

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

JOSÉ AUGUSTO LUCENA DOS SANTOS

**REVESTIMENTOS ANTICORROSIVOS À BASE DE
ÓLEO VEGETAL**

Porto Alegre, 2012

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

JOSÉ AUGUSTO LUCENA DOS SANTOS

**REVESTIMENTOS ANTICORROSIVOS À BASE DE
ÓLEO VEGETAL**

Trabalho de conclusão de curso apresentado junto à atividade de ensino “Projeto Tecnológico” do Curso de Química Industrial, como requisito parcial para a obtenção do grau de Químico Industrial.

Prof. Dr. Cesar Liberato Petzhold

Orientador

Prof. Dr. Emilse Maria Agostini Martini

Co-orientador

Porto Alegre, 2012

À minha família, e a minha
companheira, Luana.

AGRADECIMENTOS

Seria difícil enumerar todas as pessoas que contribuíram, com maior ou menor importância, para que este trabalho fosse possível. Mas há pessoas que não posso deixar mencionar, são elas:

Minha mãe, Eva, meu pai, Alberto, meus irmãos *Beto*, *Rafa* e *Keka*. Minha companheira Luana e sua família, em especial *tia Nilcéria*, *tio Daniel*, *Guga*, *Gigi* e *t'Iara*.

Agradeço também aos professores que muito acrescentaram ao meu aprendizado, especialmente ao meu orientador Cesar e a minha co-orientadora Emilse, pelos esclarecimentos e ajuda essencial na construção deste trabalho.

“If you’re ready, we can shake the world. Believe again, it starts within. We don’t have to wait for destiny. We should be the change that we want to see”

Jonh Legend

RESUMO

Resinas epóxi foram sintetizadas a partir do óleo de soja, que é uma fonte de reagentes renovável, diferentemente das resinas epóxi comerciais de origem petroquímica. A obtenção das resinas foi feita a partir da cura do óleo de soja epoxidado comercial e de um óleo de soja epoxidado fosforado, utilizando o anidrido maleico como agente de cura e a trietilamina como iniciador. Dois tipos de resinas foram produzidas: com e sem a inserção do grupo fosforado, a partir do tratamento prévio com ácido fosfórico. O grupo fosfato participa da estrutura química da resina na forma de grupos fosfonatos ligados aos grupos epóxidos, inibindo a participação destes no processo de cura da resina, mas sem afetar este processo. Uma vez sintetizadas, as resinas foram aplicadas sobre corpos de prova de aço 1020 para a realização dos testes de corrosão. A cura foi feita em estufa na temperatura de 150 °C durante 14 horas. Os corpos de prova cobertos com resina epóxi e com resina epóxi-fosforada foram imersos em solução de NaH_2PO_4 com NaCl (3000 ppm) e medidas de impedância eletroquímica foram realizadas para a avaliação da resistência e capacitância dos filmes ao longo do tempo de imersão. Os resultados foram comparados com um corpo de prova de aço 1020 sem revestimento. Altos valores de potencial de corrosão, alta resistência e baixa capacitância apresentados pelos dois tipos de resinas, em relação ao aço sem cobertura, comprovaram a eficiência das resinas na prevenção da corrosão do aço 1020. Condições mais drásticas foram então testadas, com o objetivo de verificar os limites de proteção. Uma Solução de NaCl 5,85% em massa, maior que a concentração na água do mar que é de 3,5% em massa, foi utilizada para os testes de imersão. Nesse caso, os melhores resultados foram obtidos para corpos de prova com a resina epóxi fosforada, que apresentaram pequena corrosão localizada nas arestas, onde o filme pode estar tensionado. Os baixos custos de síntese desta resina devido à diminuição no teor de anidrido maleico necessário para a cura, por diminuição do número de grupos epóxi, aliados à alta resistência do produto final, fazem desta resina um produto promissor para a proteção contra a corrosão do aço 1020.

Palavras-Chaves: Resina epóxi, óleo de soja, revestimento anticorrosivo, matéria-prima renovável.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura de um triglicerídeo.

Figura 2 – Estrutura do óleo de soja totalmente epoxidado.

Figura 3 - Posições dos grupos epóxi: a) internos b) terminais e c) estruturas cíclicas.

Figura 4 - Estrutura da resina epóxi diglicidiléter do bisfenol-A (DGEBA)

Figura 5 - Reagentes mais utilizados na síntese de resinas epóxi: a) epícloridrina e b) bisfenol-A.

Figura 6 - Estrutura da resina epóxi à base de bisfenol-F e/ou Novolac.

Figura 7 - Estrutura da resina epóxi flexível.

Figura 8 – Estrutura da resina epóxi bromada.

Figura 9 – Estrutura da resina epóxi fosforada.

Figura 10 - Mecanismo da reação de cura do sistema epóxi /anidrido succínico.

Figura 11 - Mecanismo da reação de cura do sistema epóxi/anidrido/amina terciária.

Figura 12 - Influencia do oxigênio na taxa de corrosão.

Figura 13 - Decréscimo da taxa de corrosão relacionado com concentração de oxigênio.

Figura 14 - Efeito do pH na faixa de corrosão do Ferro.

Figura 15 – Placa de aço 1020 após lixamento.

Figura 16: Onda senoidal de potencial de excitação e onda senoidal de corrente resposta.

Figura 17. Circuito equivalente associado à interface metal/solução.

Figura 18. Diagrama de Nyquist da impedância associada ao circuito R(RC).

Figura 19. Circuito equivalente associado à interface metal/filme/solução.

Figura 20: Diagrama de Nyquist para o aço em solução de $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0,5 mol/L + NaCl 3000 ppm, após o 1º e o 5º dia de imersão.

Figura 21: Diagrama de Nyquist para o aço com resina epóxi em solução de $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0,5 mol/L + NaCl 3000 ppm, após o 1º e o 5º dia de imersão.

Figura 22: Diagrama de Nyquist para o aço com resina epóxi-fosforada em solução de $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0,5 mol/L + NaCl 3000 ppm, após o 1º e o 5º dia de imersão.

Figura 23: Diagrama de Nyquist do aço, aço com resina epóxi e aço com resina epóxi-fosforada em solução de $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0,5 mol/L + NaCl 3000 ppm, após o 1º e o 5º dia de imersão.

Figura 24. Diagrama de Nyquist para o aço em solução de NaCl 1,0 mol.L⁻¹, após o 1º e o 4º dia de imersão.

Figura 25. Diagrama de Nyquist para o aço com resina epóxi em solução de NaCl 1,0 mol.L⁻¹, após o 1º e o 4º dia de imersão.

Figura 26. Diagrama de Nyquist para o aço com resina epóxi-fosforada em solução de NaCl 1,0 mol.L⁻¹, após o 1º e o 4º dia de imersão.

Figura 27. Diagrama de Nyquist para o aço, aço com resina epóxi e aço com resina epóxi-fosforada em solução de NaCl 1,0 mol.L⁻¹, após o 4º dia de imersão.

SUMÁRIO

1.	APRESENTAÇÃO.....	1
2.	ESTADO DA ARTE.....	2
2.1	Óleos.....	2
2.2.	Óleo de Soja Epoxidado (OSE)	2
2.3.	Resinas Epóxi.....	3
2.3.1.	Agentes de Cura para Resinas Epóxi.....	6
2.3.2.	Cura.....	7
2.3.3.	Mecanismo de Cura.....	8
2.3.4.	Características e Aplicabilidade.....	10
2.4.	Resinas Epóxi como Revestimentos Anticorrosivos.....	10
2.5.	Corrosão Metálica.....	11
2.5.1.	Formas de Corrosão.....	11
2.5.2.	Taxa de corrosão.....	12
2.5.2.1.	Fatores Influentes na Taxa de corrosão.....	13
2.5.2.	Passivação Metálica.....	16
2.5.3.	Controle de Corrosão.....	16
3.	SITUAÇÃO ATUAL.....	18
4.	OBJETIVOS.....	20
5.	PROPOSTA TECNOLÓGICA.....	21
6.	METODOLOGIA.....	23
6.1.	Placas de aço.....	23
6.2.	Síntese da resina epóxi	23
6.3.	Síntese da resina epóxi- fosforada.....	24
6.4.	Aplicação e Cura sobre as placas de Aço 1020.....	25
6.5.	Testes de Corrosão.....	25
6.5.1.	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.....	26
7.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	29
8.	CUSTOS.....	37
9.	CONCLUSÃO CRÍTICA.....	39
	REFERÊNCIAS	40

1. Apresentação

A primeira tentativa comercial de preparação de resinas epóxi foi feita através do uso da epicloridrina em 1927. Entretanto, o mérito dos primeiros materiais designados como resinas epóxi, aqueles derivados de epicloridrina e bisfenol-A, é dividido entre o Dr. Pierre Castan da Companhia Trey Freres na Suíça e o Dr. Sylvan Greenlee da Companhia DeVoe-Raynolds nos Estados Unidos, que realizaram estudos concomitantes, mas independentes. Em 1936, Castan produziu uma resina epóxi de baixa massa molecular e excelentes propriedades adesivas através da reação da epicloridrina e do bisfenol-A, que foi subsequenteiramente reagida com o anidrido ftálico para produzir um composto termofixo. Em 1939, Greenlee e colaboradores produziram uma resina epóxi de alta massa molecular a partir dos dois primeiros compostos. Essa foi esterificada com ácido graxo insaturado para produzir materiais de revestimento para secagem ao ar.

A primeira patente desse tipo de material foi publicada em 1948, ao final da segunda guerra mundial, por Greenlee e colaboradores. Eles patentearam uma série de composições de resinas epóxi, incluindo resinas tipo éster, para a Companhia DeVoe-Raynolds que veio a se chamar depois Celanese Chemical Company. Em 1940, a companhia Shell Chemical, na época única fornecedor da epicloridrina, passou a dividir o mercado com a Companhia Union Carbide, então líder na produção de resinas fenólicas e de bisfenol-A. Em 1950, a Empresa Dow Chemical lança as resinas novolacs, que são produtos originados da condensação de fenol com formaldeído em meio ácido que, numa segunda etapa, reagem com a epicloridrina em meio alcalino. Nos anos de 1960, surgiram as resinas o-cresol novolac, lançadas pela Empresa Ciba Geigy. Essas resinas, que foram desenvolvidas por Koppers Co, caracterizam-se por apresentar excelente resistência a altas temperaturas. Na mesma década, a Empresa Dow Chemical lançou resinas fenol novolac glicidil, e a Companhia Union Carbide desenvolveu resinas triglicil(p-aminofenol). Em 1970, a Empresa Ciba Geigy desenvolveu as resinas glicidiladas baseadas no hindantoína e a Companhia Shell Chemical lançou as resinas glicidil do bisfenol-A hidrogenado (GERBASE; PETZHOLD; COSTA, 2002).

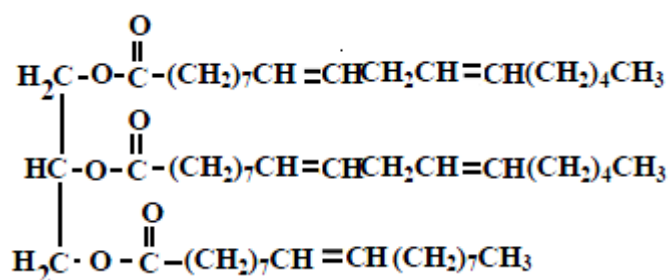
Nos últimos anos, surgiram inúmeras variações de resinas epóxi provenientes de modificações em sua estrutura e, conseqüentemente, materiais com as mais diversas propriedades têm sido obtidos. Nesse contexto, o presente trabalho tem por objetivo o desenvolvimento de resinas epóxi de fontes renováveis, mais especificamente o óleo de soja epoxidado, para utilização como revestimento anticorrosivo.

2. Estado da Arte

2.1. Óleos

Os óleos são formados predominantemente por triglicerídeos, que são produtos da condensação entre o glicerol e os ácidos graxos, cuja estrutura está representada na Figura 1:

Figura 1 - Estrutura de um triglicerídeo.



Os ácidos graxos de modo geral possuem número par de átomos de carbono e cadeia linear.

As principais diferenças entre os óleos e as gorduras residem nas propriedades físicas e químicas. As gorduras são substâncias sólidas à temperatura ambiente com predomínio de ácidos graxos saturados em sua composição. Já os óleos são substâncias líquidas nas condições ambientes com composição predominante em ácidos graxos insaturados. Em consequência das diferentes propriedades físicas e químicas, os óleos podem ser aplicados nos mais diversos campos, por exemplo: destina-se o óleo de soja à área farmacêutica, de tintas, de vernizes, de resinas, de óleos essências, de cosmética e de comestíveis.

As gorduras de origem animal como manteiga, banha e o sebo, são sólidas à temperatura ambiente e contêm quantidade relativamente elevada de ácidos graxos saturados, mas apenas pequenas quantidades de ácidos com mais de uma insaturação carbono-carbono. Em contrapartida, os óleos vegetais possuem uma grande quantidade de ácidos graxos insaturados, com exceção do óleo de coco (MORETTO, 1989).

2.2. Óleo de Soja Epoxidado (OSE)

O óleo de soja é uma matéria-prima com grande disponibilidade no Rio Grande do Sul, pois esse se destaca por ser o segundo maior produtor brasileiro. O Brasil é o segundo produtor mundial e o primeiro da América Latina (FURTADO, 1997). Esse produto apresenta inúmeras possibilidades de ser modificado quimicamente, isso pode resultar em produtos de

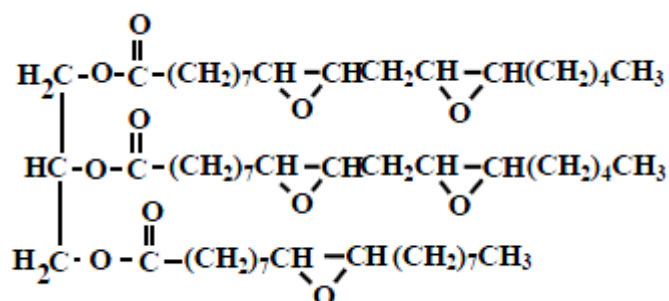
maior valor agregado. Um exemplo de produto seria a epoxidação do óleo de soja, isso torna possível sua utilização como plastificante e estabilizante em formulações de resinas PVC (BAUMANN et al., 1988).

O OSE é obtido por meio da epoxidação das ligações duplas presentes na estrutura do triglicerídeo. Através do ajuste das condições reacionais como tempo, temperatura e concentração do oxidante, torna-se possível variar o grau de epoxidação e dessa forma modificar as propriedades físicas e químicas do óleo. Propriedades físicas, como viscosidade e densidade, variam proporcionalmente com o aumento do grau de epoxidação, devido ao fato de que a rigidez dos anéis epóxi restringirem a mobilidade da cadeia carbônica, contribuindo para a expansão da conformação molecular e aumento das interações entre as cadeias (MUTURI et al., 1994).

O óleo parcialmente epoxidado é utilizado como diluente reativo em tintas e auxilia na diminuição do tempo de cura devido à presença de ligações duplas e anéis epóxi que também podem vir a reagir. Ele também é utilizado como agente flexibilizante e se incorporado a uma composição na quantidade de até 20% em massa de óleo, aumenta à resistência ao impacto em tintas (MÜLHAUPT; RÖSCH, 1993).

O óleo totalmente epoxidado (Figura 2), por não conter ligações duplas, é semi-sólido à temperatura ambiente e apresenta alta viscosidade, fato que constitui uma desvantagem para a sua utilização como diluente reativo.

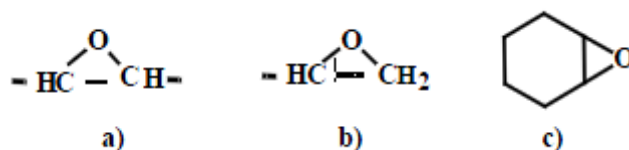
Figura 2 – Estrutura do óleo de soja totalmente epoxidado.



2.3. Resinas Epóxi

Resinas epoxídicas ou epóxi são compostos cujas moléculas apresentam pelo menos dois grupos epóxi em sua estrutura (MAY, 1988, p.5). Esses grupos epóxi podem ser internos, terminais e em estruturas cíclicas (Figura 3):

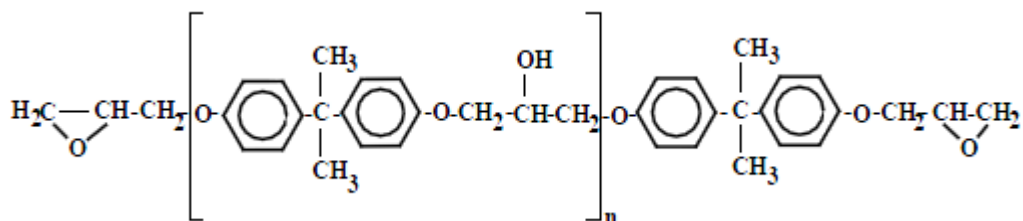
Figura 3 - Posições dos grupos epóxi: a) internos b) terminais e c) estruturas cíclicas.



Em geral, o termo “resina epóxi” é empregado para denominar substâncias líquidas ou sólidas que possuam elevada massa molecular e que possam ser polimerizadas através de agentes de reticulação para obtenção de polímeros termofixos. Existem, atualmente, quatro tipos principais de resinas epóxi comercializadas, descritas a seguir.

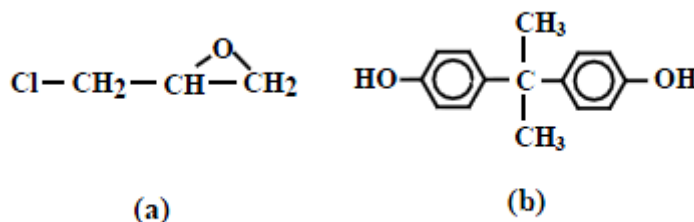
- 1) Resinas epóxi denominadas de diglicidiléter do bisfenol-A (DGEBA) (Figura 4).

Figura 4 - Estrutura da resina epóxi diglicidiléter do bisfenol-A (DGEBA).



São resinas muito utilizadas devido ao seu menor custo e maior versatilidade (STEVENS; RICHARDSON, 1983). São provenientes da reação entre a epícloridrina e o bisfenol-A, cujas estruturas são mostradas na Figura 5.

Figura 5 - Reagentes mais utilizados na síntese de resinas epóxi: a) epícloridrina e b) bisfenol-A.

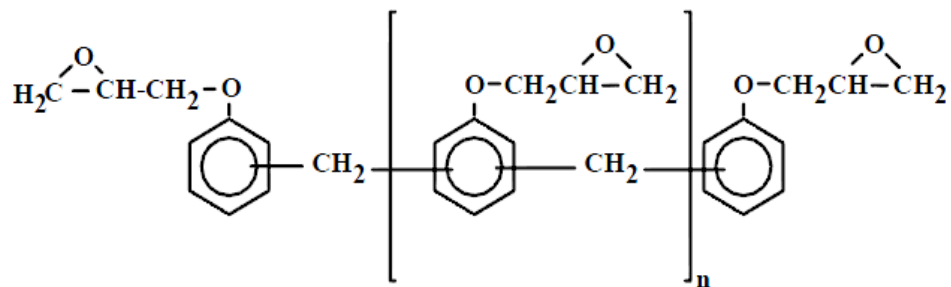


Essas resinas são classificadas através do peso equivalente em epóxi (PEE), que é definido como a razão da massa molecular da resina pelo número de anéis epóxi. Em geral, os valores de PEE são de até 229 para as resinas líquidas, entre 230 a 459 para as semi-sólidas e

maiores que 460 para as sólidas, podendo chegar até a 5000. O PEE é utilizado para cálculo estequiométrico de proporção entre resina e reticulante.

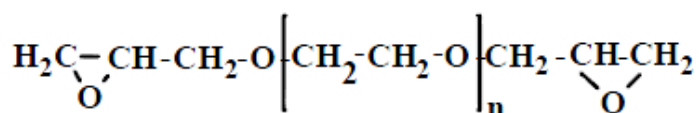
2) Resinas epóxi à base de diglicidiléter do bisfenol-F (DGEBA) e/ou novolac. São produtos da substituição do bisfenol-A pelo bisfenol-F, proporcionando maior reticulação e melhor desempenho mecânico, químico e térmico, principalmente quando curada com aminas aromáticas e/ou anidridos (PUNCHAIPETCH, 2001) (Figura 6):

Figura 6 - Estrutura da resina epóxi à base de bisfenol-F e/ou Novolac.



3) Resinas epóxi flexíveis. Estas possuem longas cadeias lineares obtidas por substituição do bisfenol por poliglicol, como, por exemplo, o poli(óxido de etileno) diglicidiléter mostrado na Figura 7. Apresentam baixa reatividade e normalmente são utilizadas como flexibilizantes reativos em outras resinas, melhorando a resistência ao impacto (GONIS et al., 1999).

Figura 7 - Estrutura da resina epóxi flexível.



4) Resinas epóxi bromadas obtidas a partir da reação da DGEBA e tetrabromobisfenol-A (Figura 8) (NAÉ, 1987). Estas foram muito utilizadas em componentes eletrônicos por apresentarem propriedades retardantes de chama. Atualmente sua utilização é proibida devido à comprovação da liberação de compostos como ácido bromídrico, dibenzo-p-dioxina e dibenzo-p-furano, cujo grau de toxidez é alto e causa corrosão do sistema durante a combustão. Estudos recentes têm sido desenvolvidos visando a substituição das resinas epóxi bromadas pelas resinas epóxi fosforadas (Figura 9), as quais também foram caracterizadas por apresentarem propriedades retardantes de chama. Contudo, a baixa temperatura de transição vítrea e a densidade de reticulação obtidas para as resinas bifuncionais representam um obstáculo para sua aplicação (WANG, 2001).

Figura 8 – Estrutura da resina epóxi bromada.

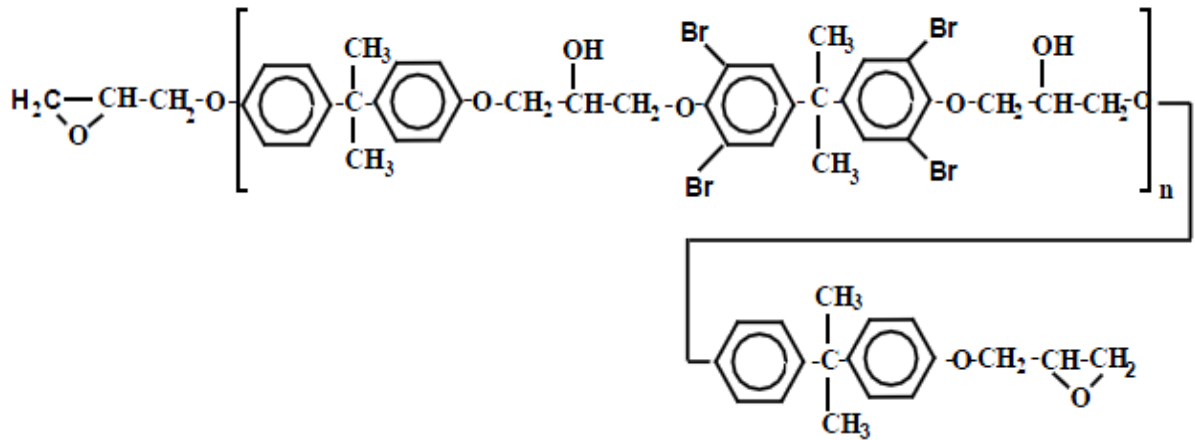
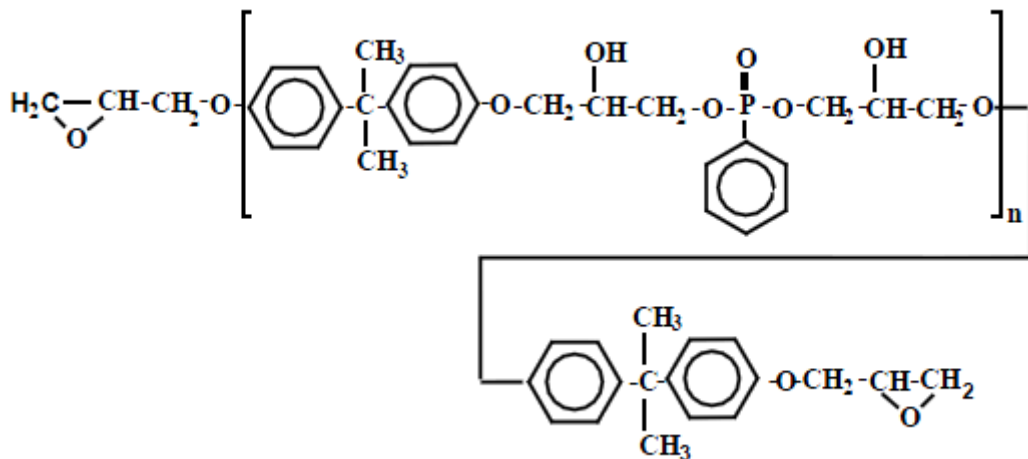


Figura 9 – Estrutura da resina epóxi fosforada.



2.3.1. Agentes de Cura para Resinas Epóxi

As resinas epóxi podem ser curadas com vários agentes de cura, também chamados de endurecedores - inclusive com ácidos de Lewis - conforme as necessidades de cura e do produto final. Os principais produtos usados pela indústria são:

- Aminas alifáticas
- Poliamidoaminas
- Aminas aromáticas
- Anidridos
- Polissulfetos
- Polioxipropilaminas
- Polimercaptanas
- Trifluoreto de boro

Dentre os acima citados, os anidridos são os mais utilizados comercialmente, perfazendo aproximadamente 90% do total. Os anidridos são usados principalmente em sistemas de cura a quente, pois dificilmente reagem à temperatura ambiente. Possuem grande tempo de latência quando incorporado à resina e propiciam uma excelente resistência térmica. Os principais utilizados são o anidrido hexahidroftálico (HHPA), anidrido tetrahidroftálico (THPA), anidrido metil náico (NMA), anidrido clorêndrico (HET), anidrido ftálico (PA), anidrido maleico (MA), etc. (SILAEX, 2011).

2.3.2. Cura

A cura ou reticulação é o processo de formação de uma rede tridimensional insolúvel e infusível. Para que ocorra a cura é necessário que a resina seja aquecida ou tratada com agentes endurecedores (ou agentes de cura), a fim de adquirir as características finais.

Uma vez estabelecido o tipo de aplicação desejada, as condições de realização do processo de cura e os agentes de cura utilizados deverão ser adequadamente selecionados (WEAR; BOWMAN, 1962). Estes devem ser polifuncionais, possibilitando deste modo a formação do retículo.

Conforme Fazenda (1995, p.331), a funcionalidade das resinas epóxi é bastante dependente do tipo de reagente utilizado. Por exemplo, na reação com agentes de cura que apresentem hidrogênios ativos, como é o caso das aminas primárias, o grupo epóxido apresenta monofuncionalidade, enquanto que na reação com anidridos cíclicos, o grupo epóxido apresenta bifuncionalidade. Logo, faz-se necessário que sejam usadas quantidades estequiométricas para que após a reação de cura não sobrem grupos epóxi reativos, pois neste caso existe maior possibilidade de que ocorram reações secundárias indesejáveis.

A cura de um polímero termofixo envolve duas etapas:

1^a) Gelificação (formação de um gel elástico) - nessa etapa coexistem moléculas que ainda não reagiram e moléculas interligadas. Ocorre um aumento excessivo da viscosidade à medida que as ligações vão sendo estabelecidas, correspondendo ao aumento da massa molecular e à formação de infinitas redes moleculares interligadas.

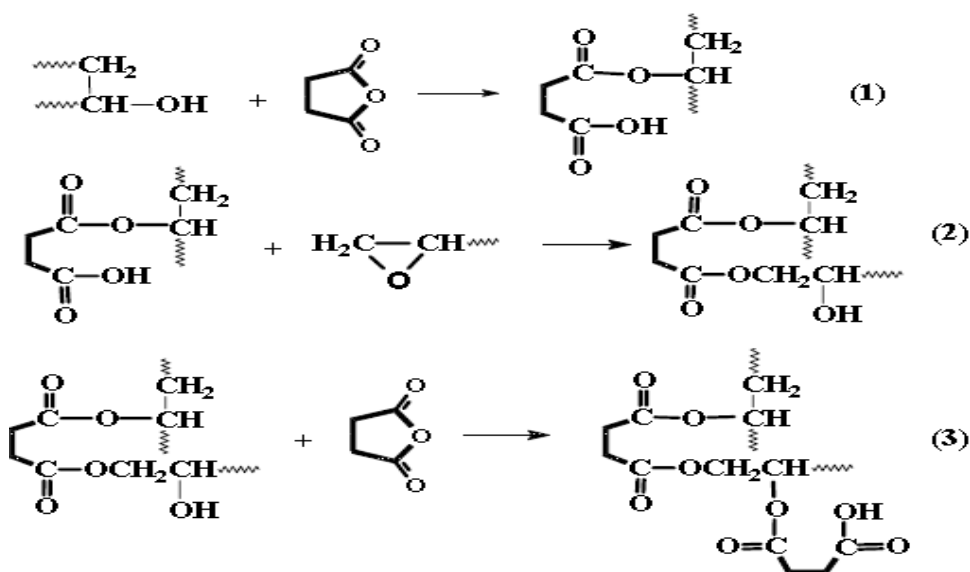
2^a) Vitrificação (formação de um sólido vítreo) - corresponde à etapa subsequente à gelificação. A reticulação da rede, que ocorre em consequência das reações intramoleculares da mesma, torna-a mais densa, formando, assim, um sólido vítreo.

2.3.3. Mecanismo de Cura

O mecanismo da cura de resinas tem sido amplamente estudado, pois é importante saber o modo como a reação ocorre quando se deseja estabelecer relações entre as propriedades e a estrutura do sistema reticulado ou, também, quando se estuda a cinética da reação de cura (MATEJKA et al., 1983). Nos sistemas de cura em geral são usados como iniciadores ácidos de Lewis, como trihaletos de boro e pentóxido de fósforo ou bases de Lewis como aminas terciárias (BAUER, 1980). Mercaptanas e isocianatos, ácidos carboxílicos e anidridos estão entre os agentes de cura mais utilizados. As reações de cura são descritas através dos seguintes mecanismos (MARK; KROSCWITZ, 1985):

a) Mecanismos onde a cura ocorre através da homopolimerização do epóxido: a reação do sistema epóxi-anidrido foi estudada por Fisch (1956) que demonstrou que esta se iniciava através de água ou hidroxila presente na mistura. O mecanismo proposto é apresentado na Figura 10. Primeiro ocorre a reação do anidrido succínico com os grupos hidroxila presentes na mistura, gerando um monoéster com grupo carboxila terminal. Na segunda etapa, o grupo carboxila ataca o anel epóxido formando um diéster com grupos hidroxila o qual pode reagir com uma nova molécula de anidrido e a reação prossegue deste modo até o final, conforme é mostrado na Figura 10. A reação competitiva de eterificação pode ocorrer onde, ao invés do grupo hidroxila reagir com o anidrido na primeira etapa, este pode atacar ao grupo epóxido, levando à formação de um β-hidróxi éter, proveniente de uma homopolimerização.

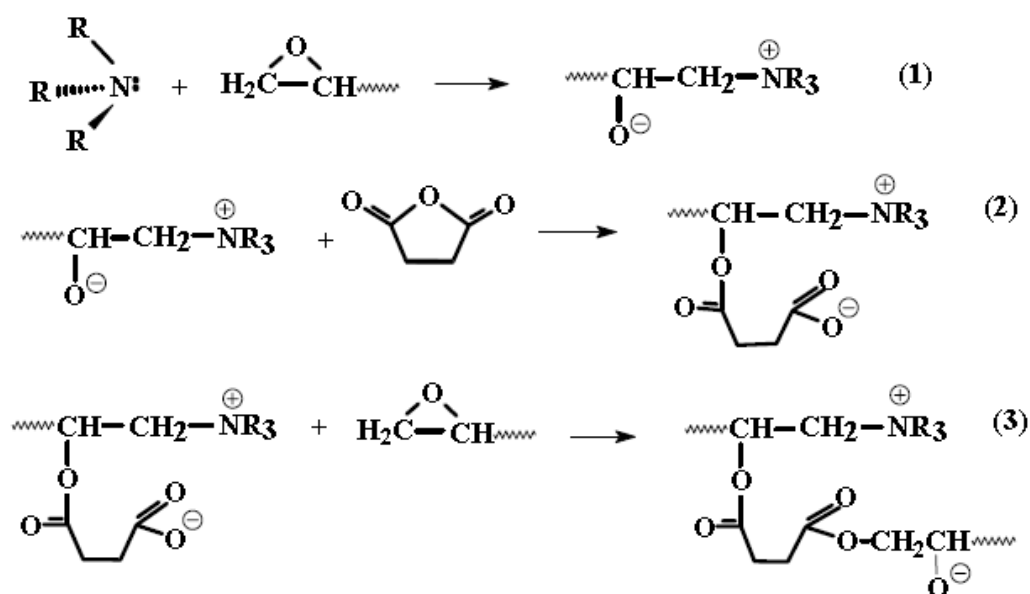
Figura 10 - Mecanismo da reação de cura do sistema epóxi /anidrido succínico.



Fonte: FISCH, W.; HOFMANN, W.; KOSKIKALLIO, 1956.

b) Mecanismo da reação de cura com uma amina terciária: são frequentemente usadas como aceleradores para o sistema epóxi/anidrido. Vários estudos sobre o mecanismo deste sistema foram realizados (TANAKA; KAKIUCHI, 1963). A teoria mais recente proposta por Matejka (1983) sugere que o mecanismo de cura do sistema epóxi/anidrido/amina terciária, usada como iniciador, seja descrito pelas reações apresentadas na Figura 11. A primeira etapa consiste na reação entre a amina terciária e o anel epóxido formando um zwitterion que contém um átomo de nitrogênio quaternário e um íon alcóxido, que por sua vez, na segunda etapa, reage atacando o anidrido e formando um novo ânion alcóxido. Na terceira etapa o ânion reage com um outro grupo epóxido e a polimerização prossegue deste modo até o final.

Figura 11 - Mecanismo da reação de cura do sistema epóxi/anidrido/amina terciária.



Fonte: MATEJKA et al., 1983.

2.3.4. Características e Aplicabilidade

Depois de serem submetidas ao processo de cura, as resinas adquirem características como: baixa viscosidade, baixa contração, baixa permeabilidade, alto poder adesivo, inércia química e biológica, alta resistência a agentes químicos e à corrosão, mas talvez a característica mais conhecida das resinas seja a sua excepcional adesão às mais variadas superfícies. Devido às características citadas acima, são consideradas materiais poliméricos de grande importância, possuindo um vasto campo de aplicação, como por exemplo: confecções de ferramentas, revestimento de tanques, no setor automotivo, que passam a ser mais resistentes à corrosão, isolamento elétrico e confecção de engrenagens de chaves elétricas, no setor elétrico, e produção de tintas, adesivos para trabalhos "in loco", tais como proteção e consertos de barcos, no setor de revestimentos. Na confecção de chaveiros promocionais, etiquetas resinadas, rígidas ou flexíveis, medalhas, "bottons" e broches são largamente empregadas pela simplicidade do processo de cura realizado à temperatura ambiente.

2.4. Resinas Epóxi como Revestimentos Anticorrosivos

As resinas epóxi são, sem dúvida alguma, dos mais importantes veículos com que se conta atualmente para um efetivo combate aos problemas de corrosão. Essa importância é derivada de suas boas propriedades de aderência e de resistência química. Além disso, apresentam alta resistência à abrasão e ao impacto.

As tintas epoxídicas de dois ou mais componentes apresentam excelentes propriedades mecânicas, como dureza, resistência à abrasão e ao impacto. Podem ser empregadas como tintas de fundo, intermediária e de acabamento quando se deseja alta resistência à corrosão em meios agressivos. Vale destacar que as tintas epoxídicas, quando expostas ao intemperismo natural (ao exterior), apresentam fraca resistência aos raios ultravioletas, presentes no espectro solar e, como consequência, perdem brilho e cor muito rapidamente (GENTIL, 1997).

As tintas epóxi sem solvente, resinas epóxi líquidas, juntamente com agentes endurecedores ou de cura, têm sido aplicadas para a obtenção de revestimentos de alta espessura de película e bastante resistente aos agentes químicos.

Park et al. (2003) afirmaram que o processo de degradação do revestimento orgânico é complexo e é afetado por vários fatores. A água do revestimento pode causar inchaço ou solvatação do mesmo, levando assim à degradação. A água também afeta a permeação do oxigênio e de outros agentes corrosivos e conseqüentemente há presença destas substâncias na interface revestimento/metal, promovendo corrosão do substrato metálico. Entretanto, a absorção de água pelo revestimento pode ser ou não o fator mais importante na corrosão por baixo do filme.

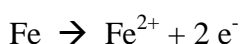
Em seu trabalho Hu et al. (2003) determinaram o coeficiente de difusão de espécies corrosivas como H₂O e Cl⁻ em revestimentos orgânicos. Para isto foi utilizado um revestimento epóxi comercial aplicado sobre liga de alumínio. Foi encontrado que a difusão da água e do oxigênio é rápida, enquanto a difusão do íon Cl⁻ é relativamente lenta através do revestimento. Quando a água e o oxigênio alcançam a superfície da liga, reações eletroquímicas ocorrem localmente e a liga é corroída. Quando o íon Cl⁻ alcança a interface revestimento/liga, através de um processo de difusão lenta, o Cl⁻ interage com o produto de corrosão acumulado na interface.

2.5. Corrosão Metálica

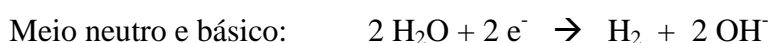
2.5.1. Formas de Corrosão

A corrosão é a transformação espontânea de um material metálico pela sua interação química ou eletroquímica em um meio de exposição, resultando na formação de produtos de corrosão e liberação de energia. A corrosão eletroquímica normalmente está associada à presença de água, oxigênio e íons H₃O⁺.

O metal funciona como ânodo, se oxidando e gerando elétrons. Para o ferro, principal constituinte do aço 1020, a reação é:



O meio com o qual o metal está em contato funciona como cátodo, se reduzindo e consumindo os elétrons gerados na oxidação metálica. Normalmente, ocorre redução da água em meio neutro, ácido ou básico.





Dependendo do material metálico, do meio corrosivo e dos poluentes presentes, os processos corrosivos serão mais rápidos e os produtos de corrosão apresentarão características inerentes a cada tipo de atmosfera e de material metálico. A natureza do produto de corrosão atmosférica vai depender das substâncias poluentes presentes no ar. Em atmosferas industriais os óxidos de enxofre são os poluentes mais frequentes e os principais responsáveis pela corrosão do ferro ou suas ligas nessas atmosferas. No caso de atmosferas marinhas, o poluente encontrado em maior quantidade é o NaCl. O cloreto origina um processo corrosivo acentuado, formando cloreto de ferro (III) solúvel. O cátion Fe^{3+} hidrolisa, formando um produto insolúvel (Fe_2O_3), íon Cl^- e meio ácido:



Podendo-se encontrar, no produto de corrosão, cloreto básico de ferro, $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Cl}$, insolúvel.



A composição da ferrugem vai depender, além da composição da atmosfera, da composição do material metálico. Assim, no caso de material ferroso, existem os elementos comuns como fósforo, silício, carbono, enxofre e manganês. Destes, o manganês e o enxofre podem participar da composição da ferrugem: o manganês formando sais básicos insolúveis e dando, portanto, certa proteção, e o enxofre sendo oxidado a sulfato, não oferecendo nenhuma proteção. O cromo, o níquel e o cobre também são benéficos, quando adicionados em ligas, por formarem sais básicos insolúveis (GENTIL, 1997).

2.5.2. Taxa de corrosão

A taxa de corrosão pode ser classificada em taxa média de corrosão e taxa instantânea de corrosão. O cálculo da taxa de corrosão permite estimar o tempo de vida útil de uma determinada estrutura, bem como a necessidade de aumentar ou diminuir a concentração de um inibidor num dado momento.

A taxa média de corrosão pode ser obtida pela medida da diferença de peso apresentada pelo material metálico ou pela determinação da concentração de íons metálicos

em solução durante intervalos de tempo de exposição ao meio corrosivo. A dimensão dessas medidas será sob a forma $ML^{-2}T^{-1}$ ($mg.dm^{-2}.dia^{-1}$, $g.m^{-2}.h^{-1}$, etc.).

Quando for necessário o conhecimento da taxa de corrosão instantânea, isto é, aquela com que um metal esta se corroendo num instante t , dispõe-se de métodos capazes de medir uma corrente, a de corrosão, cujo valor pode ser relacionado com a perda de massa, pela lei de Faraday:

$$m = \frac{Kit}{F}$$

m : massa do metal que se dissolve;

K : equivalente eletroquímico do metal;

i : corrente de corrosão; t : tempo;

F : Faraday.

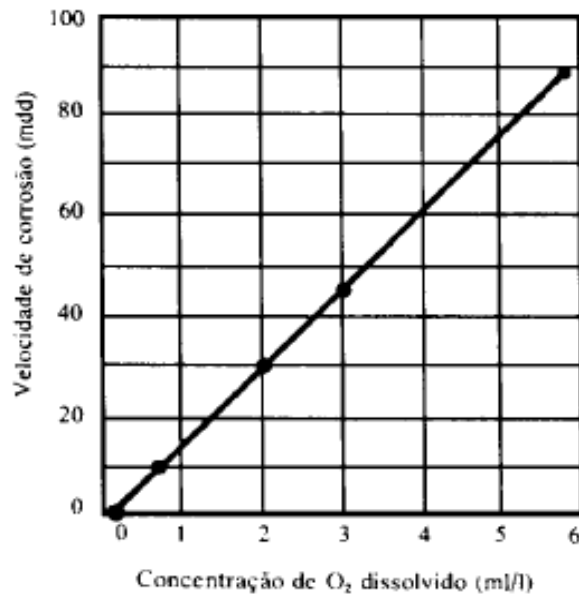
Logo, medir a corrente de corrosão de um metal é medir sua taxa de corrosão (GENTIL, 1997).

2.5.2.1. Fatores Influentes na Taxa de corrosão

Vários fatores podem ser citados entre os que podem influenciar na taxa de corrosão. Serão citados os que influenciam na taxa de corrosão do ferro e aço, que são os materiais metálicos mais usados em equipamentos industriais e os citados neste projeto tecnológico.

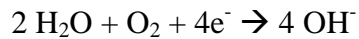
Efeito do oxigênio dissolvido: para que a água neutra, ou praticamente neutra, na temperatura ambiente, possa atacar o ferro, é necessário que ela contenha oxigênio dissolvido. Tendo isso, a taxa de corrosão é rápida, no início, tendendo a diminuir com a formação da camada de óxido, que irá funcionar como uma barreira na difusão do oxigênio. Pela Figura 12, observa-se que a taxa de corrosão para o ferro ou o aço, na temperatura ambiente, em ausência de oxigênio é desprezível.

Figura 12 - Influência do oxigênio na taxa de corrosão.



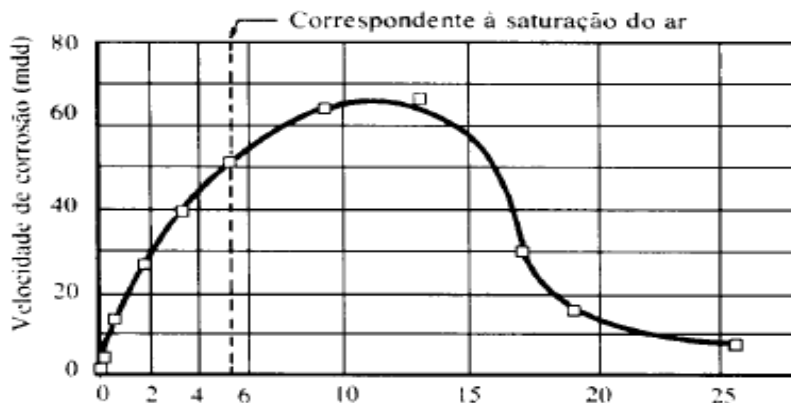
Fonte: GENTIL, 1997.

O aumento da concentração de oxigênio de início acelera a corrosão do ferro, pois o oxigênio consome os elétrons gerados na reação anódica, de acordo com a reação:



Entretanto, após uma concentração crítica, a taxa de corrosão decresce (Figura 13). Em água destilada, a concentração crítica do oxigênio, acima da qual a corrosão decresce, é cerca de 12 mL de O₂ por litro. Esse valor aumenta na presença de sais dissolvidos, e decresce com o aumento da vazão do eletrólito e pH. O decréscimo na taxa de corrosão deve estar relacionado com a passivação do ferro pelo oxigênio.

Figura 13 - Decréscimo da taxa de corrosão relacionado com concentração de O₂.



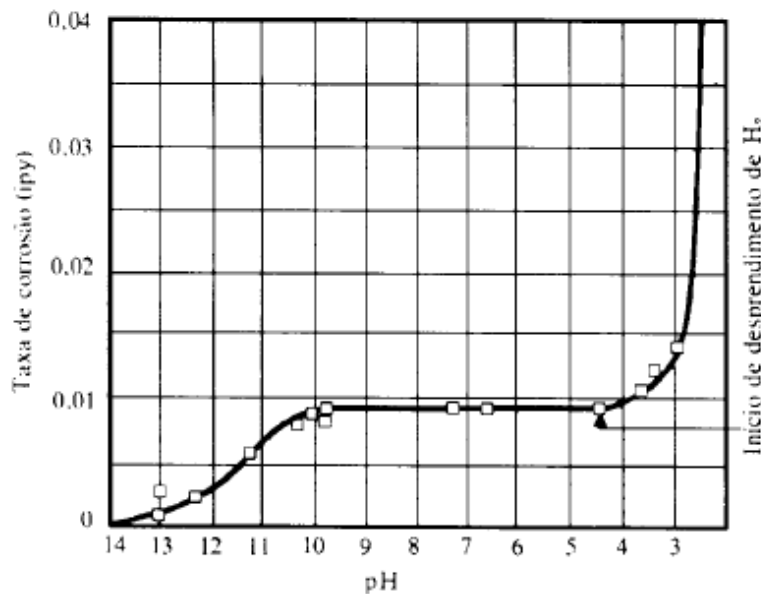
Fonte: GENTIL, 1997.

Efeito do pH: o efeito do pH na taxa de corrosão do ferro, em água aerada e em temperatura ambiente, pode ser verificada na Figura 14. Entre pH 4 e 10 a taxa de corrosão independe do pH e depende da rapidez com que o oxigênio difunde para a superfície metálica: a reação é de controle catódico. A concentração do oxigênio, a temperatura, a vazão da água, ou eletrólito, determinam a velocidade de reação de corrosão.

Em região ácida, $\text{pH} < 4$, o ferro fica em contato direto com o meio aquoso. O aumento da velocidade de corrosão deve-se ao fato da possibilidade de redução do H^+ , além do O_2 presente no meio. Neste caso, a difusão do O_2 não é fator de controle e sim a facilidade de desprendimento do hidrogênio. Esse desprendimento vai depender da sobretensão de hidrogênio, que depende das várias impurezas ou fases presentes nos aços.

Em $\text{pH} > 10$, a taxa de corrosão diminui, pois o ferro se torna passivo em presença de álcalis e oxigênio dissolvido.

Figura 14 - Efeito do pH na faixa de corrosão do Ferro.



Fonte: GENTIL, 1997.

Efeito da temperatura: o aumento da temperatura acelera a corrosão, de modo geral, pois ocorre a diminuição da polarização e da sobretensão, bem como o aumento de condutividade do eletrólito e da velocidade de difusão dos íons. Entretanto, pode retardar a corrosão porque diminui a solubilidade do oxigênio na água.

Efeito de sais dissolvidos: os sais podem agir acelerando (ação despolarizante, aumento da condutividade) ou retardando (precipitação de produtos de corrosão coloidais, diminuição da solubilidade de oxigênio, ação inibidora ou passivadora) a taxa de corrosão (GENTIL, 1997).

2.5.3. Passivação Metálica

Observa-se, experimentalmente, que alguns metais podem apresentar comportamento diferente do que seria esperado pelas suas posições na tabela de potenciais. Nas condições em que um material se torna passivo, seu comportamento eletroquímico revela um potencial mais nobre, isto é, menos ativo que normalmente apresentado. O metal sofre então corrosão mais lenta.

A passivação é um processo que depende do material e do meio. Alguns metais e ligas passivam ao ar e outros somente em meios muito específicos como, por exemplo, o ferro que passiva em ácido nítrico concentrado. A passivação é alcançada por oxidação em meio de substâncias convenientes ou por polarização anódica. Em alguns casos, o filme de óxido formado pode ser facilmente destruído, bastando um leve choque para romper a película. Em outros, os filmes podem se formar novamente, desde que o meio seja propício.

A passividade de um metal pode ser destruída por substâncias redutoras, polarização catódica e íons halogenetos, principalmente cloreto, o qual penetra na camada de óxido ou a dispersa sob forma coloidal, aumentando sua permeabilidade (GENTIL, 1997).

2.5.4. Controle de Corrosão

A corrosão pode ter consequências diretas e indiretas, sendo algumas delas de natureza econômica, tais como:

- Substituição de equipamento corroído;
- Paralisação do equipamento por falhas ocasionadas pela corrosão;
- Emprego de manutenção preventiva – pintura, adição de inibidores de corrosão, revestimentos, etc.;
- Contaminação ou perda de produtos; e
- Perda de eficiência do equipamento, como ocorre em caldeiras, trocadores de calor, bombas, etc.

Entre as muitas formas de controle da corrosão, existem os métodos baseados nos revestimentos protetores:

- Revestimentos com produtos da reação – tratamento químico ou eletroquímico da superfície metálica;
- Revestimentos orgânicos – tintas, resinas ou polímeros, etc.;
- Revestimentos inorgânicos – esmaltes, cimentos;
- Revestimentos metálicos e
- Protetores temporários.

Em todos os métodos usados para controlar a corrosão, o fator econômico é primordial. Qualquer medida de proteção será vantajosa, economicamente, se o custo da manutenção baixar (GENTIL, 1997).

3. Situação Atual

Para tratar do contexto atualidade são relacionadas abaixo algumas patentes internacionais que apresentam propostas de utilização de resinas epóxi, agentes de cura e aditivos na composição de revestimentos anticorrosivos.

1- US2004029566, Paul F. Ranken, Rene G.E. Herbiet, (2006), Resina Epóxi melhorada com formulação de fósforo: Esta inovação relata o uso de resina epóxi melhorada com a adição de um composto organofosforoso que tenha ao menos um hidrogênio reativo e a boemita (monohidrato de alumina) como aditivo, no formato particulado ou pó fino de modo que possa ser dispersado na formulação. Esta proposta resulta no aumento da estabilidade térmica e do tempo de ignição dos laminados formados, como revestimento.

2- US2008/0045659A1, Keisuke Hakuya et al., (2008), *Curing agent for epoxy resin and coating composition*. É descrito nesta invenção a síntese de um agente de cura para a composição de resinas epóxi comerciais como Novolac e bisfenol-A, a partir de uma mistura de polioxialquileno-poliamina, tornando este um ótimo revestimento anticorrosivo que após longos tempos de exposição ainda são adequados para recobrimento ou repintura.

3- US2009/0123758A1, Katsuyoshi Amidaiji et al., (2009), *Epoxy Anticorrosive Coating Composition*: Nesta patente é citada a composição de um revestimento aplicado principalmente em estruturas metálicas aquáticas. O revestimento é composto por um filme de resina epóxi de bisfenol-A e amina ou amida como agente de cura, e um filme aderido a ela de organopolisiloxano, deixando-a com propriedades antialgas e antifungos, e excelentes propriedades anticorrosivas.

4- US2010/0004355A1, Tomohisa Sumida, Ohtake-shi, (2010), *Anticorrosive Coating Composition*: A presente invenção faz uso de uma resina epóxi com no mínimo 2 grupos epóxi por molécula, sendo composta por bisfenol-A ou F, entre outras. O agente de cura utilizado é do tipo poliamina. A resina epóxi é combinada com uma resina de cumarona contendo grupo hidroxila para melhorar as propriedades anticorrosivas.

A grande maioria das patentes encontradas na literatura cita o desenvolvimento de agentes de cura ou aditivos para as resinas epóxi já existentes no mercado como as obtidas a partir da reação do bisfenol-A, bisfenol-F, Novolac, fenol-novolac, cresol-novolac, entre outros éteres de glicidila, com a epicloroidrina. Nenhuma patente foi encontrada empregando resinas epóxi a base de fontes renováveis para aplicação em revestimento anticorrosivos.

4. Objetivos

O objetivo deste projeto tecnológico foi sintetizar resinas epóxi a partir de fontes renováveis, à base de óleo de soja epoxidado, e após curá-las sobre uma superfície metálica, no caso o aço comum 1020, para testar suas propriedades anticorrosivas através de testes de corrosão utilizando técnicas eletroquímicas. O desempenho no controle da corrosão foi verificado para duas resinas epóxi, uma sem e outra com a inserção do grupo fosforado, para avaliar a viabilidade química e econômica para produção e utilização industrial como revestimento anticorrosivo.

5. Proposta tecnológica

Na indústria, é amplamente utilizada resina epóxi composta por substâncias não renováveis, de fontes petroquímicas. Essas resinas têm, principalmente, como insumos a epicloridrina, obtida com cloro e propano, e o bisfenol-A, derivado do fenol, diferentemente das resinas epóxi trabalhadas neste projeto tecnológico, que têm como produto de partida o óleo de soja epoxidado.

As resinas epóxi de fontes renováveis vêm para suprir a busca pelo desenvolvimento sustentável tão discutido nestes últimos anos, a exemplo do Rio +20. Procura-se, ainda, o sinergismo entre o baixo custo de produção e a manutenção ou ganho de valor agregado ao material produzido, em relação à resina de fonte não renovável.

Os sítios reativos em todos os óleos são os grupos éster e as ligações duplas e, em alguns óleos, outros grupos tais como a hidroxila ou epóxido podem estar disponíveis. O emprego de grupos fosforados em óleo de soja epoxidado ocorre através dos grupos epóxidos presentes em sua estrutura. Utilizando quantidades bem estabelecidas, é possível manter a paridade entre grupos epóxidos ligados a grupos fosforados e aqueles epóxidos que serão necessários para a cura da resina – agregando assim propriedades anticorrosivas, quando utilizado como cobertura de proteção em metais, do que a resina preparada somente com o óleo de soja epoxidado.

Tanto fosfatos quanto fosfonatos são empregados em produtos inibidores de corrosão por promoverem a estabilização de filmes passivos sobre metais, formando uma barreira física contra o ataque químico ou eletroquímico do meio (MARTINI; AMARAL; MULLER, 2004). Esta estabilização ocorre tanto por efeito tamponante, mantendo o pH do meio em uma faixa em que óxidos protetores são estáveis, como por reconstrução do filme passivo através da formação de camadas fosfatizantes, normalmente por precipitação a partir da solução (LEGRAND et al., 2000).

As inovações desta proposta tecnológica estão: **i)** no uso de resinas epóxi sintetizadas a partir do óleo de soja epoxidado e óleo de soja epoxidado fosforado, os quais diferem do tipo de componente que é normalmente utilizado pela indústria por serem compostos obtidos de fonte renovável; e **ii)** na avaliação da cobertura e proteção que estas resinas podem fornecer como revestimento do aço comum 1020 quanto ao aspecto anticorrosivo, com a utilização da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica.

O estudo do emprego destas resinas epóxi, como revestimento anticorrosivo para o aço comum 1020, visa a sua aplicação em escala industrial para uso nos mais diversos equipamentos, tubulações e projetos que necessitem de uma maior proteção anticorrosiva, química e física de suas estruturas, sejam estes marinhos ou não.

6. Metodologia

6.1. Placas de aço

Corpos de prova de aço 1020 foram manufacturados na forma de placas com dimensões de 4 cm de altura por 2 cm de largura por 1 mm de espessura, com orifício com 2 mm de raio, próximo de uma das extremidades, para o contato elétrico.

Cada placa de aço usada nas análises de corrosão foi previamente polida com lixa d'água de granulometria # (mesh) 400 e #600, até que não se visse maiores defeitos em sua superfície metálica (arranhões, manchas), conforme a Figura 15.

Figura 15 – Placa de aço 1020 após lixamento.



6.2. Síntese da resina epóxi

O monômero usado foi o óleo de soja epoxidado Edenol-81(OSE-81) da Henkel (CBM Indústria Química LTDA, Cachoeirinha, Rio Grande do Sul), o agente de cura o anidrido maleico (AM) e o catalisador foi a trietilamina (TEA).

Para preparar a resina epóxi, foi utilizado óleo de soja epoxidado comercial, 81% epoxidado, massa molecular média de 935 g.mol^{-1} e aproximadamente 3,8 grupos epóxi por triglicerídeo. Uma massa de 10g do OSE-81 (11 mmols) foi pesada, correspondendo a $4,1 \text{ mmol.g}^{-1}$ de grupos epóxido. Utilizando de uma razão estequiométrica de 1/1, em relação aos grupos epóxidos, foram pesadas 4g de anidrido maleico (41 mmols, massa molecular média

de 98 g.mol^{-1}). As amostras foram pesadas em copos de becker separados e aquecidos até a temperatura de fusão do agente de cura, aproximadamente 53°C , em banho de óleo com controlador de temperatura. Depois de fundido o anidrido, o OSE-81 foi adicionado ao anidrido maleico contido no copo e homogeneizado com bastão de vidro.

Após o resfriamento até a temperatura ambiente, a TEA (massa molecular média de $101,99 \text{ g.mol}^{-1}$, densidade $0,73 \text{ g.ml}^{-1}$) foi adicionada na quantidade de 3,3 % molar em relação ao conteúdo de epóxido.

6.3. Síntese da resina epóxi-fosforada

O monômero usado foi óleo de soja epoxidado-fosforado (OSE-F), o agente de cura e catalisador os mesmos anteriores, AM e TEA respectivamente.

Para a preparação do OSE-F, o ácido fosfórico e o terc-butanol foram misturados em um balão. O OSE-81 foi dissolvido no terc-butanol e foi adicionado, gota a gota, por 45 minutos no balão com o ácido e o solvente. Após o término da adição, a mistura reacional foi colocada em refluxo com agitação por 6 horas. O solvente foi removido no evaporador rotatório e a mistura purificada para remover o ácido que não reagiu por extração líquido-líquido utilizando éter etílico e água. A fase orgânica foi separada e seca em sulfato de sódio anidro e o solvente removido sob vácuo. O polioliol foi sintetizado com 3% de ácido fosfórico e caracterizado por Ressonância Magnética Nuclear (RMN).

Para o preparo da resina epóxi-fosforada, o OSE-F foi considerado com a mesma massa molecular média de 935 g.mol^{-1} , mas com aproximadamente 2,0 grupos epóxi por triglicerídeo. Uma massa de 10 g do OSE-F (11mmols) foi pesada, correspondendo a $2,2 \text{ mmol.g}^{-1}$ de grupos epóxido. Utilizando a mesma razão estequiométrica de 1/1, em relação aos grupos epóxidos, foram pesadas 2,2 g de anidrido maleico (22 mmols). Ambos foram pesados em beckers separados e aquecidos em banho de óleo com controlador de temperatura até a temperatura de fusão do agente de cura, ou seja, aproximadamente 53°C . Depois de fundido, o anidrido foi adicionado ao becker contendo o OSE-F e homogeneizado com bastão de vidro. Na mesma temperatura, a TEA amina (massa molecular média de $101,99 \text{ g.mol}^{-1}$, densidade $0,73 \text{ g.ml}^{-1}$) foi adicionada na quantidade de 3,3 % molar em relação ao conteúdo de epóxi e homogeneizada.

6.4. Aplicação e Cura sobre as placas de Aço 1020

Após a adição do catalisador, a resina foi aplicada sobre as placas de aço com um pincel na posição perpendicular à altura da placa.

A cura foi realizada em uma estufa a 150°C por 14 horas (GERBASE; PETZHOLD; COSTA, 2002), com as placas de aço penduradas como em um varal, deixadas na vertical, para que a gravidade auxiliasse a homogeneização da resina aplicada sobre a placa, não deixando os rastros das cerdas do pincel.

Após a cura foi medida a espessura dos filmes através de um micrometro, comparando com o aço sem resina.

6.5. Testes de Corrosão

Todos os testes de corrosão foram realizados em triplicata, na temperatura ambiente e em célula aberta. As soluções utilizadas para os testes de corrosão foram: *a*) $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0,5 mol/L + NaCl 3000 ppm e *b*) NaCl 1,0 mol/L.

Os ensaios de corrosão consistiram em medidas do Potencial de Corrosão pela aplicação da técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica. Os corpos de prova submetidos a esta técnica foram placas de aço 1020 sem aplicação de filme, com aplicação de filme de resina epóxi e com aplicação de filme de resina epóxi-fosforada, todos em triplicata. Conjuntos formado por placas nas especificações acima foram submergidos na solução de $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0,5 mol/L + NaCl 3000ppm (0,3% em massa) e na de NaCl 1,0 mol/L (5,85% em massa). Na primeira, foram feitas medidas no 1º, 3º e 5º dia de imersão, na última, no 1º, 2º e 4º dia.

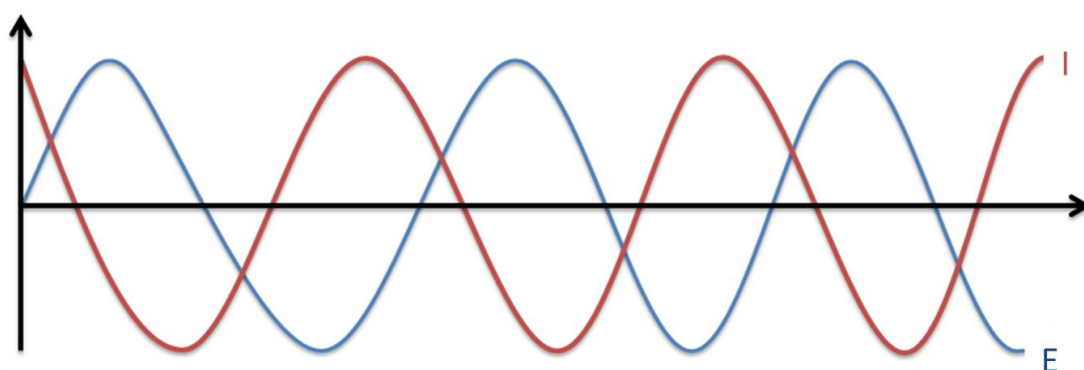
Os testes foram realizados em célula eletroquímica convencional com três eletrodos: um de aço 1020, como eletrodo de trabalho, outro de calomelano saturado (SCE), como eletrodo de referência, e mais um de fio de platina, como contra-eletrodo.

As medidas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica foram realizadas no Potencial de Corrosão com amplitude da onda senoidal de potencial de 10 mV, e na faixa de frequência de 10 mHz a 1MHz, em um potenciostato Autolab modelo PGSTAT 30 acoplado a um analisador com resposta em frequência FRA2.

6.5.1 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica consiste em aplicar ao eletrodo de trabalho uma onda senoidal de potencial no valor do Potencial de Corrosão com amplitude de 10 mV, em ampla faixa de frequência. A resposta do eletrodo será na forma de uma onda senoidal de corrente, com mesma frequência da onda de potencial, mas com diferente amplitude e ângulo de fase (Figura 16).

Figura 16: Onda senoidal de potencial de excitação e onda senoidal de corrente resposta.



A Impedância do sistema é a razão entre o potencial aplicado e a corrente resposta. Tanto o potencial aplicado, quanto a corrente resposta são fasores e podem ser decompostos em parte real e em parte imaginária. Já a impedância não é uma grandeza fasorial, mas sim um determinante complexo. Por isso, também pode ser decomposta em componente real (Z') e componente imaginário (Z''). O módulo da impedância é calculado através do Teorema de Pitágoras. Uma das formas de representação da impedância é o diagrama de Nyquist, que gera um gráfico da impedância real versus a impedância imaginária ($Z' \times jZ''$), onde $j = (-1)^{1/2}$.

A impedância de uma interface eletroquímica gerada por um metal imerso em uma solução eletrolítica (Figura 17) é definida como o impedimento à transferência de carga, isto é, a oxidação do metal passando para a solução na forma de cátion hidratado. A técnica consiste em fazer analogia a um circuito elétrico e correlacionar os elementos do circuito aos fenômenos que ocorrem na interface. Normalmente, a interface corroente pode ser representada pelo circuito $R_S(R_P C_{dc})$, como mostrado na Figura 17. Esse circuito produz um arco no diagrama de Nyquist (Figura 18), onde a resistência R_S , definida como impedância reativa em alta frequência, representa a resistência da solução, relacionada com sua condutividade. R_P , também uma impedância reativa, mas na baixa frequência, é a resistência à

polarização ou, no caso de uma interface metal/solução, é a resistência à transferência de carga para produzir os íons metálicos que passam para a solução. Quanto maior a resistência à transferência de carga, menor a corrente elétrica gerada entre o corpo de prova e o contra-eletrodo e menor a tendência do metal em corroer naquele meio testado. C_{dc} representa a capacitância da interface metal/solução e está relacionada com a impedância capacitiva. Na interface metal/solução, normalmente ocorre uma separação de cargas gerando a dupla camada elétrica, que se comporta como um capacitor de placas paralelas. A impedância capacitiva é dada por $Z_C = (2\pi f C_{dc})^{-1}$, onde f é a frequência e C_{dc} a capacitância desta dupla camada elétrica. Quanto menor a capacitância da dupla camada, maior a impedância capacitiva e menos tendência tem o metal para passar para a solução na forma de cátion. A soma das impedâncias reativas R_S e R_P e da impedância capacitiva Z_C produzem a impedância total da interface. Quanto maior for o seu valor, menor a tendência do metal corroer na solução teste, e vice-versa.

Figura 17. Circuito equivalente associado à interface metal/solução.

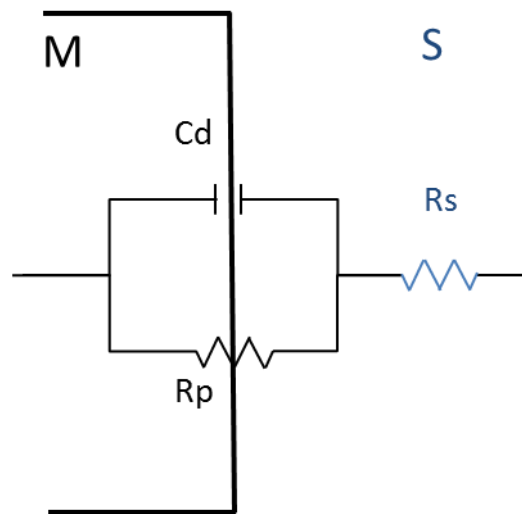
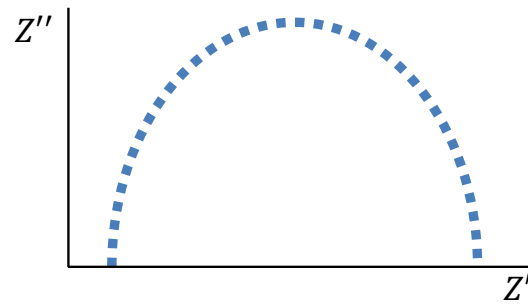
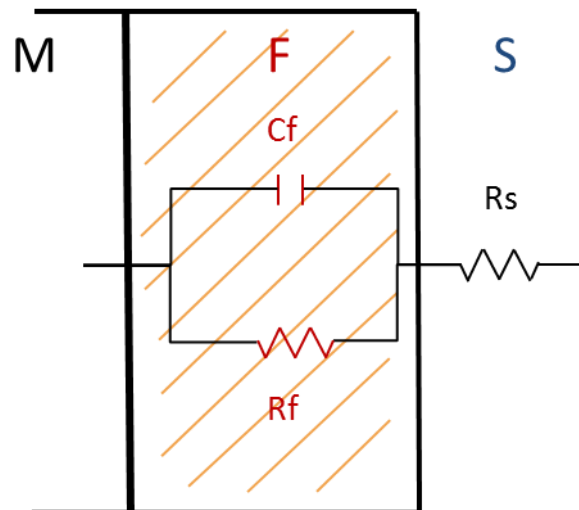


Figura 18. Diagrama de Nyquist da impedância associada ao circuito R(RC).



Quando uma barreira física é interposta entre o metal e a solução, na forma de um filme de óxido passivante, de uma tinta ou de uma resina, o arco capacitivo obtido nas medidas de impedância é representado por $R_S(R_F C_F)$, onde R_F representa a resistência do filme à passagem de íons, sejam cátions metálicos em direção à solução, como íons da solução penetrando através dos poros do filme. C_F é a capacitância do filme e está relacionada com a capacidade de polarização das espécies químicas formadoras, ou seja, com sua permissividade. A capacitância é dada por $C = \epsilon \epsilon_0 A/d$, onde ϵ é a permissividade do material do filme, ϵ_0 é a permissividade do vácuo, A é a área e d a espessura do filme (Figura 19).

Figura 19. Circuito equivalente associado à interface metal/filme/solução.



Medidas de Impedância Eletroquímica permitem avaliar a capacitância e a resistência do filme de resina epóxi depositado sobre o corpo de prova ao longo do tempo de imersão. Quanto maior a resistência e menor a capacitância, maior a impedância total do filme e maior a proteção oferecida por esse filme contra a corrosão.

7. Resultados e Discussão

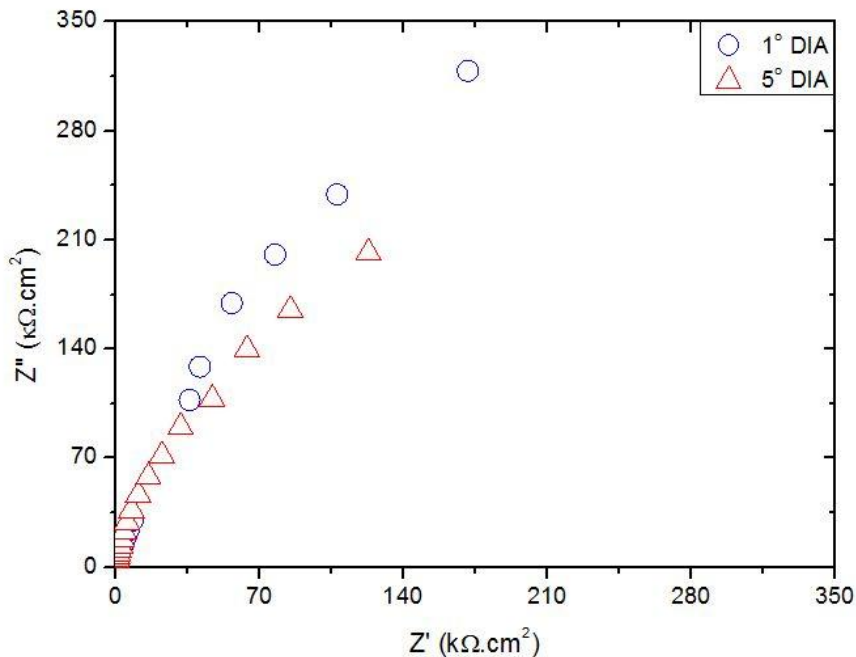
Os testes das propriedades anticorrosivas das resinas sobre o aço 1020 foram feitos nas soluções de $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0,5 mol/L + NaCl 3000 ppm e de NaCl 1,0 mol/LOs seguintes resultados foram obtidos:

a) Solução de $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0,5 mol/L + NaCl 3000 ppm

Os testes de corrosão foram feitos em solução eletrolítica de NaH_2PO_4 , porque essa espécie se caracteriza por não ser agressiva à maioria dos metais, servindo como eletrólito suporte para aumentar a condutividade do meio e possibilitar as medidas eletroquímicas, reduzindo a queda ôhmica na solução. O cloreto de sódio foi acrescentado, pois o íon cloreto é agressivo ao ferro, principal componente do aço 1020. O íon cloreto solubiliza o ferro da matriz metálica, formando cloreto férrico como produto de corrosão. A reação que consome os elétrons gerados na oxidação metálica é a redução do solvente.

A Figura 20 apresenta os diagramas de Nyquist obtidos para o aço 1020 sem filme após o 1º dia e 5º dia de imersão na solução.

Figura 20: Diagrama de Nyquist para o aço em solução de $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0,5 mol/L + NaCl 3000 ppm, após o 1º e o 5º dia de imersão.

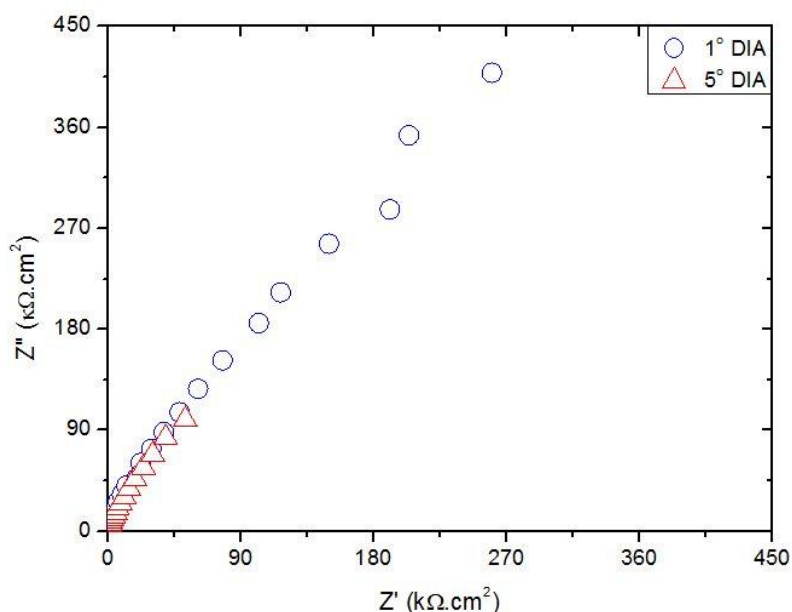


O arco incompleto nas baixas frequências mostra um comportamento principalmente capacitivo. Os valores de capacitância e de resistência à transferência de carga obtidos são apresentados na Tabela 1.

O alto valor do potencial de corrosão mostra que existe um filme de passivação sobre o aço, provavelmente formado durante a preparação do corpo de prova, que não se dissolve na solução, mesmo em presença de cloreto. O ânion dihidrogênio-fosfato auxilia na manutenção da estabilidade do filme passivante de óxido férrico, por agregação à parte externa do filme, junto à solução²⁹. Esse resultado também é confirmado pelo valor da resistência à transferência de carga, que mostra a dificuldade do Fe em se oxidar na interface metal/filme e difundir até a solução. Da mesma forma, baixos valores de capacitância indicam a presença de um filme que mantém suas propriedades de barreira de proteção contra a corrosão, mesmo após cinco dias de imersão.

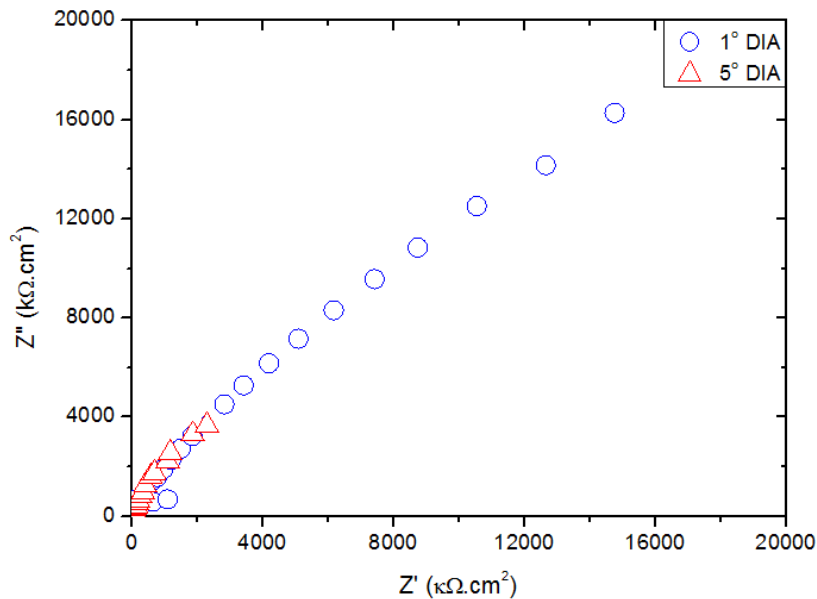
Quando a resina epóxi é aplicada à superfície do aço, o arco capacitivo incompleto (Figura 21) aumenta de diâmetro, indicando maior resistência à corrosão. Isso é confirmado pelo aumento do potencial de corrosão e pela alta resistência do filme (Tabela 1), bem como pela diminuição da capacitância, em relação ao aço sem cobertura de epóxi. Com o tempo, a resistência do filme de epóxi diminui e sua capacitância aumenta, indicando infiltração da solução através de poros, principalmente nas arestas do corpo de prova, onde sua espessura é menor e o filme está, provavelmente, mais tensionado.

Figura 21: Diagrama de Nyquist para o aço com resina epóxi em solução de $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0,5 mol/L + NaCl 3000 ppm, após o 1º e o 5º dia de imersão.



Com a incorporação de fosfonato ao filme de epóxi (Figura 22), os arcos no diagrama de Nyquist aumentam de diâmetro, indicando uma barreira física que impede a oxidação dissolutiva do ferro, mesmo em presença de cloreto.

Figura 22: Diagrama de Nyquist para o aço com resina epóxi fosforada em solução de $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0,5 mol/L + NaCl 3000 ppm, após o 1º e o 5º dia de imersão.



Mesmo após o tempo de imersão, os altos valores do potencial de corrosão da resistência do filme e os baixos valores de capacitância, comparados ao aço com filme de epóxi e com o sem cobertura (Figura 23), confirmam a potencialidade do filme de epóxi-fosforado como cobertura inibidora da corrosão do aço comum para meios eletrolíticos contendo 3000 ppm de cloreto. A ordem de grandeza da capacitância também indica que esse filme é dielétrico ao movimento de cargas e à polarização de suas unidades químicas, sob a ação de um campo elétrico. O aumento do seu valor com o tempo de imersão pode ser um indicativo de alguma forma de descolamento, provavelmente nas arestas, região onde há maior tensão. Além disso, também há a influência da espessura do filme de epóxi. Para os dados apresentados na Tabela 1, o filme de epóxi aplicado sobre o aço tinha espessura de 0,021 mm, enquanto que o filme de epóxi fosforado tinha uma espessura de 0,141 mm. Essa diferença está relacionada com a viscosidade da solução, antes da cura, para aplicação no corpo de prova de aço, ou seja, a solução menos viscosa (epóxi) possibilitou a aplicação de uma camada mais fina de filme. Portanto, a diferença na espessura também pode ter atuado sobre os valores de resistência e capacitância dos filmes de epóxi e epóxi-fosforado: quanto mais espesso é um filme, maior sua resistência e menor sua capacitância.

Figura 23: Diagrama de Nyquist do aço, aço com resina epóxi e aço com resina epóxi-fosforada em solução de $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0,5 mol/L + NaCl 3000 ppm, após o 1º e o 5º dia de imersão.

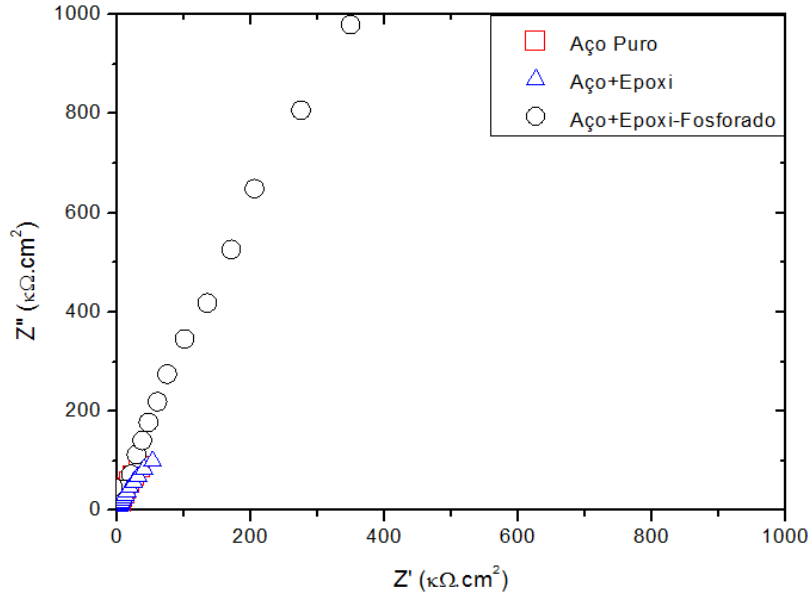


Tabela 1: Valores de impedância obtidos para o aço 1020 em $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0,50 mol.L⁻¹ + NaCl 3000 ppm.

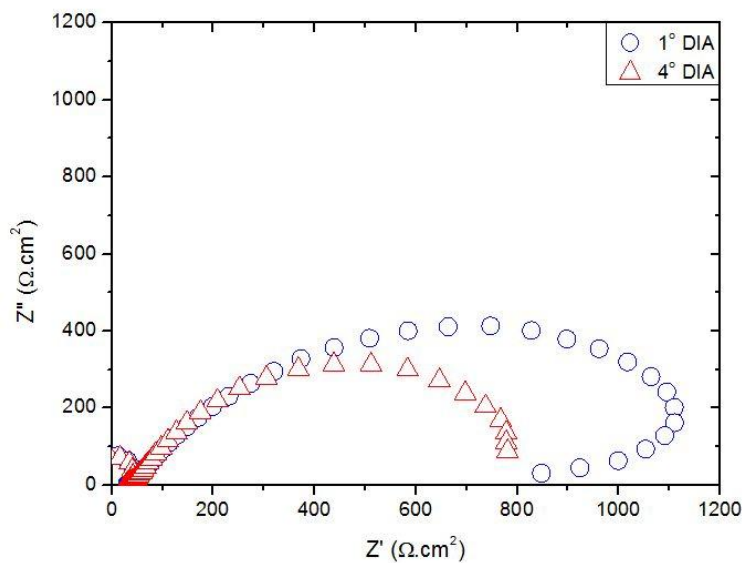
	AÇO PURO			AÇO + EPÓXI			AÇO + EPÓXI FOSFORADO		
	E (mV)	R_P kΩ.cm ²	C_{dc} F.cm ⁻²	E (mV)	R_F kΩ.cm ²	C_F F.cm ⁻²	E (mV)	R_F kΩ.cm ²	C_F F.cm ⁻²
1º dia	-209	588	24,6x10 ⁻⁶	-61	1270	1,036x10 ⁻⁶	-6	77,4x10 ³	2,17x10 ⁻¹⁰
5º dia	-122	416	23,3x10 ⁻⁶	-198	510	15,16x10 ⁻⁶	73	8,51x10 ³	5,44x10 ⁻⁷

b) Solução de NaCl 1,0 mol/L

Os testes de corrosão também foram feitos para condições mais drásticas quanto à agressividade do meio. Para isso foram feitas medidas de impedância eletroquímica no potencial de corrosão ao longo do tempo de imersão em solução de NaCl 1,0 mol/L. Essa concentração representa 5,85% em massa da solução, portanto maior que o teor de cloreto de sódio na água do mar (3,5%).

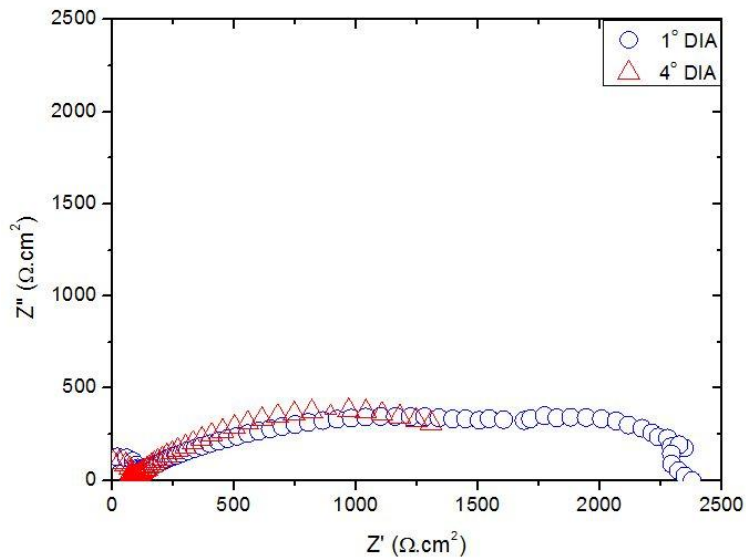
A Figura 24 apresenta o diagrama de Nyquist obtido para o aço puro no 1º e 4º dias de imersão. Quanto maior o tempo de imersão, menor o diâmetro do arco capacitivo, indicando diminuição da resistência à transferência de carga. Após o teste, o corpo de prova estava completamente corroído e a solução com cor marrom devido à presença de produtos de corrosão (ferrugem).

Figura 24. Diagrama de Nyquist para o aço em solução de NaCl 1,0 mol.L⁻¹, após o 1º e o 4º dia de imersão.



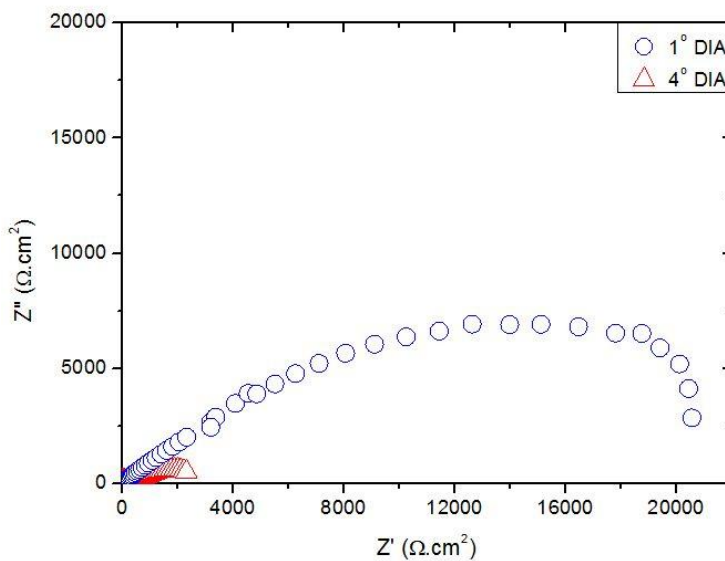
Quando o corpo de prova de aço está coberto com resina epóxi (Figura 25), a resistência do filme é maior do que resistência do metal à transferência de carga. Isso indica que a resina epóxi tem caráter protetor, mas que diminui com o tempo de imersão. Provavelmente, a resina apresenta poros que permitem a passagem de íons cloreto da solução para a interface com o metal, possibilitando a corrosão por ataque dos íons cloretos à base metálica.

Figura 25. Diagrama de Nyquist para o aço com resina epóxi em solução de NaCl 1,0 mol.L⁻¹, após o 1º e o 4º dia de imersão.



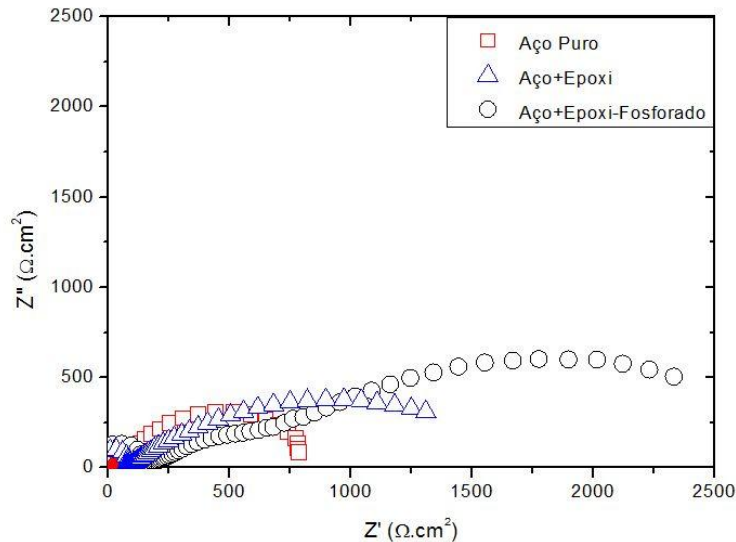
A Figura 26 apresenta os resultados para o corpo de prova de aço coberto com resina epóxi-fosforada. O ânion fosfonato apresenta propriedades passivantes para o ferro, porque forma uma película fosfatizante entre os oxigênios ligados ao fósforo e os átomos da base metálica, que atuam sinergicamente com a resina epóxi na proteção contra a corrosão. Como consequência, os corpos de prova com aplicação da resina epóxi-fosforada foram os que apresentaram a maior resistência à corrosão.

Figura 26. Diagrama de Nyquist para o aço com resina epóxi-fosforada em solução de NaCl 1,0 mol.L⁻¹, após o 1º e o 4º dia de imersão.



É apresentada, na Figura 27, uma comparação dos diagramas de Nyquist obtidos no 4º dia de imersão para o aço puro, o com resina epóxi e o com resina epóxi-fosforada.

Figura 27. Diagrama de Nyquist para o aço, aço com resina epóxi e aço com resina epóxi-fosforada em solução de NaCl 1,0 mol.L⁻¹, após o 4º dia de imersão.



A Tabela 2 apresenta os valores de potencial de corrosão, capacitância da dupla camada elétrica e resistência à transferência de carga para o aço puro, bem como a resistência e capacitância do filme para o aço coberto com resina epóxi e com resina epóxi-fosforada. A dupla camada elétrica para o ferro em solução aquosa apresenta valores de capacitância da ordem de 30 a 100 $\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$. Os altos valores obtidos para o ferro na solução de NaCl, após o 4º dia de imersão, indicam aumento da área do eletrodo, possivelmente pelo aumento da rugosidade da superfície devido ao ataque corrosivo da solução. Já os baixos valores de capacitância obtidos para o corpo de prova coberto com resina epóxi e, principalmente, com resina epóxi-fosforada, mostram a barreira física imposta à passagem de íons cloreto em direção à superfície metálica.

Como exposto anteriormente, a espessura dos filmes depositados interfere nos valores de resistência e de capacitância. Para os dados fornecidos na Tabela 2, a espessura do filme de epóxi aplicado sobre o corpo de prova foi de 0,036 mm, e para o filme de resina epóxi-fosforada foi de 0,166 mm. Portanto, além da presença de grupos fosforados, a maior espessura também auxiliou na maior proteção contra a corrosão dos corpos de prova.

Os baixos valores de capacitância para o filme de epóxi e, principalmente, para o de epóxi-fosforado, estão relacionados com a pequena permissividade das resinas, indicando baixo poder de polarização das moléculas formadoras do polímero, sob a ação de campo elétrico. Isso dificulta o transporte de massa através da camada de resina, impedindo a passagem de íons, na ausência de poros, e mais selante é o filme. Potenciais de corrosão menos negativos, maiores valores de resistência e menores valores de capacitância indicam que resinas epóxi-fosforadas são indicadas para a proteção contra a corrosão do aço 1020 em meio de cloreto 1,0 mol/L.

Tabela 2: valores de impedância obtidos para o aço 1020 em NaCl 1,0 mol.L⁻¹

	AÇO PURO			AÇO + EPÓXI			AÇO + EPÓXI FOSFORADO		
	E (mV)	R_P kΩ.cm ²	C_{dc} F.cm ⁻²	E (mV)	R_F kΩ.cm ²	C_F F.cm ⁻²	E (mV)	R_F kΩ.cm ²	C_F F.cm ⁻²
1º dia	-653	1,18	41x10 ⁻⁶	-458	2,54	6,93x10 ⁻⁶	-478	22,0	9,3x10 ⁻⁸
4º dia	-702	0,77	890 x 10 ⁻⁶	-602	1,68	1,81x10 ⁻⁶	-609	2,71	0,42x10 ⁻⁸

8. Custos

As Tabelas 3 e 4 apresentam os custos referentes aos produtos químicos necessários para produzir 1 kg das duas resinas trabalhadas neste projeto tecnológico:

Tabela 3: Custo para sintetizar 1 kg de resina de óleo de soja epoxidado.

Resina Epoxi		
Componentes	Quantidade (kg)	Custos (R\$)
OSE	0,715	2,15
AM	0,285	37,91
TEA	0,0018	0,19
Total	1	40,24

Tabela 4: Custo para sintetizar 1 kg de resina de óleo de soja epoxidado-fosforado.

Resina Epoxi Fosforada		
Componentes	Quantidade (kg)	Custos (R\$)
OSE	0,795	2,39
H ₃ PO ₄ (3% OSE)	0,025	0,21
AM	0,18	23,94
TEA	0,001	0,11
Total	1	26,65

Nas tabelas acima, para o cálculo dos custos, foram utilizadas as seguintes bases de preços:

- Óleo de soja epoxidado: o valor agregado médio do OSE é de U\$1500/ton. Este valor foi convertido para reais e reduzido à kg, sendo o valor usado de R\$3,00/kg.
- Anidrido maleico: atualmente é cotado em R\$133,00/kg.
- Trietilamina: o valor utilizado foi de R\$146,00/l.
- Acido fosfórico: como base foi utilizado o valor de R\$14,00/l. Em relação ao ácido fosfórico 85% em massa.

O anidrido maleico e a TEA tiveram como base de pesquisa a Sigma-Aldrich. O valor do ácido fosfórico foi retirado do site da empresa Quimibras Indústrias Químicas S/A.

Na Tabela 4, a massa de ácido fosfórico foi calculada em relação a quantidade necessária para preparar, primeiramente, o óleo de soja fosforado.

Como pode ser visto nas tabelas apresentadas acima, a adição do ácido fosfórico compensa também em relação aos custos de produção da resina epóxi. Ao adicionar o ácido, a quantidade necessária de agente de cura é reduzida quase pela metade, devido à diminuição de grupos epóxidos presentes no óleo para a reticulação. Como este último gera o maior gasto na síntese da resina, o ácido, então, diminui muito o seu custo de produção. Ele, ainda, agrega valor ao material produzido, tanto em relação às propriedades de filme anticorrosivo, as quais são superiores a 100% ou mais (em relação ao filme não fosforado e à placa sem filme), quanto em relação à resistência do filme não fosforado.

9. Conclusão Crítica

Resinas epóxi podem ser sintetizadas a partir de reagentes não petroquímicos, como por exemplo, óleo de soja, garantindo fonte renovável de produção. As resinas produzidas possuem propriedades como estabilidade química e adesão a substratos metálicos. Quando o grupo fosfonato é adicionado à síntese, seu custo de produção diminui em 35%, com a vantagem adicional de agregar propriedades anticorrosivas ao aço 1020. Além da barreira física, que impede ou dificulta o contato entre espécies agressivas e o metal base, a presença de grupos fosforados em óleo de soja epoxidado permite a interação química entre os átomos do metal e o oxigênio ligado ao fósforo, formando uma camada fosfatizante, que auxilia na proteção contra a corrosão.

Testes de corrosão, realizados através da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica, ao longo do tempo de imersão de corpos de prova de aço 1020 em solução contendo 3000 ppm de cloreto, mostraram que o filme de resina epóxi-fosforada foi o que apresentou maior valor de resistência e menor valor de capacitância, impedindo totalmente o ataque corrosivo desse ânion. No início da imersão, a resistência do filme apresentou um valor 60 vezes superior ao filme de resina epóxi. Como nenhum processo corrosivo foi observado, os testes foram repetidos em um meio mais agressivo, com concentração de cloreto de 5,8%, superior à da água do mar, que é de 3,5 %. Nesse meio os corpos de prova apresentaram corrosão, principalmente localizada nas arestas, mas ainda assim a resistência do filme de resina epóxi-fosforada apresentou valores mais altos que de resina epóxi.

Os resultados indicam como promissor o desenvolvimento de resinas epóxi-fosforadas, a partir do óleo de soja, para utilização como filmes de cobertura sobre o aço 1020, formando uma camada protetora contra a corrosão devido ao efeito sinérgico de barreira física aliada à camada fosfatizante.

Referências Bibliográficas

AIR PRODUCTS AND CHEMICALS, INC. Keisuke Hakuya et al. **Curing agent for epoxy resin and coating composition**. US2008/0045659A1, 21 Fev.2008. disponível em: <<http://www.freepatentsonline.com/20080045659.pdf>>. Acessado em: Junho de 2012.

ALBERMARLE CORPORATION. Paul F. Ranken & Rene G.E. Herbiet. T: Resina Epóxi Melhorada com formulação de fósforo; preparado; laminado; placa de circuito impresso e método de formação do laminado tendo aumentada estabilidade térmica. US2004029566, 7 Nov. 2006. Disponível em: <http://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/originalDocument?CC=BR&NR=PI0415008A&KC=A&FT=D&date=20061107&DB=EPODOC&locale=en_EP>. Acessado em: Maio de 2012.

BAUER, R. S.; **Chemtech** 1980, v.11, p. 692.

BAUMANN, H.; BÜHLER, M.; FOCHEM, H.; HIRSINGER, F.; ZOEBELEIN, H.; FALBE, J.; **Angew. Chem., Int. Ed. Engl.** 1988, v.27, p.41.

CHUGOKU MARINE PAINTS LTD. Katsuyoshi Amidaiji, et al. **Epoxy Anticorrosive Coating Composition**. US2009/0123758 A1, 14 Maio 2009. Disponível em: <http://www.freepatentsonline.com/20090123758.pdf>. Acessado em: Maio de 2012.

CHUGOKU MARINE PAINTS LTD. Tomohisa Sumida & Ohtake-shi. **Anticorrosive Coating Composition**. US2010/0004355A1, 7.Jan. 2010. Disponível em: <<http://www.freepatentsonline.com/20100004355.pdf>>. Acessado em: Abril de 2012.

FAZENDA, J. M. R. **Tintas e Vernizes**; Abrafati: São Paulo, 1995, p.331.

FISCH, W.; HOFMANN, W.; KOSKIKALLIO, J.; **J. Appl. Chem.** 1956, v.6, p.429.

FURTADO, M. R.; **Química & Derivados**. 1997.

GENTIL, V. **Corrosão, Livros técnicos e Científicos**. Editora S. ^a, Rio de Janeiro, 1997.

GERBASE, A. E.; PETZHOLD, C. L. & COSTA, A. P. O. - **J. Am. Oil. Chem. Soc.**, v.79, p.797, 2002.

GONIS, J.; SIMON, G. P.; COOK, W. D.; **J. Appl. Polym. Sci.** 1999, v.72, p.1479.

HODD, K.; **Step Polymerization**; Eastmond, G. C., Ledwith, A., Russo, P., Sigwalt, P., Ed. São Paulo, 1989, p.667.

HU. J. M, ZHANG. J. Q, CAO. C. N, “**Determination of water Uptake and Diffusion of Cl- ion in Epoxy Primer on Aluminum Alloys in NaCl Solution by electrochemical Impedance Spectroscopy**”, *Progress in Organic Coatings*, v.46, p 279-373, 2003

LEGRAND L., ABDELMOULA M., GÉNIN A., CHAUSSÉ A., J.M.R. *Génin, Electrochimica*, 2000, v.46, p.117.

LEGRAND L., SAVOYE S., CHAUSSÉ A., MESSINA R., *Electrochimica*, 2001, v.46, p.1815.

MARK, H. F.; KROSCWITZ, J. I.; **Emulsion Polymerization to Fibers, Manufacture**; Wiley, J. & S., Ed.New York, 1985, p.421.

MARTINI E.M.A., AMARAL S.T., I.L. MULLER, *Corrosion Science*, v.46, 2004, p2097.

MATEJKA, I.; LÖVY, J.; POKORNÝ, S.; BOUCHAL, K.; DUSEK, K.; **J. Polym. Sci: Part A: Polym. Chem.** 1983, v,21, p.2873.

MAY, C. A.; **Epoxy Resins: Chemistry and Technology**; Decker, M.; (Ed.); New York, 1988; p.5.

MORETTO, E.; FETT, R. **Óleos e Gorduras Vegetais (Processamento e Análise)**; Ed.UFSC: Florianópolis, 1989.

MÜLHAUPT, R.; RÖSCH, J.; **Polym. Bull.** 1993, v.31, p.679.

MUTURI, P.; WANG, D.; DIRLIKOV, S.; **Prog. Org. Coat.** 1994, v.25, p.85.

NAÉ, H. N.; **J. Appl. Polym. Sci.** 1987, v.33, p.1173.

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

PUNCHAIPETCH, P.; AMBROGI, V.; GIAMBERINI, M.; BROSTOW, W.; CARFAGNA, C.; D'SOUZA, N. A.; **Polymer**, 2001, v.42, p.2067.

RECK, R. A.; *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, 1984, v.61, p.187.

SILAEX, 2011, **Agentes de cura para resina epóxi**. Disponível em:

<<http://www.silaex.com.br/agentes%20de%20cura.htm>> Acessado em: 13 de junho de 2012.

SILVA, M. C. S. **Correlação entre Impedância Eletroquímica e Propriedades de Revestimentos Orgânicos**. 65p. Dissertação, PPGEMM, UFRJ. Rio de Janeiro, 2006.

STEVENS, G. C.; RICHARDSON, M. J.; **Polymer**, 1983, v.24, p.851.

TANAKA, Y.; KAKIUCHI, H.; **J. Appl. Polym. Sci.**, 1963, v.7, p.1063.

WANG, C. S.; LIN, C. H.; **Polymer**, 2001, v.42, p.1869.

WEAR, R. L.; BOWMAN, R. L., **Minnesota Mining and Manufacturing Company**, U.S. 3,052,650, 1962.