esses materiais.

Dentre os resíduos descartados podemos destacar o polietileno tereftalato (PET) que apresenta excelente resistência à tração e ao impacto, resistência química, baixa permeabilidade a gases e alta hidrofobicidade (AWAJA *et al.*, 2005). Mundialmente, ele é um dos polímeros de engenharia mais utilizado, segundo a Associação Brasileira da Indústria do PET – Abipet, 90% do PET produzido no Brasil é utilizado para a fabricação de embalagens de bebidas e alimentos. Em 2011, o montante de produção atingiu cerca de 515 Ktons (Kilo toneladas), chegando a 840 Ktons em 2016 (ABIPET, 2018).

Muitas dessas embalagens após utilização são descartadas no meio ambiente ocasionando sérios danos ambientais. Segundo o levantamento realizado pela Associação Brasileira da indústria de PET (ABIPET), cerca de 51% das embalagens produzidas em 2015 foram recicladas (ABIPET, 2016). Os 49 % restantes que equivalem cerca de 240 mil toneladas de embalagens, foram descartadas inadequadamente.

De modo geral, devido a pandemia do SARS-CoV-2 o consumo de embalagens plásticas apresentou um aumento exponencial. O polímero PET está sendo empregado na fabricação de máscaras do tipo N95, esse material por apresentar baixo ciclo de vida é descartado, aumentando assim, o volume de lixo (Silva *et al.*, 2021)

Este material, por ser oriundo do petróleo, apresenta alta temperatura de decomposição e alta resistência à radiação ultravioleta, dificultando assim sua deterioração natural no meio ambiente, que é de aproximadamente 100 anos (NAIT *et al.*, 2011; BADIA *et al.*, 2009).

As garrafas de PET-PC foram estudadas e verificou-se que após o processamento algumas propriedades são mantidas, favorecendo assim, a reutilização desse resíduo como matéria prima para desenvolvimento de novos produtos economicamente atraente (AWAJA *et al.*, 2005; PUROHIT *et al.*, 2012; LÒPEZ *et al.*, 2014; OROMIEHIE e MAMIZADEH, 2004). Além de configurar o apelo ecológico, pois a reutilização de garrafas descartadas no meio ambiente contribui para redução do lixo doméstico e a contaminação de rios, mares e o solo.

Diante disso, o presente trabalho tem como objetivo avaliar a eficiência da utilização garrafas de PET-PC como revestimento no processo mitigatório da corrosão.

2. REVISÃO BIBLIOGRAFICA

2.1 Corrosão

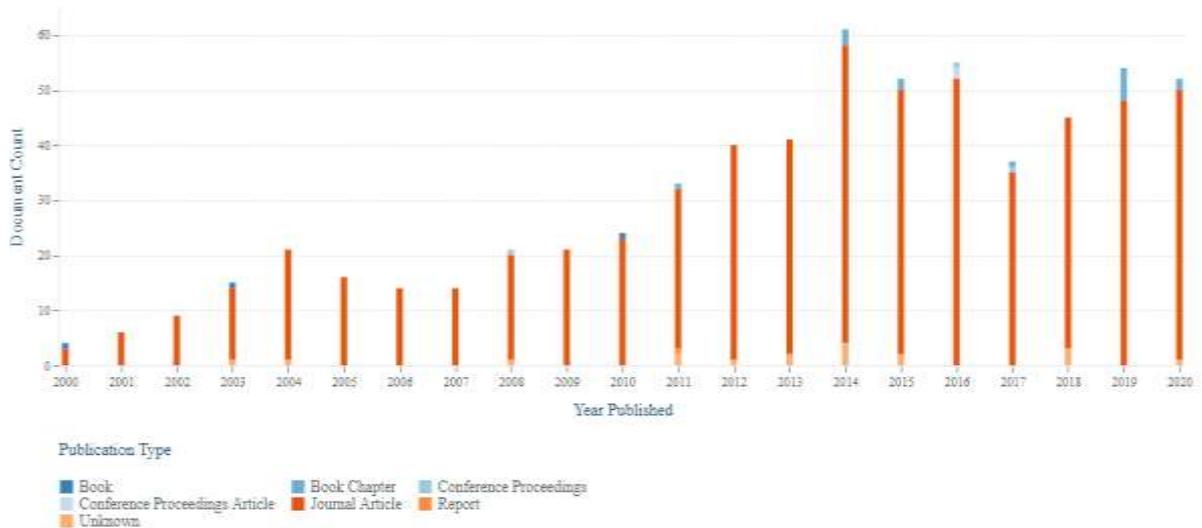
A corrosão é um fenômeno que ocorre naturalmente gerando impactos onerosos que afeta drasticamente os setores industriais. Mensurar os valores gastos com a mitigação do processo corrosivo é de grande interesse para os cientistas e engenheiros de corrosão. Através desses valores é possível realizar estudos minuciosos dos custos da corrosão entre diferentes setores industriais, facilitando a identificação dos problemas em comum. Os custos são subdivididos em: custo direto onde é levado em consideração os valores gastos com aplicação, operação, manutenção e substituição da peça metálica. E os indiretos cujos valores referem-se às perdas relacionadas à produtividade, danos causados a vítimas e ao meio ambiente.

Os estudos publicados pela NACE demonstram a importância do controle do processo corrosivo, são gastos anualmente bilhões de dólares com manutenção e/ou substituição de peças metálicas. Estima-se que 25 a 30% dos custos anuais de corrosão nos EUA poderiam ser economizados se melhores práticas de gerenciamento do processo corrosivo fossem aplicadas (NACE, 2016; BAORONG *et al.*, 2017).

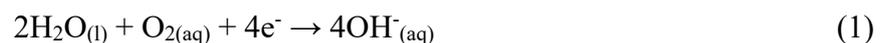
Os revestimentos orgânicos têm-se mostrado uma boa alternativa para o controle da corrosão, pois, possuem boas propriedades de barreira contra a permeação de água, íons agressivos, tais como, Cl^- ou íons de metais alcalinos e oxigênio (AMO *et al.*, 2002).

Em um levantamento realizado na plataforma Lenz utilizando as palavras chaves *organic coating*, *anticorrosive* é possível verificar que nas últimas décadas, aumentou-se os estudos relacionados a área de desenvolvimento de revestimentos orgânicos como barreiras protetivas de metal (Figura 1).

Figura 1 – Relação de publicações de artigos científicos, livros, capítulos de livros e relatórios entre os anos de 2000 e 2020. Palavra-chave: *organic coating, anticorrosive*. Fonte: Lenz, 2020.



A Corrosão pode ser definida como a interação físico-química entre um metal e o meio de exposição, o que resulta em reações eletroquímicas que levam a deterioração do metal (Figura 2). Geralmente, na superfície do aço temos sítios anódicos e sítios catódicos (MAYNE & BHUIYAN, 2016). No cátodo o oxigênio é reduzido na superfície ativa do metal formando íons hidroxilas, conforme reação (1).



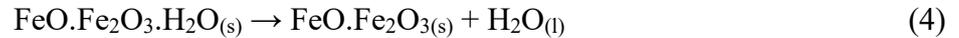
Já no ânodo ocorrem a formação de íons ferrosos e elétrons livres como pode ser visto na reação (2).



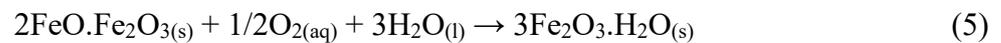
A partir daí o hidróxido ferroso é oxidado em óxido ferroso formando magnetita hidratada de cor verde, com descrito na reação (3).



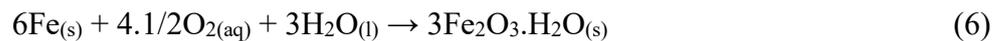
A magnetita hidratada ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) formada é instável e decompõem-se em magnetita preta, reação (4).



Na presença de oxigênio a magnetita preta ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_{3(s)}$) é oxidada originando a hematita hidratada de coloração marrom avermelhado conhecida como ferrugem.

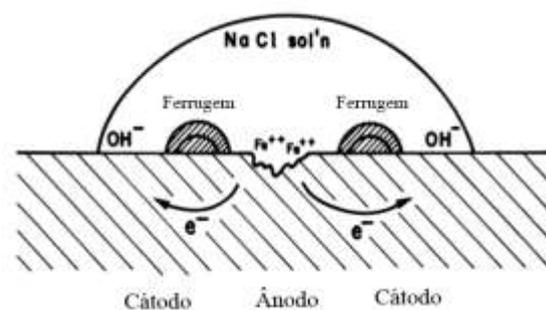


Assim, a reação geral é:



Na superfície do metal a reação catódica apresenta potencial maior do que a reação anódica, o que possibilita o fluxo de corrente de elétrons. De acordo com Evans esse fluxo é responsável pelo processo corrosivo (SORENSEN et al., 2009).

Figura 2 – Esquema do processo de corrosão do aço na presença de água e oxigênio (DICKIE, 1983).



Felizmente, a taxa de corrosão pode ser reduzida através da interrupção do fluxo de elétrons pela eliminação da reação catódica ou anódica, ou pela inserção de uma resistência entre as áreas catódicas e/ou anódicas, que impeça a movimentação de íons (MAYNE & BHUIYAN, 2016).

Os principais métodos de controle de corrosão incluem proteção por barreira, proteção catódica e o uso de inibidores de corrosão. Em muitos casos, esses métodos são usados em conjunto. O mais proeminente é o uso de revestimentos orgânicos, os quais, são amplamente utilizados como alternativa as ligas metálicas de alto custo, como o aço duplex, o inoxidável, Inconel entre outras. Tendo assim, ampla aplicação nos setores de papel e celulose, químico, óleo e gás, petroquímico e saneamento (SORENSEN *et al.*, 2009).

2.2 Revestimentos orgânicos

Os revestimentos orgânicos apresentam uma fase polimérica continua conhecida como aglutinante, na qual, são dispersos aditivos funcionais sólidos descontínuos conhecidos como pigmentos, e em alguns casos solventes, extensores e aditivos complementares. Os aglutinantes podem ser categorizados de acordo com o processo de formação de película que podem ocorrer por secagem física, cura e coalescência.

A secagem física ocorre pela evaporação dos solventes presente na formulação, a parte sólida permanece formando o filme. Os revestimentos que curam por reações químicas são geralmente constituídos por dois componentes, a resina e o endurecedor que formam a película após a reação de polimerização. Já a formação de filmes por coalescência ocorre quando as partículas poliméricas do revestimento em pó derretem pelo aumento de temperatura e fundem-se formando a película (FAZENDA, 2009; PATHANIA *et al.*, 2018).

Os pigmentos alteram as propriedades dos revestimentos orgânicos, além do efeito de coloração que eles oferecem muitos são usados como inibidor de corrosão. Os pigmentos de proteção contra a corrosão são divididos em três tipos: barreira, sacrifício e inibidor (MAISCH *et al.*, 1996; DEFLORIAN & FELHOSI, 2003).

Pigmentos de barreira são adicionados ao revestimento como objetivo de reduzir a permeabilidade à água, oxigênio e outras espécies corrosivas. Além disso, eles protegem o aglutinante contra a radiação UV (DEFLORIAN & FELHOSI, 2003).

Ao contrário dos pigmentos de barreira, os pigmentos sacrificiais e inibidores podem tornar-se quimicamente ativos no revestimento curado. O zinco metálico, quando presente em concentração suficientemente alta, fornece proteção sacrificial (catódica). Quando em contato elétrico com a superfície do aço, o zinco atua como ânodo e protege a região catódica do aço, até que o zinco metálico se esgote. Revestimentos que utilizam pigmentos inibitórios liberam espécies solúveis em qualquer água que penetre no revestimento, essas espécies

migram para o substrato do metal, onde inibem a corrosão, facilitando o crescimento de camadas superficiais de proteção (MAISCH *et al.*,1996; DEFLORIAN & FELHOSI, 2003).

Por séculos, os revestimentos foram empregados por proporcionar efeito estético e decorativo, devido ao efeito climático sofrido pelo aço eles passaram a ganhar mais importância como efeito protetivo. Um sistema de pintura é geralmente composto por: tinta primária ou de base (*primer*), intermediária (*undercoating* ou *body coat*) e acabamento (*finishing* ou *topcoat*) (OLAJIRE, 2018; WALTER, 1986).

O *primer* é considerado o componente mais importante do sistema de pintura, uma vez que, contém os pigmentos anticorrosivos responsáveis pela proteção do substrato. O *primer* oferece: boa aderência ao substrato, coesão (alta resistência interna), inércia e proteção anticorrosiva (resistência a agentes químicos), flexibilidade. Além disso, ele deve apresentar boa compatibilidade com o sistema de pintura subsequente (MUNGER, 1984; FAZENDA, 2009).

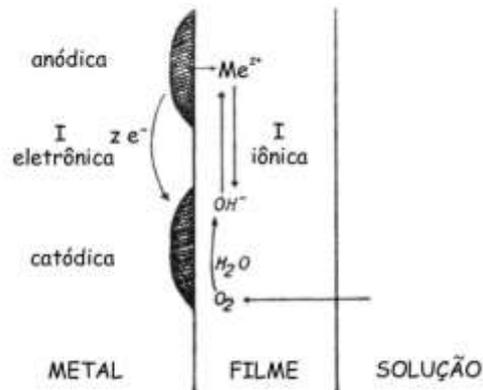
As tintas intermediárias são geralmente utilizadas para complementar as características mecânicas, impermeabilização e uniformização da espessura. Já o acabamento de modo geral, fornecem resistência a agentes químicos, tais como, água e intempéries, resistência ao desgaste e estético como, cor, textura e brilhos (MUNGER, 1984; FAZENDA, 2009).

A proteção oferecida pelos revestimentos pode ser por três mecanismos básicos: proteção por barreira, proteção anódica e proteção catódica. (WALTER, 1986; PARK *et al.*,2003).

Teoricamente, os revestimentos orgânicos por apresentar alta resistência a condutividade iônica oferecem boas propriedades de barreira, além de, retardar o processo difusivo das espécies químicas para o substrato (Olajire, 2018). Pode parecer simples, mas na prática, os mecanismos são complexos e têm sido objeto de estudo há anos devido as suas limitações (CORTI *et al.*, 1982).

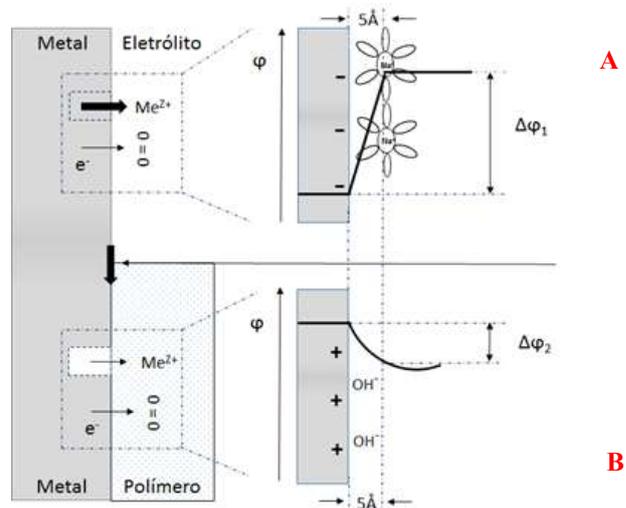
A Figura 3 apresenta o processo de corrosão metálica sofrido pelo transporte iônico em revestimento. Neste caso, os íons difundem na matriz polimérica do revestimento e ao alcançar a superfície do metal ocorre a troca eletrônica formando a corrosão. Para o processo corrosivo ser inibido é necessário parar o fluxo eletrônico pela contenção das reações catódicas ou anódicas, ou a inserção no caminho da corrente de corrosão de uma alta resistência eletrolítica que impedirá o movimento iônico que reduzirá a corrente de corrosão (ALKAINE *et al.* 1988).

Figura 3 – Processo esquemático da corrosão em metal revestido (ALKAINE *et al.* 1988).



A Figura 4 descreve esquematicamente a influência do revestimento orgânico sobre o potencial de eletrodo. A Figura 4 (A) representa a interface entre o metal e o eletrólito, onde é possível observar a formação de uma dupla camada eletroquímica. O metal dissolve rapidamente devido ao grande campo elétrico formado, onde a queda ôhmica é de aproximadamente 10^7 V/cm, levando a um potencial negativo favorecendo a dissolução do metal criando defeitos, neste caso, a cinética eletroquímica é considerada rápida. Em contraste, a interface metal/polímero/eletrolito é apresentada no esquema da Figura 4 (B), onde, a dissolução do metal é fortemente inibida pela presença do revestimento, sendo a queda ôhmica de aproximadamente 10^4 V/cm. Uma dupla camada elétrica e difusa é observada entre a interface metal/polímero e neste caso, a cinética eletrônica é lenta (GRUNDMEIER *et al.*, 2000).

Figura 4 - Esquema eletroquímico (A) superfície do metal / eletrólito (B) superfície metal/revestimento/eletrolito (adaptado de GRUNDMEIER *et al.*, 2000).



Para melhor entendimento dos mecanismos, três linhas de pesquisas foram desenvolvidas, sendo eles:

1). Estudo das propriedades de membrana dos filmes: envolvem medidas de resistência elétrica, determinação das capacidades de troca iônica, permselectividade dos filmes e permeabilidade de vários íons através dos filmes (MAYNE, 1973; MAYNE 1964).

2). Barreira difusional e propriedades mecânicas: estudos para determinação da permeabilidade de água e oxigênio, absorção de água e sua influência sobre a aderência, morfologia do filme e dureza (LEIDHEISER *et al.*, 1983; HULDÉN & HANSEN, 1985).

3). Propriedades eletroquímicas: caracterização do desempenho das tintas por medidas de potencial de corrosão, resistência de polarização e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) (GRUNDMEIER, 2000; RAMMELT & REINHARDE, 1992).

2.2.1 Avaliação de revestimentos orgânicos por ensaios eletroquímicos

A proteção contra a corrosão não está ligada as propriedades físicas dos filmes apenas, mas também ao seu comportamento elétrico e químico em meios corrosivos. A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) é um método utilizado para avaliar as propriedades protetivas dos revestimentos orgânicos, através dela é possível monitorar o processo de degradação do filme quando imerso em ambiente agressivo.

Um dos primeiros relatos sobre a medição da resistência elétrica (DC) para avaliação das propriedades de proteção contra a corrosão em revestimento foi realizada por Bacon, Smith e Rugg. Foram realizados estudos com mais de 300 corpos de prova revestidos imersos em uma solução salina, com a finalidade de verificar a resistência eletrolítica. Através desse estudo eles determinaram a correlação direta entre a resistência e a capacidade do revestimento em proteger o aço do processo corrosivo. Através desse estudo eles propuseram três condições de proteção, a fraca e regular ($< 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$) e boa ($> 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$), que foram alocadas de acordo com o valor da resistência em diversos tempos de imersão. Embora esse trabalho tenha identificado a relação resistência e capacidade protetiva, a permeabilidade de outros agentes corrosivos e espécies iônicas não foram contempladas. Conseqüentemente, os resultados foram apresentados como medida da proteção provável de

um determinado sistema (BACON *et. al*, 1948; KENDIG & SCULLY, 1990; GREENFIELD & SCANTLEBURY, 2000).

Outro fato observado por eles foi o desempenho do revestimento em determinados meios, uma das variáveis considerada foi o nível de sais dissolvidos na solução em teste. Verificou-se que a resistência do revestimento diminui com o aumento da concentração do sal, sendo que, a dissolução da água no revestimento é mais importante que a absorção do sal dissolvido na solução pelo mesmo. O efeito dos sais sobre as propriedades do revestimento pigmentado foi relatado por Kittelberger e Elm (1952), eles mostram a relação entre o nível de sais dissolvidos na solução e a porcentagem de água absorvida pelo filme. Concluiu-se que a natureza do soluto não afeta os resultados, mas sim a pressão osmótica, que determina o nível de molhagem do filme. Mediante a exposição dos revestimentos aos meios salinos, houve aumento da taxa de absorção de água pelo revestimento e após certo período ocorreu a estabilização dessa absorção. O filme exposto em água destilada não alcançou o equilíbrio é continuo a ganhar peso, deduz-se então que, o grau de absorção da água foi em função da atividade da água na solução teste (GREENFIELD & SCANTLEBURY, 2000). Além disso, eles apuraram que alguns sistemas de pintura são capazes de absorver certos constituintes do eletrólito, o que causa mudança na taxa de difusão (KITTELBERGER & ELM, 1952).

A importância da utilização da EIE na pesquisa de revestimento foi sinalizada por Menges e Schneider em 1973, desde então vários trabalhos foram publicados (MENGES & SCHNEIDER, 1973, MANSFELD, 1995). Desde então, a variação da frequência aplicada e a determinação do circuito equivalente tem sido empregada para prever o desempenho eletroquímico dos revestimentos (CORTI *et al.*, 1982).

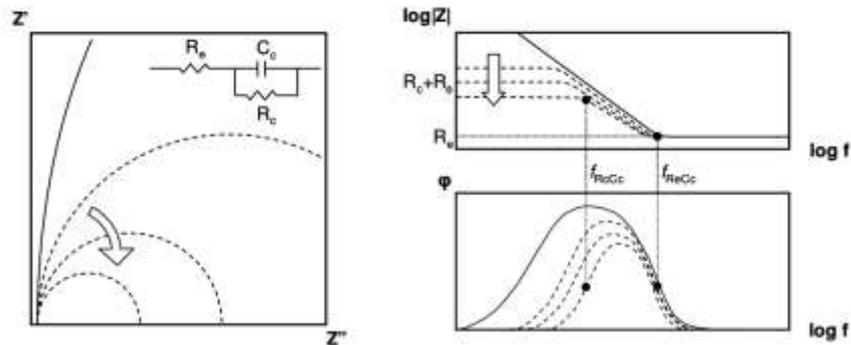
Inicialmente, os revestimentos protetores apresentam-se intactos com ausência de poros exibindo um comportamento amplamente capacitivo, não apresentam componentes em fase ou impedância real (Z'), conforme Equação 1 (KENDIG & SCULLY, 1990).

$$Z_C = \frac{-j}{\omega C_C}$$

Equação 1

Nessa situação, no gráfico de Nyquist o arco capacitivo aumenta abruptamente até o eixo imaginário, já o de Bode apresenta uma linha reta com declive -1 (Figura 5, linha sólida).

Figura 5. Resposta eletroquímica para revestimento no primeiro estágio de degradação gráfico de Nyquist (esquerda) e Bode (direita) (BOS, 2008).



Com passar do tempo de imersão o arco capacitivo torna-se um semicírculo (Figura 5, linhas tracejadas). O diâmetro do semicírculo decresce com o tempo e observa-se uma queda da interceptação no gráfico de Bode, o que indica a diminuição da resistência do revestimento. A componente de fase é desenvolvida como resultado do caminho de condução iônica.

O circuito equivalente para este sistema será a resistência do eletrólito (R_e), capacitância do revestimento (C_c) e resistência poro do revestimento (R_{p0}) que representa a formação de caminhos iônicos no poro dos filmes defeituosos.

Nesta condição, o gráfico de Bode apresenta duas frequências no ponto de interrupção $f_{R_{p0}C_c}$ e $f_{R_eC_c}$, que se encontra na região de transição capacitiva-resistiva ou resistiva-capacitiva. As posições dos pontos de quebra dependem da magnitude das componentes, conforme Equação 2 (BOS, 2008).

$$f_{R_x C_y} = \frac{1}{2\pi R_x C_y} \quad \text{Equação 2}$$

Abaixo de $f_{R_{p0}C_c}$ o capacitor C_c está bloqueado e a corrente passa pelas duas resistências em série, apresentando comportamento de um resistor $|Z| = R_e + R_{p0}$. Como R_c é muito maior que R_e ele predomina entre $f = 0$ e $f_{R_{p0}C_c}$. A impedância do resistor não

depende da frequência, sendo assim, o gráfico de Bode apresenta uma linha reta paralela ao eixo $\log f$ e o Bode fase um ângulo zero (BOS, 2008).

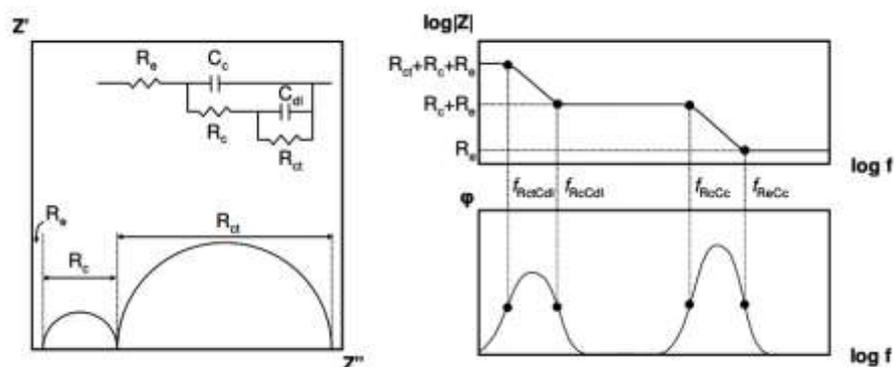
Entre $f_{R_{po}C_c}$ e $f_{R_eC_c}$ a impedância é dominada por C_c e apresenta uma dependência da frequência $|Z| = 1/2\pi f C_c$. Para essa faixa de frequência é esboçado para o gráfico Bode ($|Z| \times \log f$) uma inclinação de -1 e o gráfico de fase um aumento de -90° correspondente ao C_c .

Abaixo de $f_{R_eC_c}$ o valor de C_c torna-se insignificante e a impedância é determinada pela resistência do eletrólito $|Z| = R_e$, o gráfico Bode ($|Z| \times \log f$) é caracterizado por uma linha horizontal paralela ao eixo $\log f$ e o gráfico de fase o ângulo próximo de zero (BOS, 2008).

Esse tipo de circuito equivalente foi usado por Menges e Schneider para avaliar o desempenho de revestimentos imersos em meios ácidos agressivos. De acordo com suas observações o valor de R_{po} descreve a penetração do eletrólito através do filme, o C_c varia em conformidade a constante dielétrica do filme que muda em decorrência ao valor da absorção da água. O desempenho de proteção depende do tempo (τ_c) que o eletrólito leva para atravessar o filme de espessura (l), assim eles sugerem que $\tau_c = l^2 / 6D$, onde D = coeficiente de difusão (Menges e Schneider, 1974; Corti et al., 1982).

Com o decorrer do tempo a degradação do revestimento continua e outro semicírculo é formado e pode ser visualizado normalmente no gráfico de Nyquist, conforme Figura 6.

Figura 6. Resposta eletroquímica para revestimento defeituosos gráfico de Nyquist (esquerda) e Bode (direita) (BOS, 2008).



Normalmente, o semicírculo formado na região de alta frequência está relacionado as propriedades do revestimento, já o formado na baixa frequência contém informações relacionadas às reações na superfície do eletrodo. O circuito equivalente proposto para essa condição contém dois elementos adicionais, sendo eles: resistência a transferência de carga

R_{ct} e capacitor de camada dupla C_{dl} . A ordem de magnitude é $R_{ct} > R_{po} > R_e$ e $C_{dl} > C_c$, sendo as frequências lidas $f_{R_{ct}C_{dl}} < f_{R_eC_{dl}} < f_{R_{po}C_c} < f_{R_eC_c}$ (BOS, 2008).

Abaixo da $f_{R_{ct}C_{dl}}$ ambos os capacitores são bloqueados e a corrente passa pelos três resistores em série, assim temos que $|Z| = R_e + R_c + R_{ct}$. O valor de R_{ct} é o maior nessa faixa de frequência.

Entre $f_{R_{ct}C_{dl}}$ e $f_{R_eC_{dl}}$ o capacitor maior domina a impedância sendo ele o C_{dl} , na faixa de frequência $f_{R_eC_{dl}}$ e $f_{R_eC_c}$ o valor da capacitância torna-se insignificante. Entre $f_{R_eC_c}$ e $f_{R_eC_c}$ é a mesma condição descrita para o circuito simples da Figura 6.

Para Haruyama e colaboradores esse tipo de circuito nos tempos iniciais de impedância infinita encontra-se em série com R , ou seja, antes que o eletrólito chegue à interface. Com a penetração do eletrólito há a formação de uma dupla camada na região de interface revestimento/metal, iniciando assim, o processo corrosivo. Para isso, o valor de C_{dl} aumenta e R_{ct} obtém valores finitos (Kendig & Scully, 1990).

Conforme descrito na Equação 3, a capacitância encontra-se em função de:

$$C = \frac{\epsilon\epsilon_0 A}{d} \quad \text{Equação 3}$$

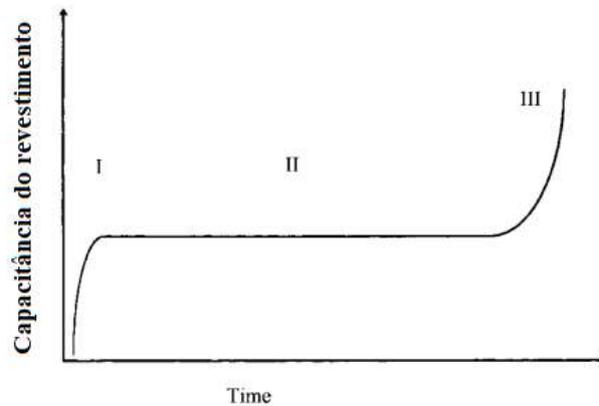
Onde ϵ_0 é a constante dielétrica do vácuo ($8,854 \times 10^{-14}$ F/cm), A é a superfície do revestimento, d é a espessura do revestimento e ϵ é a constante dielétrica do revestimento.

A água quando acumulada na cadeia polimérica, mesmo em pequenas quantidades, pode modificar a constante dielétrica do polímero, e conseqüentemente altera a capacitância do revestimento. Geralmente, a constante dielétrica relativa dos polímeros encontra-se entre 3-8, e para a água pura é de 78,3 a 25°C.

De modo geral, a absorção de água pelo revestimento orgânico apresenta três fases, conforme mostrado na Figura 7 (DEFLORIAN et al., 1999).

A fase I ou fase homogênea representa a etapa inicial de absorção de água pelo revestimento que pode ser descrita em alguns casos pela Lei de Fick. Na fase II ocorre a saturação da matriz polimérica com o valor constante da capacitância. Já para fase III observa-se um aumento adicional devido ao maior acúmulo de água no revestimento.

Figura 7 - Evolução ideal da capacitância do revestimento orgânico com o tempo de teste em solução aquosa (DEFLORIAN et al., 1999).



Geralmente, essa condição ideal não é representativa para os revestimentos de modo geral. Em alguns casos quando ocorre a diminuição da capacitância do revestimento na região de saturação, a redução está associada ao aumento da espessura do revestimento após inchamento. A absorção heterogênea da água após saturação do revestimento pode provocar o aumento da capacitância, devido ao acúmulo de água em regiões específicas da matriz polimérica. Em outras condições não é possível observar a terceira fase, devido à ausência do aumento ou diminuição da capacitância (DEFLORIAN *et al.*, 1999).

O capacitor é considerado ideal quando o valor de n é igual a 1, condição que é caracterizada pela formação de arco capacitivo bem definido com ângulo de 90° . Para valores de n menores que 1 considera-se capacitores não ideais. Ao tratar de superfície porosa ou não homogênea, a capacitância da dupla camada elétrica é ajustada com CPE sendo o valor de n entre 0,9 e 1. Quando o valor de n encontra-se entre 0,7 e 0,9, existe rugosidade ou diferença na distribuição de carga. Para valores de aproximadamente 0,5, a difusão pode controlar o processo corrosivo. Para $n = -1$ o CPE equivale a uma indutância e $n = 0$ CPE representa um resistor ideal. (Westing et al., 1994).

A montagem de um circuito pode levar a erros sistemáticos, no entanto, o uso de um elemento de fase constante (*Constant Phase Element – CPE*) ameniza os erros e contribui com informações detalhadas sobre as propriedades dielétrica do polímero do revestimento. O CPE é definido pela Equação 4 (MARCHEBOIS *et al.*, 2002).

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Y_0(j\omega)^n}$$

Onde ω é a frequência angular, n é uma constante com valores entre 0 e, e Q é um parâmetro com as unidades de $\Omega^{-2} \times m^{-2}S^n$, que é igual a capacidade (C) quando $n=1$. Quando $n \neq 1$ a capacitância pode ser estimada pela equação 5 (Westing et al., 1994).

$$c = Q(\omega_{\max})^{n-1} \quad \text{Equação 5}$$

O valor de Q é obtido através do ajuste dos dados de EIS, em que ω_{\max} é a frequência para a qual $-Z_{\text{img}}$ atinge o valor máximo no diagrama de Nyquist.

2.2.2 Fatores que afetam a durabilidade de um sistema de revestimento

Alguns ensaios pautados em normas foram criados com intuito de padronizar e intitular a qualidade dos revestimentos. Os processos de degradação dos revestimentos podem ser avaliados mediante aos ensaios acelerados. As tensões físicas e químicas dos revestimentos são aumentadas pela alteração da temperatura, humidade, pH, concentração do sal e intensidade da radiação UV, as metodologias mais utilizadas são os testes cíclico ASTM G85-02e1, teste cíclico avançado ASTM D5894 e nevoa salina ASTM 117.

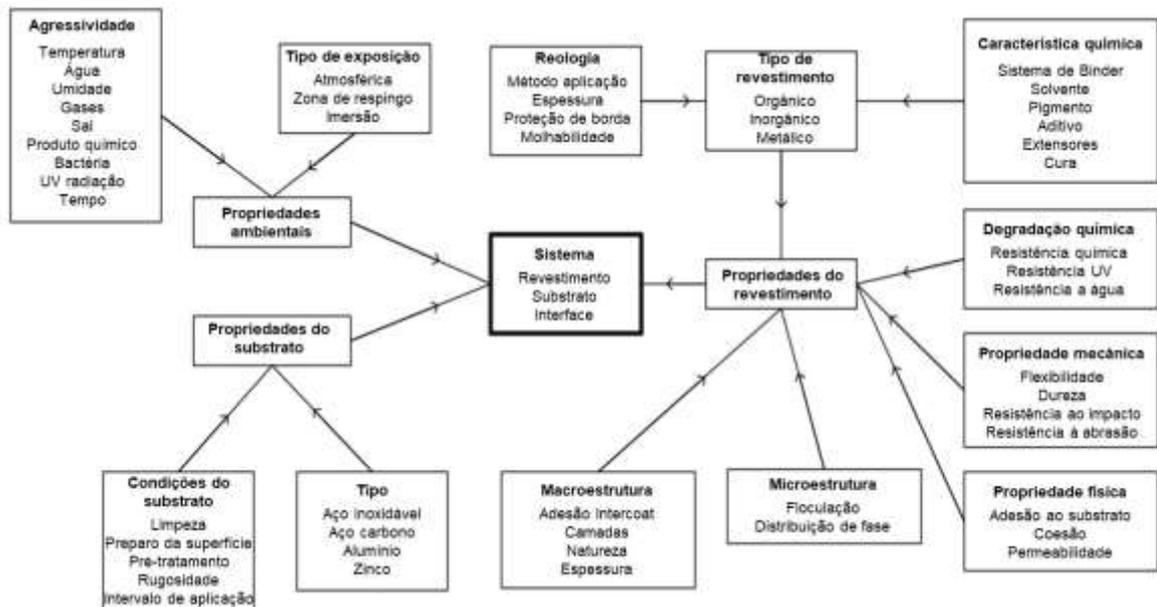
O Desempenho geral e a durabilidade do revestimento são muito difíceis de avaliar, pois, é afetado por vários fatores internos e externos, conforme esquema descrito na Figura 8.

O estresse interno nos revestimentos pode afetar significativamente a sua durabilidade resultando em perda de adesão, rachaduras ou coesão.

A decorrente exposição do revestimento a alta umidade acarreta perda de aderência entre a interface metal/revestimento. Ocorre estresse elástico devido ao inchamento, o que ocasiona a formação de bolhas e a delaminação (Moreno et al., 2012).

Walker apresentou em 1967 um trabalho, no qual, ele esclarece pontos referentes a efeito da água sobre a adesão do filme. Foi constatado que durante um certo período de exposição do filme a um ambiente úmido a adesão decai mesmo não havendo absorção significativa de água. Ele salienta que processo de cura ou reticulação está diretamente ligado com o sucesso da aderência do filme com o substrato (walker, 1967; Corti et al., 1982).

Figura 8 - Fatores que afetam a durabilidade de um sistema de revestimento (SORENSEN *et al.*, 2009).



Funke e colaboradores sugeriram um teste acelerado para testar o desempenho dos filmes aplicados e não aplicados no substrato quanto a absorção de água. Foi observado que os filmes aplicados apresentaram maior volume de água e que esse excesso de água vai para interface filme/metal provocando redução na adesão. Para um revestimento com densidade de $1,2 \text{ g cm}^{-3}$ com espessura de $300\mu\text{m}$ quando exposto a água ocorre um aumento de 1% de seu peso, o que indica a formação de 800 monocamadas de água no interior da matriz polimérica. Por meio deste, concluiu-se que o excesso de água não acumula na interface, ela espalha por todo o filme polimérico, ficando mais concentrada nas proximidades do substrato (Funke *et al.*, 1978; Corti *et al.*, 1982).

Geralmente, o fenômeno da aderência está relacionado com as propriedades mecânicas do filme e as mudanças que ocorrem durante a cura e intemperismo.

Durante o processo de cura, o polímero sofre contração desenvolvendo tensões internas que são aumentadas na presença de umidade que favorece o inchamento do revestimento, afetando assim, as propriedades de transporte.

2.3 Politereftalato de etileno - PET

O politereftalato de etileno (PET) foi desenvolvido pelos químicos John Rex Winfield e James Tennant Dickson, em 1941. No final da Segunda Guerra Mundial, o PET

foi amplamente utilizado para confecção de fibras na indústria têxtil. Somente na década de 60, passou a ser utilizado na produção de embalagens para acondicionamento de alimentos. Em 1973, a empresa Dupont desenvolveu a primeira garrafa de PET revolucionando, assim, o mercado de bebidas. Apenas no final da década de 80, este material foi introduzido no mercado brasileiro, apresentando a partir de 1993 maior expressividade (ABIPET, 2016). As garrafas de refrigerante representam 70% do total de embalagens de PET produzidas atualmente no Brasil.

O polímero PET é um poliéster termoplástico semicristalino, que possui excelente resistência à tração e ao impacto, elevada resistência química a ácidos e solventes, baixa permeabilidade a gases, leveza e alta hidrofobicidade (AWAJA *et al.*, 2005). O PET é considerado um dos mais importantes polímeros de engenharia e a sua utilização não limita-se apenas a embalagens de bebidas carbonatadas, possuindo uma vasta aplicação na indústria alimentícia, têxtil, automotiva, cosméticos, fita de gravação magnética e até em aplicações biomédicas (AL-SABAGH *et al.*, 2016).

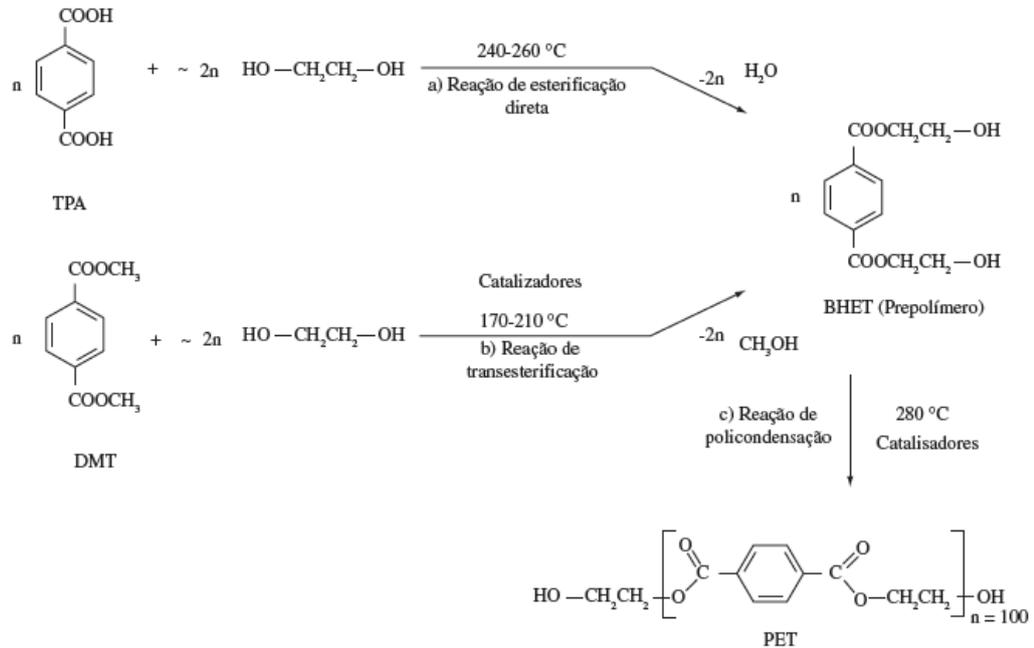
A resina PET pode ser fabricada industrialmente por três rotas distintas, sendo elas: **(I)** – pré-polimerização **(II)** – policondensação e **(III)** – polimerização no estado sólido.

(I) – Pré-polimerização: consiste na fabricação do oligômero tereftalato de bis (2-hidroxietileno) (BHET) e pode ser obtido pela esterificação direta com a reação entre ácido tereftálico (TPA) e etilenoglicol (EG), e a transesterificação que resume-se na substituição do TPA pelo éster tereftalato de dimetileno (DMT), conforme ilustrado na Figura 9(a) e Figura 9(b) (ROMÃO *et al.*, 2009). Os meros são ligados uns aos outros pelos grupos éster.

(II) - Policondensação: Nessa etapa ocorre a reação de policondensação, onde o BHET produzido na etapa (I) é aquecido a temperatura de aproximadamente 280°C com auxílio de catalisador, obtendo-se assim, o PET. O polímero produzido apresenta massa molar em torno de 33.000 g.mol⁻¹.

(III) - Polimerização no estado sólido: Caso seja necessário um material com alta massa molar (>30.000 g.mol⁻¹), essa etapa é realizada, a temperatura utilizada fica entre a temperatura de transição vítrea e temperatura de fusão.

Figura 9 - Ilustração da reação de formação do PET (Adaptado de AL-SABAGH *et al.*, 2016 e ROMÃO *et al.*, 2009).



A aplicação da resina depende da massa molar, e esse valor está correlacionado com a viscosidade intrínseca (VI), conforme discriminado na Tabela 1.

Tabela 1 – Valores de viscosidade intrínseca, massa molar e aplicações da resina de PET (PRETTE, 2004).

VI (dL/g)	Mn (g/mol)	Aplicação
0,55	13000	Filmes
0,65	17000	Chapas e fibras sintéticas
0,78	20000	Garrafas
>0,85	>25000	Reforço de pneu
> 2,0	>70000	Fibras de altíssima resistência mecânica

As garrafas de PET produzidas podem ser usadas para substituir garrafas de vidro e latas de alumínio, acondicionamento de alimentos e produtos de limpeza devido as suas propriedades físicas e químicas (Tabela 2) (WELLE, 2011).

Tabela 2 – Propriedades físicas e químicas do PET (AWAJA *et al.*, 2005).

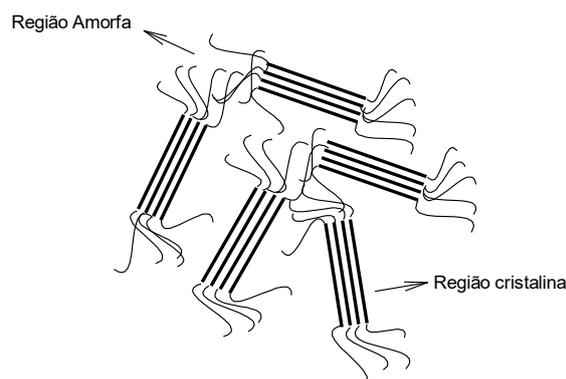
Propriedade	Especificado	Unidade
Densidade (d)	1,41	g cm ⁻³
Tg	69 – 115	°C
Tm	250 - 265	°C
Resistência à ruptura	50	mPa
Absorção de água (após 24h)	0,5	%

Acima da temperatura de transição vítrea (Tg), o material adquire certo grau de liberdade e movimento, sendo submetido à transição de um estado rígido vítreo para um borrachoso, devido à mobilidade das cadeias poliméricas na fase amorfa.

Neste estado, o PET apresenta baixa flexibilidade devido à presença dos grupos etileno e p-fenileno que dificultam a mobilidade da cadeia, condição que afeta significativamente as propriedades do material (AWAJA *et al.*, 2005; OROMIEHIE e MAMIZADEH, 2004).

Já a transição do polímero do estado borrachoso para o viscoso denomina-se temperatura de fusão (Tm), onde a energia do sistema atinge condições favoráveis para vencer as forças intermoleculares secundárias entre as cadeias da fase cristalina.

A resina de PET apresenta natureza semicristalina, conforme ilustrado na Figura 10. Suas propriedades dependem de fatores estruturais, como: rearranjo das macromoléculas, tamanho e perfeição dos cristalitos, e tamanho e distribuição das regiões amorfas e cristalinas (SPINACE e DE PAOLI, 2001). A modificação da estrutura pode ocorrer através de dois processos distintos, sendo eles: cristalização térmica ou cristalização induzida por tensão.

Figura 10 - Estrutura semicristalina do PET (PRETTE, 2004).

No caso da cristalização térmica ocorre o resfriamento lento do polímero fundido, formando cristais de estrutura esferulítica, os quais, são constituídos por um conjunto de lamelas que durante a cristalização crescem radialmente a partir do centro. Desse modo, a formação de um sólido branco, opaco e frágil, com densidade entre 1,335 e 1,455 g.cm⁻³, com teor máximo de cristalinidade em torno de 55%. Já o PET amorfo é obtido através do resfriamento rápido do polímero fundido.

Segundo Crawford (1998) *apud* Prette (2004), quando comparado com outros polímeros o PET destaca-se pela elevada resistência mecânica ficando atrás apenas do policarbonato (PC), polipropileno (PP), polietileno de alta densidade (PEAD) e policloreto de vinila (PVC). Outro grande atrativo é o preço da resina que pode chegar a ser três vezes mais barata do que outros polímeros de engenharia. A alta relação entre desempenho e preço do PET justifica a versatilidade de sua aplicação no mercado brasileiro e internacional (PRETTE, 2004).

Entretanto, devido à ampla aplicabilidade do PET nas últimas décadas como matéria-prima foram gerados grandes volumes de resíduos, ocasionando assim, sérios problemas ambientais. Contudo, de acordo com alguns estudos, verificou-se que garrafas após reprocessamento não tem suas propriedades comprometidas, o que não impede a sua utilização como subproduto (AWAJA *et al.*, 2005; PUROHIT *et al.*, 2012; LÓPEZ *et al.*, 2014; OROMIEHIE e MAMIZADEH, 2004).

Segundo a Lei Federal 12.305, reciclagem é definida como o processo de transformação das propriedades físicas, físico-químicas ou biológicas dos resíduos sólidos descartados em novos produtos.

Nas últimas décadas, muito têm-se falado a respeito da importância da reciclagem e da disposição correta do lixo. No Brasil, a prática da política reversa vem sendo adotada, as empresas estão passando a ser responsáveis pelo ciclo de vida de seus produtos, desde a matéria-prima até o descarte final. Isso reforça a importância da utilização dos resíduos como matéria-prima para desenvolvimento de novos produtos, pois, através dessa prática é possível conservar recursos naturais não renováveis e amenizar os efeitos dos descartes inadequados dos resíduos sólidos no meio ambiente.

Cerca de 13,5% do total do lixo descartado no Brasil, o que equivale a 10,5 milhões de toneladas, são materiais plásticos. Segundo estimativa da Associação Brasileira da indústria do PET (ABIPET), em 2016, foram consumidas no Brasil cerca de 840 Kilotons de garrafas PET, o que deve aumentar substancialmente devido a substituição de embalagens de vidro e alumínio por embalagens de PET. De acordo com o mesmo órgão, atualmente

57% desse total produzido é reaproveitado após descarte, no entanto, esse material tem aplicações de baixo valor agregado. O ideal seria que toda a produção fosse suprida ao final de seu ciclo de vida que possibilitasse o desenvolvimento de novos produtos com alto valor agregado. (ABIPET, 2016).

O PET-PC pode passar por dois tipos de reciclagem: a química e a mecânica.

A reciclagem química ou quimiólise é o processo, no qual, ocorre a despolimerização total ou parcial do polímero, obtendo assim, monômeros de partida que podem ser usados na produção de novos produtos. A reação predominante é a de solvólise, que consiste na clivagem da ligação C-O da cadeia polimérica e pode ser realizada via glicólise, aminólise, metanólise, amonólise e hidrólise (PASZUN & SPYCHAI, 1997; Awaja *et al.*, 2005).

A reação de glicólise é a mais comum por apresentar bons resultados, de modo geral, a reação consiste na degradação molecular do PET pelo (-EG-), onde as ligações ésteres são quebradas e substituídas por terminais hidroxilo produzindo (-BHET-). O qual pode ser utilizado para síntese de poliésteres não saturados, espuma de poliuretano, espuma de poliisocianurato, copoliésteres, revestimentos de poliuretano, resinas alquídicas, resinas curáveis a baixa temperatura ou resinas curáveis por UV (AI-SABAGH *et al.*, 2014; TROEV *et. al.*, 2003; DULLIUS *et. al.*, 2006; GUÇLU e ORBAY, 2009; WANG *et. al.*, 2009; KREHULA, *et. al.*, 2009; PINGALE *et. al.*, 2010; LÓPEZ-FONSECA *et. al.*, 2010; WANG *et. al.*, 2010; YUE *et. al.*, 2013).

A reciclagem mecânica é considerada um processo simples, de baixo custo e ambientalmente adequada e pode ser dividida em (AWAJA e PAVEL, 2005; ABIPET, 2016):

- **Recuperação:** Etapa de segregação das garrafas por tipo, cor e origem. Logo após a seleção elas são prensadas e amarradas para reduzir o volume e viabilizar o transporte;
- **Revalorização:** Etapa de moagem das garrafas em forma de *flakes* para utilização como matéria prima;
- **Transformação:** Fase final do processo onde ocorre a transformação dos *flakes* em novos produtos.

Estudos testificam que, o PET-PC após passar por extrusão e injeção ocorre a degradação do polímero ocasionado por reações químicas, sendo elas: hidrólise dos grupos ésteres, esterificação das extremidades da cadeia de carboxil e hidroxil etil éster, transesterificação de pares das extremidades de cadeias de ésteres de hidroxilas etílicas e ésteres hidroxil-etiléster e cadeias de ésteres vinílicos, decomposição térmica de grupos éster

a partir de etilenoglicol a partir de unidades de dietilenoglicol consideradas as principais irregularidades estruturais do PET e de hidroxietil éster e éster vinílico, oxidação térmica de grupos metileno do etileno glicol e unidades de dietileno glicol, descarbonilação de radicais acila e descarboxilação de radicais carbóxilo, oxidação térmica de ciclos aromáticos, hidroxilação de ciclos aromáticos, condensação de pares de extremidades de cadeia de ácido carboxílico e extremos da cadeia de ácido carboxílico e éster vinílico, poliadição de extremidades da cadeia de éster vinílico, poliadição de ciclos aromáticos (NAIT *et al.*, 2011).

Também ocorrem alterações macromoleculares devido a formação de novas extremidades de aldeídos, ácidos carboxílicos e vinil que levam a formação de compostos orgânicos voláteis (COV), tais como, monóxido de carbono, dióxido de carbono, metano, etileno, benzeno, benzaldeído, formaldeído e acetaldeído. A modificação da estrutura química do composto afeta o comportamento térmico, reológico e mecânico do polímero processado (NAIT *et al.*, 2011).

Além disso, foi observado que a viscosidade intrínseca e massa molar do PET-PC tendem a diminuir devido ao reprocessamento, problema ocasionado pela degradação termomecânica do PET-PC (OROMIEHIE e MAMIZADEH, 2004). Durante o aquecimento o PET-PC na presença de oxigênio por tempos longos tende a mudar de cor, que varia de amarelo escuro a marrom, isso é devido a degradação termo oxidativa que forma os grupos cromóforos (CIOLACU *et al.*, 2006), além de substâncias voláteis, tais como, acetaldeído e formaldeído (DZIECIOL e TRZESZCZYNSKI, 2000).

A contaminação pode ser outro grande problema para a reutilização das garrafas de PET, pois, podem degradar o polímero durante o reprocessamento. Os contaminantes mais comuns são: fragmentos de corante presente nos rótulos e garrafas de cor, garrafas contaminadas com óleo e produto de limpeza, ácido acético e clorídrico presentes na embalagem devido ao processo de degradação. A presença do ácido acético e clorídrico é extremamente grave, uma vez que, agem como catalisadores nas reações de cisão de cadeia durante o processamento de fusão do PET-PC (AWAJA e PAVEL, 2005; ROMÃO *et al.*, 2009). Sendo assim, a avaliação da degradação do PET-PC é importante, pois determina a qualidade do subproduto a ser produzido (BADIA *et al.*, 2009).

Uma das vertentes da utilização da matéria-prima resultante do processo de reciclagem mecânica do PET é a sua utilização como barreira física no desenvolvimento de revestimentos protetivos.

Desta forma, em 2006, Dullius e colaboradores propuseram a síntese de resina alquídica utilizando PET-PC em substituição as frações de anidrido ftálico e etilenoglicol na

formulação. Para a síntese, foram testados os óleos de soja, mineral, linhaça e girassol e os catalisadores óxido de dibutil estanho, óxido de butil hidroxitina e hidróxido de lítio. A resina alquídic produzida com o PET-PC não apresentou alterações significativas em suas propriedades, quando comparada com a resina original. Segundo os autores, a influência maior foi do tipo de catalisador usado na síntese, pois altera o tempo de reação, diante disso, eles verificaram que o óxido de butil hidroxitina é o catalisador mais eficiente para essa aplicação (DULLIUS *et al.*, 2006).

Nessa mesma ótica Guçlu e Orbay em 2009, desenvolveram uma rota para síntese de resina alquídic utilizando simultaneamente os produtos de glicólise e hidrólise neutra, oriundos de reação com PET-PC. As propriedades físicas e a estabilidade térmica do produto final foram investigadas e os resultados comparados com uma amostra base. A resina de PET apresentou excelente aderência ao substrato e de maneira geral melhores propriedades físicas e térmicas (GUÇLU & ORBAY, 2009).

Outros estudos foram realizados por PASZUN e SPYCHAI, 1997, 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, STRAIN *et al.*, 2015, que de modo geral, também apresentaram resultados positivos quanto a reutilização do PET-PC para fabricação de resinas.

Outra forma de reutilização do PET-PC é a sua incorporação ao processo produtivo em formulações de tinta em pó.

Em 2001, Tsubuku patenteou uma metodologia (US6239234B1), na qual, foi descrita formulações com proporções de PET-PC. No geral, os revestimentos produzidos exibiram boa resistência ao impacto, dureza, resistência a água em ebulição e isolamento elétrico. O que foi questionável nesse desenvolvimento foi a baixa aderência que limita a sua aplicação (TSUBUKU, 2001).

Para solucionar este problema, as patentes CN1250795, US6239234 e JP10287844 propuseram a adição de poliolefina maleizada ou policarbonato ou copolímero de etileno e ácido acrílico a formulação. Segundo os autores da patente JP11106701, a melhora da aderência foi devido ao aumento do teor de grupos carboxila disponíveis para a reação. Já na patente JP63223074, a melhora foi sinalizada devido a copolimerização do PET-PC com o glicol neopentílico (SACHIHISA, 2000; PACHECO e SILVA, 2007).

Combinações do PET-PC com outras matrizes poliméricas também foram estudadas, as metodologias e benefícios foram descritos nas patentes JP2000053892, RU2200175, JP2001247816, JP2001002987.

Conforme observado anteriormente, vários estudos foram desenvolvidos com intuito de agregar o PET-PC as formulações de tinta em pó, no entanto, as proporções de PET-PC foram pequenas, dificultando assim, o entendimento sobre o mecanismo de proteção exercido por ele.

Diante disso, em 1999, Duarte e colaboradores estudaram recobrimentos de PET-PC, depositados sobre aço carbono, utilizando a técnica de aspersão térmica a combustão. Na ocasião, as garrafas de PET foram moídas utilizando moinho de bolas e de faca. Através de análises químicas e físicas, concluiu-se que a morfologia do pó resultante do processo de moagem influenciou significativamente as propriedades e características do recobrimento formado. A resistência química foi avaliada pela imersão da chapa recoberta em gasolina, álcool, diesel, e não houve indícios de ataque ao recobrimento, como inchamento, e nem descolamento na interface substrato/revestimento (DUARTE *et al.* 1999; DUARTE *et al.* 2004).

Em extensão ao trabalho de Duarte, no mesmo ano, Branco e Campos estudaram o comportamento tribológico do revestimento. O mesmo apresentou características importantes tais como: baixo coeficiente de fricção e menor taxa de desgaste, quando comparado com as folhas de garrafa PET (BRANCO E CAMPOS, 1999).

Silva Filho e colaboradores, em 2008, produziram pelo processo de refusão, recobrimentos compósitos de matriz de PET-PC reforçados com pó de vidro, flocos de vidro e pó de zinco em diferentes concentrações para aplicação em aço carbono, com o objetivo de reduzir o processo corrosivo quando imerso em meio agressivo ácido. O desempenho da chapa recoberta foi avaliado pelos ensaios de exposição em névoa salina, imersão total e polarização potenciodinâmica em meio de ácido sulfúrico. O ensaio em câmara de nevoa salina foi realizado em conformidade com a norma ASTM B-117, com tempo de exposição de 30 dias; as chapas após o ensaio não apresentaram indícios do avanço da corrosão. Já para o teste de imersão em solução de ácido sulfúrico 98 g/L por 30 dias, as amostras com menor porcentagem de aditivo apresentaram maior resistência. Através dos gráficos de polarização potenciodinâmica, constatou-se que o recobrimento apresenta características protetoras para o aço carbono (FILHO *et al.*, 2008).

Para atestar a propriedade de barreira do PET-PC Strain e seus colaboradores, em 2015, fabricaram membranas fibrosas para filtragem de fumaça de cigarro utilizando solução de PET-PC através da técnica de *Electrospinning*. A morfologia e o diâmetro médio foram estudados em relação à concentração de PET-PC usado na formulação da solução. Os testes demonstraram que a fibra com 0,4 mm de diâmetro possui filtração mais eficiente e

capacidade de absorção de 43 vezes o seu peso por resíduo de fumaça, enquanto a fibra de 1mm proporciona melhor capacidade de filtração e melhor resistência mecânica (Strain et al., 2015).

Como averiguado, o PET-PC apresenta propriedades interessantes para sua utilização como matéria-prima no desenvolvimento dos novos produtos. No entanto, na literatura ainda é pouco explorada a utilização do PET-PC como barreira física anticorrosiva. Com este estudo, espera-se entender o comportamento anticorrosivo do filme de PET-PC aplicado sobre o aço carbono.

2.4 Tintas ricas em zinco

As tintas com alto teor de zinco são utilizadas desde a década de 40, no entanto, a partir da década de 70 houve um aumento substancial de sua utilização com o objetivo de substituir os processos de galvanização e eletrodeposição (MARCHEBOIS *et al.*, 2004).

Os ligantes utilizados na formulação das tintas ricas em zinco podem ser orgânicos ou inorgânicos, contudo, dentre os ligantes orgânicos o mais utilizado atualmente é o de base epóxi devido a sua excelente aderência ao substrato e boa impermeabilidade ((MARCHEBOIS *et al.*, 2004; MARCHEBOIS *et al.*, 2002; MEROUFEL & TOUZAIN, 2007; SUBRAHMANYA *et al.*, 2010; ABREU *et al.*, 1996; ARMAN *et al.*, 2013; SCHAEFER & MISZCZYK, 2013).

Não obstante, os ligantes inorgânicos a base de silicato são os mais importantes, segundo Lindqvist *et al.* (1985) as tintas ricas em zinco a base de resinas de etil silicato apresentam boa resistência a corrosão em ambientes salinos (LINDQVIST *et al.*, 1985; FELIU *et al.*, 1989; ARMA *et al.*, 1992).

O mecanismo de proteção exercido pela tinta rica em zinco sobre o substrato do aço foi inicialmente proposto por Evans e Mayne, na década de 40. Ao imergir o corpo de prova em um eletrólito, o contato eletrolítico entre as partículas metálicas do revestimento e do aço é estabelecido. Por consequência, ocorre a dissolução do zinco por ação galvânica, o produto de corrosão gerado exerce proteção catódica sobre as regiões defeituosas do filme. Eles observaram que esse efeito é rápido devido à perda de contato elétrico entre as partículas de zinco e o substrato do aço. Assim, a proteção do aço era mantida pelo efeito inibidor dos sais básicos de zinco precipitados sobre o corpo de prova (EVANS & MAYNE, 1944).

Neste caso, o produto de corrosão do zinco obstrui os microporos dos revestimentos formando uma película impermeável aos agentes corrosivos, atuando assim como uma

barreira física e protegendo o substrato (FELIU *et al.*, 1989; ARMA *et al.*, 1992; THEILER, 1974; ROSS, 1977). O tipo de óxido e/ou hidróxido formado depende do tipo de meio a que o zinco é submetido.

Straumanis e Wang (1965), investigaram a composição do produto de corrosão por difração de raio-X (DRX); a princípio eles observaram a formação de um filme acinzentado sobre a superfície do revestimento. No decorrer do tempo, em meio aquoso, esse produto tornava-se branco. Com auxílio da técnica de DRX foi possível verificar que os produtos de corrosão eram constituídos por óxidos e/ou hidróxidos de zinco.

Johnson e Ross (1978) realizaram um estudo com uma tinta rica em zinco contendo 93,5% de zinco em filme seco em um meio salino de NaCl 0,5M. Foi percebido que no primeiro estágio houve a formação de uma película acinzentada, conforme discutido por Straumanis e Wang (1965), que foi identificada como hidróxido de zinco. Esse tipo de filme atribui uma melhor proteção ao substrato apesar de ser temporária. Em regiões da superfície onde o ferro participa das reações ocorre a formação de óxido branco volumoso não protetor e temporário. No decorrer do tempo, os produtos de corrosão do ferro quebram a película de óxido branco desencadeando o processo corrosivo (JONHSON E ROSS, 1978).

Mais adiante, por volta de 1985, Suzuki (1985) investigou o tipo e a qualidade de composto de zinco contido no produto de corrosão a partir de curvas de polarização cíclica. Um eletrodo de zinco com 99,9% de pureza foi imerso em uma solução de NaCl 1M por 2, 4, 6, 8 e 10 dias e, após o tempo de imersão, foi realizado teste de polarização a partir de -1700 mV (SCE) com taxa de varredura de 20 mV min⁻¹. Os compostos de zinco foram reduzidos eletroquimicamente na ordem de potencial: óxido, hidróxido e cloreto de hidróxido básico. O produto de corrosão gerado em NaCl torna-se mais compacto e aderente com o tempo favorecendo o efeito barreira (SUZUKI, 1985).

A morfologia do produto de corrosão foi investigada por Perkins e Bornholdt (1977), através das técnicas de microscopia eletrônica de varredura e polarização potenciostática. A película de óxido é formada por pequenas placas de monocristalinas com diâmetro entre 10-100 µm e densidade com 10⁻⁶ lamelas/cm². Essa estrutura porosa em baixa escala é favorável quando a aplicação é como ânodo de sacrifício, pois permite que os elétrons sejam continuamente fornecidos ao cátodo.

Uma rede capilar ou caminho de condução iônica entre as zonas anódicas (partículas de zinco) e catódicas (aço) é uma segunda condição básica para o mecanismo e proteção catódica ocorrer nos revestimentos ricos em zinco (MORCILLO *et al.*, 1990).

O tamanho e a morfologia da partícula de zinco são responsáveis pela eficiência dessa condição; um estudo realizado por Kllmenko (1984) revelou que o tamanho médio apropriado para uso se encontra na faixa de 2-10 μm de raio, pois a diminuição do tamanho médio aumenta o contato entre as partículas (CHUA *et al.*, 1978). A morfologia esférica também contribui para melhor contato elétrico entre as partículas, mas segundo Leclercq (1987) uma melhor taxa de sedimentação no aglutinante e melhor contato elétrico é alcançado a partir de partículas com morfologia mista, entre esféricas, flocos e tridimensionais (LECLERCQ, 1987).

Além disso, o teor de zinco metálico no filme seco é um parâmetro muito importante nas especificações técnicas das tintas ricas em zinco. Segundo Abreu *et al.* (1995), a concentração de zinco em tintas líquidas é tipicamente em torno de 90% em massa, condição necessária para garantir um bom contato elétrico. No entanto, esses revestimentos à base de solvente apresentam problemas de emissão de compostos orgânicos voláteis (COV), diante disso o revestimento em pó é uma alternativa eficiente para amenizar esse problema, por ser tratar de uma tecnologia livre de solvente e de baixo impacto à saúde e ao meio ambiente. Além disso, quando comparados com as tintas líquidas, apresentam baixo custo de produção, menor consumo energético e facilidade de aplicação (MIRABEDINI e KIAMANESH, 2013; MARDALEN *et al.*, 2008). Em formulações em pó, a concentração de zinco é limitada a 70% em massa, o que é suficiente para garantir uma boa proteção catódica (MARCHEBOIS *et al.*, 2004).

Uma das aplicações das tintas ricas em zinco é a sua utilização como primer, que tem por objetivo fornecer aderência ao substrato e resistência a corrosão ao aço em muitos meios agressivos, tais como, água do mar, ambientes marinhos e industriais.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Para desenvolvimento do trabalho foram usadas garrafas PET-PC de água mineral e refrigerante transparente. O substrato de aço carbono usado foi o Q-PANEL tipo R adquirido na Q-lab (80 x 40 x 1 mm) com a seguinte composição (% em massa): 0,15% C; 0,60% Mn; 0,030% P; 0,035% S. O sal utilizado para os ensaios de corrosão foi o cloreto de sódio (NaCl) PA da marca Merck.

3.2 Fabricação do pó de PET-PC

Foram selecionadas garrafas de PET-PC de água mineral e refrigerante de marcas distintas. Os rótulos, as tampas, as partes superiores e inferiores rígidas das garrafas, conforme esquema apresentado na Figura 11a, foram removidos e descartados. A parte central foi lavada com água e sabão, e o processo de secagem ocorreu por cerca de 2 horas a temperatura ambiente. Após o processo de higienização, a garrafa foi fragmentada em partes inferiores ou igual a 10 x 10 mm, conforme Figura 11b.

Figura 11 – (a). Representação da parte da garrafa utilizada para estudo; (b). Fotografia do PET-PC fragmentado.

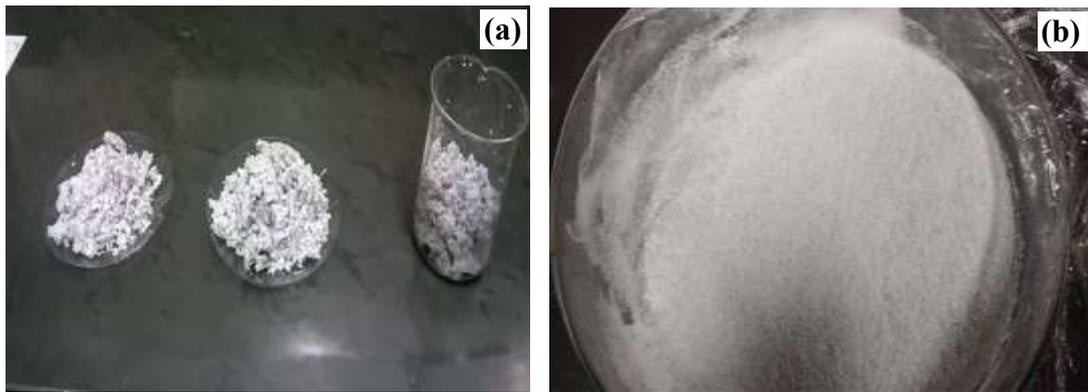


Foram testadas três metodologias de cominuição do pó de PET-PC, com objetivo de desenvolver e adequar um protocolo com alto rendimento.

Procedimento 1

Cerca de 5g de amostras de PET-PC fragmentadas foram colocados em um moinho de panela juntamente com 50mL de água, a moagem foi realizada em quatro ciclos de agitação. Após essa etapa, as amostras foram retiradas da panela do moinho com água e transferida para um béquer. Utilizando um sistema de filtração a vácuo, a amostra moída foi vertida e lavada até apresentar uma coloração clara. A torta gerada, apresentada na Figura 12(a), foi seca em estufa à 60°C por 3 horas. Após este período, o material permaneceu à temperatura ambiente. Em seguida, a amostra foi peneirada e separada por granulometria, conforme mostrado na Figura 12(b).

Figura 12 – Fotografia da (a). torta gerada no processo de moagem; (b). pó de PET-PC produzido pela metodologia proposta.



Procedimento 2

Os fragmentos de PET-PC foram secos em estufa por aproximadamente 30 minutos, em seguida, 30g do material foi adicionado a um moinho de panelas. O processo de moagem ocorreu em 3 ciclos de 5 minutos cada. O pó foi então peneirado e separado por granulometria, conforme Figura 13.

Figura 13 - Aspecto físico do Pó de PET-PC produzido pela metodologia 2.



Procedimento 3

O processo de secagem dos fragmentos de PET-PC foi igual ao do procedimento 2. Cerca de 50g do PET-PC seco foram adicionados a um moinho analítico de facas da marca IKA e o processo de moagem ocorreu em 3 ciclos de 5 minutos. Posteriormente o PET-PC em pó foi peneirado e separado por granulometria. A Figura 14 apresenta o aspecto físico do pó de PET resultante do processo proposto.

Figura 14 – Aspecto físico do Pó de PET produzido pela metodologia 3.



3.3 Preparação do substrato de aço carbono e aplicação do filme de PET-PC sobre aço carbono

As chapas de aço foram tratadas em uma cabine de jateamento de areia por pressão SBC 350 da marca FERVI. Ao finalizar o processo, as chapas foram colocadas em um béquer com acetona e dispostos em ultrassom por 2 minutos. Finalizado o tempo, as chapas foram retiradas do béquer e secas com ar comprimido.

Sobre a chapa de aço, foram adicionados 0,8 g do pó de PET-PC, conforme Figura 15, subsequente a esse procedimento foi colocada uma placa de teflon para proteger o pó do contato direto com a chapa da prensa.

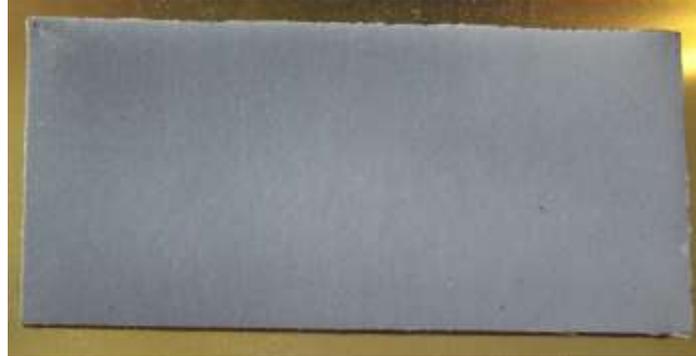
A chapa recoberta foi colocada sobre a prensa hidráulica aquecida a 260°C, sem pressão por 5 minutos. Decorrido esse tempo, aplicou-se 0,5 toneladas de pressão por 2 minutos.

Figura 15 – Fotografia da chapa de aço carbono recoberta com pó de PET-PC.



Após 7 minutos, a prensa foi desligada e resfriada com água corrente por 3 minutos, a chapa recoberta foi retirada e exposta à temperatura ambiente por 24 horas, para finalização do processo de resfriamento. A Figura 16 apresenta o aspecto da chapa de aço carbono revestida com o revestimento de PET-PC.

Figura 16 – Fotografia da chapa de aço carbono revestimento com PET-PC.



Os revestimentos de PET-PC e Zinco produzidos apresentam as seguintes concentrações: 95:5, 90:10, 80:20, 60:40, 50:50 e 40:60 em massa, respectivamente. O pó de PET-PC e o zinco foram pesados e homogeneizados em um agitador universal; a mistura foi aplicada sobre a superfície do metal e compactada com auxílio de uma peça de teflon. Em seguida, o conjunto foi colocado na prensa hidráulica a temperatura de 260 °C sem pressão por 5 minutos. Após este período, foi aplicada uma pressão de 0.5 t por 2 minutos, em seguida, a pressão foi retirada e iniciou-se o processo de resfriamento por cerca de 5 minutos. As amostras foram removidas da prensa e mantidas em temperatura ambiente por 24 horas.

4. CARACTERIZAÇÃO

4.1 Caracterização do pó de PET-PC

Para as metodologias 1 e 2 os tamanhos das partículas do pó de PET-PC produzidos foram classificados por peneiras granulométricas de 45, 100, 140, 200, 270, 400 mesh.

Na metodologia 3, a distribuição de tamanhos das partículas de PET-PC foi realizada por difração a laser, no equipamento da marca Worcestershire com auxílio do software Mastersizer 3000. Os valores obtidos foram D (4,3), o que representa a distribuição de tamanho médio; Dv (10), sendo que apenas 10% das partículas eram menores que o valor exibido; Dv (50), representa que 50% das partículas eram maiores e 50% menores que o valor determinado; e Dv (90), revela que 90% das partículas estavam abaixo desse valor.

A morfologia do grão de PET-PC foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) FEG Quanta 200 da marca FEI.

No caso do revestimento antes da visualização no MEV, a amostra passou por um corte na seção transversal.

As estruturas químicas das amostras de garrafa PET-PC, pó de PET-PC e revestimento de PET-PC foram analisadas por Espectrofotômetro *Varian 4100 Excalibur Series* pela técnica de reflectância total atenuada (*Attenuated total reflection – ATR*) com diamante (FTIR), na faixa espectral de 4000 – 500 cm⁻¹ e com resolução de 4 cm⁻¹. O suporte do equipamento foi previamente limpo com algodão e cetona para eliminar impurezas.

Grupos terminais carboxílicos são formados durante a fotodegração do PET e o Índice carboxílico (IC) é um parâmetro útil para quantificar a degradação do polímero que está relacionado com a concentração de grupos terminais carboxílicos. Esses terminais atuam como catalisadores que promovem degradações adicionais (FECHINEA *et. al.*, 2002).

O IC para as amostras garrafa PET-PC, pó PET-PC e revestimento PET-PC foi calculado a partir da carbonila da banda 1715 cm⁻¹ e do pico 1508 cm⁻¹ referente a ligação do anel aromático utilizando a equação 6.

$$IC = \frac{A_1}{A_2}$$

Equação 6

Onde A_1 é a altura do pico da carbonila do PET, A_2 a altura do pico da banda padrão a 1508 cm^{-1} , referente à ligação C=C do anel aromático. O programa utilizado para realizar as medidas das alturas dos picos foi o SIGMAPLOT.

A variação da massa da amostra em função da temperatura foi avaliada por ensaio de análise termogravimétrica (Tg), a partir desse ensaio, pode-se avaliar a temperatura de decomposição (T_d) sofrida pelo polímero. As amostras foram submetidas à análise em um equipamento da marca SHIMADZU, modelo DTG60H, razão de aquecimento de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ com intervalo de 20 a 500 $^\circ\text{C}$ e atmosfera dinâmica de N_2 com vazão de $10\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

A técnica de calorimetria exploratória diferencial (DSC) acompanha as mudanças térmicas na amostra, durante o aquecimento ou resfriamento, em relação a um material de referência inerte. Através da análise da curva de DSC é possível identificar a temperatura de fusão (T_m), temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de cristalização (T_c), calor de fusão (ΔH_f), calor de cristalização (ΔH_c) e calor de reação (ΔH_r) (WANG *et al.*, 2000).

As medidas de DSC foram realizadas no equipamento Mettler marca DSC-30, na faixa de temperatura de 0 a 300 $^\circ\text{C}$ sob fluxo de nitrogênio de 10 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Para a determinação das temperaturas T_m , T_c e T_g , usou-se uma rampa de aquecimento/resfriamento de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, e três ciclos foram realizados. O grau de cristalinidade (X_c) foi calculado a partir da Equação 4.2, onde, ΔH_c é a entalpia de cristalização do PET e ΔH_0 é a entalpia de cristalização do PET 100% cristalino, $140\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ (JAYAKANNAN *et al.*, 1999).

$$X_c = \frac{\Delta H_c}{\Delta H_0} \times 100$$

EQUAÇÃO 7

4.2 Caracterização dos revestimentos de PET-PC

A medida da espessura média dos revestimentos de PET-PC, sobre os corpos de prova de aço carbono foi realizada no equipamento digital da Digi-Derm marca Mitutoyo, no modo base ferrosa. As medidas foram realizadas em 10 pontos diferentes de cada amostra, sendo o valor final a média aritmética dos valores obtidos.

A avaliação da aderência do revestimento de PET-PC, aplicados sobre os corpos de prova de aço, foi realizada em conformidade com a norma ASTM D4541. Sobre as chapas revestidas foram colados dollies de 20 mm de diâmetro, a cola utilizada foi a Araldite 2000

da marca Huntsman, o tempo de cura ocorreu no período de 24 horas. O equipamento utilizado para execução do teste foi o Elcometer.

A hidrofobicidade do revestimento de PET-PC foi avaliada pela técnica de ângulo de contato (AC) a partir do método da Gota Sêssil. Sobre a superfície do revestimento foi adicionado uma gota de água deionizada e após 10 segundos a gota foi fotografada, e a imagem exportada para o software OCA20 onde o valor do AC foi calculado.

Para avaliação da resistência a corrosão do aço revestido, foi realizado o ensaio de corrosão acelerado pelo método de exposição a névoa salina, conforme a norma ASTM B117-11. Esse ensaio consiste em simular a exposição dos corpos de prova a ambientes de atmosfera marítima, o que permite avaliar a condição protetiva do revestimento sobre o substrato. O teste de exposição foi realizado no equipamento da marca Erichsen por 240, 500 e 1000 horas. Sobre a superfície das chapas revestidas foram feitos riscos utilizando um riscador com ponta de tungstênio, após esse procedimento as amostras foram colocadas sobre um suporte, no qual, o ângulo de exposição é de 60°. A câmara foi programada nas seguintes condições:

- Pressão constante do ejetor: 0,5 kgf/cm² a 2,0 kgf/cm²
- Solução de exposição: NaCl 5,0% em massa
- Temperatura da câmara: 35°C
- Faixa de pH: 6,5 a 7,2

O monitoramento da degradação dos revestimentos, quando expostos em ambientes agressivos, foi realizado pela técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), que permite avaliar as propriedades anticorrosivas e de barreira do revestimento. O equipamento utilizado foi o AUTOLAB 302 N, com auxílio do software Nova 2.10. Para os ensaios eletroquímicos, foram utilizados os eletrodos Ag/AgCl_{sat} como referência e contra-eletrodo de platina. Sobre o eletrodo de trabalho foi afixado um tubo de PVC, com auxílio de cola de silicone para delimitar a área de exposição do revestimento ao eletrólito de NaCl 3,0% em massa.

O valor da área do eletrodo de trabalho foi de 6,25cm² e os tempos de exposições dos revestimentos ao NaCl foram de 1, 24, 72, 192, 360, 480 e 576 horas. As medidas foram realizadas na faixa de frequência de 100kHz a 10mHz com uma perturbação de potencial de 15mVrms em torno do potencial de corrosão. Para visualização, interpretação e ajuste dos

diagramas de Nyquist e Bode, utilizou-se o software Zview2 e posteriormente o software ORIGIN 8 onde os gráficos foram plotados.

As medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foram realizadas no equipamento AUTOLAB 302 N potentiostat/FRA, a área exposta a solução de NaCl 3,5 m/v% foi de aproximadamente 4,91 cm². As amostras foram testadas nos seguintes tempos de imersão: 1, 24, 72, 168, 672, 840, 1008 e 1200 h. O contra eletrodo usado no ensaio foi o de platina, referência Ag/AgCl_(sat) e o de trabalho usado foi o aço revestido com PET-PC/Zn. As medidas foram realizadas na faixa de frequência de 100 kHz a 10 mHz com potencial de perturbação de 15 mVrms em torno do potencial de corrosão. Os dados das amostras foram tratados utilizando o software Z-view.

Já o ensaio de envelhecimento ao intemperismo acelerado (WO) foi realizado em câmara Weather-Ometer modelo Atlas CI5000. As chapas revestidas foram irradiadas com lâmpada de xenônio submetida a um filtro de borossilicato (B/B). As condições de exposição foram ciclos de 102 minutos de luz contínua com 60% de umidade relativa e seguidos de 18 minutos de luz contínua com spray de água e temperatura do painel negro (isolado) de 63 ± 5°C. As amostras foram expostas durante um período máximo de 1500 h em suportes de amostras padrão usando cliques de mola sob irradiância com potência de 0,35 ± 0,02 W/m². Após o término do teste, as amostras foram lavadas em água corrente e secas em jato de ar para posterior avaliação.

Para exposição em UV-B os corpos de prova revestidos foram irradiados com lâmpada fluorescente UV-B 313 que possui pico em torno de 310 nm, o equipamento utilizado foi o UV2000TM Fluorescent UV/Condensation Weathering 50 Device da marca Atlas. Os ciclos de exposição à radiação UV foi de 8 h com potência de 0,67 W/m² de irradiância a 60 ± 2 °C, seguido por 4 h de condensação de umidade a 100% sem luz a 40 ± 2 °C. A duração total do teste foi de 400 h.

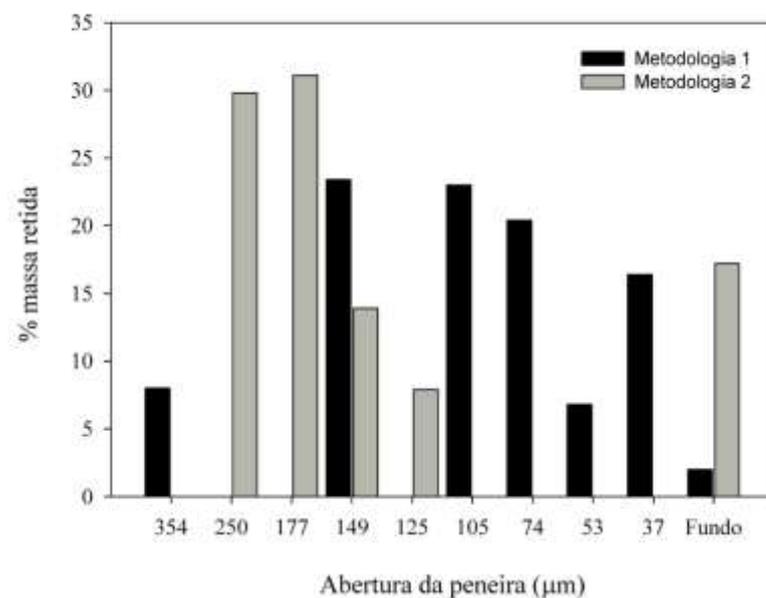
Após a exposição, indícios de degradação na estrutura do revestimento foram avaliadas por FTIR e por MEV modelo Quanta 215 da marca FEI.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização do pó de PET-PC

As análises granulométricas dos materiais produzidos nas metodologias 1 e 2 são apresentados na Figura 17.

Figura 17 – Análise granulométrica do pó de PET-PC produzidos na metodologia 1 e 2.

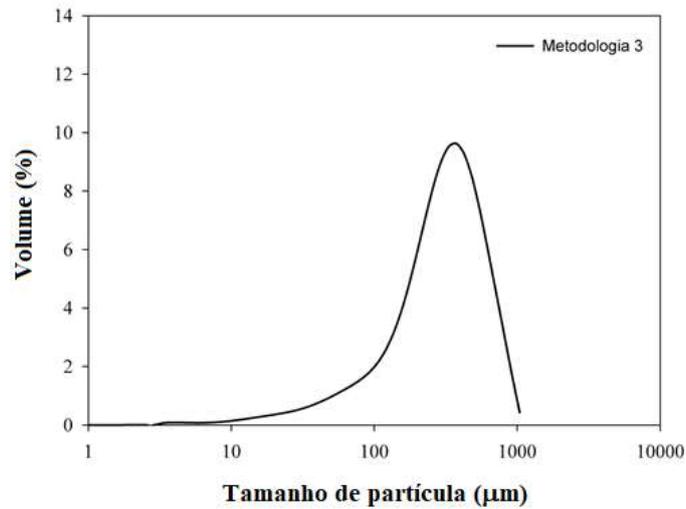


As características dos pós podem ser avaliadas de acordo com o tamanho das partículas (granulometria) e forma (morfologia).

Geralmente a avaliação da granulometria de pó grosso com valores superiores a 5 μm é através da análise por peneiras o que garante resultados eficientes (MIKLI et al., 2001). Cerca de 60% do pó produzido na metodologia 1 apresentou tamanho entre 149 e 74 μm , já na metodologia 2 aproximadamente 85% do pó exibiu tamanho entre 250 e 125 μm , o que os classificam como pó grosso.

O pó de PET-PC produzido na metodologia 3 foi classificado, conforme Figura 18, e o valor médio da partícula é de 340 μm . Com auxílio do MEV e do software IMAGE-J-win 64, foi possível analisar a área das partículas do pó que variam entre 430 e 51200 μm^2 .

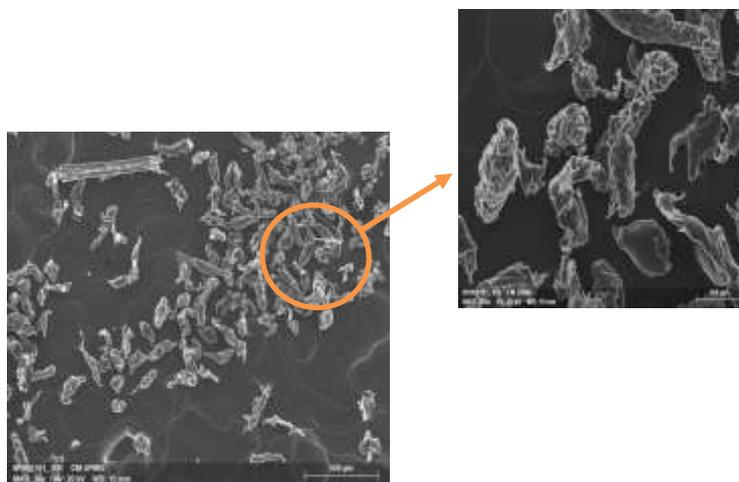
Figura 18 – Análise de distribuição de tamanho do pó de PET-PC produzidos na metodologia 3.



A avaliação da morfologia do pó é fundamental pois é um fator determinante na hora da aplicação. Para a pulverização térmica, por exemplo, o formato da partícula ideal é o esférico uma vez que a fluidez desse tipo de partícula é maior (MIKLI et al., 2001).

As características morfológicas dos pós produzidos nas metodologias 1, 2 e 3 podem ser visualizadas na Figura 4.11. O formato do pó de PET-PC produzido pela metodologia 1 é longitudinal em forma de bastão sem variação significativa do tamanho, conforme Figura 19. Essa característica é bem semelhante ao pó produzido por Duarte e colaboradores em 2003 (DUARTE et al., 2003).

Figura 19 - Imagem de MEV do pó de PET- PC metodologia 1.

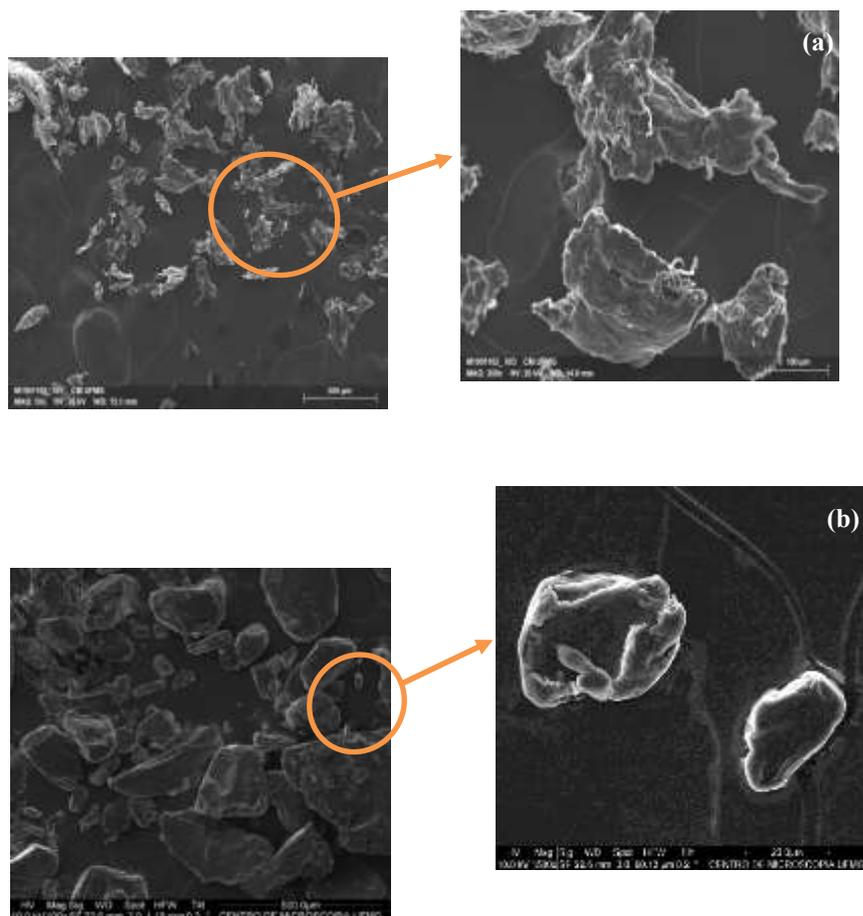


Por outro lado, as partículas provenientes da metodologia 2 apresentam o formato de lamelas tipos lascas, conforme Figura 20(a).

Na Figura 20(b) pode ser visto o formato das partículas do pó de PET-PC obtido a partir da metodologia 3. Observa-se um misto de formas elípticas e arredondas com variação significativa do tamanho.

Como visto, o modo de produção do pó modifica a morfologia do polímero, assim a viabilidade da metodologia é avaliada a partir do tipo de aplicabilidade. Neste trabalho, o pó utilizado para produção dos revestimentos será o da metodologia 3, pois o seu formato encontra-se próximo do ideal para aplicação térmica. O Tamanho da partícula é outro fator importante para aplicação, no caso deste trabalho, onde a aplicação foi mecânica a granulometria do pó ideal deve estar abaixo de 150 μm , pois nessa condição os revestimentos produzidos apresentam melhor uniformidade.

Figura 20 - Imagem de MEV do pó de PET- PC (a). Metodologia 2 (b). Metodologia 3.



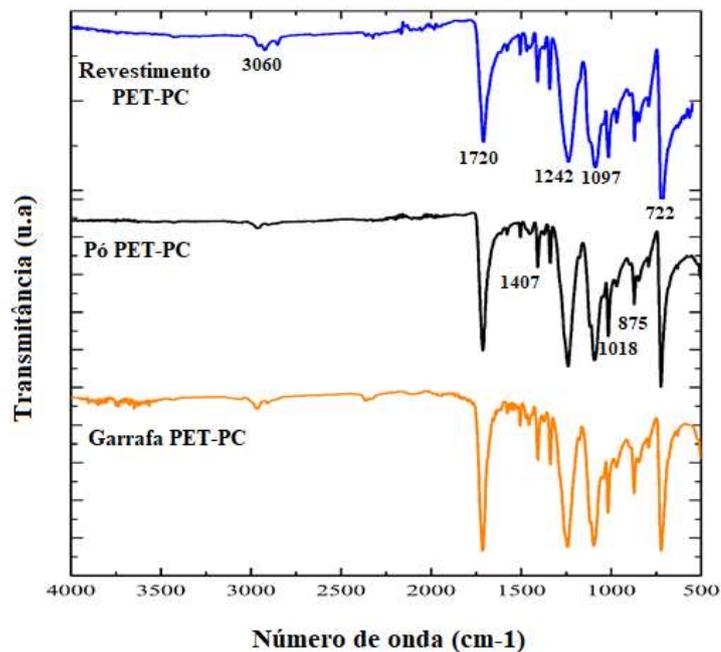
Para outras aplicações como aspersão térmica essa granulometria deve permanecer abaixo de 65 μm (DUARTE *et al.*, 2003).

As três metodologias apresentaram rendimento satisfatório, no entanto, a metodologia 3 é a mais eficiente, pois permite o reaproveitamento de cerca de 90% das garrafas, sendo o processo mais rápido.

5.2 Caracterização da garrafa, pó e revestimento de PET-PC

A Figura 21 apresenta os espectros de infravermelho das amostras de garrafa PET-PC, pó de PET-PC e revestimento de PET-PC. Os espectros apresentam similaridade e não se observou deslocamento das bandas. Pode concluir-se que, durante o processo de moagem e após deposição sobre a chapa, o PET-PC não sofreu mudanças na estrutura química do polímero.

Figura 21 - Espectro FTIR do pó e revestimento de PET-PC.



Na Tabela 3 estão representados os valores referentes as bandas identificadas no espectro de FITR.

Em 3060 cm^{-1} tem-se estiramento aromático de C-H e em 1175, 1120, 1020 cm^{-1} , sendo que as bandas na região do anel são indicativas de padrão de substituição aromática. A absorção em 850 cm^{-1} é relativa à deformação de C-H de dois hidrogênios acoplados adjacentes em um anel aromático.

Em 2880-2960 cm^{-1} , observa-se a absorção relativa ao estiramento simétrico da ligação C-H alifático. A banda de absorção do PET em torno de 1720 cm^{-1} é atribuída a vibrações do grupo carbonila de ésteres saturados, as bandas em 722, 787 e 875 cm^{-1} são referentes as interações de grupos éster polar e anéis de benzeno, vibração =C-H fora do plano.

A banda de 1097 cm^{-1} é associada ao modo de vibração de estiramento de ligações C-O e em 1242 cm^{-1} à absorção específica do grupo tereftalato (OOC-C₆H₄-COO). Os picos referentes à deformação assimétrica em CH₂- em torno de 1407 cm^{-1} e 1018 cm^{-1} foram identificados, além do estiramento de C=C por volta de 1508 cm^{-1} . Os valores dos espectros da garrafa PET-PC, pó PET-PC e revestimento de PET-PC estão em conformidade com os valores encontrados na literatura (HOLLAND e HAY, 2002; PARVINZADEH *et al.*, 2010; CHEN *et al.*, 2012; CHEN *et al.*, 2013).

Tabela 3 - Absorção característica de grupos funcionais presentes no pó de PET e no revestimento de PET.

Número de onda (cm^{-1})	Grupo funcional
3060	Estiramento de C-H aromático
2880 - 2960	Estiramento de C-H alifático
1720	Estiramento de C=O carbonila de grupo éster e/ou de grupos ácidos carboxílicos
1508	Estiramento C=C
1242	Grupo tereftalato (OOC-C ₆ H ₄ -COO)
1018, 1407	Deformação assimétrica CH ₂ -
1175, 1120	Bandas na região do anel são indicativas de padrão de substituição aromática e indica substituição 1,4
850	Deformação C-H de dois hidrogênios acoplados adjacentes em um anel aromático
875, 722, 787	Vibração do anel benzênico

A Tabela 4 apresenta o índice de carbonila para a garrafa de PET-PC, Pó de PET-PC e revestimento de PET-PC, calculadas conforme a Equação 6.

Tabela 4 - Índice de carbonila para as amostras de garrafa de PET-PC, Pó de PET-PC e Revestimento PET-PC.

Amostra	Índice de carbonila (%)
Garrafa PET-PC	11,5
Pó PET-PC	8,3
Revestimento PET-PC	7,9

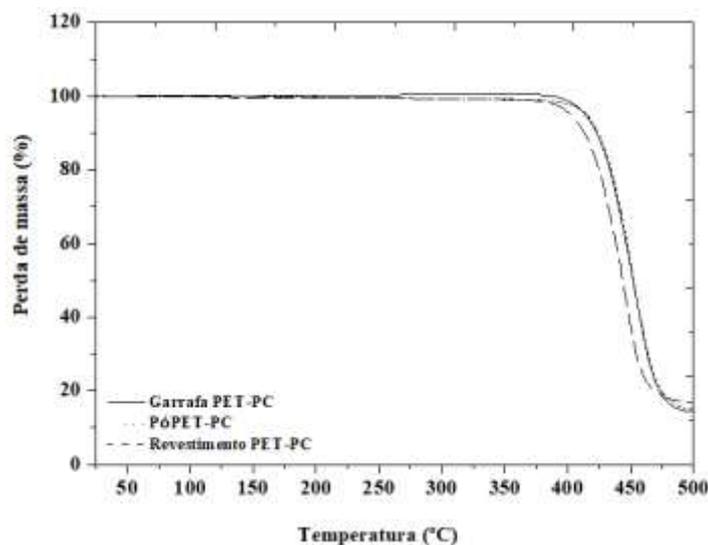
A partir dos resultados obtidos foi possível observar a redução do IC para o revestimento de PET-PC em relação a garrafa de PET-PC, o que caracteriza um leve aumento da degradação do polímero após prensagem mecânica.

As características térmicas das amostras de garrafa PET-PC, pó de PET-PC e revestimento de PET-PC no TGA são exibidos na Figura 22. As amostras apresentaram um único evento de perda de massa, a garrafa e o pó de PET-PC obtiveram características semelhantes no processo de degradação. A perda de massa correu entre 413 e 458,9°C, na qual 85% da massa inicial é perdida, indicando que o processo de moagem não alterou significativamente a Td do PET-PC. A moagem do PET-PC em *flakes* é muito usado, no estudo realizado por Ferreira *et al.* (2011), o material apresentou Td inicial em torno de 388°C, valor inferior ao encontrado para o processo de moagem proposto neste documento.

O revestimento de PET-PC sofreu alteração na temperatura de degradação (Td) que ocorreu por volta de 398°C, gerando um resíduo carbonizado de 20%. De modo geral, o PET apresenta perda de massa entre 350 e 500°C, e essa perda é atribuída a degradação da matriz polimérica devido a cisão aleatória das ligações ésteres da cadeia principal do PET resultando na formação de diferentes oligômeros (DIMITROV *et al.*, 2013).

Como visto na Tabela 5, Td final para o revestimento é muito próximo dos valores para o pó e revestimento. Pode-se deduzir que o processo de deposição do revestimento não produziu degradação significativa do polímero. Valores semelhantes foram encontrados na literatura, Duarte *et al.* (2004) obteve os valores de 444°C e 437 - 446°C para o pó de PET e para o revestimento aplicado por pulverização térmica, respectivamente.

Figura 22 – Termogramas de TGA das amostra de garrafa PET-PC, pó de PET-PC e revestimento de PET-PC.



Os termogramas de DSC das amostras de garrafa PET-PC, pó PET-PC e revestimento PET-PC estão apresentados nas Figura 23 e Figura 24, e na

Tabela 5 os valores referentes a transição vítrea (T_g), temperatura de cristalização (T_c), temperatura de fusão cristalina (T_m), calor de cristalização (ΔH_c), calor de fusão (ΔH_m) e grau de cristalinidade (X_c) das amostras.

Geralmente, não são todos os polímeros que sofrem as três transições durante o aquecimento, os picos T_c (exotérmico) e T_m (endotérmico) são observados em polímeros que formam cristais e T_g nos que apresentam estrutura amorfa. O PET apresenta domínio cristalino e amorfo, sendo assim, apresentam as três transições (KITANO *et al.*, 1995).

Figura 23 – Termograma de DSC garrafa PET-PC e Pó PET-PCM01.

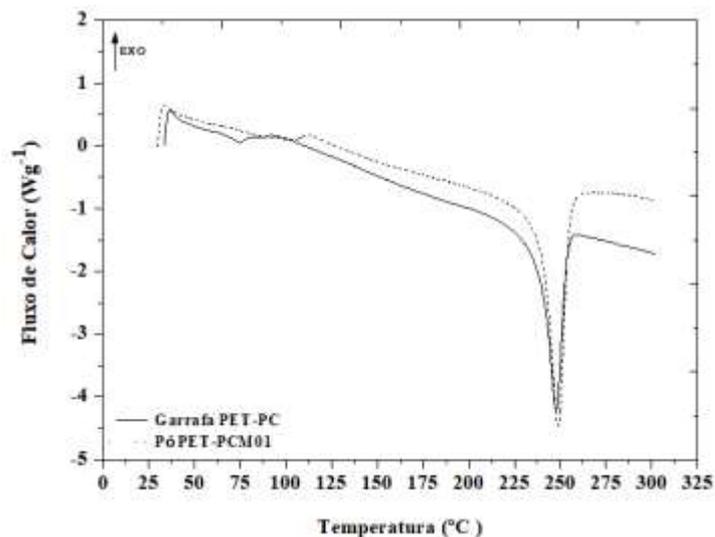


Figura 24 – Termograma de DSC do pó PET-PCM03 e revestimento de PET-PC

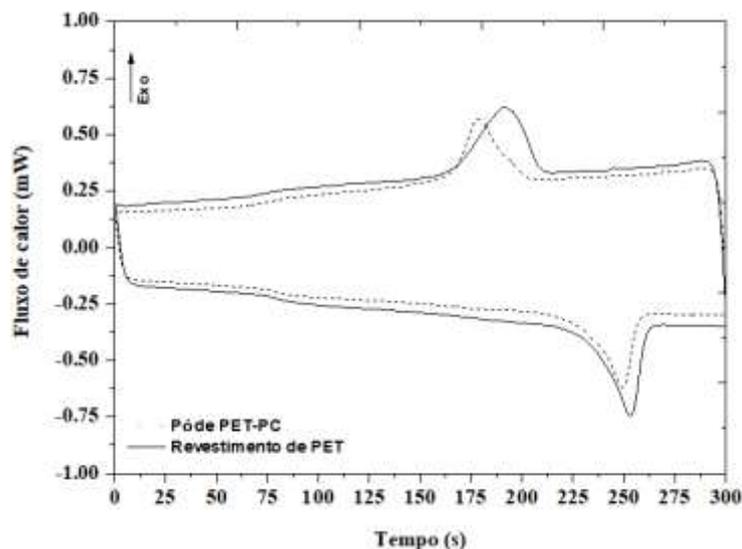


Tabela 5 - Temperatura de transição vítrea, cristalização, fusão e decomposição do pó e revestimento de PET.

Amostras	T _g		T _c		T _m	χ _c	T _d (inicial)	T _d (final)	
	Onset	Midpoint	ΔH _c		ΔH _m				
	(°C)	(°C)	(°C)	(Jg ⁻¹)	(°C)	(Jg ⁻¹)	(%)	(°C)	(°C)
Garrafa PET-PC	75,0	78,4	-	-	248,0	38,77	27,7	413,0	458,9
Pó PET-PC	73,8	78,6	179,0	35,6	249,0	35,7	25,5	413,0	454,7
Revestimento PET-PC	72,8	80,0	191,5	46,8	252,3	44,4	31,7	398,0	455,0

A pequena variação dos valores de T_g para as amostras de garrafa, pó e revestimento de PET-PC indicam que não houve danos significativos na conformação da cadeia polimérica durante a deposição mecânica do revestimento.

Na literatura foi relatado um trabalho, no qual, o PET-PC foi aplicado sobre o aço carbono pela técnica de aspensão térmica. Algumas alterações foram verificadas, Duarte *et al.* (2004) relataram que o valor da T_g do revestimento produzido foi de 79°C, cerca de 6°C acima do valor de T_g para o revestimento produzido neste trabalho. Como a temperatura de transição vítrea depende da taxa de aquecimento, a qual, em ambos os trabalhos foram as mesmas, a alteração dos valores é devido ao tipo processamento que o PET-PC foi submetido. No caso da técnica de aspensão térmica, o polímero é submetido a temperaturas superiores a 1000°C, extrapolando a temperatura de degradação do PET que inicia-se em torno de 350°C (Duarte *et al.*, 2004).

Conforme gráfico ilustrado na Figura 24, a temperatura de cristalização do revestimento apresentou aumento de 6,5%, em relação ao pó de PET-PC. Os valores do χ_c também comprovam o aumento da cristalinidade, sendo de 25,5% para o pó e 31,7% para o revestimento. Takeshita *et al.* (2011) estudaram a influência do tempo de resfriamento nas propriedades físicas de revestimento poliéster em pó. Eles concluíram que o tempo de resfriamento influencia nos valores de cristalinidade do polímero e que a relação entre o tempo de resfriamento e o grau cristalinidade é quase linear. Outro fator que contribui para o aumento da T_c é a degradação termomecânica do polímero, isso é devido ao processo de cristalização acelerado ocasionado pelo decréscimo da massa molar causado por reações de cisão de cadeia que facilitam o empacotamento cristalino do polímero (LOPEZ *et al.*, 2014; MAKKAM e HARNNA, 2014; KILIARES *et al.*, 2007; SPINACE e DE PAOLI, 2001).

O teste de adesão foi realizado em triplicata conforme imagens da Figura 25 utilizando o método de pull-off, os revestimentos testados apresentaram espessura média de 65,5µm. O descolamento do dolly ocorreu na interface entre a cola e o revestimento, em cerca de 5 MPa. O tipo do desempenho apresentado é classificado pela norma ABNT NBR 15877 como falha D/Y. Com base nesse teste, pode-se supor que a força de adesão do revestimento ao substrato é maior que 5 MPa. O valor encontrado para o revestimento PET-PC foi comparado com os valores da literatura para revestimentos em pó de poliéster. Como resultado, pode-se observar na Tabela 6 que os valores de adesão para a família de poliéster estão muito próximos do valor encontrado neste trabalho.

Figura 25 - Fotografia dos corpos de prova submetidos ao teste de aderência pelo método pull-off.



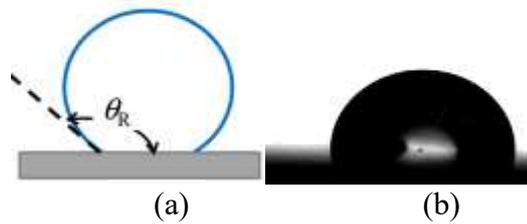
Tabela 6 - Espessura e aderência do revestimento de PET-PC e tinta em pó base poliéster.

Amostra	Espessura (µm)	Aderência (MPa)	Referência
Tinta em pó base poliéster	291-294	4.8 – 6.2	TAKESHITAA et al., 2012
Resina poliéster (URALAC)	50.0 ± 5	1.7 – 3.0	MIRABEDINI et al., 2013
Resina poliéster saturada	90.0 ± 10	4 – 6.8	PUIGA et al., 2014
Revestimento PET-PC	65 ± 5	> 5	*

* Dados referentes a esse trabalho.

A interação da água com a superfície do revestimento foi avaliada pelo ensaio de ângulo de contato (θ) e os resultados podem ser classificados em: $\theta < 90^\circ$ superfície hidrofílica e $\theta > 90^\circ$ superfície hidrofóbica (LAW, 2014). O valor médio encontrado para o ângulo da superfície do PET-PC foi de $92,4^\circ$ aproximadamente. Neste sentido, conclui-se que o revestimento de PET-PC apresenta superfície hidrofóbica, ou seja, baixa molhabilidade. Na Figura 26(a) temos o esquema representativo de uma superfície hidrofóbica, já a Figura 26(b) é a imagem resultante do ensaio.

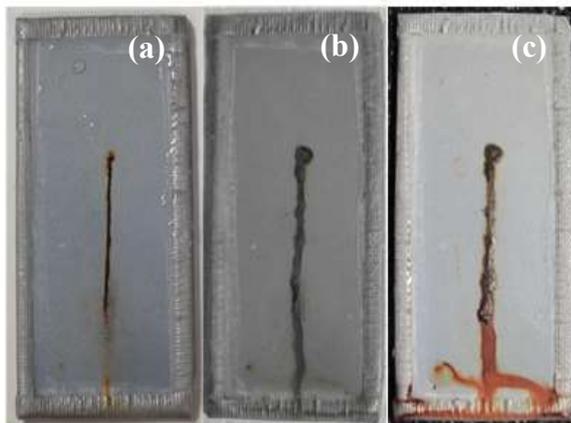
Figura 26 – (a). Esquema representativo de uma superfície hidrofóbica (LAW, 2014) (b). Ensaio realizado pelo método da Gota Sésil.



5.3 Ensaio de corrosão dos revestimentos de PET-PC

O desempenho em relação a proteção contra a corrosão do revestimento de PET-PC, foi avaliado pelo ensaio acelerado de corrosão em câmara de névoa salina. Os corpos de provas foram fotografados e os resultados expostos na Figura 27. Após 72 horas de exposição não foi observado fratura ou defeito sobre a superfície do revestimento. No decorrer de 240 horas na região da incisão houve a formação de produto de corrosão, no entanto, de modo geral a superfície do revestimento permaneceu intacta e sem defeitos aparentes. No final de 480 horas, ocorreu o aumento do volume do produto de corrosão e conseqüentemente o seu escorrimento, que apresentou coloração avermelhada. Entretanto, não se observou a presença de bolhas, migração subcutânea significativa, empolamento ou deslocamento do revestimento, apenas um pequeno defeito presente na parte inferior da placa que evoluiu com o tempo de exposição. Com isso, podemos concluir que o revestimento possui uma rede polimérica bem reticulada, impedindo a penetração do eletrólito.

Figura 27 - Fotografia dos corpos de prova após (a). 72 horas (b). 240 horas (c). 480 horas de exposição ao ensaio de névoa salina.



A Figura 28 apresenta o diagrama de Bode para o aço revestido com PET-PC numa solução de NaCl 3,5% em tempos de imersão de até 576 horas. Os diagramas de ângulo de fase vs frequência apresentam dispersão na região de 0,1 Hz entre 10 e 100 Hz, provavelmente devido à impedância relativamente alta do revestimento durante o tempo de imersão, conforme Figura 28(b).

Figura 28 (a) - Diagrama de Bode do módulo de impedância (IZI) versus frequência para o aço revestido com PET-PC imerso em um ambiente salino 3,5% por 1, 24, 192, 360, 480 e 576 horas, com amplificação da região de baixa frequência.

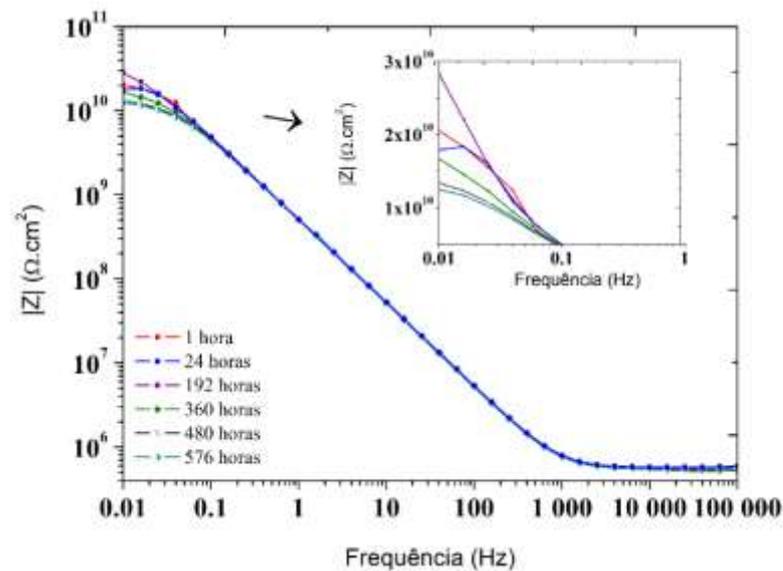
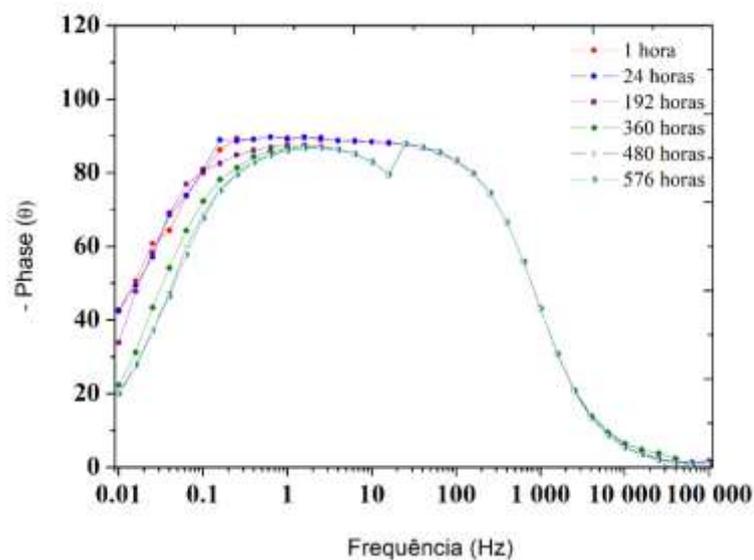


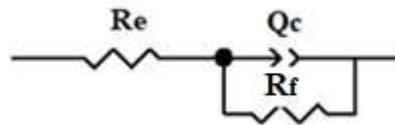
Figura 27 (b) - Diagrama de Bode do ângulo de fase (θ) versus frequência para o aço revestido com PET-PC, imerso em um ambiente salino por 1, 24, 192, 360, 480 e 576 horas.



De acordo com os diagramas de módulo de impedância, Figura 28(a), os valores de impedância na faixa de baixas frequências (em torno de 0,01 Hz, $|Z|_{0,01}$) foram altos e praticamente estáveis, variando de 1 a $3 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}^2$ ao longo do tempo de imersão. Uma linha reta com a inclinação próxima a -1 foi observada no diagrama de Bode, sugerindo um comportamento quase capacitivo em uma ampla faixa de frequência. Um único processo de relaxamento foi observado na faixa de frequência média.

Após 360 horas de imersão, foi observada uma diminuição na impedância no domínio de baixa frequência, no entanto, há uma tendência de estabilização. A impedância a baixas frequências foi da ordem de 1 a $3 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}^2$ durante todo o tempo de imersão, sugerindo que o revestimento aplicado de PET-PC forneceu proteção contra corrosão do aço, reduzindo o contato de espécies agressivas com o substrato. Para melhor investigar as propriedades do revestimento de PET-PC, os dados do EIS foram ajustados usando o circuito equivalente mostrado na Figura 29.

Figura 29 - Circuito equivalente para os dados de EIE do aço revestido com PET-PC em solução de NaCl.



O circuito $R_e(Q_c R_f)$ foi empregado para ajustar o espectro experimental (DING *et al.*, 2016; JEGDIC *et al.*, 2011). R_e é a resistência do eletrólito. O elemento de fase constante, Q_c , e a resistência, R_f (resistência do filme), foram atribuídos às propriedades dielétricas e à resistência do filme do revestimento de PET-PC, respectivamente.

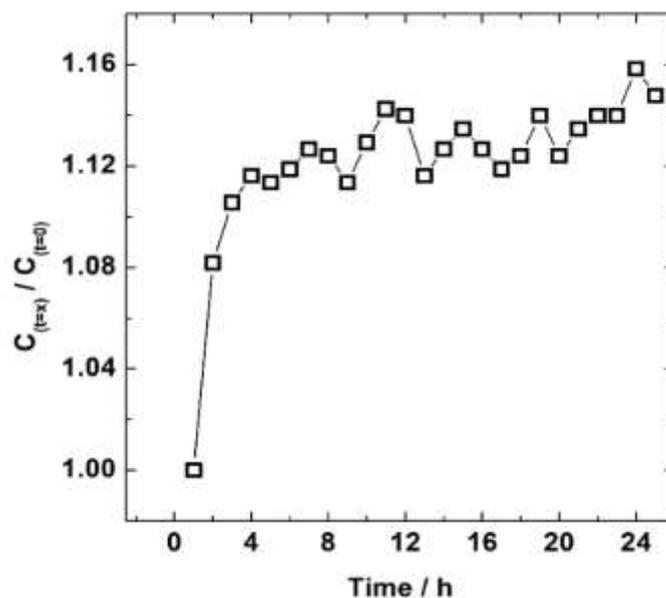
Tabela 7 - Parâmetros eletroquímicos para aço revestido com PET-PC em meio salino.

Tempo (horas)	R_f $10^{10} (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	Erro%	Pré-fator de Q_c $10^{-11} (\text{S s}^n / \text{cm}^2)$	Erro%	n
1	1.82	5.2	5.30	1.11	0.98
24	1.78	3.77	5.25	1.35	0.98
192	2.10	2.10	5.14	0.72	0.98
360	1.09	1.69	5.25	0.83	0.98
480	0.86	1.62	5.30	0.89	0.98
576	0.81	1.62	5.34	0.90	0.98

Considerando os resultados relatados na Tabela 7, como os valores do expoente "n" são próximos a 0,98 durante todo o tempo de imersão, o pré-fator do CPE denominado Q_c pode ser assumido como a capacitância do revestimento. Por esta razão, a partir de agora, os fatores pré-exponenciais do CPE serão considerados como uma aproximação aceitável dos valores de capacitância durante o tempo de imersão. A Figura 30 apresenta a evolução da capacitância do revestimento normalizado (respeitando o valor da capacitância inicial, $C_t = x / C_t = 0$) durante as primeiras 24 horas de imersão. Inicialmente, foi observado um aumento acentuado na capacitância normalizada, provavelmente devido a microporos formados no revestimento, o que facilitou a permeação de água.

Após as primeiras horas de imersão, a capacitância alcançou uma espécie de saturação, permanecendo estável em um valor de 1,12 a 1,14 vezes a capacitância inicial. Na Tabela 7 é possível observar a diminuição do R_f de $1.82 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}^2$ para $0.81 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}^2$ após 576 h devido à imersão contínua do corpo de prova no eletrólito, salientando a eficiência do revestimento de PET-PC como barreira protetiva contra o processo corrosivo.

Figura 30 - Capacitância versus tempo de imersão de aço revestido com PET-PC.



De fato, os valores de R_f do revestimento investigado é comparável com dados da literatura, a Tabela 8 correlaciona esses valores com o R_f das tintas à base de poliéster.

Tabela 8 - Valores de R_f para revestimento de poliéster da literatura em eletrólitos de 3,0-3,5% p/v NaCl.

Amostra	Espessura (μm)	Tempo (horas)	R_p ($\Omega.\text{cm}^2$)	Referência
Revestimento de poliéster pó	90 ± 10	0 - 500	$\approx 10^8 \rightarrow 10^5$	PUIGA <i>et al.</i> , 2014
Revestimento de poliéster pó	30 ± 2	24 - 1368	$\approx 10^{10} \rightarrow 10^7$	JEGDIC <i>et al.</i> , 2011
Revestimento de poliéster pó	45 ± 3	168 - 1200	$\approx 10^7 \rightarrow 10^4$	MAFI <i>et al.</i> , 2008
Revestimento poliéster/epóxi pó	45 ± 3	168 - 1200	$\approx 10^8 \rightarrow 10^5$	MAFI <i>et al.</i> , 2008
Resina poliéster	30 - 40	0 - 720	$\approx 10^7 \rightarrow 10^4$	ISMAIL <i>et al.</i> , 2016

Como visto, o revestimento de PET-PC apresentou performance superior quando comparado com os revestimentos em pó a base poliéster.

A permissividade relativa do revestimento seco ϵ_d e a fração do volume de água \emptyset foram calculadas pelas fórmulas (X e Y). O valor de ϵ_d para o revestimento PET-PC foi de 5,0; este valor está de acordo com a permissividade relativa relatada na literatura para revestimento seco que varia entre 3 - 8 (DING *et al.*, 2016; MORENO *et al.*, 2012; SHEREEPATHI *et al.*, 2012). O revestimento para ser considerado protetor e resistente à água deve apresentar valor de \emptyset entre 2,0 - 15,98%, aproximadamente (DING *et al.*, 2016; FREDJ *et al.*, 2010). O valor da fração do volume de água estimado para o revestimento PET-PC foi de 3,2% após 24 horas de imersão em solução de NaCl 3,0%.

5.4 Ensaio de corrosão dos revestimentos de PET-PC após envelhecimento acelerado

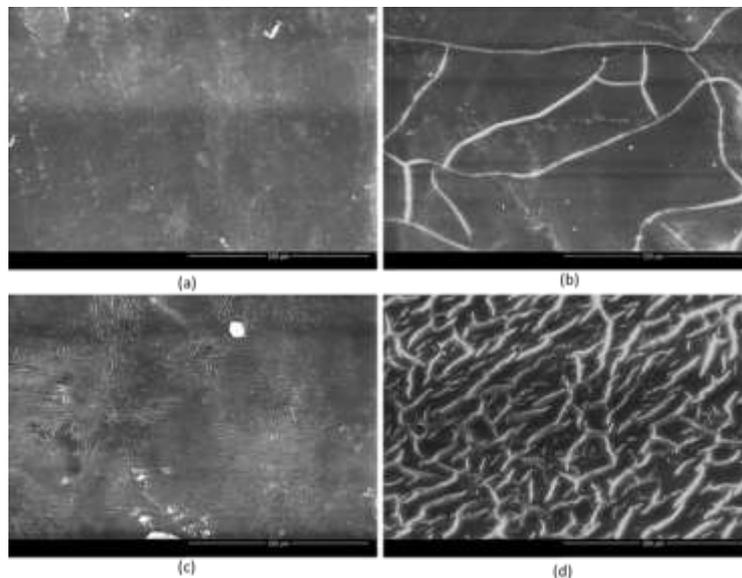
Geralmente, os revestimentos são desenvolvidos para proteger a longo prazo estruturas industriais diversas. Esses revestimentos são expostos a variações ambientais, tais como, luz solar, temperatura, atmosfera que pode levar a deterioração de suas propriedades, o que limita muito suas aplicações (Liu *et al.*, 2014). Neste sentido, o mecanismo de falha do revestimento de PET-PC sob exposição ao envelhecimento acelerado foi investigado.

A exposição dos corpos de prova a câmara UV e WO ocasionou mudanças conformacionais entre os isômeros trans e gauche dos segmentos de glicol do PET-PC, além de alteração das bandas características de formação de grupos vinila, ácido carboxílico e terminações hidroxila, indicando claramente a quebra das unidades monoméricas do polímero.

As superfícies dos revestimentos foram analisadas microscopicamente, e de acordo com as imagens, foi possível observar microfissuras decorrentes da ruptura das ligações

interatômicas inerentes do processo de degradação. Condição que afeta as propriedades do material, tornando-o quebradiço e com propriedades mecânicas limitadas. De acordo com as imagens da Figura 31, podemos observar que as microfissuras são maiores no corpo de prova exposto a irradiação UV-B, devido à maior energia da radiação e a ação das moléculas de água que tensionam as pontas das regiões degradadas favorecendo a ruptura, e por consequência o alastramento das microfissuras.

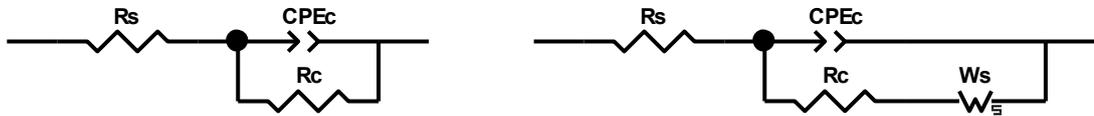
Figura 31 – Micrografia de MEV com magnitude de 1000X dos revestimentos de PET-PC antes e após teste de intemperismo (a). revestimento PET-PC antes do ensaio de intemperismo (b). após 400h de exposição a UV (c). após 400h de exposição a WO (d). após 1500h de exposição a WO.



As microfissuras observadas no ensaio com WO são menores devido a menor incidência da energia de irradiação com maior profundidade. No entanto, a degradação sofrida induz defeitos físicos e deformações em níveis atômicos e moleculares durante os primeiros estágios do envelhecimento (Figura 31 (c)). Esses defeitos tornam-se maiores com o aumento do tempo de irradiação, conforme podemos observar na Figura 31(d).

O espectro de EIS foi empregado para investigar os processos físico-químicos dos revestimentos com incidência de irradiação durante a imersão em solução de NaCl 3,5% m/v. Os espectros de EIS foram ajustados usando os circuitos equivalentes descritos na Figura 32.

Figura 32 – Circuito equivalente (a). WO_400h (b). UV_400h e WO_1500h

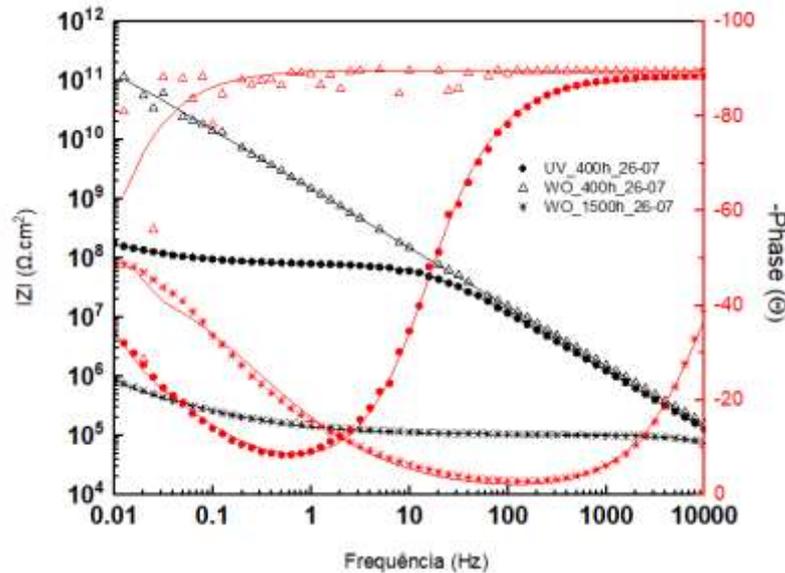


De acordo com a análise realizada no gráfico de Bode da Figura 33, o revestimento exposto a câmara de WO por 400h não apresentou alteração no valor de resistência a corrosão quando comparamos com os valores obtidos na seção 4.5.3. O revestimento permaneceu intacto com alta resistividade, o circuito equivalente usado para modelagem desse sistema, consistiu na combinação em paralelo da capacitância ($CPEc$) e resistência a polarização (Rc), além da resistência do eletrólito (Rs), conforme pode ser visto na Figura 32(a).

Outro fator importante são as microfissuras presentes na superfície do revestimento, que, no tempo de 400h estão em menor quantidade e em menor tamanho (Figura 31(c)), logo após 1500h (Figura 31 (d)) elas aumentam favorecendo o processo difusivo e o aparecimento de outra constante de fase, conforme pode ser observado no gráfico de Bode da Figura 33. Nesse instante, o circuito equivalente usado para modelar o sistema passa a apresentar a constante de impedância de Warburg (Ws) em série com a Rc (Figura 32 **Figura 32(b)**), que sinaliza a difusão dos íons do eletrólito para interface do eletrodo.

Ao avaliar a performance do revestimento exposto a irradiação UV-B por 400h, observou-se queda do platô referente ao ângulo de fase entre 10 e 100 Hz, indicando a presença de reações eletroquímicas, justificando assim, o aparecimento do elemento de fase Ws na modelagem do circuito (Figura 32 (b)).

Figura 33 - Diagrama de Bode do módulo de impedância (IZI) e ângulo de fase (θ) versus frequência do aço revestido com PET-PC após irradiação com UV por 400h e WO por 400 e 1500 horas imerso em um ambiente salino 3,5% por 1 hora.



Na Tabela 9 são apresentados os valores de R_c dos revestimentos antes e após exposição ao intemperismo acelerado. O PET-PC depositado sobre o aço carbono apresenta R_c de $1,82 \times 10^{10} \text{ ohm.cm}^2$, após envelhecimento de 400h em câmara de WO esse valor não é alterado, permanecendo na mesma ordem de grandeza, indicando que a fotodegradação não prejudicou a resposta eletroquímica do sistema. Após 1500h de exposição, o valor de R_c reduziu drasticamente passando para $1,03 \times 10^5 \text{ ohm.cm}^2$, já o revestimento exposto a câmara UV exibiu valor de R_c de $7,49 \times 10^7 \text{ ohm.cm}^2$.

Tabela 9 – Resultado da R_c e CPEc do revestimento de PET-PC sem e com irradiação de UV e WO.

Amostra	R_c ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPEc ($\text{nF} \cdot \text{s}^n \cdot \text{cm}^{-2}$)
PET-PC	$1,82 \times 10^{10}$	0.053 ± 0.001
PET-PC/UV-400h	$7,49 \times 10^7$	0.153 ± 0.002
PET-PC/WO-400h	$2,36 \times 10^{10}$	0.107 ± 0.002
PET-PC/WO-1500h	$1,03 \times 10^5$	0.340 ± 0.050

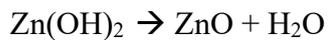
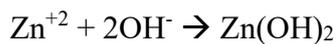
Diante dos resultados podemos perceber que o PET-PC mesmo em processo de degradação apresenta características semelhantes aos revestimentos não degradados consolidados na literatura, conforme pode ser observado na Tabela 8.

Segundo Bacon, Smith e Rugg a qualidade do revestimento pode ser classificada em: a fraca e regular ($< 10^6 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$) e boa ($> 10^8 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$), em condições mais severas de exposição, o revestimento PET-PC apresentou classificação regular, demonstrando assim,

que o resíduo de garrafas PET é um material promissor para aplicações no mercado de proteção anticorrosiva e que o processo degradativo é aceitável (BACON *et al.*, 1948; Liu *et al.*, 2014; Lu *et al.*, 2017).

5.5 Ensaio de corrosão dos revestimentos de PET-PC com Zinco

A corrosão do zinco em solução de NaCl compreende a dissolução anódica do zinco e a redução catódica do oxigênio. Normalmente, através da reação, o hidróxido de zinco é formado na superfície da partícula de zinco, ele então precipita e muda gradualmente para óxido de zinco, devido ao produto de solubilidade (K_{ps}) do hidróxido de zinco que é abaixo de 3×10^{-17} , o que resulta na formação de um filme passivo que ameniza a dissolução do zinco (PARK *et al.*, 2012).

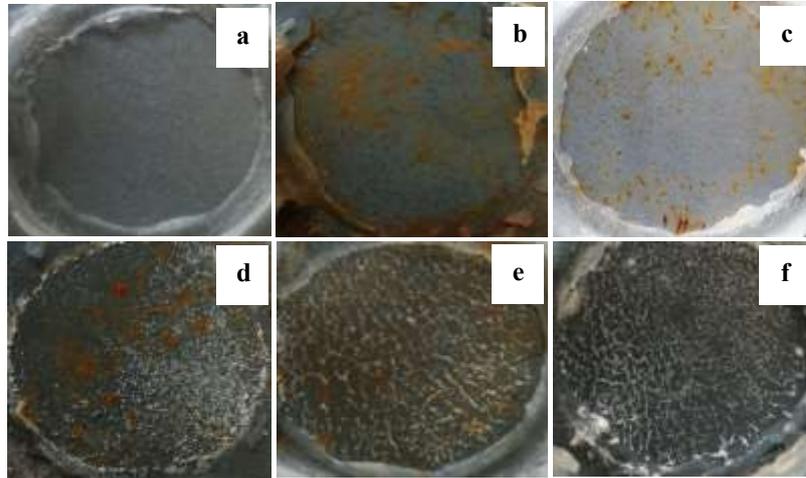


O produto de corrosão é formado internamente entre a interface revestimento-substrato e, em seguida, desloca-se para a parte externa do revestimento, conforme pode ser visto na Figura 34. Isso indica a alta porosidade do revestimento (MARCHEBOIS *et al.*, 2002).

A morfologia da superfície das amostras de PET-PC e PET-PC/Zn 5, 10, 20, 40, 50 e 60% antes e após teste de imersão em NaCl 3,5% por 1200 horas foram estudadas por análise de MEV. As análises apresentadas na Figura 35 demonstram a distribuição das partículas de zinco dentro do revestimento. Para que ocorra o processo de proteção catódica é necessário que as partículas de zinco estejam eletricamente em contato entre si e com o substrato do aço, favorecendo a troca de elétrons (ABREU *et al.*, 1995; LIU *et al.*, 2018).

Como visto nas imagens esse contato ocorre a partir da concentração de 40% de zinco. Anterior a essa concentração, as partículas encontram-se isoladas, isso dificulta o efeito de proteção catódica.

Figura 34 - Fotografia dos corpos de prova após teste de imersão em NaCl 3,5 m/v% por 1200h. (a). PET-PC5% (b). PET-PC10% (c). PET-PC20% (d). PET-PC40% (e). PET-PC50% (f). PET-PC60%.



As partículas de zinco apresentam formato arredondado com área média de 0,479 mm² e diâmetro médio de 0,027 mm, aproximadamente.

Após o período de imersão de 1200 h, a oxidação das partículas de zinco resultou na formação de produto de corrosão na superfície do revestimento, conforme pode ser observado nas Figura 34 e Figura 36. Como os revestimentos PET-PC5%, PET-PC10% e PET-PC20% têm baixa concentração de zinco, o produto formado sobre a superfície do revestimento de PET-PC/Zn%5 é sal de NaCl precipitado. Este resultado é confirmado pela análise de EDS, através do gráfico da Figura 36, é possível observar sinais referentes aos elementos sódio (Na) e cloro (Cl).

Nas amostras de PET-PC/Zn10% e PET-PC/Zn20%, o gráfico de EDS sinaliza a presença de Na, Cl e pequenos traços de Fe e Zn, com isso podemos afirmar que o produto formado sobre a superfície do revestimento em maior volume é de sal de NaCl precipitado. Uma pequena proporção de produto de corrosão também é observada, mas como a concentração de zinco é baixa nesses revestimentos não houve o efeito de proteção catódica, o que favoreceu o processo corrosivo.

Sobre a superfície dos revestimentos PET-PC/Zn40% e PET-PC/Zn50% foram formados produtos de corrosão branco. No caso da amostra PET-PC/Zn40% o aspecto do pó formado é fino e não homogêneo, já na amostra PET-PC/Zn50% são formados canais heterogêneos brancos e mais compactos. A análise da superfície da amostra por EDS indica

a presença de 35,7% de Zn para amostra de PET-PC/Zn40% e 62,4% para a amostra de PET-PC/Zn50%, o difratograma das superfícies destas amostras indica a presença de ZnO e Zn(OH)₂. Em ambas as amostras, houve a formação de produto de corrosão de coloração avermelhada que indica a corrosão de ferro. Ao analisar os difratogramas da Figura 38, picos relacionados com FeOOH e Fe₂O₃ são encontrados confirmando a natureza do produto formado.

Na amostra PET-PC60%, devido a maior concentração de zinco, houve a formação de maior volume de produtos de corrosão de zinco na superfície do revestimento. Canais de compostos de zinco mais compactos e densos foram formados, e a presença de Fe não foi detectada na análise de EDS, indicando boa proteção catódica deste sistema, impedindo a corrosão do substrato de aço.

Os resultados mostram que Zn(OH)₂, ZnO, FeOOH e Fe₂O₃ são as principais fases presentes no DRX de todas as amostras. As intensidades dos picos de difração relacionados com as fases ZnO e Zn(OH)₂ aumentaram de acordo com o aumento da concentração das partículas de zinco (RAMEZANZADEH *et al.*, 2017).

Figura 35 - Micrografia de MEV da seção transversal dos revestimentos (A). PET-PC (B). PET-PC/Zn5% (C). PET-PC10% (D). PET-PC20% (E). PET-PC40% (F). PET-PC50% (G). PET-PC60%.

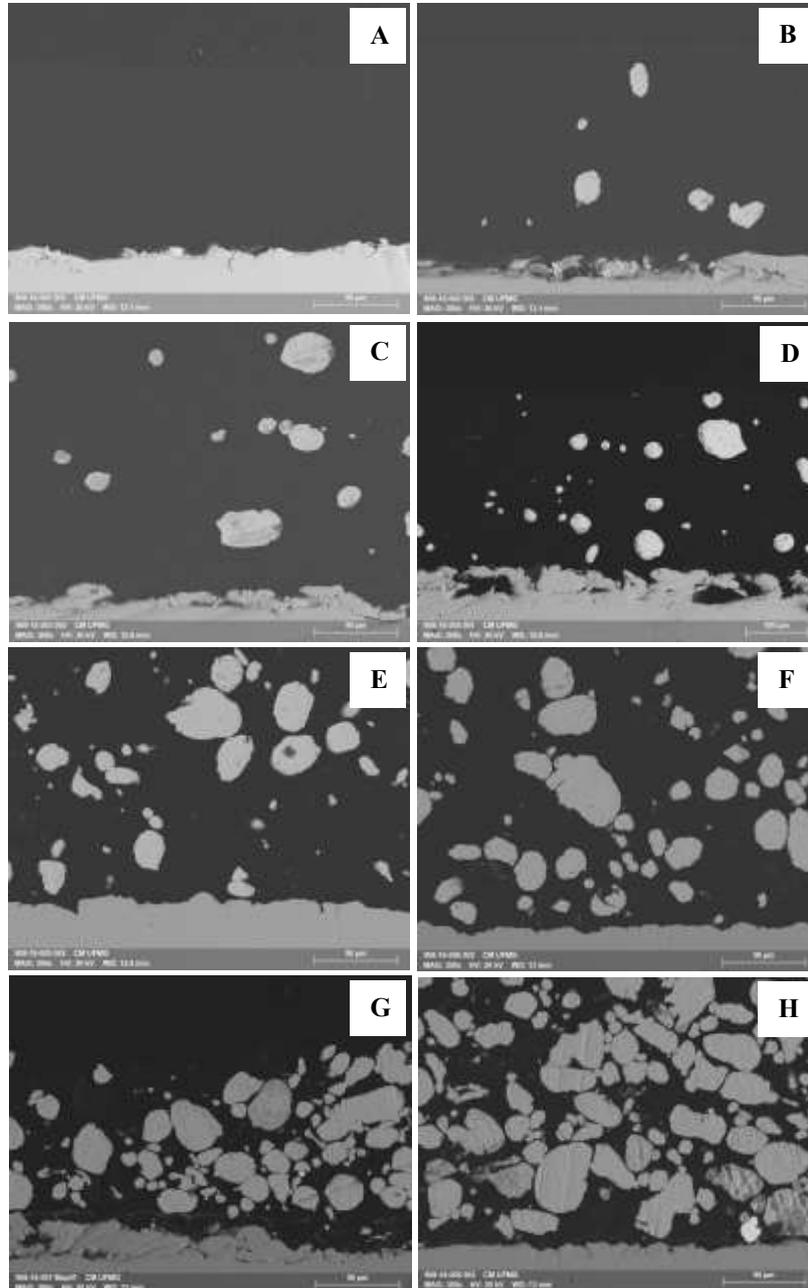


Figura 36 - Espectro de EDS dos revestimentos após 1200 horas de imersão em solução de NaCl 3,5% (A). PET-PC/Zn5% (B). PET-PC/Zn10% (C). PET-PC/Zn20% (D). PET-PC/Zn40% (E). PET-PC/Zn50% (F). PET-PC/Zn60%.

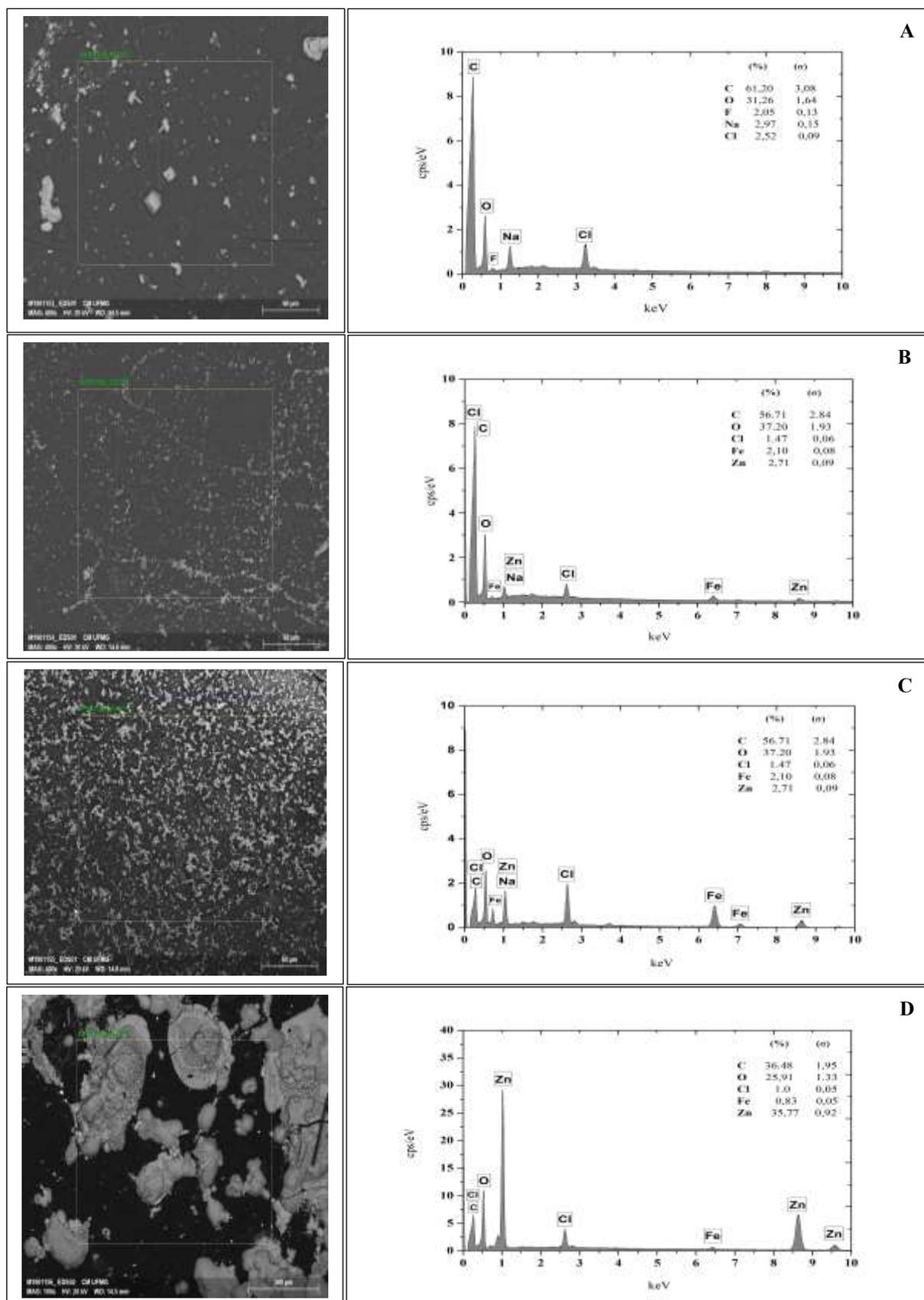


Figura 37 - Espectro de EDS dos revestimentos após 1200 horas de imersão em solução de NaCl 3,5% (A). PET-PC/Zn5% (B). PET-PC/Zn10% (C). PET-PC/Zn20% (D). PET-PC/Zn40% (E). PET-PC/Zn50% (F). PET-PC/Zn60% (continua).

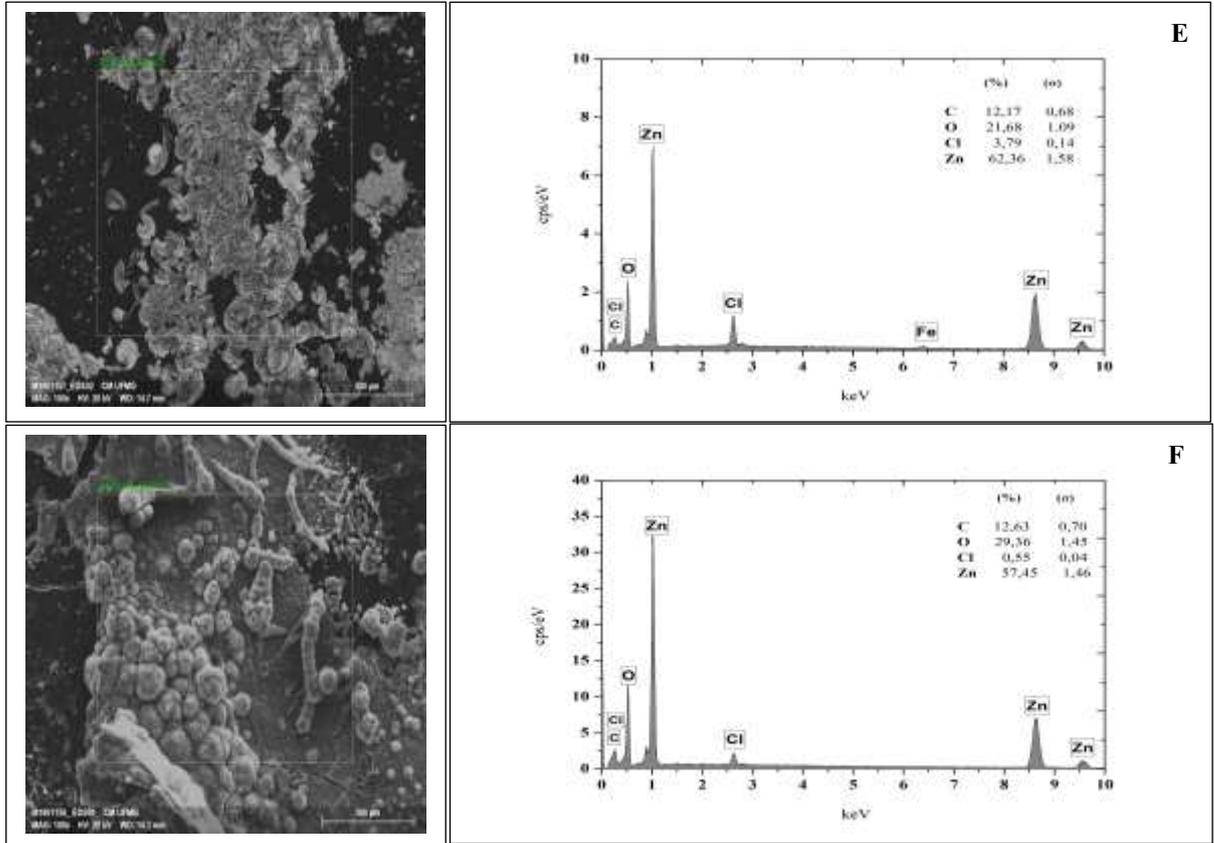
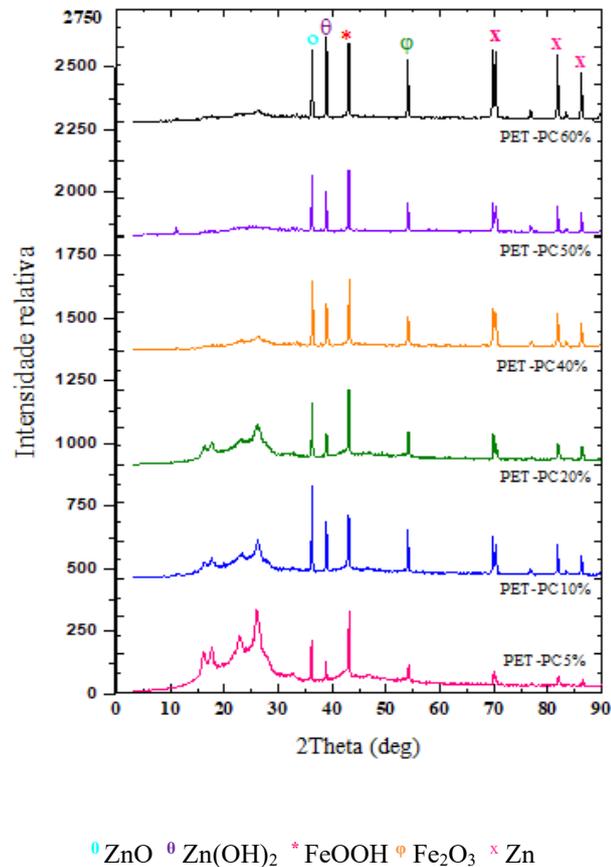


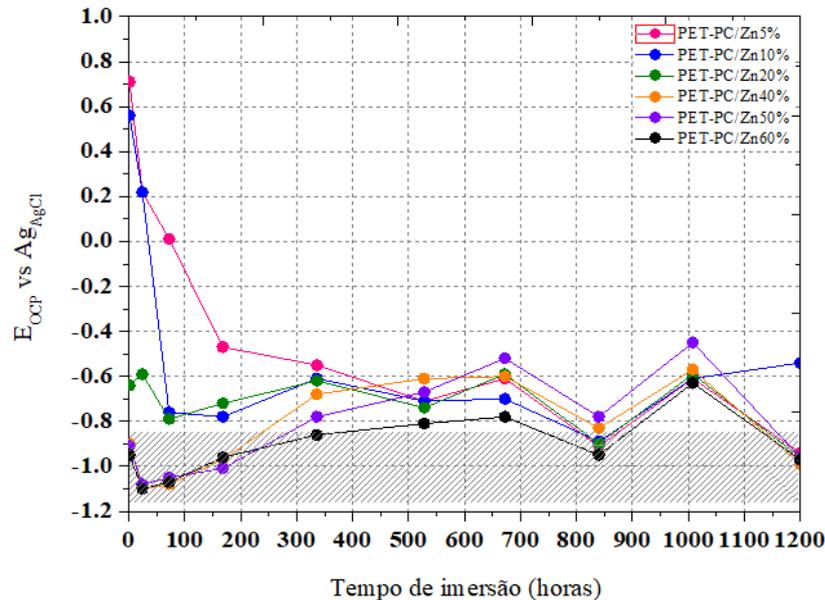
Figura 38 - Difratoograma de DRX dos revestimentos antes e após 1200 horas de imersão em solução de NaCl 3,5%. (A). PET-PC/Zn5% (B). PET-PC/Zn10% (C). PET-PC/Zn20% (D). PET-PC/Zn40% (E). PET-PC/Zn50% (F). PET-PC/Zn60%.



5.5.1 Resistência a corrosão do revestimento de PET-PC/Zinco em aço

A Figura 39 mostra a evolução do OCP para os revestimentos de PET-PC/Zn imersos em solução de NaCl a 3,5m/v% por 1200 horas. Estudos relatam que o potencial do zinco puro na água do mar é de aproximadamente $-1,050 V_{SCE}$, já o aço apresenta potencial de aproximadamente $-0,650 V_{SCE}$. A proteção catódica do aço recoberto com tinta rica em zinco é obtida quando o potencial de corrosão do sistema é inferior a $-0,850 V_{SCE}$ e está representada pela área hachurada da Figura 39 (PARK et al., 2012; MEROUFEL *et al.*, 2007; MEROUFEL *et al.*, 2008; SHREEPATHI *et al.*, 2010; CHENG et al., 2019).

Figura 39 - OCP dos revestimentos antes e após 1200 horas de imersão em solução de NaCl 3,5%. (A). PET-PC/Zn5% (B). PET-PC/Zn10% (C). PET-PC/Zn20% (D). PET-PC/Zn40% (E). PET-PC/Zn50% (F). PET-PC/Zn60%.



De acordo com Abreu et al (1995), o tempo de vida das tintas ricas em zinco pode ser avaliado em três períodos através do gráfico E_{OCP} versus tempo de imersão.

Período I. O potencial de corrosão apresenta valores mais negativos correspondente ao potencial do zinco. A variação de potencial ocorre com dois declives distintos, como observado na Figura 39 nas primeiras 72 horas de imersão das amostras de PET-PC/Zn40%, PET-PC/Zn50% e PET-PC/Zn60%, as quais apresentaram E_{OCP} de -1,08; -1,05; -1,09 V, respectivamente, esses valores confirmam o contato elétrico entre o substrato do aço e a partícula de zinco (FERRAZ *et al.*, 1995).

Geralmente, a ativação das partículas de zinco leva algum tempo para completar. Devido a espessura da partícula de zinco e a tipologia da matriz do polímero, a proporção da área zinco-aço aumenta continuamente nesse período.

Período II. O potencial de corrosão aumenta e permanece constante até certo tempo, o que se denomina como período de transição. Essa etapa é atribuída ao processo de oxidação das partículas de zinco, onde ocorre a formação de produto de corrosão nos poros dos revestimentos, diminuindo assim o contato elétrico entre as partículas de zinco e aumentando o desempenho de barreira do revestimento. Essa condição é observada para os revestimentos PET-PC/Zn40%, PET-PC/Zn50% e PET-PC/Zn60%.

Período III. Após o período de transição, o potencial de corrosão continua a aumentar, atingindo o potencial sobre o qual a proteção catódica não é mais eficiente. Em

tempos maiores de imersão, o potencial começa a flutuar e pequenos pontos de corrosão do ferro são detectados na superfície do filme. Conforme pode ser verificado nas amostras PET-PC/Zn10% e PET-PC/Zn20%, onde o E_{OCP} permanece próximo ao do Ferro.

Nos **períodos II e III** há diminuição da relação zinco-área do aço devido à corrosão do zinco. Os produtos de corrosão mudam lentamente sua estrutura e passam a proteger as partículas de zinco, esse fenômeno resulta no aumento do potencial de corrosão, além de aumentar a espessura do revestimento. A evolução E_{OCP} está em estreita relação com a variação da proporção da área ativa zinco/aço, ou seja, o aumento do potencial corresponde a diminuição dos valores eletroativos da área de zinco que corresponde a diminuição da proteção catódica (ABREU *et al.*, 1995).

Conforme observado na Figura 34, pontos de corrosão são detectados nos revestimentos PET-PC/Zn40%, PET-PC/Zn50%, isso indica que a proteção catódica do revestimento durou menos de 50 dias. No caso do revestimento PET-PC/Zn60%, não foram detectados traços de ferro, diante disso pode-se concluir que o tempo de proteção catódica desse revestimento é superior a 50 dias.

Os revestimentos PET-PC/Zn5%, PET-PC/Zn10% e PET-PC/Zn20% não apresentam efeito de proteção catódica, pois os valores de E_{OCP} estão acima de -0,800V devido o menor contato elétrico entre as partículas e o substrato. Nessa condição, as partículas de zinco podem contribuir para aumentar o efeito de barreira do revestimento.

A Tabela 10 demonstra valores relacionados com o tempo de proteção catódica do revestimento epóxi com zinco; conforme pode ser visto o maior tempo de proteção catódica foi de 1000 horas, valor menor que o encontrado para o revestimento PET-PC/Zn60% que foi superior a 1200 horas.

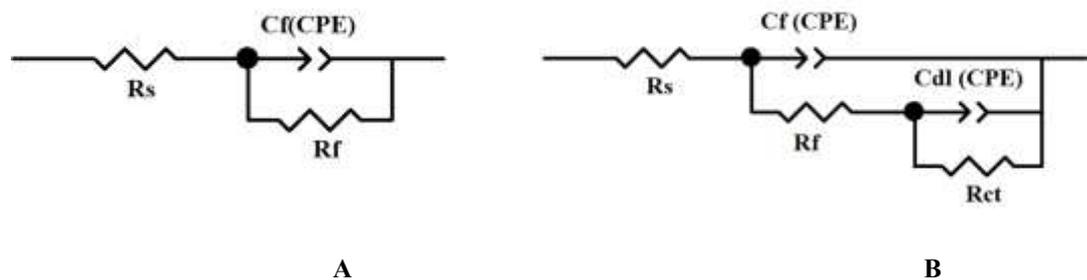
Tabela 10 - Tempo de proteção catódica para amostras de epóxi expostas a solução de NaCl.

Revestimento	Concentração de zinco (%)	Tempo de proteção catódica (horas)	Referência
Epóxi Epidian 1	70	≈ 300	ARMAN <i>et al.</i> , 2013
Epóxi comercial	61,8	≈ 1000	ABREU <i>et al.</i> , 1995
Epóxi Epidian 5	90	≈ 200	SCAEFER & MISZCZYK, 2013
Epóxi E44	80	≈ 55	LIU <i>et al.</i> , 2018

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) é amplamente utilizada para avaliar a eficiência de revestimentos orgânicos em aços e o mecanismo de resistência à corrosão (KNUDSEN *et al.*, 2005). Em revestimentos, o ataque por corrosão se inicia na área defeituosa ou em área mecanicamente danificada, as demais áreas atuam como cátodo (FERRAZ *et al.*, 1995).

Os ajustes experimentais das curvas de EIE foram realizados por meio dos circuitos equivalentes propostos na Figura 40 (ARIANPOUYA *et al.*, 2013; MARCHEBOIS *et al.*, 2004; GERGELY *et al.*, 2014). O parâmetro R_s equivale à resistência do eletrólito, R_f representa a resistência do filme polimérico, R_{ct} é a resistência à transferência de carga, CPE1-T a capacitância do filme, CPE2-T a capacitância da dupla camada, CPE1-P e CPE2-P representam os valores do expoente n.

Figura 40 - Circuito equivalente usado para o ajuste do espectro de EIE. (A). PET-PC/Zn5% e PET-PC/Zn10%. (B). PET-PC/Zn20%, PET-PC/Zn40%, PET-PC/Zn50% e PET-PC/Zn60%.



De acordo com a literatura (CHEN *et al.*, 2007; ZHANG *et al.*, 2018), o módulo de impedância a 0,01 Hz ($|Z|_{0,01 \text{ Hz}}$) é um parâmetro apropriado para a caracterização das propriedades de proteção dos revestimentos. No entanto, no sistema avaliado houve dispersão de valores na baixa frequência, dificultando assim, a avaliação do módulo de impedância. Diante disso, nesse trabalho, os valores de impedância foram coletados na frequência de 30 mHz ao invés de 10 mHz.

Geralmente, o C_{dl} é aceito como medida da área de degradação do revestimento (ARMSTRONG & WRIGHT, 1992). Em contraste, Amirudin e Thierry reconheceram a capacitância C_{dl} como medida da área eletroativa, em vez da área de degradação. As partículas de zinco agregadas a matriz polimérica aumentam a área eletroativa, além disso, essas partículas já apresentam atividade na própria superfície. Por essa razão, à medida que

a espessura do revestimento aumenta, as partículas de zinco integradas ao filme aumentaram a capacitância de dupla camada (AMIRUDIN & THIERRY, 1995).

Em teoria, o valor de R_{ct} seria o parâmetro mais aplicável para o monitoramento das propriedades de proteção a corrosão no metal primário (ARMSTRONG & WRIGHT, 1992), que está correlacionada com a medida de transferência de elétrons através da superfície do metal. Portanto, pode-se expressar R_{ct} como relação direta com a atividade de corrosão da amostra revestida, ou seja, quanto maior R_{ct} menor a taxa de corrosão (ZHANG *et al.*, 2018).

Os espectros de EIS obtidos em vários tempos de imersão são apresentados na

Figura 41 e Tabela 11. No decorrer de 1 hora de imersão, as amostras PET-PC/Zn5%, PET-PC/Zn10%, PET-PC/Zn20% e PET-PC/Zn40% apresentaram valores de $|Z|_{0,3 \text{ Hz}}$ próximos a $10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Além disso, exibiram uma inclinação em torno de -1 e ângulo de aproximadamente 90° no diagrama de Bode do ângulo de fase, o que caracteriza boa condição protetiva do revestimento e alta resistência ao eletrólito.

A incorporação das partículas de zinco ao aglutinante orgânico pode gerar poros e/ou trincas em torno das partículas, devido a fraca adesão entre o pigmento e o aglutinante. Através do poro formado, o eletrólito pode penetrar no filme diminuindo o valor da resistência (PARK *et al.*, 2012). Isso pode ser observado nas amostras de PET-PC50% e PET-PC60% na primeira hora de imersão; em comparação com as demais amostras houve decaimento do $|Z|_{0,3 \text{ Hz}}$ para 10^6 e $10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$, respectivamente. Através do diagrama de Bode do ângulo de fase são observadas duas constantes de tempo, as quais são avaliadas pelo circuito da Figura 40.

Os valores de resistência dos revestimentos decaem com o avanço do tempo de imersão, exceto para a amostra PET-PC5% que está mais propensa a fornecer proteção de barreira em vez de proteção catódica, devido à baixa concentração de zinco e a fraca rede condutora do revestimento (CHENG *et al.*, 2019).

No final de 1200 h, o valor do $|Z|_{0,3 \text{ Hz}}$ encontra-se em torno de 10^3 e $10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Geralmente, nos estágios iniciais de imersão, as partículas de zinco fornecem proteção catódica, no entanto, à medida que o tempo avança as partículas são convertidas em óxido/hidróxido de zinco ocorrendo a redução do contato elétrico entre as partículas. Como resultado, a capacidade de proteção catódica do revestimento diminui e seu efeito de proteção de barreira aumenta. Esse aumento é atribuído ao bloqueio da porosidade do revestimento pelo produto de corrosão gerado entre as partículas de zinco (RAMEZANZADEH *et al.*, 2017). Com isso, através do gráfico da Figura 44, pode-se observar que, a partir de 600 horas de imersão, o valor da resistência não alterou

bruscamente, mantendo certa uniformidade dos valores de $|Z|_{0,3 \text{ Hz}}$, logo o efeito barreira pode ser o responsável pela estabilização.

Conforme análise de OCP, os revestimentos PET-PC40%, PET-PC50% e PET-PC60% são os que oferecem proteção catódica. Segundo Cheng et al. (2019), os valores de R_{ct} e C_{dl} podem ser utilizados para caracterizar a dissolução do pó de zinco no revestimento.

A partir da Figura 45 é possível avaliar a variação da R_{ct} . Após 168 horas de imersão, os valores da R_{ct} dos revestimentos estão em torno de $10^{21} \Omega \cdot \text{cm}^2$, no decorrer de 600 horas de imersão esse valor decai para $10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ sinalizando a atividade das partículas de zinco com o substrato, gerando produto de corrosão. Ao final de 1200 horas, esse valor aumenta e fica entre 10^9 e $10^{11} \Omega \cdot \text{cm}^2$, sinalizando a redução das partículas ativas de zinco, ou seja, o produto de corrosão gerado preenche os microporos do revestimento, aumentando a resistência à corrosão do material (GERVASI *et al.*, 1994).

Figura 41 - Diagramas de Bode do módulo de impedância e ângulo de fase dos revestimentos de PET-PC/Zn5%, PET-PC/Zn10%, PET-PC/Zn20%, PET-PC/Zn40%, PET-PC/Zn50%, PET-PC/Zn60% para o tempo de imersão (A). 1 hora (B). 24 horas (C). 72 horas (D). 168 horas (E). 672 horas (F). 840 horas (G). 1008 horas (H). 1200 horas.

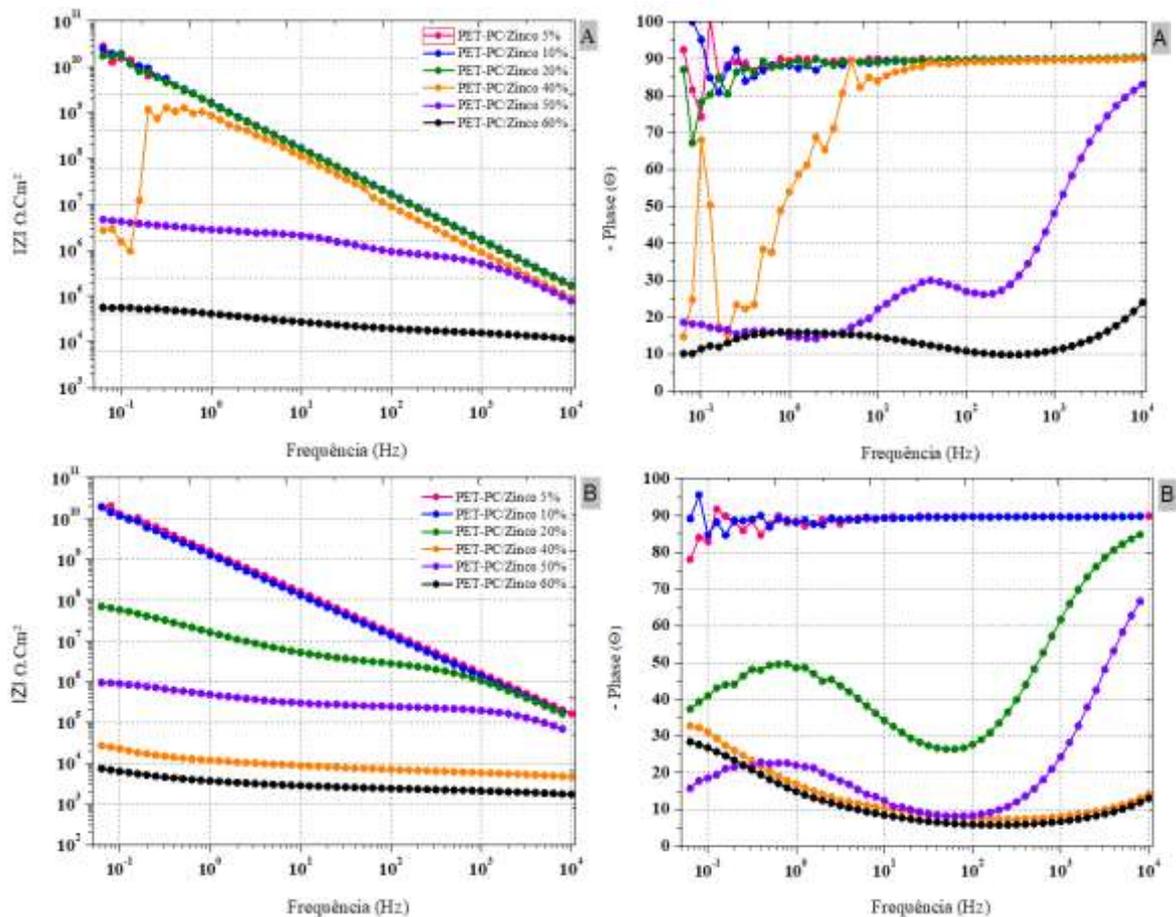


Figura 42 - Diagramas de Bode do módulo de impedância e ângulo de fase dos revestimentos de PET-PC/Zn5%, PET-PC/Zn10%, PET-PC/Zn20%, PET-PC/Zn40%, PET-PC/Zn50%, PET-PC/Zn60% para o tempo de imersão (A). 1 hora (B). 24 horas (C). 72 horas (D). 168 horas (E). 672 horas (F). 840 horas (G). 1008 horas (H). 1200 horas (continua).

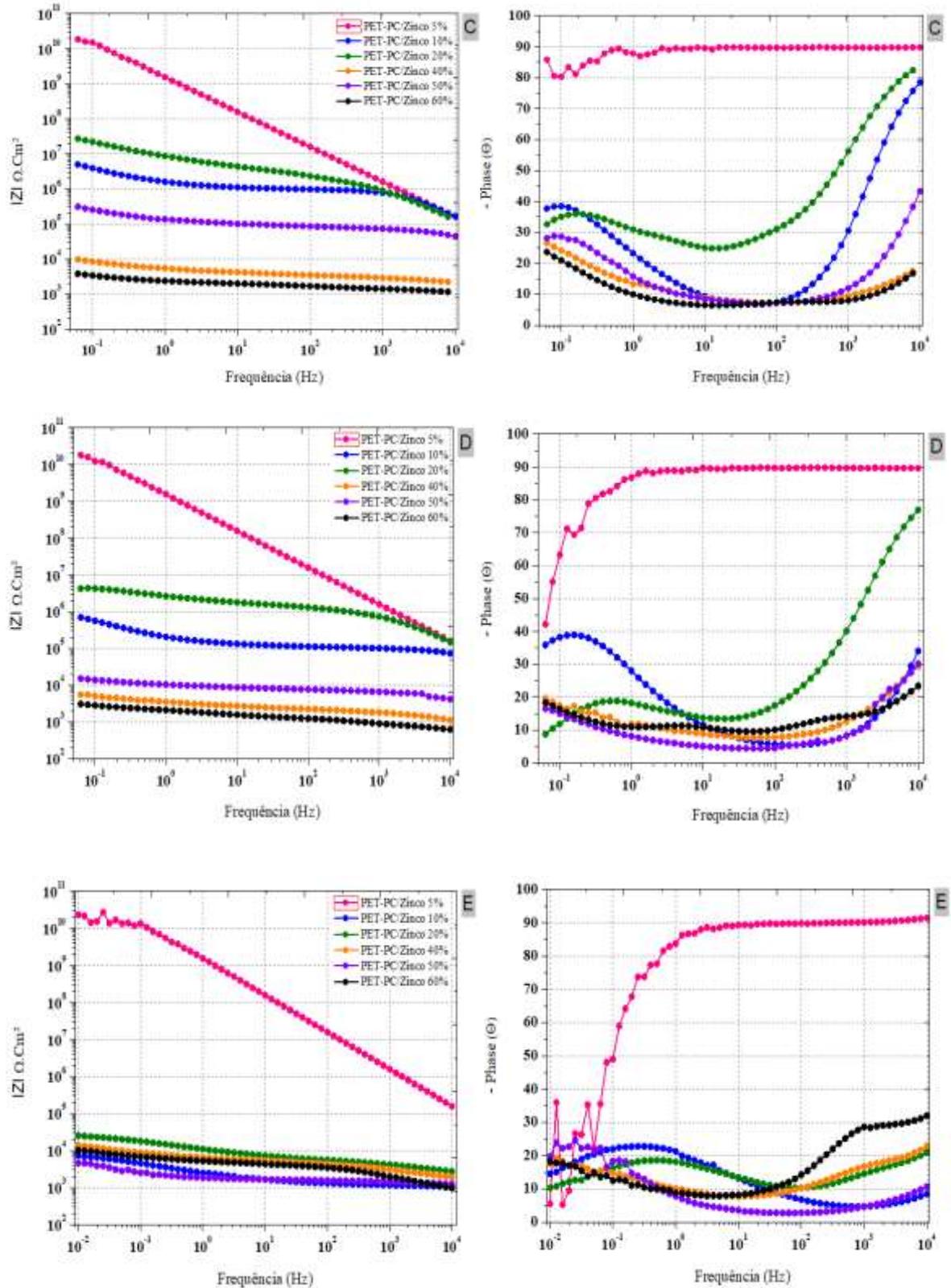
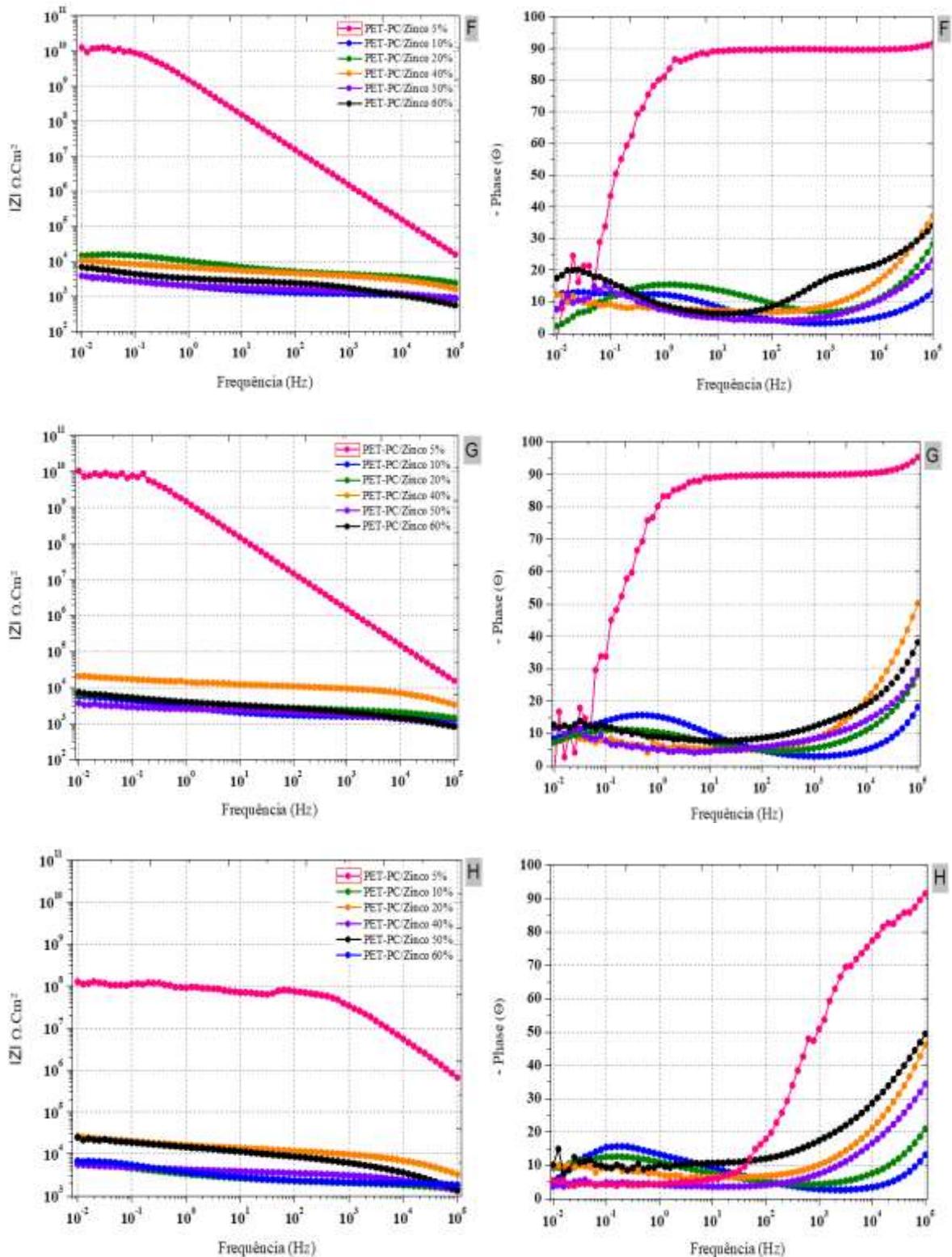


Figura 43 - Diagramas de Bode do módulo de impedância e ângulo de fase dos revestimentos de PET-PC/Zn5%, PET-PC/Zn10%, PET-PC/Zn20%, PET-PC/Zn40%, PET-PC/Zn50%, PET-PC/Zn60% para o tempo de imersão (A). 1 hora (B). 24 horas (C). 72 horas (D). 168 horas (E). 672 horas (F). 840 horas (G). 1008 horas (H). 1200 horas (continua).



Em teoria, o Cdl diminui com o tempo devido ao consumo do zinco (CHENG et al., 2019), no entanto, o valor de Cdl para os revestimentos de PET-PC10%, PET-PC20%, PET-PC40%, PET-PC50% e PET-PC60% aumentou com o tempo de imersão. Neste caso, é possível que haja acúmulo de produto de corrosão na interface entre metal/revestimento. As amostras de PET-PC/Zn10%, PET-PC/Zn20%, PET-PC/Zn40% e PET-PC/Zn50%, conforme análises anteriores apresentaram como produto de corrosão o ferro além do zinco. Esse produto formado pode ter contribuído para o aumento da Cdl, conforme representado na Figura 46. Após 600 horas de imersão houve estabilização do valor da Cdl, no caso das amostras PET-PC/Zn40%, PET-PC/Zn50% e PET-PC/Zn60% que apresentaram o efeito de proteção catódica pode concluir-se que a partir desse período houve estabilização do consumo de partículas de zinco pelo eletrólito, conforme relato por Cheng et al. (2019).

Tabela 11 - Valores extraídos do fitting para as amostras de PET-PC/Zn 5, 10, 20, 40, 50 e 60%.

Amostra	Tempo (horas)	Rf ($\Omega.cm^2$)	Rct ($\Omega.cm^2$)	log Z a 30 mHz ($\Omega.cm^2$)	CPE (filme)	Cdl ($F.cm^{-2}$)	CPE1 ($0 < n < 1$)	CPE2 ($0 < n < 1$)
PET-PC/Zn 5%	1	$78,6 \times 10^{10}$	-	$5,00 \times 10^9$	$2,08 \times 10^{-11}$	-	0,99	-
	24	$97,4 \times 10^{10}$	-	$4,94 \times 10^9$	$2,14 \times 10^{-11}$	-	0,99	-
	72	$57,2 \times 10^{10}$	-	$4,88 \times 10^9$	$2,16 \times 10^{-11}$	-	0,99	-
	168	$13,3 \times 10^{10}$	-	$4,77 \times 10^9$	$2,11 \times 10^{-11}$	-	0,99	-
	672	$9,49 \times 10^{10}$	-	$4,20 \times 10^9$	$2,14 \times 10^{-11}$	-	0,99	-
	840	$5,94 \times 10^{10}$	-	$4,24 \times 10^9$	$2,19 \times 10^{-11}$	-	0,99	-
	1008	$4,43 \times 10^{10}$	-	$4,11 \times 10^9$	$2,17 \times 10^{-11}$	-	0,99	-
	1200	$0,04 \times 10^{10}$	-	$1,15 \times 10^8$	$2,27 \times 10^{-11}$	-	0,88	-
PET-PC/Zn 10%	1	$65,0 \times 10^{10}$	-	$5,56 \times 10^9$	$1,95 \times 10^{-11}$	-	0,99	-
	24	137×10^{10}	-	$5,06 \times 10^9$	$2,10 \times 10^{-11}$	-	0,98	-
	72	$4,76 \times 10^6$	$6,55 \times 10^7$	$2,29 \times 10^6$	$3,24 \times 10^{-11}$	$7,15 \times 10^{-8}$	0,95	0,67
	168	$4,38 \times 10^5$	$7,80 \times 10^6$	$3,21 \times 10^5$	$3,16 \times 10^{-10}$	$4,70 \times 10^{-7}$	0,82	0,65
	672	$5,95 \times 10^4$	-	$3,28 \times 10^3$	$5,42 \times 10^{-5}$	-	0,41	-
	840	$3,57 \times 10^3$	$2,52 \times 10^4$	$2,31 \times 10^3$	$2,23 \times 10^{-8}$	$1,0 \times 10^{-4}$	0,66	0,34
	1008	$6,38 \times 10^3$	$2,78 \times 10^4$	$3,51 \times 10^3$	$3,88 \times 10^{-9}$	$4,95 \times 10^{-5}$	0,74	0,44
	1200	$8,74 \times 10^3$	$4,05 \times 10^4$	$4,39 \times 10^3$	$1,02 \times 10^{-9}$	$4,43 \times 10^{-5}$	0,78	0,39
PET-PC/Zn 20%	1	$38,7 \times 10^{10}$	-	$4,56 \times 10^9$	$2,11 \times 10^{-11}$	-	0,99	-
	24	$1,22 \times 10^7$	$8,89 \times 10^8$	$3,59 \times 10^7$	$2,94 \times 10^{-11}$	$3,59 \times 10^{-9}$	0,97	0,63
	72	$9,75 \times 10^6$	$4,59 \times 10^8$	$1,46 \times 10^7$	$5,63 \times 10^{-11}$	$9,37 \times 10^{-9}$	0,90	0,48
	168	$5,74 \times 10^6$	$1,92 \times 10^7$	$3,43 \times 10^6$	$8,86 \times 10^{-11}$	$3,20 \times 10^{-8}$	0,87	0,50
	672	$2,67 \times 10^4$	$1,26 \times 10^5$	$1,39 \times 10^4$	$4,89 \times 10^{-7}$	$1,15 \times 10^{-5}$	0,43	0,47
	840	$1,70 \times 10^4$	$8,07 \times 10^4$	$1,23 \times 10^4$	$8,24 \times 10^{-9}$	$9,74 \times 10^{-6}$	0,67	0,41
	1008	$1,03 \times 10^4$	$3,36 \times 10^4$	$4,49 \times 10^3$	$2,49 \times 10^{-8}$	$4,95 \times 10^{-5}$	0,62	0,35
	1200	$8,39 \times 10^3$	$3,72 \times 10^4$	$3,86 \times 10^3$	$1,73 \times 10^{-8}$	$6,02 \times 10^{-5}$	0,63	0,33
PET-PC/Zn 40%	1	$4,72 \times 10^9$	-	$1,28 \times 10^9$	$3,77 \times 10^{-11}$	-	0,99	-
	24	$5,74 \times 10^4$	$9,83 \times 10^{20}$	$1,46 \times 10^4$	$3,80 \times 10^{-6}$	$1,05 \times 10^{-5}$	0,19	0,62
	72	$1,71 \times 10^4$	$6,50 \times 10^{20}$	$6,72 \times 10^3$	$6,14 \times 10^{-7}$	$4,07 \times 10^{-5}$	0,40	0,43
	168	$9,19 \times 10^3$	$9,0 \times 10^{20}$	$4,11 \times 10^3$	$1,62 \times 10^{-7}$	$7,33 \times 10^{-5}$	0,61	0,34
	672	$2,41 \times 10^4$	$1,71 \times 10^5$	$7,31 \times 10^3$	$1,13 \times 10^{-6}$	$5,52 \times 10^{-5}$	0,41	0,41
	840	$9,99 \times 10^3$	$3,86 \times 10^{20}$	$7,36 \times 10^3$	$7,60 \times 10^{-9}$	$3,65 \times 10^{-5}$	0,72	0,14
	1008	$2,85 \times 10^4$	$3,57 \times 10^{11}$	$1,54 \times 10^4$	$1,96 \times 10^{-9}$	$1,95 \times 10^{-5}$	0,76	0,12
	1200	$3,11 \times 10^4$	$2,28 \times 10^{12}$	$1,77 \times 10^4$	$5,0 \times 10^{-9}$	$1,61 \times 10^{-5}$	0,69	0,14

Tabela 12 - Valores extraídos do fitting para as amostras de PET-PC/Zn 5, 10, 20, 40, 50 e 60% (continua).

PET-PC/Zn 50%	1	$3,94 \times 10^6$	$6,10 \times 10^6$	$3,38 \times 10^6$	$5,62 \times 10^{-11}$	$1,35 \times 10^{-9}$	0,97	0,92
	24	$1,11 \times 10^6$	$5,32 \times 10^6$	$7,12 \times 10^5$	$1,17 \times 10^{-10}$	$1,86 \times 10^{-7}$	0,91	0,56
	72	$4,14 \times 10^5$	$3,29 \times 10^6$	$1,72 \times 10^5$	$1,19 \times 10^{-9}$	$1,15 \times 10^{-6}$	0,72	0,54
	168	$3,37 \times 10^4$	$3,0 \times 10^{20}$	$1,15 \times 10^4$	$1,48 \times 10^{-8}$	$3,31 \times 10^{-5}$	0,69	0,32
	672	$7,02 \times 10^3$	$3,48 \times 10^4$	$2,05 \times 10^3$	$9,13 \times 10^{-7}$	$2,11 \times 10^{-4}$	0,39	0,60
	840	$6,13 \times 10^3$	$3,24 \times 10^{12}$	$2,25 \times 10^3$	$1,63 \times 10^{-7}$	$1,85 \times 10^{-4}$	0,53	0,30
	1008	$8,71 \times 10^3$	$2,98 \times 10^{11}$	$2,65 \times 10^3$	$4,64 \times 10^{-7}$	$2,32 \times 10^{-4}$	0,46	0,23
	1200	$9,45 \times 10^3$	$2,66 \times 10^{10}$	$4,46 \times 10^3$	$2,58 \times 10^{-8}$	$8,05 \times 10^{-5}$	0,64	0,10
PET-PC/Zn 60%	1	$6,67 \times 10^4$	$3,44 \times 10^5$	$5,02 \times 10^4$	$1,77 \times 10^{-9}$	$2,48 \times 10^{-6}$	0,76	0,38
	24	$1,19 \times 10^4$	$3,09 \times 10^5$	$4,49 \times 10^3$	$1,72 \times 10^{-6}$	$5,58 \times 10^{-5}$	0,32	0,50
	72	$9,21 \times 10^3$	$4,79 \times 10^{20}$	$2,79 \times 10^3$	$4,37 \times 10^{-6}$	$1,28 \times 10^{-4}$	0,30	0,49
	168	$6,27 \times 10^3$	$3,58 \times 10^{20}$	$2,35 \times 10^3$	$4,36 \times 10^{-6}$	$1,48 \times 10^{-4}$	0,40	0,34
	672	$2,11 \times 10^4$	$1,33 \times 10^5$	$5,79 \times 10^3$	$8,04 \times 10^{-7}$	$8,73 \times 10^{-5}$	0,52	0,42
	840	$1,22 \times 10^4$	$9,76 \times 10^4$	$3,66 \times 10^3$	$9,43 \times 10^{-7}$	$1,20 \times 10^{-4}$	0,47	0,47
	1008	$6,32 \times 10^3$	$4,33 \times 10^{11}$	$4,41 \times 10^3$	$6,24 \times 10^{-8}$	$5,87 \times 10^{-5}$	0,62	0,17
	1200	$4,13 \times 10^4$	$1,58 \times 10^9$	$1,65 \times 10^4$	$1,03 \times 10^{-8}$	$1,16 \times 10^{-5}$	0,71	0,11

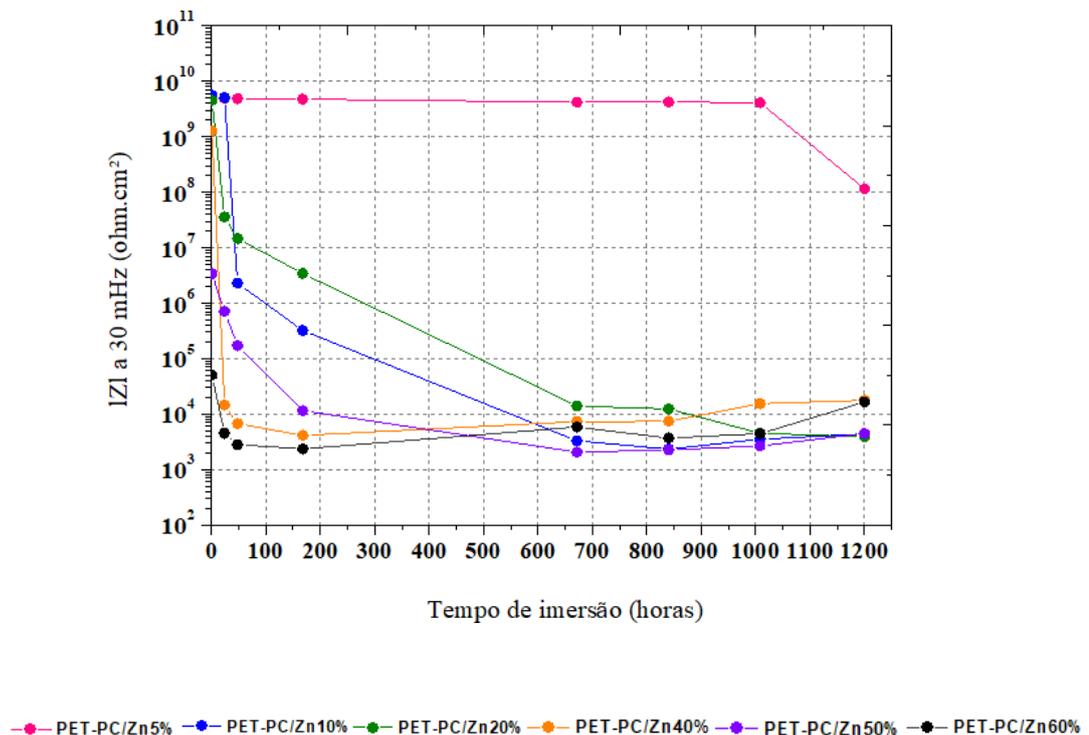
Figura 44 - Evolução do IZI a 30 mHz para as amostras de PET-PC/Zn 5%, 10%, 20%, 40%, 50% e 60% imersos em solução de NaCl 3,5% por 1, 24, 72, 168, 672, 840, 1008 e 1200 horas.

Figura 45 - Evolução da resistência a transferência de carga (Rct) para as amostras de PET-PC/Zn 5%, 10%, 20%, 40%, 50% e 60% imersos em solução de NaCl 3,5% por 1, 24, 72, 168, 672, 840, 1008 e 1200 horas.

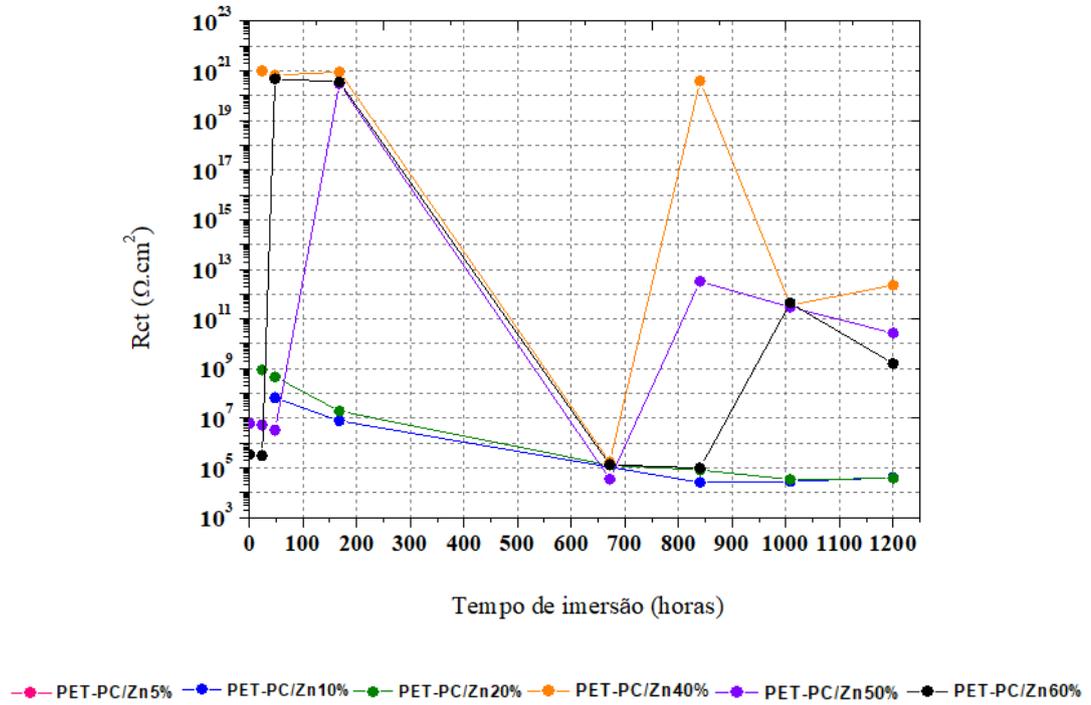
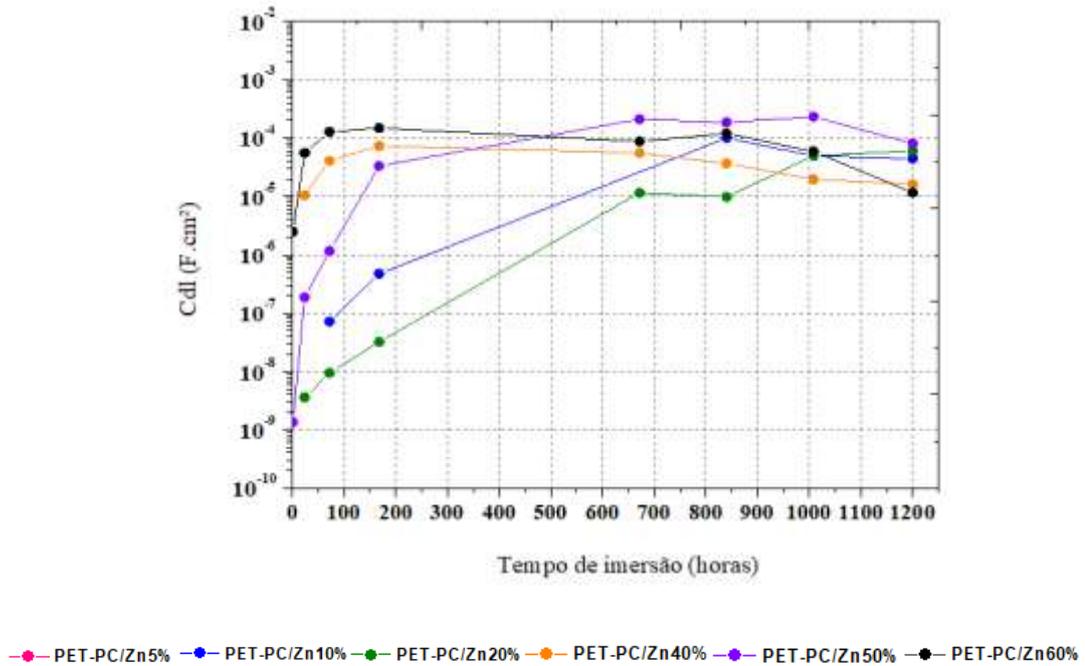
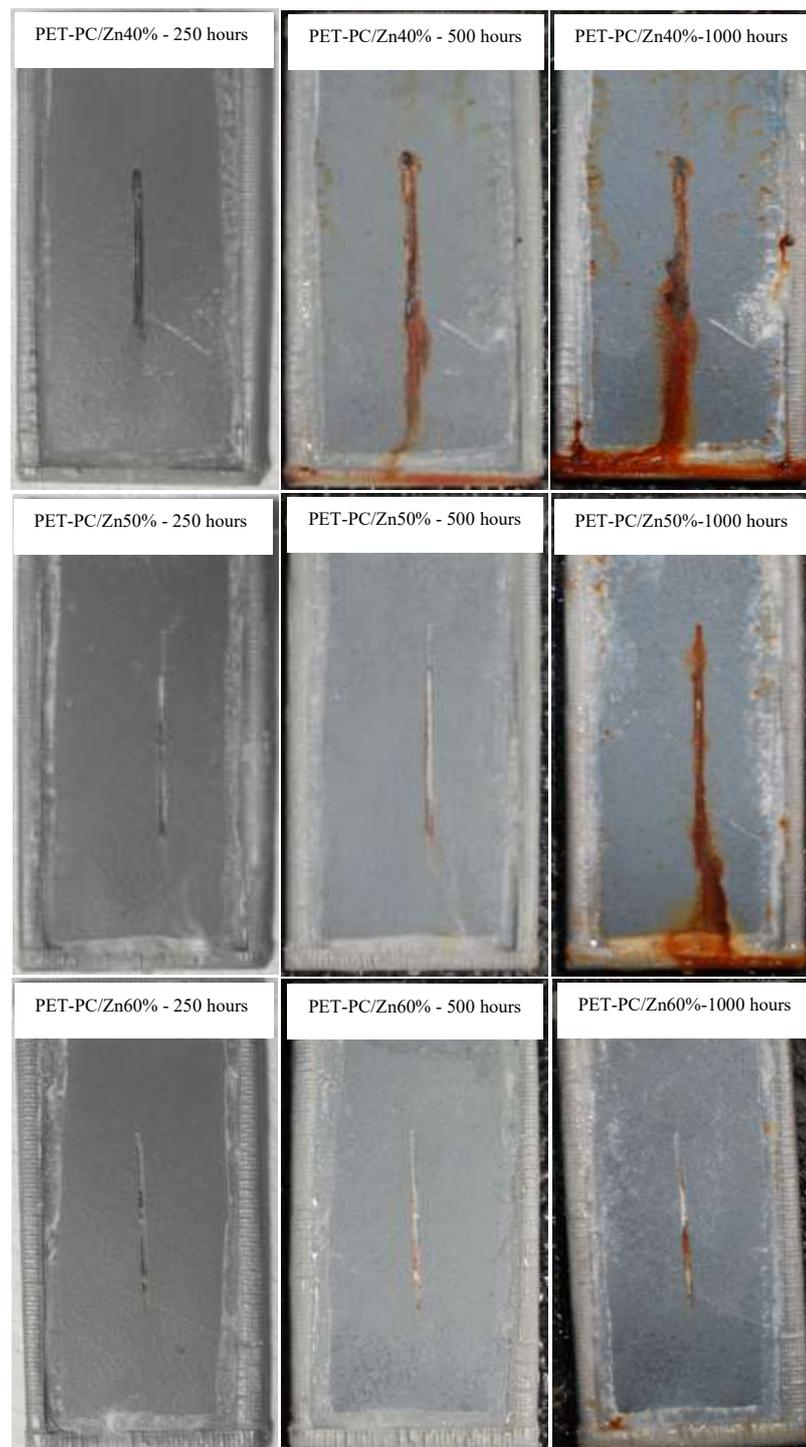


Figura 46 - Evolução da capacitância da dupla camada elétrica (Cdl) em função do tempo de imersão para as amostras de PET-PC/Zn 5%, 10%, 20%, 40%, 50% e 60% imersos em solução de NaCl 3,5% por 1, 24, 72, 168, 672, 840, 1008 e 1200 horas.



As chapas revestidas com PET-PC 40, 50 e 60% foram expostas ao ensaio de névoa salina conforme a norma ASTM B 117, e as imagens são apresentadas na Figura 47. Nas primeiras 250 horas de exposição, não foi observada a formação de produto de corrosão, rupturas ou bolhas sobre a superfície do revestimento.

Figura 47 - Fotografia das chapas revestidas com PET-PC/Zn 40, 50 e 60% após procedimento proposto pela norma ASTM B 117 por 250, 500 e 1000 horas.



Após 500 horas de exposição foram observados na amostra PET-PC/Zn40% pontos isolados de corrosão e escorrimento avermelhado no ponto de incisão. No decorrer de 1000 horas de exposição, na amostra PET-PC/Zn40%, houve a intensificação dos pontos de corrosão observados após 500 horas de exposição e o aumento do escorrimento no ponto de incisão.

Na amostra de PET-PC/Zn50%, após 1000 horas, pontos de corrosão foram observados na borda da chapa em menor quantidade quando comparado com a amostra PET-PC/Zn40%. Já a amostra PET-PC/Zn60% mostrou-se resistente a exposição após 1000 horas, totalmente isenta de defeitos. Em todas as amostras foram formados produtos de corrosão de zinco, sendo mais visível após 1000 horas de exposição.

6. CONCLUSÃO

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

- ✓ Os pós produzidos nas metodologias 1, 2 e 3 apresentaram morfologia distintas, sendo que no caso da aplicação mecânica do pó sobre o substrato de aço, a morfologia não interferiu na qualidade final do revestimento. No entanto, para aplicações como tinta em pó a metodologia 3 é mais apropriada, pois neste caso, o formato da partícula deve ser mais arredondado. Além disso, o processo de moagem descrito na metodologia 3 é mais eficiente e rentável, sendo possível reaproveitar cerca de 95% da garrafa de PET-PC.
- ✓ No ensaio de FTIR ao comparar os espectros das amostras da garrafa, do pó e do revestimento de PET-PC, não foram observadas alterações em relação ao deslocamento e intensidade das bandas, isso evidencia que não houve mudanças nas estruturas química do polímero.
- ✓ Os resultados obtidos a partir das análises de TGA não evidenciou processo de degradação anormal. O revestimento de PET-PC apresentou uma pequena variação na temperatura de degradação, a qual já é esperada devido ao processamento que o polímero foi submetido.
- ✓ O ensaio de DSC apontou que o revestimento de PET-PC exibiu T_c e X_c superiores ao encontrado para o pó, condição resultante do processo de resfriamento do revestimento e de uma possível degradação termomecânica.
- ✓ O revestimento apresentou boa aderência quando submetido ao ensaio de pull-off e baixa molhabilidade.
- ✓ O revestimento de PET-PC em aço apresentou resultados satisfatórios de desempenho a corrosão em 20 dias de exposição a câmara de névoa salina.

- ✓ A resistência à polarização do aço revestido com PET-PC em solução salina foi de $8,1 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ após 576 horas de imersão. O valor da fração do volume de água absorvida foi de 3,2%, indicando a excelente ação protetora do revestimento. Além de boa resistência ao intemperismo.
- ✓ Das amostras de PET-PC zinco testadas apenas os revestimentos as PET-PC40%, PET-PC50% e PET-PC60% apresentaram efeito de proteção catódica. Nas demais amostras, o zinco contribuiu para o efeito de barreira. Ao comparar as amostras PET-PC/Zn10%, PET-PC/Zn20%, PET-PC/Zn40% e PET-PC/Zn50%, visualmente o produto de corrosão de ferro reduziu com o aumento do teor de zinco no revestimento.
- ✓ O ensaio de EIE reforçou o efeito de proteção catódica das amostras PET-PC/Zn40%, PET-PC/Zn50% e PET-PC60%. A amostra PET-PC60% apresentou a melhor performance dentre as amostras com 10% ou mais de zinco, após 1200 horas de exposição a solução de NaCl 3,5%, apresentando a impedância do revestimento de $4,13 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Após 1000 horas de exposição a névoa salina, não foi observado produto de corrosão de ferro na superfície da amostra PET-PC60%.

Como visto anteriormente, o revestimento proposto neste trabalho é bastante promissor. Suas características e performance estão coerentes com revestimentos produzidos atualmente. O método de cominuição garante o reaproveitamento de 95% das garrafas, sendo descartado apenas o rótulo e a tampa. Esse modelo de reutilização das garrafas garante maior valor agregado ao produto, ampliando assim, a sua aplicação no mercado.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIPET – Associação Brasileira da Indústria do PET, 2016. Disponível em: <<http://www.abipet.org.br/index.html?method=mostrarDownloads&categoria.id=3>>.

Acessado em 10 de setembro de 2019.

ABRACO: Palestra sobre a Nova ABRACO. Disponível em <<http://www.abraco.org.br/NAbracoP/slide0.htm#MARCA> > **Acesso 03 de Outubro de 2016.**

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**, 25, 53-64, 2016.

AL-SABAGH, A. M.; YEHA, F. Z.; EISSA, A. M.; MOUSTAFA, M.E.; ESHAQ, GH., RABIE, A.M.; ELMETWALLY, A.E. Cu- and Zn-acetate-containing ionic liquids as catalysts for the glycolysis of poly(ethylene terephthalate). **Polymer Degradation and Stability**, 110, 364-377, 2014.

AMO. B. D, ROMAGNOLI. R, DEYÁ. C. “High Performance Water-based Paints with Non-toxic Anticorrosive Pigments”. **Progress in Organic Coatings**, 45, 389-397, 2002.

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

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**, 28, 169-175, 2009.

BACON, C.R., SMITH, J.J. F.M. Rugg, Electrolytic Resistance in Evaluating Protective Merit of Coatings on Metals. **Industrial and Engineering Chemistry**, 40, 161-167, 1948.

BAORONG, H.; XIAOGANG, L.; XIUMIN, M.; CUIWEI, D.; DAWEI, Z.; MENG, Z.; WEICHEN, X.; DONGZHU, L.; FUBIN, M. The cost of corrosion in China. **Materials Degradation**, 1, 4, 2017.

BEHZADNASAB, M.; MIRABEDINI, S. M.; KABIRI, K.; JAMALI, S. Corrosion performance of epoxy coatings containing silane treated ZrO₂ nanoparticles on mild steel in 3.5% NaCl solution. **Corrosion Science**, 53, 89-98, 2011.

BRANCO, J.R.T., CAMPOS, S.V. Wear behavior of thermally sprayed PET. **Surface and Coatings Technology**, 120–121, 476–481, 1999.

CANAUD, C. D O S S I Ê T É C N I C O. Fabricação de Tintas. Rede de Tecnologia do Rio de Janeiro. Resposta Técnica produzida pelo Serviço Brasileiro de Respostas Técnicas / SBRT <http://www.sbrt.ibict.br>, 2007.

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**, 39, 7872-7881, 2006.

CHEN, Z., HAY, J.N., JENKINS, M.J. FTIR spectroscopic analysis of poly(ethylene terephthalate) on crystallization. **European Polymer Journal**, 48, 1586–1610, 2012.

CHEN, Z., HAY, J.N., JENKINS, M.J. The thermal analysis of poly(ethylene terephthalate) by FTIR spectroscopy. **Thermochimica Acta**, 552, 123–130, 2013.

CHERRY, B. W.; B. S. SKERRY. **Corrosion in Australia: The Report of the Australian National Centre for Corrosion Prevention and Control Feasibility Study**, 1983.

CHERRY, B.W.; MAYNE, J.E.O. The Resistance Inhibition of Corrosion in Unpigmented Systems **Official Digest**, 33, 469-480, 1961.

CHERRY, B.W.; MAYNE, J.E.O. Ionic Conduction Through Varnish Films. **Int Cong on Mett Corr London**, 539-544, 1961.

Committee on Corrosion Loss in Japan. Report on corrosion loss in Japan. Boshoku-Gijutsu. **Corrosion Engineer**, 26, 401–512, 1977.

CORTI, H.; FERNANDEZ, P. R.; GOMEZ, D. Protective organic coatings: membrane properties and performance. **Progress in Organic Coatings**, 10, 5 – 33, 1982.

CROLL, S.G. Electrolyte transport in polymer barrier coatings: perspectives from other disciplines. **Progress in Organic Coatings**, 124, 41–48, 2018.

CRAWFORD, R.J. *Plastics engineering*. 3^o ed. Oxford. Butterworth Heinemann. 1998, 505p *apud* PRETTE, L.D. Caracterização físico-química de PET ramificado e de suas blendas com PET reciclado. Dissertação de mestrado, São Carlos, p. 14, 2004.

D'ALKAINE, C.V.; RÚVOLO-FILHO, A.; BOCCHI, N.; ROCHA, S.B. **Corrosão e proteção** - Pinturas Industriais. Universidade Federal de São Carlos, 1-177, 1988.

DEFLORIAN, F.; FELHOSI, I. Electrochemical Impedance Study of Environmentally Friendly Pigments in Organic Coatings. **Corrosion**, 2013.

DEFLORIAN, F., FEDRIZZI, L., ROSSI, S. Organic Coating capacitance measurement by EIS: ideal and actual trends. **Electrochimica Acta**, 44, 4243-4249, 1999.

DEMIREL, B. Optimisation of mould surface temperature and bottle residence time in mould for the carbonated soft drink PET containers. **Polymer Test**, 60, 220-228, 2017.

DICKIE, R. A. An Introduction to Corrosion Control by Organic Coatings. **Applied Polymer Science**. 773-799.

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**, 98, 972-979, 2013.

DING, R.; JIANG, J.; GUI, T. Study of impedance model and water transport behavior of modified solvent-free epoxy anticorrosion coating by EIS. **Journal of Coating Technology and Research**, 13 (3), 501-515, 2016.

DUARTE, L. T., LINS, V. F. C., MARIANO, C., BRANCO, J. R. T., COLLARES, M. P., GALERY, R. Recobrimentos de Poli (Tereftalato de Etileno) Depositados em Aço por Aspersão Térmica a Partir de Pós Obtidos em Diferentes Condições de Moagem. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, 13 (3), 198-204, 2003.

DUARTE, L. T., PAULA, E. M., BRANCO, J. R.T., LINS, V. F.C. Production and characterization of thermally sprayed polyethylene terephthalate coatings. **Surface and Coatings Technology**, 182, 261–267, 2004.

DULLIUS, J., RUECKER, C., OLIVEIRA, V., LIGABUE, R., EINLOFT, S. Chemical recycling of post-consumer PET: Alkyd resins synthesis. **Progress in Organic Coatings**, 57, 123–127, 2006.

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

FAZENDA, Jorge M. R. (coordenador), **Tintas & Vernizes – Ciências e Tecnologia**, Associação Brasileira dos Fabricantes de Tintas, 3a ed. São Paulo, Edgard Blücher, 2005.

FECHINEA, G.J.M., RABELLOB, M.S., SOUTO-MAIORA, R.M. The effect of ultraviolet stabilizers on the photodegradation of poly(ethylene terephthalate). **Polymer Degradation and Stability** 75, 153–159, 2002.

FREDJ, N., COHENDOZ, S., MALLARINO, S., FEAUGAS, X., TOUZAIN, S. Evidencing antagonist effects of water uptake and leaching processes in marine organic coatings by gravimetry and EIS. **Progress in Organic Coating**, 67, 287–295, 2010.

FILHO, J. F. S., OLIVEIRA, H. F., SILVA, M. E. S. R., LINS, V. F. C. Avaliação da integridade de recobrimentos compósitos de pet como proteção contra corrosão em aço. **Tecnologia em Metalurgia e Materiais**, 44, 16-20, 2008.

FUNKE, W.; ZATLOUKAL, H. **Farbe Lack**, 84, 584, 1978.

HAAGEN, H.; FUNKE, W. Prediction of the corrosive protective properties of paint films by permeability data, **Journal of the Oil and Colour Chemists' Association**, 58, 359 – 364, 1975.

HARUYAMA, S.; ASARI, M.; TSURU, TSURU, T. Impedance Characteristics during Degradation of Coated Steel in Corrosion Protection by Organic Coatings, eds., M. Kendig and H. Leidheiser, Proceedings. **Electrochemical Society**, 87-2, 1987.

HOAR, T. P. Corrosion of metals: Its cost and control. **Proceedings of the Royal Society**, 348, 1–18, 1976.

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

HULDÉN, M.; HANSEN, C.M. Water permeation in coatings. **Progress in Organic Coatings**, 13, 171-194, 1985.

ISMAIL, L., RAMESH, K., MAT NOR, N.A., JAMARI, S. K.M., VENGADAESVARAN, B., AROF, A.K. Performance of polyester/epoxy binder coating system – studies on coating resistance, adhesion and differential scanning calorimetry. **Pigment e Resin Technology**, 45-3, 158 –163, 2016.

JAYAKANNAN, M; RAMAKRISHNAN, S. Effect of branching on the crystallization kinetics of poly (ethylene terephthalate). **Journal of Applied Polymer Science**, 74, 59, 1999.

JEGDIC, B.V., BAJAT, J.B., POPIC, J.P., STEVANOVIC, S.I., MISKOVIC-STANKOVIC, V.B. The EIS investigation of powder polyester coatings on phosphated low carbon steel: The effect of NaNO₂ in the phosphating bath. **Corrosion Science**, v.53(9), p.2872-2880, 2011.

LAW, K.Y. Definitions for Hydrophilicity, Hydrophobicity, and Superhydrophobicity: Getting the Basics Right. **Journal of Physical Chemistry Letters**. 5, 686–688, 2014.

LIU, F.; YIN, M.; XIONG, B.; ZHENG, F.; MAO, W.; CHEN, Z.; HE, C.; ZHAO, X.; FANG, P. Evolution of microstructure of epoxy coating during UV degradation progress studied by slow positron annihilation spectroscopy and electrochemical impedance spectroscopy. **Electrochim Acta**, 133, 283–293, 2014.

LÓPEZ-FONSECA, R.; DUQUE-INGUNZA, I.; DE-RIVAS, B.; ARNAIZ, S.; GUTIÉRREZ-ORTIZ, J. I. Chemical recycling of post-consumer PET wastes by glycolysis in the presence of metal salts. **Polymer Degradation and Stability**, 95(6), 1022-8, 2010.

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**, 147, 884-894, 2014.

LU, K.; SONG, B.; HE, P.; WANG, Z.; WANG, X. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) study on the degradation of acrylic polyurethane coatings. **RSC Advances**, 7, 13742–13748, 2017.

KENDIG, M.; SCULLY, J. Basic Aspects of Electrochemical Impedance Application for the Life Prediction of Organic Coatings in Metals. **Corrosion**, 46, 22-29, 1990.

KHARAFI, A.; HASHEM, A.; MARTROUK, A.F. Economic Effects of Metallic Corrosion in the State of Kuwait. **KISR Publications**, 1995.

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

KINSELLA, E. M.; MAYNE, J.E.O. Ionic Conduction in Polymer Films. International Congress on Metallic. **Corrosion**, 117-120, 1966.

KINSELLA, E. M.; MAYNE, J. E. O.; SCANTLEBURY, J. D. Ionic Conduction in Polymer Films. III* Influence of temperature on water absorption. **British Polymer Journal**, 3, 1971.

KINSELLA, E. M.; MAYNE, J.E.O. Ionic Conduction in Polymer Films: I. Influence of Electrolyte on Resistance. **British Polymer Journal**, 1, 173-176, 1969.

KITANO, Y.; KINOSHITA, Y.; ASHIDA, T. Morphology and crystal structure of an a axis oriented, highly crystalline poly(ethylene terephthalate). **Polymer**, 36, 1947-1955, 1995.

KREHULA, L.K.; HRNJAK-MURGIC, Z.; JELENCIC, J.; ANDRICIC, B. Evaluation of poly (ethylene-terephthalate) products of chemical recycling by differential scanning calorimetry. **Journal of Polymers and the Environment**, 17(1), 20-7, 2009.

KOCH, G.; VARNEY, J.; N., THOMPSON, O.; MOGHISSI, et al. International Measures of Prevention, Application, and Economics of Corrosion Technologies Study. **NACE International**, 2016.

YUE, Q. F.; XIAO, L. F.; ZHANG, M. L; BAI, X. F.; The glycolysis of poly(ethylene terephthalate) waste: Lewis acidic ionic liquids as high efficient catalysts. **Polymers**, 5(4), 1258-71, 2013.

LEIDHEISER, H.; WANG, W.; IGETOFT, L. The mechanism for the cathodic delamination of organic coatings from a metal surface. **Progress in Organic Coatings**, 11, 19-40, 1983.

LLIGADAS, G., RONDA, J.C., GALIÀ, M., CÁDIZ, V. Renewable polymeric materials from vegetable oils: a perspective. **Mater Today**, 16, 337–343, 2013.

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

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

MAISCH, R.; STAHLLECKER, O.; KIESER, M. Mica pigments in solvent free coatings systems. **Progress in Organic Coatings**, 27(1-4), 145–152, 1996.

MANSFELD, F. Use of electrochemical impedance spectroscopy for the study of corrosion protection by polymer coatings. **Journal of Applied Electrochemistry**, 25, 187-202, 1995.

Market research report: Protective Coatings Market By Resin Type (Acrylic, Epoxy, Polyurethane, Alkyd), Product (Water-borne, Powder-based), End-Use (Construction, Oil & Gas, Aerospace, Industrial, Marine, Automotive, Power Generation), And Segment Forecasts, 2018 – 2025, Janeiro 2017. <disponível em <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/protective-coatings-market>> Acesso 20 de dezembro de 2018.

MAYNE, J.E.O. The mechanism of the inhibition of the corrosion of iron and steel by means of paint. **Official Digest**, 24, 127-136, 1952.

MAYNE, J.E.O.; SCANTLEBURY, J.D. Ionic Conduction in Polymer Films: II Inhomogeneous Structure of Varnish Film. **British Polymer Journal**, 2, 240-243, 1970.

MAYNE, J.E.O. The Mechanism of the Inhibition of the corrosion of Iron and steel by Means of Paint. **Official Digest**, 127-136, 1952.

MENGES, G.; SCHNEIDER, W. Schutzverhalten un komplexer Widerstand hochchemikalienbeständiger polymerer Oberflächen-Schutzschichten, *Kunststofftechnik*, 12 343-347, 1974.

MENGES, G.; SCHNEIDER, W. **Science Technical**, 16, 18, 1974.

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

MISKOVIC, S. V.B.; DRAZIC, D.M.; TEODOROVIC, M.J. Electrolyte penetrations through epoxy coatings electrodeposited on steel. **Corrosion Science**, 37, 2, 241-252, 1995.

MORENO, C.; HERNÁNDEZ, S.; SANTANA, J.J.; GONZÁLEZ, G. J.; SOUTO, R.M.; GONZÁLEZ, S. Characterization of Water Uptake by Organic Coatings Used for the

Corrosion Protection of Steel as Determined from Capacitance Measurements. **International Journal of Electrochemical Science**, 7, 7390 – 7403, 2012.

MORENO, C., HERNÁNDEZ, S., SANTANA, J. J.; GONZÁLEZ-GUZMÁN, J., SOUTO, R.M., GONZÁLEZ, S. Characterization of Water Uptake by Organic Coatings Used for the Corrosion Protection of Steel as Determined from Capacitance Measurements. **International Journal of Electrochemical Science**, 7, 8444 – 8457, 2012.

MUIZEBELT, W.J.; HEUVELSLAND, W.J.M. Permeabilities of Model Coatings: Effect of Crosslink density and polarity. **Polymeric materials for corrosion control**, 322, 110-114, 1986.

MUIZEBELT, W. J.; HEUVELSLAND, W. J. M. Permeabilities of Model Coatings: Effect of Cross-link Density and Polarity. In *Polymeric Materials for Corrosion Control*; Dickie, R., et al.; **ACS Symposium Series; American Chemical Society**: Washington, DC, 1986.

MUNGER; C.G. Corrosion prevention by protective coatings. **National Association of Corrosion Engineers**, 1984.

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**, 96, 236-246, 2011.

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

OLAJIRE, A. A. Recent advances on organic coating system technologies for corrosion protection of offshore metallic structures. **Journal of Molecular Liquids**, 269, 572–606, 2018.

PADGET, J. C.; MORELAND, P. J. **Journal Coatings Technology**, 55, 39, 1983.

PARK. J. H, LEE. G. D, OOSHIGE. H et al, “Monitoring of water Uptake in Organic Coatings Under Cyclic Wet-Dry Condition”, **Corrosion Science**, 45, 1881-1894, 2003.

PATHANIA, A., SHARMA, J.; ARYA, R. K.; AHUJA, S. Effect of crosslinked polymer content on drying of binary polymer—solvent coatings. **Progress in Organic Coatings**, 114, 78–89, 2018.

PARK, J. H, LEE, G. D, OOSHIGE, H et al, “Monitoring of water Uptake in Organic Coatings Under Cyclic Wet-Dry Condition”. **Corrosion Science**, 45, 1881-1894, 2003.

PARVINZADEH, M; MORADIAN, S; RASHIDI, A; YAZDANSHENAS, M.E. Surface characterization of polyethylene terephthalate/silica nanocomposites. **Applied Surface Science**, 256, 2792–2802, 2010.

PINGALE, N.D.; PALEKAR, V.S.; SHUKLA, S.R. Glycolysis of postconsumer polyethylene terephthalate waste. **Journal of Applied Polymer Science**, 115(1), 249-54, 2010.

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

RAMMELT, U.; REINHARD, G. Application of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) for characterizing the corrosion-protective performance of organic coatings on metals. **Progress in Organic Coatings**, 21, 205-226, 1992.

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, 2009.

SANAE, Z., MOHAJERZADEH, S., ZAND, K., GARD, F. S., PAJOUHI, H. Minimizing permeability of PET substrates using Oxygen plasma treatment. **Applied Surface Science**, 257, 2218-2225, 2011.

SHARMINA, E.; ZAFAR, F.; AKRAMA, D.; ALAME, M., AHMADA, S. **Industrial Crops and Products**, 76, 215–229, 2015.

SHREEPATHI, S., NAIK, S. M., VATTIPALLI, M. R. Water transportation through organic coatings: correlation between electrochemical impedance measurements, gravimetry, and water vapor permeability. **Journal of Coatings Technology Research**, 9 (4), 411–422, 2012.

SILVA, A. L. P.; PRATA, J. C.; WALKERC, T. R.; DUARTE, A. C.; OUVANG, W.; BARCELO, D.; SANTOS, T. R. Increased plastic pollution due to COVID-19 pandemic: Challenges and recommendations. **Chemical Engineering Journal**, 405, 126683, 2021.

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

STRAIN, I.N., WU, Q., POURRAHIMI, A.M., HEDENGYIST, M.S., OLSSON, R.T., ANDERSSON, R. L. Electrospinning of recycled PET to generate tough mesomorphic fibre membranes for smoke filtration. **Journal of Materials Chemistry A**, 3, 1632–1640, 2015.

SORENSEN, P. A.; KIIL, S.; JOHANSEN, K. D.; WEINELL, C. E. Anticorrosive coatings: a review. **Journal of coatings technology and research**, 6 (2), 135–176, 2009.

TAKESHITAA, Y.; SAWADAA, T.; HANDAA, T.; WATANUKI, Y.; KUDO, T. Influence of air-cooling time on physical properties of thermoplastic polyester powder coatings. **Progress in Organic Coating**, 75, 584–589, 2012.

TROEV, K.; GRANCHAROV, G.; TSEVI, R.; GITSOV, I. A novel catalyst for the glycolysis of poly (ethylene terephthalate). **Journal of Applied Polymer Science**, 90(4), 1148-52, 2003.

UHLIG, H. The cost of corrosion to The United States. **Corrosion**, 6, 29–33, 1950.

Valdek MIKLI , Helmo KÄERDI , Priit KULU , and Michal BESTERCI. Characterization of powder particle morphology. **Proceedings of the Estonian Academy of Sciences**, 7, 1, 22–34, 2001.

WALKER, P. **Paint Technology.**, 31 (8), 22 (9), 15, 1967.

WALTER, G. W. A critical review of the protection of metals by paints. **Corrosion Science**, 26, 1, 27-38, 1986.

WANG, H.; LI, Z.; YAN, R.; ZHANG, X.; ZHANG, S. Degradation of poly(ethylene terephthalate) using ionic liquids. **Green Chemical**. 11(10), 1568-75, 2009.

WANG, H.; YAN, R.; LI, Z.; ZHANG, X.; ZHANG, S. Fe-containing magnetic ionic liquid as an effective catalyst for the glycolysis of poly (ethylene terephthalate). **Catal Commun**, 11(8), 763-7, 2010.

WANG, Y.; LU, J.; SHEN, D. Calorimetric and infrared spectroscopic analysis of multiple melting endotherms of poly(ethylene terephthalate). **Polymer Journal**, 32, 7, 560-566, 2000.

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

WESTING, E. P. M. V.; FERRARI, G. M.; WIT, J. H. W. D. The determination of coating performance using electrochemical impedance spectroscopy. **Electrochimical acta**. 39, 7, 899-914, 1994.