

Fotodegradação de recobrimentos de poli (tereftalato de etileno) pós-consumo e suas blendas depositadas em aço

(Photodegradation of post-consumer poly (ethylene terephthalate), PET, and PET based blend coatings on steel substrates)

Vanessa de Freitas Cunha Lins

*Laboratório de Corrosão e Engenharia de Superfície, Universidade Federal de Minas Gerais
E-mail: vanessa.lins@terra.com.br*

Flávia Medina Cury

*Laboratório de Corrosão e Engenharia de Superfície, Universidade Federal de Minas Gerais
E-mail: fmcury@yahoo.com.br*

Jorge Ferreira da Silva Filho

*Laboratório de Corrosão e Engenharia de Superfície, Universidade Federal de Minas Gerais
E-mail: filhojorge@hotmail.com*

José Roberto Tavares Branco

Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais. E-mail: jose.branco@cetec.br

Resumo

Recobrimentos poliméricos vêm sendo utilizados como proteção contra a corrosão e o desgaste. O objetivo desse trabalho foi a produção de recobrimentos de poli (tereftalato de etileno), PET, pós-consumo, de um copolímero do etileno com o ácido metacrílico, EMAA, e de blendas PET-EMAA em substrato de aço carbono, usando-se as técnicas de aspersão térmica a combustão e refusão. A resistência à degradação do conjugado foi avaliada usando-se testes de intemperismo com exposição à radiação ultravioleta e umidade. As análises térmicas de calorimetria exploratória diferencial e testes de tração foram utilizados na caracterização das amostras antes e após os testes de degradação. A deformação na ruptura das amostras recobertas sofreu redução após o envelhecimento. A temperatura de transição vítrea dos recobrimentos de blendas poliméricas aumentou após exposição na câmara de intemperismo.

Palavra-chave: Poli (tereftalato de etileno), copolímero do etileno com o ácido metacrílico, análise térmica, aspersão térmica, intemperismo.

Abstract

Polymer coatings have been used as protection against corrosion and wear. The aim of this work was to produce coated steel with a polymeric film using a low-speed-combustion thermal spraying and fusion technique, and to evaluate its chemical resistance to radiation and moisture. The substrate used was carbon steel, coated with a recycled poly (ethylene terephthalate), PET, and a copolymer of ethylene and methacrylic acid, EMAA, and PET-EMAA blends. The degradation resistance of the material was evaluated using an ultra-violet condensation-weathering test. The characterization of the composite was done using differential scanning calorimetry (DSC) and tensile measurements. The strain at the breakage of the coated samples decreased after aging. The glass transition temperature of the blended coatings increased after the aging process.

Keywords: Poly (ethylene terephthalate), copolymer of ethylene and methacrylic acid, thermal analysis, thermal spray, weathering test.

1. Introdução

A idéia de desenvolvimento sustentável tem crescido nos últimos anos. Como resultado, algumas alternativas de processamento têm surgido, como a reciclagem de materiais, com o objetivo de se encontrarem novas funções e aplicações para os produtos.

Poli (tereftalato de etileno), PET, é um termoplástico polar, com elevadas estabilidade dimensional e temperatura de fusão, alta impermeabilidade a gases e resistência química a ácidos e solventes (Branco & Campos, 1999). Uma das razões para a seleção do PET como recobrimento foi o aumento de sua produção industrial nos últimos anos, devido a sua larga utilização como embalagem de bebidas carbonatadas (Saha & Ghoshal, 2005). O PET é um importante constituinte do lixo sólido no Brasil, sendo que, em 2005, o índice de reciclagem de PET foi de 47% da produção de PET, 174 ktons (ABEPET, 2005).

Já os copolímeros do etileno com o ácido metacrílico (EMAA) vêm sendo usados como recobrimentos devido a sua versatilidade e propriedades adesivas para aplicação em diversos meios (Loustannau & Horton, 1994; Kenney et al., 1992). O mecanismo da interação interfacial entre o EMAA e o aço carbono consiste da interação entre o hidrogênio dos grupos hidroxila do $\text{Fe}(\text{OH})_2$ na superfície do aço e o oxigênio do grupo carboxila do polímero (Brogan, 1996). A flexibilidade, durabilidade, resistência ao intemperismo e resistência ao impacto em baixas temperaturas são características importantes do EMAA.

Nesse trabalho, a técnica de refusão foi empregada na deposição devido a sua simplicidade e baixo custo. A técnica de aspersão térmica foi utilizada devido a sua versatilidade e por ser uma tecnologia limpa, empregada em diversas aplicações industriais, para se obterem superfícies resistentes à corrosão e ao desgaste (Brogan et al., 1996).

A vida útil de recobrimentos poliméricos depende da taxa e do tipo de mudança estrutural que ocorre com o

tempo. Se o polímero apresenta mudanças visíveis em sua superfície com o envelhecimento, ocorre a falha do material, mesmo se as mudanças em suas propriedades não forem significativas (Mark et al., 1990). A degradação do polímero é causada por fatores como a radiação, temperatura, umidade e poluentes. A fotodegradação pode gerar grupos como carbonila, carboxila e hidroperóxidos e causar alteração de cor, perda de brilho e trincamento (Carlsson & Wiles, 1976; Rabek, 1995; Fecchini et al., 2002).

A degradação do PET tem sido extensivamente estudada e há muitos mecanismos propostos para explicar vários tipos de degradação (Samperi et al., 2004; Holland & Hay, 2002; Botelho et al., 2002; Dzieciol & Trzeczynski, 2000; Edge et al., 1996; Edge et al., 1995), mas a literatura é escassa no que se refere à fotodegradação do PET (Blais et al., 1973; Day & Wiles, 1972; Allen et al., 1994).

Blendas do poli (tereftalato de etileno), PET, e do copolímero do etileno com o ácido metacrílico, EMAA, mostraram compatibilidade (Kalfoglou & Skafidas, 1994) e tenacidade em várias aplicações (Subramanian, 1989).

Nesse trabalho, foram produzidos conjugados de aço carbono recoberto com PET, EMAA, e blendas PET/EMAA. A degradação dos conjugados foi avaliada usando-se testes de exposição em câmara de intemperismo. Os efeitos da degradação dos materiais foram estudados usando-se a análise de calorimetria exploratória diferencial e ensaios de tração.

2. Material e métodos

Foi utilizado como substrato um aço carbono ASTM 1020 com adição de cobre (0,2% p/p) e silício (0,4% p/p).

Os recobrimentos de EMAA foram produzidos usando-se as duas técnicas: refusão e aspersão térmica. Os recobrimentos de PET e blendas PET-EMAA contendo 70, 80 e 90% (p/p) de PET foram produzidos usando-se apenas a técnica de refusão.

A preparação dos substratos antes da deposição dos recobrimentos de aço consistiu de jateamento com alumina seguido de ataque químico. O jateamento foi realizado a uma pressão de ar de 3.10^5 Pa. A rugosidade dos substratos foi medida usando um equipamento Taylor-Hobson subtronic 3+, modelo HB-103. A seguir, as amostras foram decapadas com solução aquosa 50% (v/v) de HCl, com adição de hexametilenotramina como inibidor.

As amostras de aço foram colocadas em um forno a uma temperatura superior à temperatura de fusão do polímero, durante 10 minutos. O forno foi, então, aberto e o pó polimérico foi espalhado uniformemente na superfície do aço. As amostras foram recolocadas no forno durante 10 minutos. A Tabela 1 apresenta as condições experimentais de deposição por refusão.

Os recobrimentos de EMAA foram depositados em aço carbono por aspersão térmica. Os recobrimentos foram depositados usando-se um sistema de aspersão Metco Perkin-Elmer LVOF, tocha de oxigênio a baixa velocidade. O pó foi alimentado a uma taxa de $0,16 \text{ g.s}^{-1}$ usando-se um equipamento DJP da Metco Perkin-Elmer. Nitrogênio a pressão de 689,3 kPa foi usado como gás carreador, e propano foi utilizado como combustível a uma pressão de 275,7 kPa e taxas de fluxo de 7,4 e $14,2 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$. A pressão de oxigênio foi 344,7 kPa, e a de ar comprimido de 206,8 kPa. A temperatura do substrato foi 82°C.

O teste de intemperismo foi realizado de acordo com a Norma ASTM G-53, durante 807 horas. As amostras foram expostas a ciclos de exposição à radiação ultravioleta a 70°C durante 8 horas, e à condição de condensação a 50°C, durante 4 horas. As dimensões das amostras ensaiadas foram 10 cm x 8 cm e 3 mm de espessura.

As amostras foram submetidas a testes de tração usando-se uma máquina Instron, tipo 5500, com velocidade de teste de 10 mm/minuto, usando-se 5

Tabela 1 - Condições de deposição pela técnica de re-fusão.

Recobrimento	Aquecimento do substrato (tempo, temperatura)	Condições de re-fusão (tempo, temperatura)	Resfriamento
PET	10 min. – 280°C	10 min. – 280°C	Ao ar (PET) e em mistura de gelo-água a 0°C (PETQ)
EMAA	10 min. – 120°C	10 min. – 120°C	Ao ar
90% PET	10 min. – 280°C	10 min. – 280°C	Ao ar
80%PET	10 min. – 280°C	10 min. – 280°C	Ao ar (80PET) e em mistura de gelo-água a 0°C (80PETQ)
70%PET	10 min. – 280°C	10 min. – 280°C	Ao ar

réplicas, à temperatura de 23°C e umidade relativa de 50%. Os testes de tração foram feitos antes e após o teste de intemperismo. O filme polimérico, nessas amostras, foi depositado na superfície de duas chapas de aço colocadas em contato de modo a se obter uma amostra de dimensões de 100 mm x 80 mm x 3 mm. Assim, ao se realizar a tração, apenas o filme polimérico sofreria ruptura.

Um equipamento Shimadzu, modelo DSC-50, foi utilizado para realizar a análise por calorimetria exploratória diferencial (DSC). Todas as medidas foram feitas com atmosfera de nitrogênio, a uma taxa de fluxo de 20 mL.min⁻¹, e para 10 mg de amostra. As análises foram conduzidas em células de alumínio abertas, sendo a varredura feita na faixa de temperatura de 20 a 500°C, com taxa de aquecimento de 20°C.min⁻¹. O grau de cristalinidade das amostras, χ_c , foi avaliado a partir do pico endotérmico de fusão, através da seguinte relação (Okamoto et al., 1995):

$$\chi_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0} \quad [1]$$

Na Eq. [1], ΔH_f é a entalpia de fusão da amostra, ΔH_f^0 é a entalpia de fusão do polímero 100% cristalino, a qual, no caso do PET, vale 122 J.g⁻¹ (Duarte et al., 2003).

3. Resultados e discussão

A rugosidade do substrato foi de 3,57±0,30 µm.

3.1 Resultados do teste de intemperismo

A alteração superficial identificada nos aços recobertos com EMAA foi a maior opacidade da superfície após o envelhecimento. Os recobrimentos de blendas PET-EMAA com 70, 80 e 90% PET apresentaram mudança superficial de coloração após exposição na câmara de intemperismo. A superfície envelhecida apresentou uma cor amarela com manchas marrom. A Figura 1 apresenta a superfície do recobrimento 70% PET-30% EMAA, antes (a) e após (b) exposição na câmara de intemperismo.

As manchas de cor marrom podem ser resultado de alteração química do polímero. Edge et al. (1996, 1995) sugerem que a formação de cor no polímero devido à degradação se inicia com a hidroxilação do anel tereftálico produzindo espécies que se oxidam e geram estruturas do tipo quinona. Em trabalho anterior, a hipótese de hidroxilação do anel tereftálico, durante a exposição das amostras, na câmara de intemperismo, foi confirmada por análises de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (Cury, 2005).

Os recobrimentos de PET obtidos por refusão e resfriamento ao ar apresentaram trincas superficiais antes do processo de envelhecimento. Após exposição na câmara de intemperismo, apresentaram coloração marrom na região das trincas, devido à corrosão do substrato de aço carbono, exposto ao ambiente nesses locais. Os recobrimentos de PET temperados (resfriados a 0°C) passaram de transparentes a leitosos após o envelhecimento, podendo indicar um processo de cristalização durante o envelhecimento.

3.2 Resultados da análise térmica

A Tabela 2 apresenta os resultados obtidos das análises térmicas, sendo T_g a temperatura de transição vítrea, T_c a temperatura de cristalização, T_m a temperatura de fusão, T_d a temperatura de degradação, ΔH_c a variação da entalpia de cristalização, ΔH_m a variação da entalpia de fusão e χ_c a fração cristalizada do material.

A Figura 2 mostra a curva de DSC obtida para o recobrimento 90% PET/10% EMAA.

A adição de EMAA aos recobrimentos de PET aumentou a temperatura de degradação dos recobrimentos poliméricos em cerca de 13°C. Diversos estudos indicam que a degradação térmica

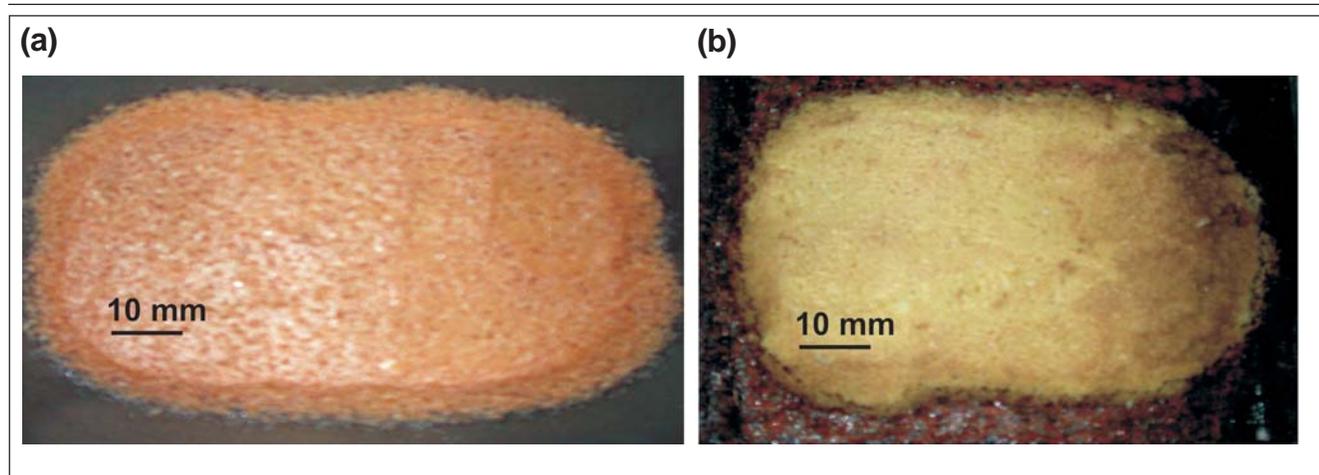


Figura 1 - Superfície do recobrimento 70% PET-30% EMAA antes (a) e após (b) exposição na câmara de intemperismo.

Tabela 2 - Resultado das análises térmicas.

Amostras	T _g (°C)	T _c (°C)	T _m (°C)	T _d (°C)	Δ H _c (J/g)	Δ H _m (J/g)	χ _c (%)
PET -pó	69	-	248	450	-	-48	39
EMAA -pó	-	-	99	450	-	-28	-
PET-temperado	68	140	253	444	22	-44	36
(Após envelhecimento)	76	127	245		-28	-31	25
PET	67	-	245	445	-	-34	28
(Após envelhecimento)	75		246			-32	26
90%PET	68	-	249	460	-	-24	20
(Após envelhecimento)	74		242			-22	18
80%PET temperado	66	129	244	457	23	-23	19
(Após envelhecimento)	73	129	244		22	-25	20
80%PET	62	-	247	458	-	-22	18
(Após envelhecimento)	73		245		-	-24	20
70%PET	67	-	251	458	-	-18	15
(Após envelhecimento)	72		243			-25	21
EMAA - re-fusão	-	-	101	452	-	-31	
(Após envelhecimento)			95			-41	
EMAA - aspersão térmica	-	-	102	487	-	-55	

do PET é iniciada pela cisão das cadeias da ligação éster, gerando grupos carboxila e vinil (Botelho et al., 2002; Dzieciol & Trzeczczynski, 2000). A temperatura de cristalização das blendas PET-EMAA foi inferior à temperatura de cristalização do PET. A temperatura de transição vítrea do PET e blendas PET/EMAA ocorreu na faixa entre 62°C e 68°C, antes do ensaio de intemperismo. Uma exceção foi o valor de T_g obtido para o recobrimento com 90% PET, que foi superior aos dos demais, de 74°C. O erro experimental é $\pm 2^\circ\text{C}$. Em um trabalho anterior (Duarte et al., 2004), foi obtido um valor de T_g de 79°C, para o PET em pó, e valores de até 76°C, para a T_g dos recobrimentos de PET depositados por aspersão térmica, foram registrados. Brandrup et al. (1998) relataram uma temperatura de transição vítrea de 70°C, para o PET, e Oreski e Wallner (2005) registraram para o PET um valor de T_g de 75°C.

A temperatura de transição vítrea do EMAA não foi obtida. A literatura registra valores de T_g para o EMAA próximos a 100°C, que foi o valor determinado da temperatura de fusão do EMAA (Duarte et al., 2004).

Após a exposição, na câmara de intemperismo, os recobrimentos foram analisados usando-se calorimetria exploratória diferencial. Um importante resultado foi o aumento nos valores de T_g dos recobrimentos, que pode ter sido causado pela formação de uma rede de ligação de hidrogênio durante a exposição na câmara de intemperismo. Em trabalho anterior (Cury, 2005), as amostras degradadas foram analisadas usando-se espectroscopia no infravermelho e foi verificada a possibilidade de hidroxilação das amostras recobertas com PET, hipótese que foi reforçada pelo surgimento ou aumento de intensidade do pico a 1371 cm^{-1} , associado ao grupo -OH fenólico, e do pico a 1174 cm^{-1} , associado à deformação do grupo OH aromático. A hidroxilação pode ter contribuído para a formação da rede de ligação de hidrogênio e para o conseqüente aumento da T_g das amostras envelhecidas. Após a exposição na câmara de intemperismo, a T_g aumentou de 67°C para 75°C para os re-

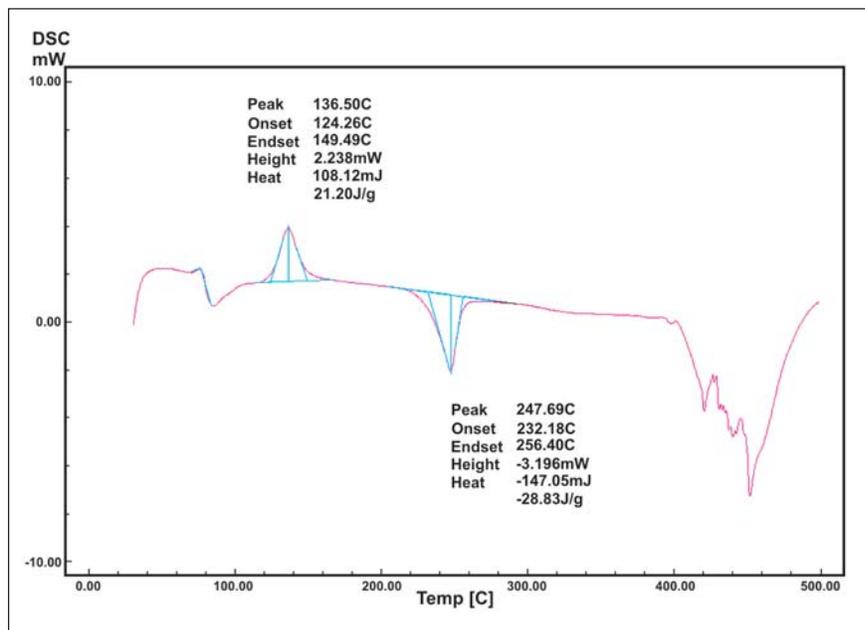


Figura 2 - Curva DSC para o recobrimento com 90% PET.

cobrimentos poliméricos de PET resfriados ao ar e de 68°C to 76°C para os recobrimentos de PET temperados. Um aumento de 67°C para 72°C foi observado para a temperatura de transição vítrea do recobrimento com 70% PET, e um aumento de 62°C para 73°C foi identificado para a T_g do recobrimento de 80% PET após o processo de envelhecimento. No EMAA, durante a exposição na câmara de intemperismo a 70°C, os grupos carboxila em moléculas adjacentes podem ter interagido e formado também uma rede de ligações cruzadas de ligações de hidrogênio, contribuindo para o aumento da T_g .

3.3 Resultados do teste de tração

Os recobrimentos de PET mostraram maior tensão de ruptura que os recobrimentos de blendas poliméricas (Figura 3).

Uma adição de 30% de EMAA no PET reduziu a resistência à ruptura no teste de tração de 20,2 MPa para 5,5 MPa. A resistência à ruptura dos recobrimentos de PET diminuiu de 20,2 MPa para 8,6 MPa após o envelhecimento. A resis-

tência à ruptura dos recobrimentos de 80% PET resfriados ao ar diminuiu 21% após exposição na câmara de intemperismo. Essa diminuição da resistência pode ser explicada pela cisão das cadeias poliméricas devido ao efeito da radiação ultravioleta. Oreski e Wallner (2005) relataram que a resistência à tração diminuiu para o PET após um processo de envelhecimento com exposição em câmara com 85% de umidade relativa e temperatura de 85°C. Oreski e Wallner (2005) provaram, usando análise de espectroscopia no infravermelho, que o PET sofre hidrólise, que ocorre em câmara úmida e é acelerada acima da temperatura de transição vítrea do PET. Fachine et al. (2002) também relataram uma diminuição da resistência à tração do PET após o teste de intemperismo. Esse é um comportamento típico de polímeros que sofrem cisão de cadeias moleculares, como conseqüência da redução da massa molar. Botelho et al. (2002) estudaram a degradação termo-oxidativa do PET, em atmosfera de oxigênio a 160°C, e sugeriram que a degradação se inicia com a formação de hidroperóxidos no grupo metileno, seguida de cisão hemolítica das cadeias. Nesse estudo, a atmosfera do teste de intemperismo é o ar e a temperatura

da câmara é de 50°C a 70°C, mas a radiação ultravioleta e o longo tempo de duração do teste podem produzir hidroperóxidos, induzindo uma degradação oxidativa.

Entretanto, após exposição na câmara de intemperismo, a resistência à ruptura na tração dos recobrimentos com 70% de PET e 80% de PET temperado aumentou de 5,5 para 8,3 MPa e de 9,4 para 13,5 MPa, respectivamente. Esse aumento pode ser devido a um processo de cristalização. Realmente, o resultado da análise de DSC mostrou um aumento da fração cristalizada de 19 para 20%, para o recobrimento de blenda com 80% de PET, e um aumento de 15% para 21%, para o recobrimento com 70% de PET, após o envelhecimento (Tabela 2). A temperatura na câmara de intemperismo é de 70°C, acima do valor da T_g do recobrimento de 80% de PET temperado (66°C) e do recobrimento com 70% de PET (67°C). Como o tempo de exposição é longo, de 807 horas, pode ter ocorrido a cristalização do polímero. A análise dessas amostras, usando-se espectroscopia no infravermelho, indicou a ocorrência de uma banda larga entre 3000 cm^{-1} e 3600 cm^{-1} para os recobrimentos de PET-EMAA após o envelhecimento. Tais picos podem indicar a formação de uma rede de ligação de hidrogênio, contribuindo para o aumento da resistência à tração do polímero, assim como para o aumento da T_g , o que foi constatado também por Oreski e Wallner (2005). É também possível que os grupos hidroxila terminais reajam entre si ou com grupos carboxílicos terminais, regenerando as cadeias de PET (Duarte et al., 2003) e aumentando a resistência à tração dos recobrimentos.

A deformação na ruptura dos recobrimentos poliméricos diminuiu após exposição na câmara de intemperismo, Figura 4.

Oreski e Wallner (2005) relataram uma significativa fragilização do PET após o teste com 85% de umidade relativa e temperatura de 85°C, durante 1000 h e 2000 h. Oreski e Wallner (2005) concluíram que a deformação na ruptura é o

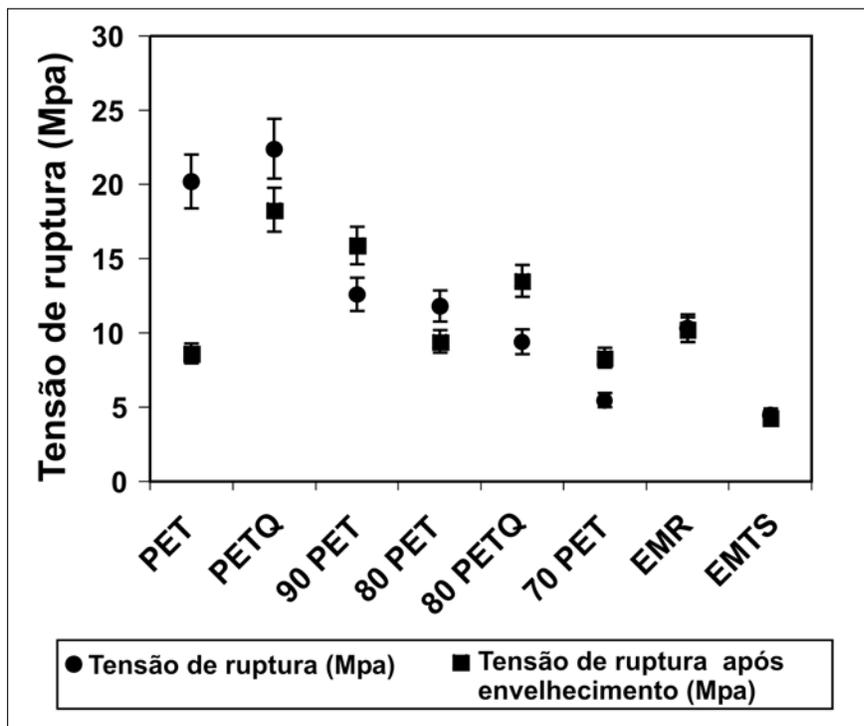


Figura 3 - Tensão de ruptura dos materiais antes e após o envelhecimento.

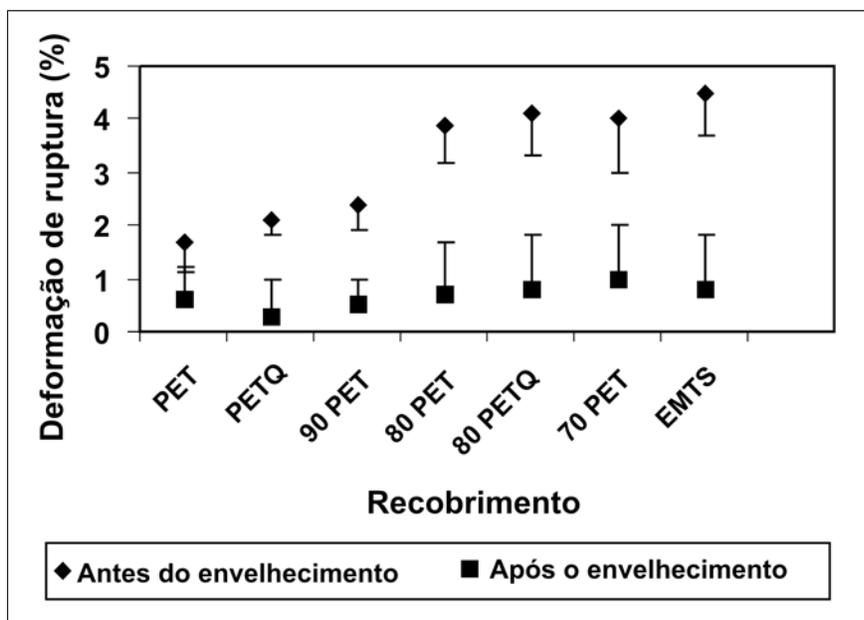


Figura 4 - Deformação na ruptura dos recobrimentos poliméricos.

parâmetro mais sensível para avaliação dos efeitos de degradação, no teste de intemperismo, e relataram que pode ocorrer a hidrólise do PET nessas condições. A formação de uma rede de ligações de hidrogênio, no caso dos polímeros PET e EMAA, como já discutido, pode reduzir a deformação na ruptura. Fechine et

al. (2002) também observaram uma redução da elongação máxima do PET com o tempo de exposição à radiação ultravioleta. Os recobrimentos de EMAA depositados por refusão mostraram a maior elongação antes do envelhecimento, de 158%, que foi reduzida para 65% após exposição à radiação ultravioleta.

4. Conclusões

Um importante resultado obtido foi o aumento nos valores de T_g dos recobrimentos à base de PET após o teste de envelhecimento, que pode ter sido causado pela formação de uma rede de ligação de hidrogênio durante a exposição na câmara de intemperismo. A hidroxilação do PET pode ter contribuído para a formação da rede de ligação de hidrogênio e para o conseqüente aumento da T_g das amostras recobertas com PET e blendas à base de PET envelhecidas.

A resistência à ruptura dos recobrimentos de PET e de 80% PET resfriados ao ar diminuiu após exposição na câmara de intemperismo. Essa diminuição da resistência pode ser explicada pela cisão das cadeias poliméricas devido ao efeito da radiação ultravioleta. A degradação do PET se inicia com a formação de hidroperóxidos no grupo metileno, seguida de cisão hemolítica das cadeias. Entretanto, após exposição na câmara de intemperismo, a resistência à ruptura na tração dos recobrimentos com 70% de PET e 80% de PET temperado aumentou provavelmente devido a um processo de cristalização, hipótese reforçada pelos resultados de análise térmica que indicaram um aumento da fração cristalizada desses materiais. Possíveis causas do aumento da tensão de ruptura são, ainda, a formação de uma rede de ligação de hidrogênio no PET e EMAA e a reação dos grupos hidroxila terminais do PET entre si ou com grupos carboxílicos terminais, regenerando as cadeias de PET.

A deformação na ruptura dos recobrimentos poliméricos diminuiu após exposição na câmara de intemperismo, provavelmente devido à formação de uma rede de ligação de hidrogênio no PET e no EMAA durante o processo de envelhecimento.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq e FAPEMIG, à Companhia Energética de Minas Gerais, CEMIG, pela realização do teste de intemperismo, e à Dra. Benice Mendonza Gonzalez, do Depar-

tamento de Engenharia Metalúrgica e Materiais da UFMG, pela realização dos ensaios de tração.

6. Referências bibliográficas

- ABEPET, Associação Brasileira de PET. *Recycling Bulletin*. São Paulo: Associação Brasileira de PET, 2005. 51p.
- ALLEN, N.S., EDGE, M., MOHAMMADIAN, M. *Polymer Degradation and Stability*, v. 43, p. 229, 1994.
- BLAIS, D., DAY, M., WILES, D.M. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 17, p. 1895, 1973.
- BOTELHO, G., QUEIROS, A., LIBERAL, S., GIJSMAN, P. *Polymer Degradation and Stability*, v. 74, p. 39, 2002.
- BRANCO, J.R.T., CAMPOS, S.V. *Surface and Coatings Technology*, v.120-121, p.476, 1999.
- BRANDRUP, J., IMMERGUT, E.H., GRULKE, E. A., AKIHIRO ABE, BLOCH, D.R. *Polymer Handbook*. New York: Wiley Publishing, 1998.
- BROGAN, J.A. *Processing and Property Relationships of Thermally Sprayed Polymer System*. New York: State University of New York at Stony Brook, 1996. (PhD Thesis).
- BROGAN, J.A et al. In: BERNDT, C.C., *Thermal Spray: Practical Solutions for Engineering Problems*, Ohio: ASM International, 1996, p. 221.
- CARLSSON, D.J., WILES, D.M. J. *Macromolecular Science Review Macromolecular Chemistry*, v. 65, p. 65, 1976.
- CURY, F.M. *Produção e caracterização de recobrimentos de PET e EMAA depositados em aço carbono*. Belo Horizonte: Federal University of Minas Gerais, 2005. (M.Sc. Thesis).
- DAY, M., WILES, D.M. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 16, p. 175, 1972.
- DUARTE, L.T., LINS, V.F.C., MARIANO, C., BRANCO, J.R.T., COLLARES, M.P., GALERY, R. *Polímero: Ciência e Tecnologia*, v. 13, p.95, 2003.
- DUARTE, L.T., PAULA E SILVA, E.M., BRANCO, J.R.T., LINS, V.F.C. *Surface and Coatings Technology*, v. 182, p. 261, 2004.
- DZIECIOL, M., TRZESZCZYNSKI. *Journal of Applied Polymer Science*, v.77, p.1894, 2000.
- EDGE, M., WILES, R., ALLEN, N. S., MCDONALD, W.A., MORTLOCK, S.V. *Polymer*, v. 36, p. 227, 1995.
- EDGE, M., WILES, R., ALLEN, N. S., MCDONALD, W.A., MORTLOCK, S.V. *Polymer Degradation and Stability*, v. 53, p.141, 1996.
- FECHINI, G.J.M., RABELLO, M.S., SOUTO-MAIOR, R.M. *Polymer Degradation and Stability*, v. 75, p.153, 2002.
- HOLLAND, B.J., HAY, J.N. *Polymer*, v. 43, p. 1835, 2002.
- KALFOGLOU, N.K., SKAFIDAS, D.S. *European Polymer Journal*, v. 30, p. 23, 1994.
- KENNEY, J. F., HADDOCK, T.H., SUN, R. L., PARREIRA, H.C. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 45, n. 2, p. 355, 1992.
- LOUSTANNAU, P. J., HORTON, D. *Materials Performance*, v. 33, p.32, 1994.
- MARK, H.F. et al. *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. New York: John Wiley and Sons, 1990.
- OKAMOTO, M., SHINODA, Y., KINAMI, N., OKUYAMA, T. *Journal of Applied Polymer Science*, v.57, p.1055, 1995.
- ORESKI, G., WALLNER, G. M. *Solar Energy*, v. 79 , p. 612, 2005.
- RABEK, J.F. *Polymer photodegradation. Mechanisms and experimental methods*. London: Chapman and Hall, 1995.
- Saha, B., Ghoshal, A. K. *Chemical Engineering Journal*, v. 111, p. 39, 2005.
- SAMPERI, F., PUGLISI, C., ALICATA, R., MONTAUDO, G. *Polymer Degradation and Stability*, v. 83, p. 3, 2004.
- SUBRAMANIAN, P.M. Impact modified poly (ethylene terephthalate) for molding and packaging applications apud *Plastic Recycling*, Charlotte, N.C., USA, 1989, p.30.

Artigo recebido em 07/06/2007 e aprovado em 28/03/2008.