

Copyright 2016, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2016, em Búzios/RJ no mês de maio de 2016.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Soluções sustentáveis para solubilização de resinas Epóxi em tintas de proteção industrial e marítima

Caio C. S. Molinari^a, Suelbi Silva^b, Diana M. Tosto^c, Sergio Martins^d

Abstract

By using a methodology for determining solubility volumes of polymers aligned with a portfolio of sustainable products, a study was conducted to economically enable and develop specific sustainable solutions for solubilization of epoxy systems, focusing not only on developing solutions from biorenewable sources but also bringing solutions with less impact on human health, less impact on the environment and lower carbon footprint on their production process. And propositions of solutions to replace benzyl alcohol as diluent and/or plasticizer in high solids epoxy systems are suggested.

Keywords: Epoxy, Solubilization, Solvent, Diluent, Plasticizer, Augeo, Benzyl Alcohol, Sustainability and Coatings.

Introdução

Do ponto de vista da sustentabilidade social, o impacto à saúde humana apresenta-se no centro da preocupação, e a substituição de produtos que apresentam impacto prejudicial à saúde é fundamental nas formulações para garantir seu manuseio seguro. No eixo da sustentabilidade ambiental podem-se abordar formulações de tintas associadas ao impacto das matérias-primas ao meio ambiente como, por exemplo, a toxicidade aquática, o uso de matérias-primas de fonte biorenovável, o uso de matérias-primas com menor *carbon footprint* no processo produtivo, à redução de compostos orgânicos voláteis que contribuem para a formação de ozônio na troposfera, entre outros. E o desafio da sustentabilidade econômica é que essas soluções possuam um custo competitivo para o mercado.

Alinhado a este pensamento, observa-se um movimento claro do mercado de tintas e vernizes nos últimos anos em direção à busca de soluções sustentáveis para as mais diversas aplicações, considerando que essas soluções necessitam respeitar não apenas o eixo ambiental da sustentabilidade como também os outros dois eixos, o social e o econômico.

^a Bacharel, Química – SOLVAY

^b Bacharel, Química – SOLVAY

^c Bacharel, Química – SOLVAY

^d Mestrado, Química – SOLVAY

Dentro desse mercado de tintas e vernizes, há um histórico de grande apoio ao tema sustentabilidade vindo do segmento de proteção e manutenção industrial. E, portanto, a SOLVAY, através de sua unidade de negócios conhecida como COATIS que produz e comercializa solventes oxigenados, traz este estudo sobre sistemas epoxídicos para o posicionamento de sua linha de solventes sustentáveis para este mercado.

Uma prova do investimento em tecnologia de solubilização foi o desenvolvimento da ferramenta NG SOLSYS, que permite o desenvolvimento e avaliação de desempenho de sistemas solvente complexos para diversas formulações, sem a necessidade de testes práticos, mas apenas baseados em cálculos termodinâmicos.

1. Sistemas Epoxídicos

O sistema epoxídico é um sistema polimérico termofixo muito usado no segmento de plásticos e compósitos e também muito usado para tintas anticorrosivas. É um sistema bicomponente, onde os dois componentes são mantidos separados e são misturados apenas no momento de uso por serem materiais reativos em temperatura ambiente, e reticulam durante a formação do filme.

Normalmente os componentes são chamados de parte A e parte B, usualmente o componente A é formado por uma resina epóxi, polímero caracterizado pela presença de grupos glicidila em sua estrutura, e o componente B tem a presença de um endurecedor, sendo que os mais usuais são aminas, poliaminas, adutos de amina, amidoaminas ou poliamidas, todos caracterizados pela presença do grupo N-H (1-4).

1.1. Resinas Epóxi

As resinas Epóxi formam uma das classes mais versáteis de polímeros podendo ser usadas nas mais diversas aplicações, como por exemplo, revestimentos para latas, primer automotivo, revestimento para placas de circuitos, encapsulantes de semicondutores, adesivos, compósitos aeroespaciais e, entre esses, um de grande volume de consumo de Epóxi são os revestimentos anticorrosivos para o mercado de proteção e manutenção industrial e marítima.

A maioria das resinas Epóxi, após reticuladas resultam em polímeros amorfos termofixos com uma excelente resistência mecânica e tenacidade; excelentes resistências químicas, à umidade e à corrosão; boas propriedades térmicas, adesivas, e elétricas; entre outras. Uma combinação única de propriedades que geralmente não são encontradas facilmente em outros materiais poliméricos, juntamente com custos relativamente baratos.

A primeira resina epóxi produzida como as mencionadas neste trabalho foi sintetizada na Alemanha em 1933 por Schlack, fazendo a preparação da resina com a introdução do grupo glicidila, já presente em uma substância, em outra espécie química. A epocloridrina foi usada em 1933 e ainda hoje é o composto mais usual para a introdução do grupo glicidila neste tipo de resina, e o bisfenol A também foi o álcool bifuncional usado por Schlack e ainda é normalmente usado para as aplicações mencionadas aqui. E uma relação equivalente dos dois produtos gera o éter diglicidílico do bisfenol A que está na categoria de produtos conhecidos por LER *Liquid Epoxy Resins* (1-4).

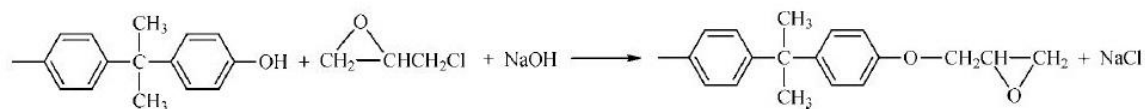


Fig. 1 – Obtenção e estrutura do éter diglicídílico do bisfenol A (3).

Adicionalmente, a partir do éter diglicídílico do bisfenol A, que é a resina epóxi mais básica, pode ser feito um processo chamado de avanço de epóxi com posterior adição de bisfenol A, em temperatura acima de 140°C e com a presença de catalisadores do tipo fosfônio, visando o aumento da cadeia polimérica da resina epóxi. Essas resinas epóxi são chamadas de *SER Solid Epoxy Resins* (1-3,6).

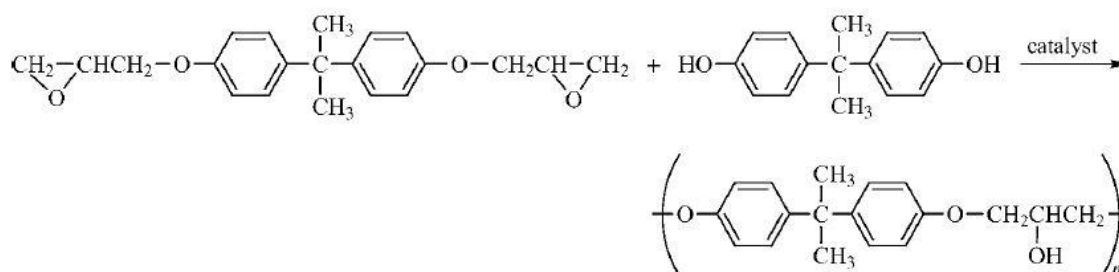


Fig. 2 – Avanço de epóxi a partir do éter diglicídílico do bisfenol A com bisfenol A adicional (3).

1.2. Agentes de Cura

Para as tintas anticorrosivas, a formação do filme durante a reticulação da resina epóxi ocorre com reação espontânea à temperatura ambiente do grupo glicídila presente na resina epóxi com aminas e amidas através de mecanismos de substituição nucleofílica. Sendo que as aminas primárias reagem com o grupo epoxídico se ligando à cadeia e formando uma amina secundária que, por sua vez, reage com um novo grupo epoxídico formando uma amina terciária (1-4).

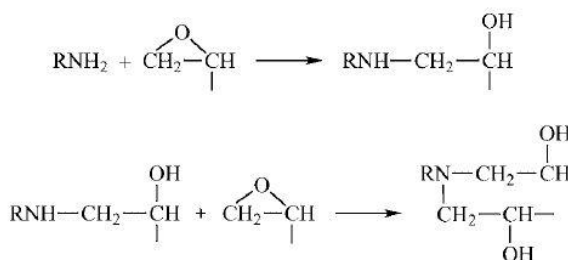


Fig. 3 – Reação de reticulação de um sistema epoxídico (3).

A alta funcionalidade das aminas no componente B é um dos motivos desse desempenho característico dessa classe de polímeros termofixos, pois geram filmes com alta densidade de ligações cruzadas, também conhecido pelo termo em inglês, *crosslink density*. Como pode ser observada na figura 4, a reticulação tridimensional está diretamente ligada ao desempenho do material em diversos aspectos. Com o aumento da densidade de ligações cruzadas, existe proporcionalmente um aumento de reatividade, aumento na dureza, resistência química, impermeabilidade, entre outras características. Por outro lado, reduzi-la gera uma redução na resistência química, maior porosidade e maior flexibilidade (5).

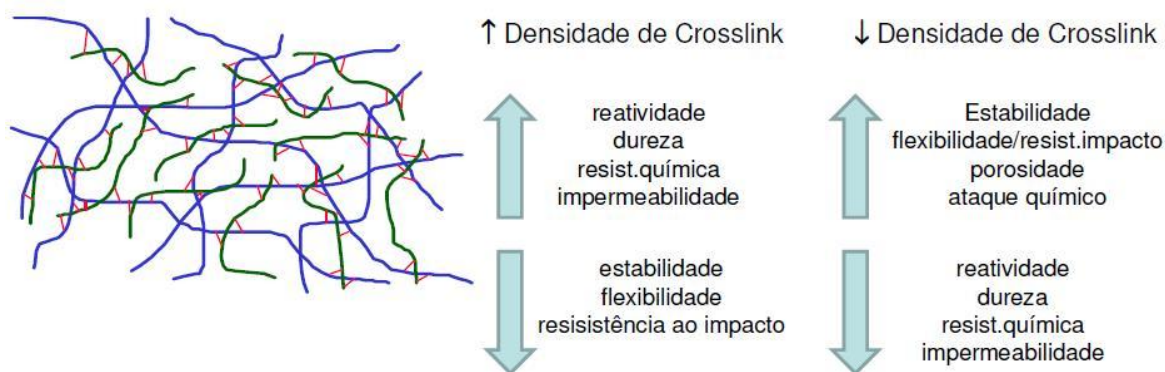


Fig. 4 – Influência da densidade de ligações cruzadas em algumas propriedades do polímero (5).

Portanto a escolha do sistema resina epóxi e agente de cura é essencial para a formulação da tinta anticorrosiva. Porém, existem diversas outras características a serem consideradas. A dureza do filme, por exemplo, além de ser diretamente proporcional à densidade de ligações cruzadas também está diretamente ligada à estrutura do agente de cura. Materiais aromáticos darão uma maior dureza e maior temperatura de transição vítrea e substâncias alifáticas darão maior flexibilidade e menor temperatura de transição vítrea e, por último, os cicloalifáticos apresentam resultados entre os dois últimos.

A reatividade e, por consequência dela, a velocidade da reação de reticulação e o *pot life*, o tempo em que a tinta ainda pode ser usada sem prejudicar a aplicação, também são outras características diretamente afetadas pela estrutura química do agente de cura. Aminas primárias reagem mais rápido que aminas secundárias. Aminas alifáticas reagem mais rápido do que aminas cicloalifáticas, que por sua vez, reagem mais rápido do que aminas aromáticas. A tabela 01 mostra algumas diferenças entre tipos de endurecedores (1-3).

Tabela 1 – Comparação entre tipos de agentes de cura

Tipo	Vantagens	Desvantagens	Aplicações
Aminas Alifáticas	Baixa viscosidade; Cura temp. ambiente; Boa cor; Baixo custo	<i>Pot life</i> curto; Volatilidade; Relação de mistura crítica; Toxicidade; Absorção de Umidade; Amine-Blushing	Piso; Tintas com alto teor de sólidos ou sem solventes; Engenharia Civil; Adesivos
Aminas Cicloalifáticas	Baixa viscosidade; Cura temp. ambiente; <i>Pot life</i> longo; Boa cor; Boas propriedades relacionadas a um alto Tg	Baixa reatividade; Alto custo	Piso; Engenharia Civil; Tintas Industriais e Marítimas; Compósitos Poliméricos; Adesivos
Aminas Aromáticas	Resistência a altas temperaturas (150°C); Ótima resistência química; <i>Pot life</i> longo; Baixa absorção de umidade;	Sólido; Compatibilidade com outras resinas; Baixa reatividade; Toxicidade	Compósitos e tintas de alto desempenho; Adesivos; Encapsulamento elétrico
Amidoaminas	Baixa viscosidade; Volatilidade reduzida; Bom <i>pot life</i> ; Cura temp. ambiente;	Baixo desempenho em temperaturas acima de 65°C; Alguma incompatibilidade com resinas epóxi	Piso; Tintas com alto teor de sólidos ou sem solventes;
Poliamidas	Bom <i>pot life</i> ; Cura temp. ambiente; Flexibilidade; Volatilidade reduzida; Baixa toxicidade	Alta viscosidade; Baixo desempenho em temperaturas baixas; Cor; Custo;	Tintas Industriais e Marítimas; Engenharia Civil; Adesivos;

1.3. Sistemas com alto teor de sólidos

Sistemas epoxídicos com alto teor de não-voláteis, ou até sistemas conhecidos como “sem solventes”, são muito comuns nos segmentos de tintas para piso e também tintas para proteção industrial e marítima.

Como exemplo de uma aplicação onde o teor de sólidos é alto e a quantidade de diluentes não-reativos é muito baixo, pode-se citar a norma da Petrobrás N-2629 Tinta de Acabamento Epóxi sem Solvente, que indica um teor de sólidos por massa de no mínimo 95% (1,3,7).

Para formular uma tinta para esta categoria devem-se escolher componentes que exijam nenhum solvente para alcançar a viscosidade adequada para aplicação. Usa-se, então, uma

resina epóxi que apresente baixa viscosidade, normalmente a resina epóxi líquida com equivalente epóxi entre 182-192 g/eq e uma amina reticulante de viscosidade igualmente baixa e reatividade compatível com o pot life especificado para esta tinta. Se encaixam bem nessas características, principalmente as poliaminas de cadeia pequena, as aminas cicloalifáticas e seus adutos.

Outra estratégia muito utilizada em formulações para essa categoria de produtos é o uso de diluentes reativos, moléculas com baixa massa molecular e que possuam a presença do grupo glicídila na estrutura, como o éster glicídílico do ácido versático, como mostra a figura 5 (1-3).

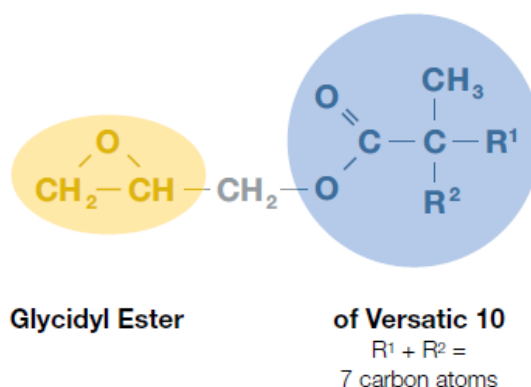


Fig. 5 – Estrutura do éster glicídílico do ácido versático (8).

Além desses, diluentes não-reativos também podem ser usados, mas nestes casos devem ser materiais com baixa taxa de evaporação, de preferência uma substância que solubilize os polímeros dos dois componentes do sistema e atue como plastificante com o objetivo conferir maior flexibilidade à película sem prejudicar sua resistência química.

1.4. *Amine blushing* e a função do Diluente/Plastificante

Por apresentarem baixa viscosidade e exigirem menor quantidade de diluentes para serem aplicados, sistemas de base resina epóxi líquida, curados com aminas alifáticas e/ou amidoaminas são muito usados para formulação de tintas anticorrosivas de altos sólidos de cura à temperatura ambiente. Porém a ocorrência de *amine blushing* pode se tornar uma desvantagem dessa classe de produtos. Esse fenômeno é observado através da presença de uma névoa acinzentada oleosa na superfície do filme que gera redução de brilho, podendo implicar posterior amarelamento, dificuldade na repintura, delaminação da tinta que for aplicada por cima ou até interferir na adesão entre demãos da tinta. Três possíveis causas são discutidas em diversos trabalhos científicos.

Poliamidas e amidoaminas; e resinas epóxi de bisfenol A possuem uma reatividade adequada e são mutuamente solúveis em diluentes usados para sistemas epoxídicos, mas alguns desses materiais não são compatíveis na ausência deles, e durante a evaporação dos diluentes pode ocorrer separação de fases podendo gerar reticulação incompleta dos dois componentes no filme polimérico da tinta.

No caso das aminas alifáticas, algumas de baixa massa molecular mostram uma tendência de exudar para a superfície do filme, indo para a interface entre o filme e o ar. Além disso,

existe mais uma possível causa para as amins alifáticas: a alta densidade de ligações cruzadas do filme polimérico e a alta reatividade dessa classe de agentes de cura aliados a uma cura em temperatura baixa ou temperatura ambiente. Nestas condições, durante a formação do filme polimérico com o surgimento de ligações cruzadas, a temperatura de transição vítrea (T_g) do sistema sobe exponencialmente e rapidamente alcança a temperatura de aplicação do produto. Neste ponto, a cinética da reação começa a ser limitada mais pela mobilidade dos reagentes do que pela reatividade dos dois componentes. E quando o T_g chega a valores entre 40°C e 50°C acima da temperatura de aplicação, a reação praticamente deixa de ocorrer, fazendo com que a reticulação dos dois componentes fique incompleta no filme polimérico da tinta.

Nos dois casos, a reticulação incompleta deixa grupos funcionais amínicos livres na superfície do filme e, como mostra a figura 6, na presença de umidade e dióxido de carbono, as amins primárias livres reagem com o ácido carbônico, gerando o ácido carbâmico que, por sua vez, reagem novamente com amins primárias gerando carbamatos na superfície do filme (1-3).

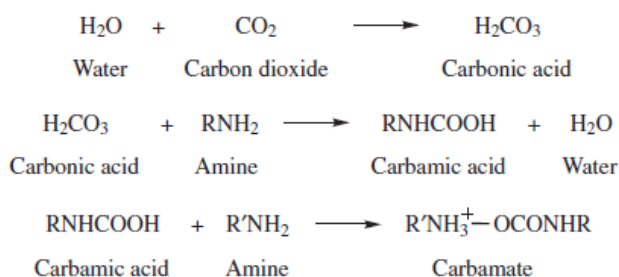


Fig 6 - Mecanismo de formação de carbamatos na superfície do filme polimérico (3).

No primeiro caso, a incompatibilidade dos dois componentes pode ser contornada conhecendo o volume de solubilidade dos dois polímeros e escolhendo um diluente adequado para o sistema, preferencialmente um solvente com alto ponto de ebulição para garantir que os materiais permaneçam compatíveis por mais tempo. Além disso, é comum a utilização do conceito de “tempo de indução”, que consiste na mistura dos dois componentes de 30min a 1h antes da aplicação, e o produto dessa reação parcial ajuda a compatibilizar os dois componentes. No momento da aplicação as amins primárias, que possuem maior reatividade e são as que geram os carbamatos, já terão reagido quase completamente, reduzindo a presença de amins primária livres na superfície do filme.

Em alguns casos, indica-se também o uso de catalisadores, pois aumentar a velocidade de reação diminui a exposição do filme não curado com a umidade e gás carbônico, em contrapartida, o seu uso excessivo pode reduzir drasticamente o *pot life* da tinta e dependendo do catalisador, pode impactar negativamente no desempenho do polímero.

Para as amins alifáticas são sugeridos tempos de indução menores, por essas moléculas apresentarem maior reatividade. Alguns fabricantes de agentes de cura sugerem, inclusive, amins que possuam menor tendência para formação de carbamatos mas essas normalmente apresentam um custo maior.

Uma estratégia alternativa, indicada em diversos estudos para quando a amina usada possui tendência de formação de *amine blushing*, é o uso de um diluente que tenha a função adicional de plastificante. Os aditivos plastificantes são muito usados no segmento de plásticos e compósitos para redução de T_g e para dar maior flexibilidade e mobilidade para os polímeros. Essa redução na temperatura de transição vítrea do polímero termofixo impacta diretamente na mobilidade do sistema epoxídico, fazendo com que a cinética da reticulação tridimensional seja favorecida, aumentando o grau de reticulação do filme polimérico e reduzindo a presença de aminas primária livres na superfície do filme (1-3,9-13).

Para este fim, diversos diluentes podem ser usados como plastificantes, entre eles o álcool furfurílico, ftalato de dibutila, o nonilfenol, que é muito utilizado para sistemas que devem ser totalmente livres de COV (Compostos Orgânicos Voláteis), entre outros, mas o mais popular no segmento de tintas para proteção industrial e marítima é o álcool benzílico (3).

Mills estudou a formação de *amine blushing* em tintas epoxídicas após verificar a delaminação de um acabamento poliuretânico aplicado sobre um primer epoxídico, e confirma essas causas para o problema. Porém, também traz uma preocupação adicional, a formação de carbamatos pode também ocorrer durante a produção do agente de cura, com a possível incorporação de umidade e dióxido de carbono devido a uma agitação excessiva do componente B (12).

Outra pesquisa recente, descrita por *Tuchscherer*, para as causas da formação de *amine blushing*, confirma as teorias anteriores, porém neste trabalho alguns métodos analíticos foram estudados para confirmação de formação de carbamatos, como cromatografia e espectrofotometria; e foi concluído que o kit de teste *Elcometer 139 Amine Blush* é uma excelente alternativa para o mercado de tintas, é uma análise rápida e de baixo custo que foi desenvolvida especificamente para a indústria de tintas adaptando-se um método baseado na resposta biológica de algumas enzimas a carbamatos (13).



Fig 7 - Elcometer 139 Amine Blush Swab Test Kit (14).

2. Soluções Sustentáveis e o Álcool Benzílico

Em sistemas epoxídicos, o alvo para os projetos de desenvolvimento de aplicações na maioria dos casos envolve a substituição de Álcool Benzílico e Nonilfenol. Desses, o Nonilfenol é mais usado em plásticos, compósitos e tintas para piso, e o Álcool Benzílico tem alto volume de consumo no segmento de tintas de proteção industrial e marítima.

2.1. Solventes Sustentáveis

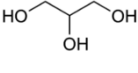
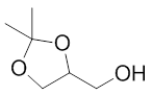
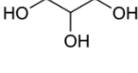
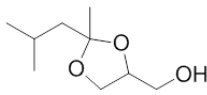
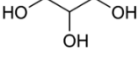
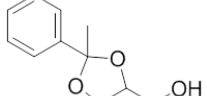
Essa nova família de solventes foi desenvolvida considerando os três pilares da sustentabilidade: o econômico, o social e o ambiental. Portanto, são substâncias produzidas por um processo patenteado e competitivo economicamente, apresentam baixa toxicidade para seres humanos, odor suave e alto ponto de fulgor. Além disso, no eixo ambiental, pode-se observar o uso de processos com baixo *carbon footprint* e materiais produzidos a partir de fontes renováveis, especificamente a glicerina do programa brasileiro de biodiesel, são inerentemente biodegradáveis e de forma geral apresentam baixa toxicidade aquática.



Fig 8 – Família Augeo® de Produtos.

Como mostra a tabela 3, a partir de um processo patenteado, essa família de solventes sustentáveis é produzida reagindo-se glicerina com um solvente para formar um cetil ou um acetal. Portanto, trocando o solvente usado na reação chega-se a cetais e acetais com estruturas e propriedades diversas.

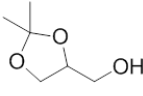
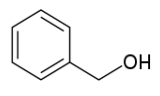
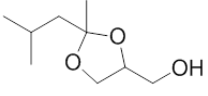
Tabela 3 – Reações para produção de Solventes Sustentáveis

Matérias Primas		Produtos	
 GLICERINA	+	SOLVENTE 1	 Augeo® SL 191
 GLICERINA	+	SOLVENTE 2	 Augeo® Film
 GLICERINA	+	SOLVENTE 3	 Augeo® Film HB

2.2. Solventes Sustentáveis em comparação com Álcool Benzílico

A linha Augeo® já tem obtido sucesso nos mercados de tintas e vernizes, limpadores domésticos, limpadores industriais, fragrâncias, entre outros, substituindo principalmente glicóis e acetatos de glicóis, porém, como o escopo deste estudo são tintas anticorrosivas para proteção industrial e marítima, uma comparação com o álcool benzílico foi feita. A princípio, propriedades e dados da ficha de segurança dos produtos foram coletados, e a tabela 4 apresenta esses dados.

Tabela 4 – Comparação de propriedades entre Solventes Sustentáveis e Álcool Benzílico (15-21)

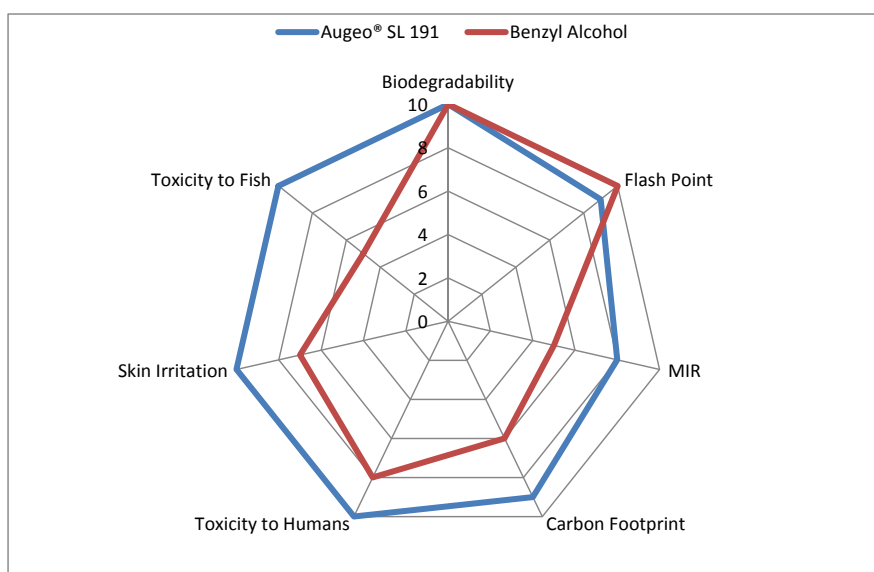
Propriedades	Augeo® SL 191	Álcool Benzílico	Augeo® Film
Estrutura			
CAS Number	100-79-8	100-51-6	5660-53-7
Peso Molecular	132	108	175
Ponto de Ebulição (°C)	191°C	205°C	230°C
Solubilidade em Água a 20°C (% massa)	100%	3,5%	3,0%
Parâmetro de Solubilidade (j/cm ³) ^{1/2}	δD	16,0	18,4
	δP	7,2	6,3
	δH	19,3	13,7
Densidade a 20°C (g/cm ³)	1,069	1,045	1,003

De imediato, é possível observar que os dois solventes sustentáveis da linha Augeo® trazem a possibilidade de desenvolvimento de soluções customizadas para cada situação encontrada no mercado, não apenas usando os dois solventes separadamente, mas também usando suas blends, o que traz um maior controle para o formulador em relação à plastificação, solubilização e evaporação em sistemas epoxídicos.

Outra observação interessante é que o Augeo® SL 191 apresenta um parâmetro de solubilidade com dH muito superior ao dH dos outros dois, o que em alguns casos pode ser ideal para compatibilizar aminas mais polares com resinas epóxi.

Tabela 5 – Comparação de sustentabilidade entre o Solvente Sustentável e Álcool Benzílico (17-23)

Propriedades	Augeo® SL 191	Álcool Benzílico
Ponto de Fulgor (°C) Vaso Fechado	91	96
MIR (g O ₃ / produto)	2,01	5,11
Pegada de Carbono (Kg CO ₂ /eq)	1,67	3,88
Biodegradabilidade	Inerentemente degradável	Facilmente degradável
Toxicidade Aguda DL50 oral, rato (mg/Kg)	7000	1230
Irritação dos Olhos	Provoca irritação	Provoca irritação
Irritação da Pele	Não provoca irritação	Tolerância de 24h
Toxicidade Aquática CL50, peixes (mg/L)	16700,0	460,0



Gráf. 1 – Comparação de sustentabilidade entre Álcool Benzílico e Augeo® SL 191

O solvente sustentável apresenta boa competitividade econômica em relação ao álcool benzílico, apresentando performance semelhante, o que explica o sucesso de sua utilização em diversas formulações de sistemas epóxi em diversos clientes ao redor do mundo. Porém, além de seu bom desempenho, os aspectos de HSE também contribuem para que o solvente sustentável seja a alternativa técnica e ecologicamente correta para esta aplicação, e a tabela 5 apresenta esses dados comparativos de segurança, saúde e meio ambiente para o Álcool Benzílico e o Augeo® SL 191, e o gráfico 1 é uma representação autoexplicativa desta análise, e os benefícios da substituição de álcool benzílico ficam ainda mais claros quando analisados por esta ótica do desenvolvimento sustentável.

O ozônio na estratosfera é benéfico por fazer a absorção parcial do ultravioleta que chega no planeta, e verifica-se que esse solvente sustentável apresenta redução na formação de ozônio troposférico por ter uma menor reatividade fotoquímica, diminuindo os diversos efeitos nocivos à saúde humana e ao ecossistema terrestre causados pelo ozônio formado nessa região.

Além disso, a pegada de carbono do processo produtivo do álcool benzílico é 3,88 Kg CO₂/eq e do Augeo® SL 191 é 1,64 Kg CO₂/eq, e ainda cai para 0,64 Kg CO₂/eq se for considerado o dióxido de carbono biogênico, que é aquele consumido durante a plantação da soja, que é uma das fontes da glicerina usada para a produção dessa linha de solventes. Ou seja, há um ganho enorme de redução nas emissões de gases que promovem o efeito estufa.

Porém, o pior item é a toxicidade aquática que para o álcool benzílico é extremamente alta, o que gera um grande questionamento relacionado ao uso desde diluente em sistemas epoxídicos de tintas de proteção marítima com a função de plastificante, visto que parte do solvente ficará retido no filme durante a reticulação (17-23).

2.3. Álcool Benzílico como Acelerador

O anel oxirano altamente tensionado das moléculas dos epóxidos torna-os muito mais reativos em relação à substituição nucleofílica do que outros éteres. Porém, principalmente em casos onde o nucleófilo é fraco, a substituição nucleofílica com catálise ácida é importante, pois ajuda a abertura do anel epóxido através da sua protonação, oferecendo um grupo retirante melhor, uma base mais fraca (24).

Então, conhecendo os mecanismos de substituição nucleofílica em reações com epóxidos e sabendo-se que na ausência de um ácido forte os álcoois apresentam baixa acidez e se comportam como doadores de prótons, foi proposto um mecanismo para explicar a aceleração da reação de resinas epóxi e aminas na presença de álcoois. Como mostra a figura 9, o anel epóxido é parcialmente protonado, deixando-o mais suscetível a um ataque nucleofílico de aminas, e essa reatividade é diretamente proporcional à acidez do álcool (3,25).

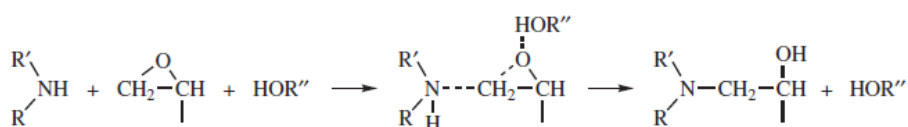


Fig 9 – Mecanismo de reação epóxi-amina na presença de álcoois (3)

Tendo isso em mente, pode-se traçar uma relação direta entre o potencial dos álcoois de acelerar a reação entre os dois componentes em um sistema epoxídico e o pK_a desse álcoois. Os valores de diversos álcoois e alguns ácidos estão listados na tabela 2 (24-26).

Tabela 6 – Valores de pK_a para alguns ácidos

Substância	pK_a
Ácido sulfúrico	-9,0
Ácido salicílico	2,97
Ácido acético	4,75
Fenol	9,9
Nonilfenol	10,4
Álcool benzílico	15,4
Água	15,74
Etanol	15,9
Ciclohexanol	16,0
Álcool terc-butílico	18,0

O pK_a , por sua vez, é diretamente proporcional à estabilização do íon alcóxido formado a partir do álcool. Portanto, nota-se que o terc-butanol apresenta menor acidez devido ao impedimento estérico de um álcool terciário e os dois fenóis apresentam maior acidez devido à maior estabilização do íon fenóxido proveniente de suas estruturas de ressonância, como mostra a figura 10 (26).

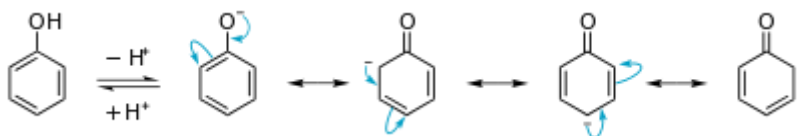


Fig 10 – Estruturas de ressonância do íon alcóxido do fenol

Portanto, pode-se concluir que o álcool benzílico e a linha Augeo de solventes sustentáveis possuem potencial similar de acelerar uma reação de resinas epóxi com aminas, porém o nonilfenol apresenta maior potencial de aceleração, o qual também é usado como diluente plastificante em sistemas epoxídicos.

Em contrapartida, o efeito da variação da concentração do álcool benzílico e de fenóis na reação de cura de resinas epóxi e aminas foi investigado, e evidências indicam que o efeito catalítico do álcool benzílico é quase nulo em sistemas curados em temperatura ambiente e foi verificada uma ligeira aceleração da reação com o uso de fenóis. Porém, para os dois casos verifica-se que o maior benefício do uso dessa classe de diluentes é a plastificação do filme polimérico termofixo com o objetivo de aumentar a mobilidade dos componentes durante a reticulação, o que ajuda a aumentar o rendimento da cura, e o efeito catalítico só foi observado quando os álcoois foram usados em concentrações abaixo de 3.0 phr (*parts per hundred resin*), e adições acima deste valor servem apenas para diluir as concentrações dos dois grupos reativos, prejudicando a cinética (27-28).

3. Solubilidade de Polímeros

3.1. Parâmetro de Solubilidade de Hansen (HSP)

Parâmetros de solubilidade, também chamados de parâmetros de energia coesiva, derivam da energia requerida para converter um líquido em gás. Esse conceito foi inicialmente proposto por Hildebrand em 1916, que definiu o parâmetro de solubilidade como sendo a raiz quadrada da Densidade de Energia Coesiva (CED):

$$\delta = (E/V_m)^{1/2} \quad (\text{Eq. 1})$$

Em que E é a energia de vaporização e V_m o volume molar do solvente em questão. A energia de vaporização é uma medida direta da energia coesiva total que mantém as moléculas do líquido juntas, pois todas as interações deverão ser rompidas para que ocorra a evaporação. Portanto, é importante enfatizar o fato de que o parâmetro de Hildebrand é fundamentalmente uma propriedade do estado líquido, e apresenta como limitação o fato de que no desenvolvimento de sua aproximação são consideradas apenas interações fracas (forças de dispersão), negligenciando a existência de interações mais significativas como interações polares e ligações de hidrogênio.

E em 1967, Hansen propôs uma extensão dos modelos de parâmetros de solubilidade anteriores, e com isso definiu que a energia coesiva total (E) é constituída pela contribuição de 3 principais forças de interação:

E_D : interações apolares (forças dispersivas);

E_P : interações polares (forças dipolo-dipolo e dipolo-dipolo induzido);

E_H : interações fortes como ligação de Hidrogênio (ou outras de associação específicas como ácido-base de Lewis).

$$E = E_D + E_P + E_H \quad (\text{Eq. 2})$$

Resultando em um parâmetro de solubilidade total representado pela contribuição de 3 parâmetros de solubilidade parciais chamados de Parâmetros de Solubilidade de Hansen (HSP: δ_D , δ_P e δ_H):

$$\delta^2 = \delta_D^2 + \delta_P^2 + \delta_H^2 \quad (\text{Eq. 3})$$

Os valores de parâmetros de solubilidade de solventes e resinas são muito importantes para a indústria e são utilizados na previsão das relações de solubilidade polímero/solvente (29-30).

3.2. Volume de Solubilidade de Polímeros

O primeiro passo para essa avaliação consiste em se determinar o volume de solubilidade do polímero através da avaliação da sua solubilidade em diferentes solventes, separando os resultados em dois diferentes grupos, solúvel e insolúvel, e a partir destes resultados construir a região de solubilidade.

Os solventes são representados por pontos no espaço tridimensional com dimensões δ_D , δ_P e δ_H , como mostra a figura 11. E na figura 12 observa-se um polímero sendo representados por volumes no mesmo plano.

O volume apresenta as seguintes dimensões: centro C (d, p, h) e raio (R0)

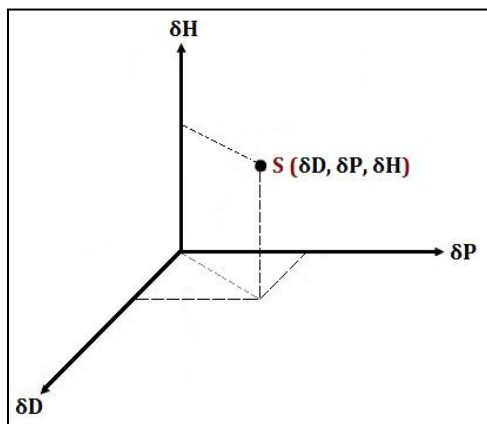


Fig. 11 – Solvente representado por um ponto no plano tridimensional.

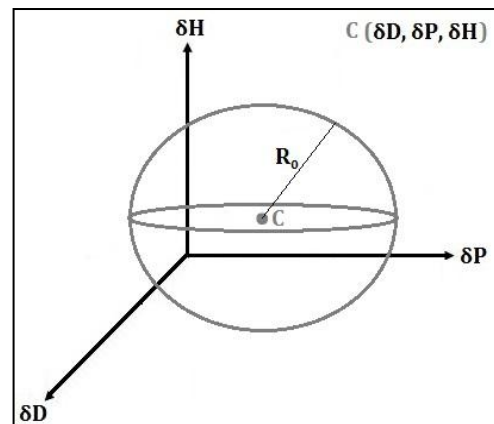


Fig. 12 – Polímero representado por um volume no plano tridimensional.

Caso o solvente encontre-se dentro da superfície de solubilidade do polímero, ele será um ativo. Caso ele encontre-se fora, ele não será um solvente adequado para solubilização, podendo ser utilizado como diluente.

Matematicamente, para se determinar a posição de um solvente em relação à superfície de solubilidade, é utilizada a equação abaixo para medir a distância (Ra) entre o solvente e o centro da superfície de solubilidade do polímero.

$$(\text{Ra})^2 = 4(\delta_{D_2} - \delta_{D_1})^2 + (\delta_{P_2} - \delta_{P_1})^2 + (\delta_{H_2} - \delta_{H_1})^2$$

A solubilidade ou afinidade solvente/polímero pode ser quantificada diretamente pela razão R_a/R_0 , chamada de Diferença de Energia Relativa (RED) que reflete uma distância normalizada entre o solvente e o centro do volume do polímero.

$$RED = R_a/R_0$$

Sendo R_a a distância do solvente ao centro do volume de solubilidade do polímero, e R_0 a distância do centro à superfície do volume.

Portanto, baseados na definição acima, três situações podem ocorrer:

- $0 < RED < 1$: solvente dentro do volume (solubilidade)
- $RED = 1$: uma condição de fronteira (limite de solubilidade)
- $RED > 1$: solvente fora do volume de solubilidade (região de insolubilidade).

As figuras 13 e 14 abaixo apresentam as regiões de solubilidade e insolubilidade, respectivamente para os solventes S_1 e S_2 .

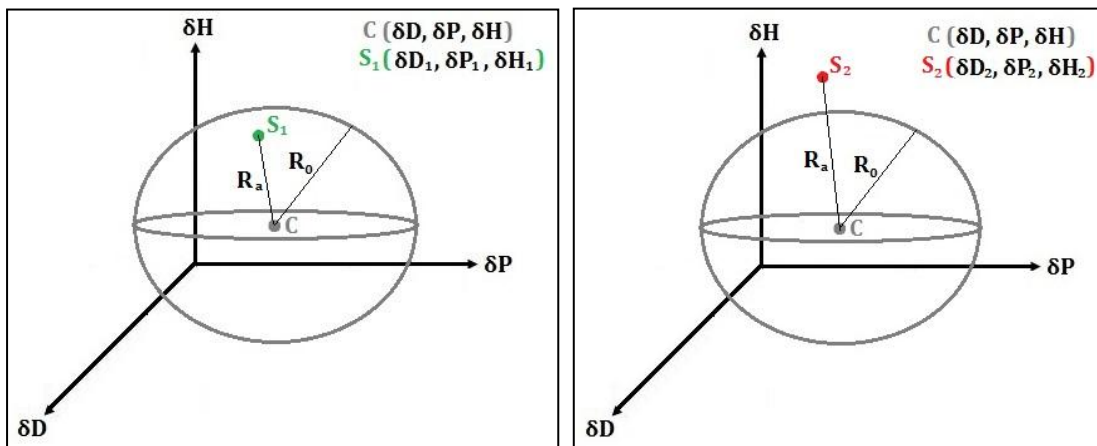


Fig. 13 – Solvente (S_1) dentro do volume de solubilidade do polímero C, caracterizado como solúvel. ($0 < RED < 1$)

Fig. 14 – Solvente (S_2) fora do volume de solubilidade do polímero C, caracterizado como insolúvel. ($RED > 1$)

Assim sendo, a avaliação de solubilidade depende da relação das distâncias R_a e R_0 , que por sua vez, dependem exclusivamente da definição do volume de solubilidade do polímero que está sendo avaliado, pois ele define dois pontos chaves para determinação das distâncias: centro, que é responsável pela determinação das duas distâncias (R_a e R_0) e o raio da superfície, que é responsável pela determinação de R_0 .

Dois exemplos são dados nas figuras 15 e 16 abaixo, onde são apresentados casos de como uma pequena mudança na definição do volume de solubilidade impacta negativamente no resultado da avaliação das distâncias, e como consequência, na determinação da solubilidade do polímero.

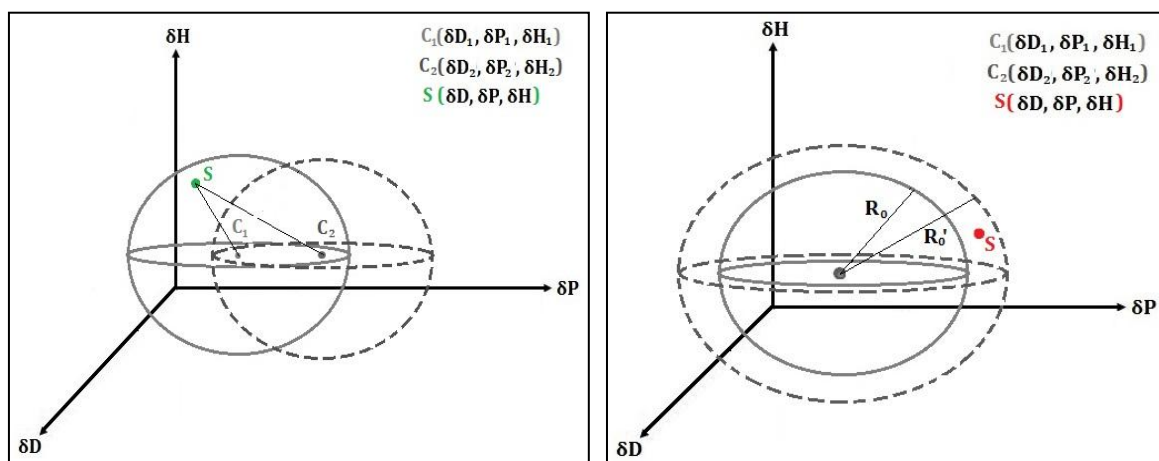


Fig. 15 – Deslocamento de centro do volume de solubilidade do polímero.

Fig. 16 – Variação de raio do volume de solubilidade do polímero.

Na figura 15, uma pequena distorção na avaliação do centro, faz com que o solvente S, passe de uma condição de ser considerado solúvel numa situação para insolúvel por um simples deslocamento de centro. Já na figura 16, um equívoco na definição do raio, pode levar ao mesmo equívoco da avaliação do solvente. Fica clara a importância da definição do volume de solubilidade na teoria HSP (29-30).

3.3. NG Solsys

Hansen utilizou, em seus estudos originais, um software chamado SPHERE para determinar, matematicamente, os volumes de solubilidade de diferentes polímeros a partir dos dados do teste de solubilidade com 150 solventes.

A RHODIA, após um grande projeto de otimização que foi patentado e é conhecido como NG SOLSYS, executa essa análise com apenas 36 solventes, sendo que são solventes mais usuais no mercado e que representam cada grupo funcional, mostra a solubilidade do polímero com o sistema de solventes durante toda a evaporação e formação de filme e, além disso, realiza essas simulações acrescentando critérios físico-químicos de avaliação juntamente com os critérios matemáticos de Hansen para o ajuste da superfície.

Muitas vezes, a diferença do ajuste, que utiliza critério exclusivamente matemático e o que utiliza critérios matemáticos e físico-químicos, é muito pequena para um mesmo polímero. Porém, existem situações específicas em que essas diferenças são mais importantes e podem definir o sucesso de representação da realidade.

A seguir são apresentados na figura 17, os volumes de solubilidade um poliéster específico, que foram determinados pelos dois critérios. O volume 1 representa o critério exclusivamente matemático, enquanto o volume 2 representa o critério matemático aliado ao físico-químico. Verifica-se uma diferença importante entre eles.

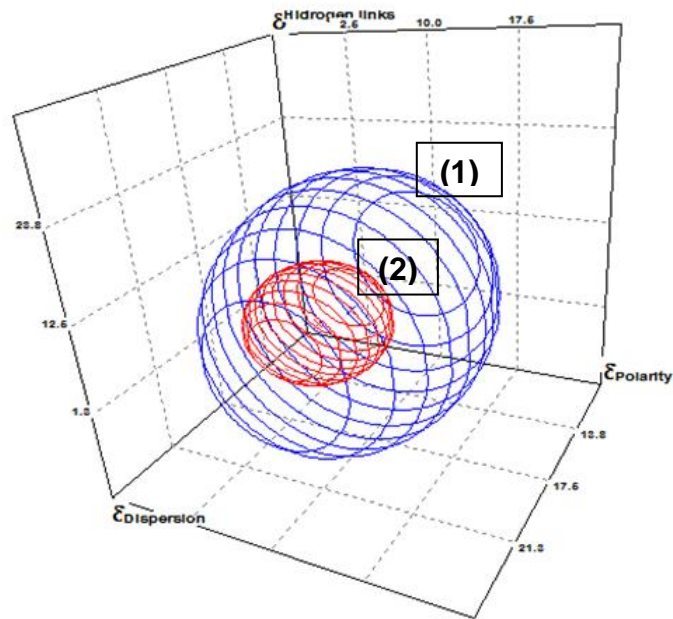


Fig. 17 – Volume de solubilidade de um poliéster específico.

(1) Volume de solubilidade determinado por critérios matemáticos.

(2) Volume de Solubilidade determinado por critérios matemáticos e físico-químicos.

Metodologia

1. Volume de Solubilidade

Com o objetivo de comparar a solubilidade da Resina Epóxi com as propostas foi usado o método UQP-3-SOL-DA-003 rev9 da RHODIA para definição do volume de solubilidade de uma resina epóxi líquida com equivalente epóxi igual a 187 g/eq usando a ferramenta NG SOLSYS. A determinação do volume de solubilidade ou miscibilidade (no caso líquido/líquido) da substância foi feita em estudo nos três eixos: dispersão, polaridade e pontes de hidrogênio.

O método diz que, para realização do ensaio, devem ser utilizados 36 solventes que representam cada grupo funcional, sendo eles distribuídos em hidrocarbonetos, cetonas, ésteres, glicóis, ésteres de glicóis, álcoois e água. As diluições devem ser feitas na concentração que o polímero será diluído, pesou-se, então, 80% da resina e 20% de cada solvente. E os materiais nos tubos de ensaio foram homogeneizados por 24 horas, e deixados em repouso por 7 dias.

Então, as leituras são feitas de três maneiras, como mostra a figura 18. Solúvel (S), quando há interação completa entre a substância e o solvente, a solução fica homogênea, ou seja, não há separação de fase e/ou sólido aparente. Parcialmente solúvel (PS), quando se percebe certa interação entre o solvente e a substância, mas não totalmente. Insolúvel (I), quando não há interação entre o solvente e a substância gerando uma solução completamente heterogênea, ou seja, há separação de fase e/ou sólido aparente.

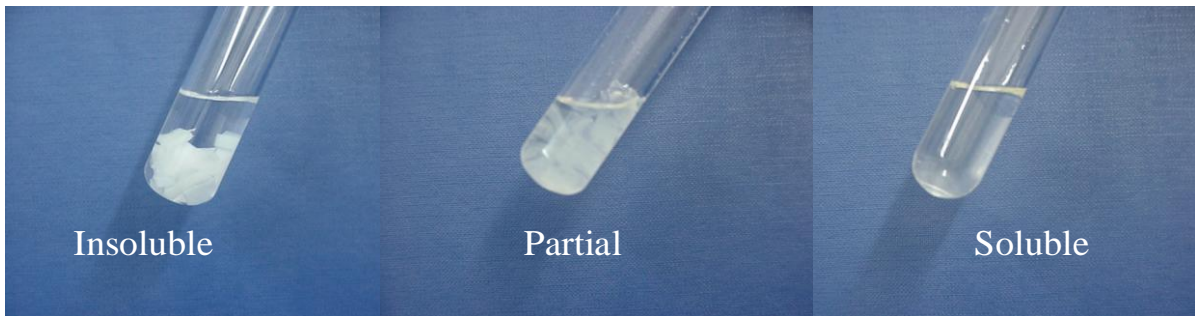


Fig. 18: Exemplo de resultados práticos do Parâmetro de Solubilidade.

Essas informações são incluídas na ferramenta NG SOLSYS e, através dos modelos citados no capítulo 3.2 da introdução teórica, um volume de solubilidade do polímero é gerado, possibilitando simulações de solubilidade com diversos solventes e misturas de solventes.

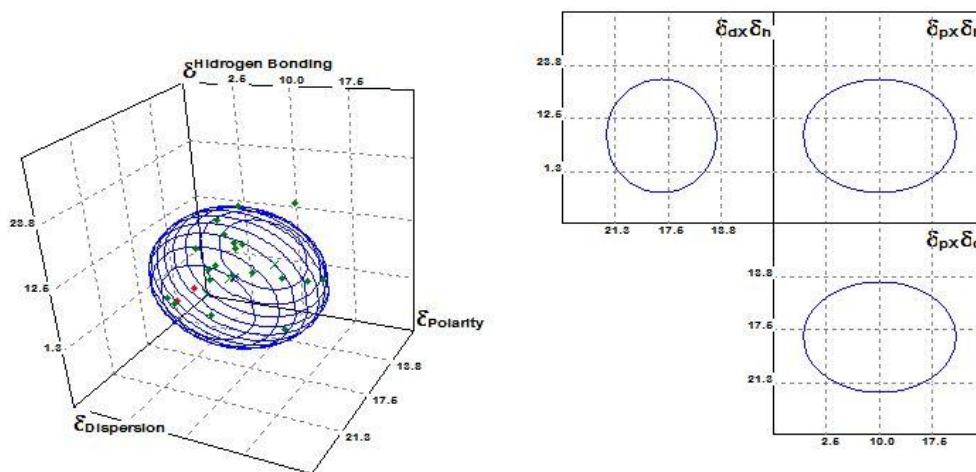


Fig. 19: Exemplo de Volume de Solubilidade de um Polímero.

Além disso, após ter o volume de solubilidade criado, simulações de solubilidade podem ser executadas usando a ferramenta NG Solsys com mais de 350 solventes que possuem suas constantes físico-químicas cadastradas no banco de dados.

2. TER Taxa de Evaporação Relativa

Com o objetivo de comparar a taxa de evaporação dos solventes foi usado um evaporômetro automático e os testes foram executados seguindo o método UQP-3-SOL-DA-016 rev4 da RHODIA, que é baseado na ASTM D3539, sob condições controladas de temperatura, umidade relativa e fluxo de nitrogênio.

Para realização do ensaio, o método diz que por convenção deve-se usar o acetato de butila (grau P.A.) como padrão para a calibração do equipamento. A temperatura deve estar em $25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ e a umidade relativa entre 5% e 10%. A vazão de nitrogênio deve ser ajustada de acordo com a evaporação do acetato de Butila, onde 90% de $0,700\text{g} \pm 0,020\text{g}$ de acetato de butila deve evaporar entre 460 s e 480 s.

Após calibrado, o solvente em teste é analisado através de uma relação entre o tempo de evaporação de 90% da massa do solvente em teste contra o tempo de evaporação de 90% da massa de acetato de Butila, conforme a equação abaixo.

$$\text{Taxa de Evaporação Relativa (TER)} = \frac{\text{Tempo de Evaporação Acetato n-Butila} \times 100}{\text{Tempo de Evaporação do solvente em teste}}$$

Resultados e discussão

1. Volume de Solubilidade

A resina epóxi líquida com equivalente epóxi igual a 187 g/eq foi analisada usando a ferramenta NG SOLSYS e seu volume de solubilidade pode ser observado nas figuras 20 e 21.

De maneira geral, observa-se que a resina epóxi líquida possui uma boa compatibilidade principalmente com cetonas e ésteres, os hidrocarbonetos estão bem no limite de solubilidade e os álcoois de cadeia pequena solubilizam parcialmente.

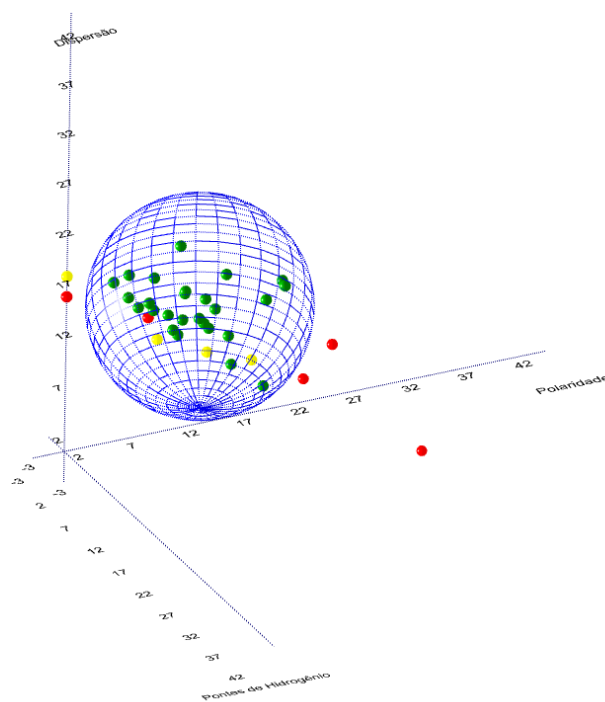


Fig. 20: Volume de solubilidade 3D da resina epóxi líquida

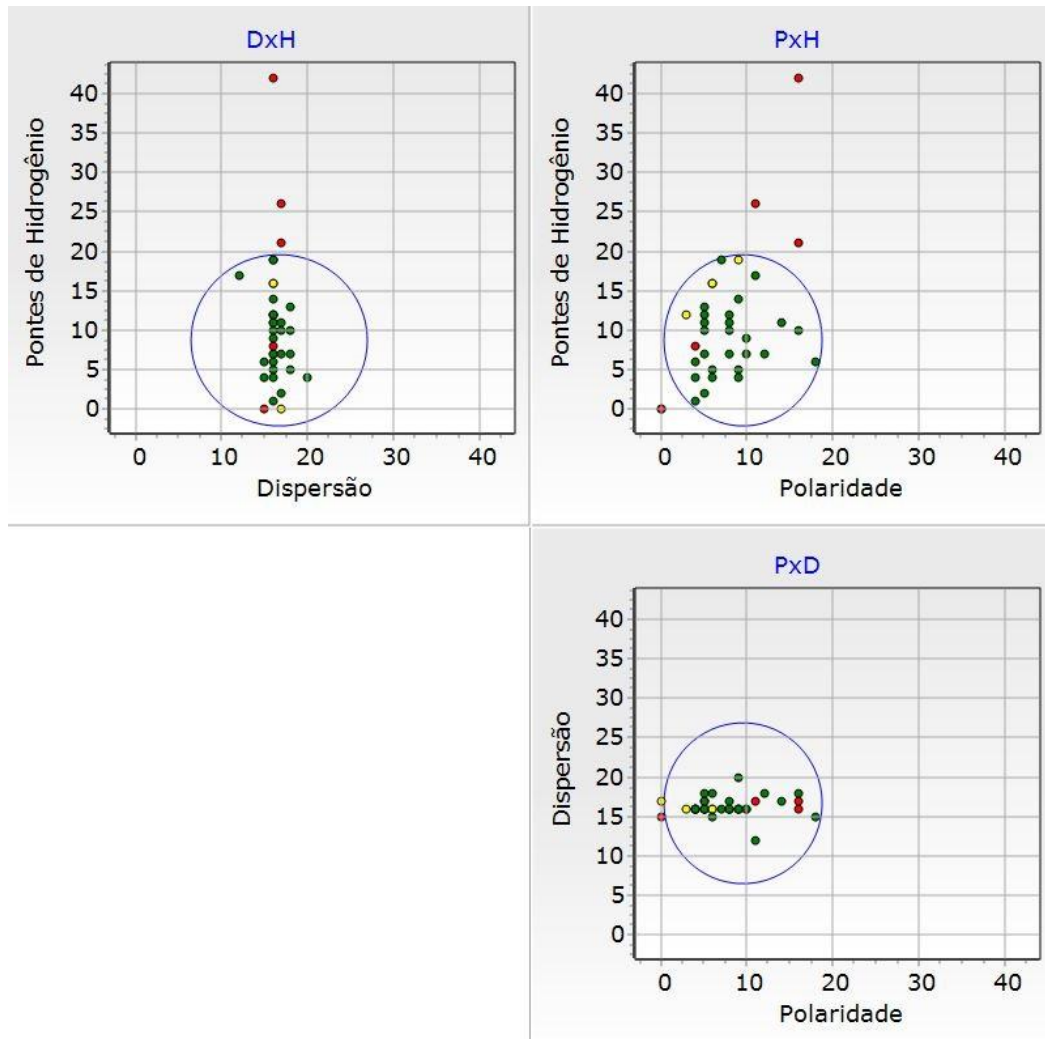


Fig. 21: Volume de solubilidade 2D da resina epóxi líquida

Retirando-se do gráfico todos os solventes usados no método e mantendo apenas os três solventes de interesse para o trabalho, nota-se que a resina epóxi líquida testada possui melhor solubilidade com o Augeo® Film (distância normalizada igual a 0,231) do que com o álcool benzílico (distância normalizada igual a 0,606). Portanto, em sistemas aonde a amina possui um volume de solubilidade próximo ao da resina epóxi, ele teria um maior potencial para reduzir a viscosidade de corte, o que pode ser útil quando o objetivo é aumentar o teor de sólidos do sistema, mantendo a viscosidade de aplicação.

O Augeo® SL 191, por sua vez, estando próximo do limite do volume de solubilidade, apresentando distância normalizada igual a 0,989, fornece uma maior viscosidade de corte para a resina epóxi líquida. Porém, para casos em que a amina utilizada apresente um volume de solubilidade com mais interações por ligações de hidrogênio, ela pode oferecer um potencial de compatibilização único entre o epóxi e a amina e reduzir a viscosidade de corte quando os dois componentes forem misturados.

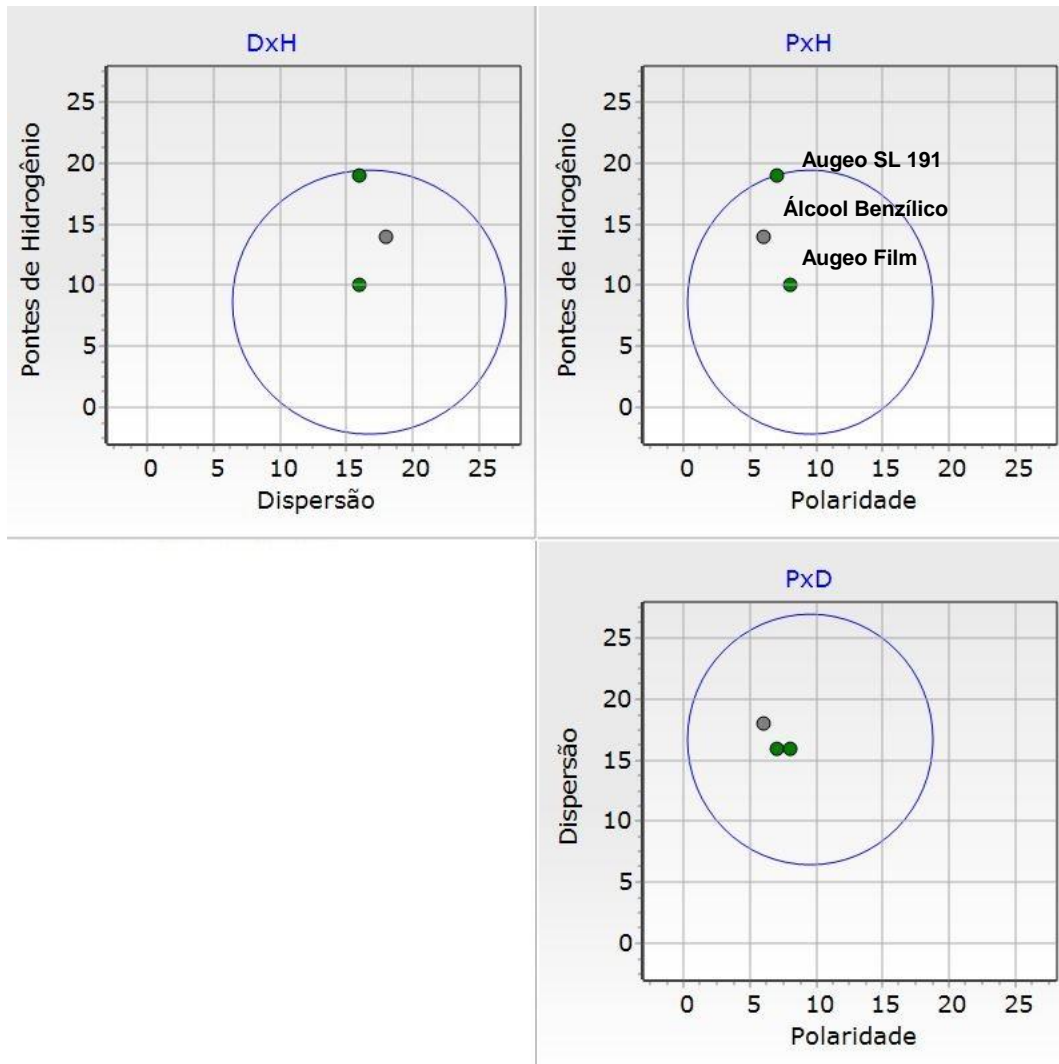


Fig. 22: Parâmetros de solubilidade da linha Augeo e do álcool benzílico com epóxi

Pensando nesses casos, nos quais a amina apresenta compatibilidade reduzida com epóxi, e considerando a falta de amostras de aminas usadas no mercado de tintas para proteção industrial e marítima, executou-se uma simulação com volume de solubilidade de uma amina hipotética baseado em uma amina com incompatibilidade com epóxi conhecida, mas que não é usada neste segmento.

O resultado, como era esperado e como mostra a figura 23, são volumes de solubilidade que apresentam apenas uma pequena intersecção entre eles, o que dificulta da compatibilidade não apenas entre os dois componentes como também com os solventes no sistema, principalmente com o solvente com maior ponto de ebulição do sistema solvente, pois este será o último a ficar no filme e deve necessariamente ter seu parâmetro de solubilidade localizado nesta intersecção.

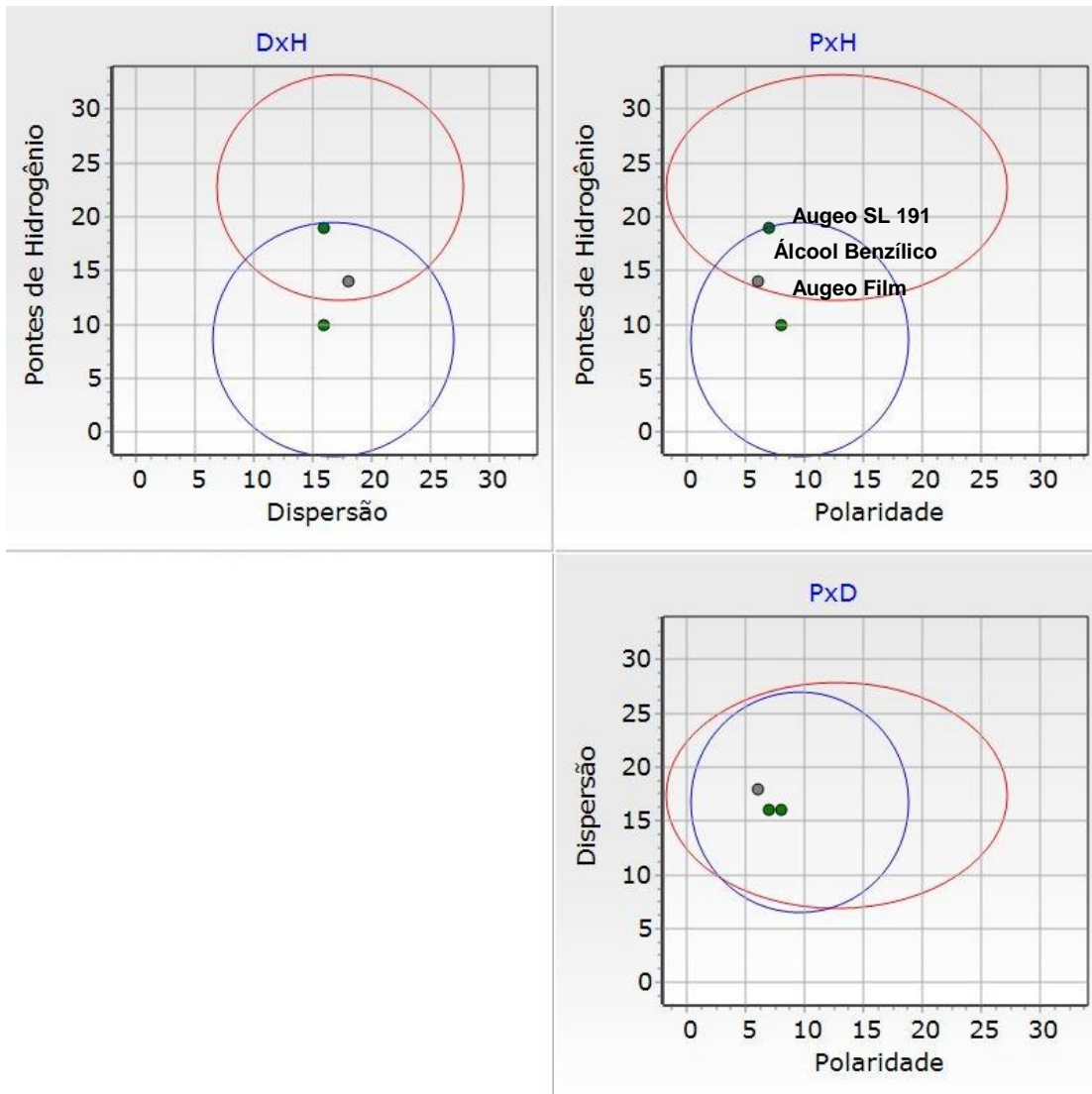


Fig. 23: Parâmetros de solubilidade da linha Augeo® e do álcool benzílico com epóxi e amina

Para este caso hipotético específico, tanto o Augeo® SL 191 quanto o álcool benzílico tem seus parâmetros localizados na intersecção dos dois materiais, mas em alguns casos, aminas com pior compatibilidade podem estar na formulação do sistema, como a situação evidenciada na figura 24, pelos corpos de prova que foram enviados por um cliente, que não atua no segmento de tintas mas sua identidade deve permanecer confidencial.

Neste teste, o Augeo® SL 191 foi testado em comparação com o álcool benzílico e o solvente sustentável além de ser economicamente competitivo e ter um melhor perfil sustentável ainda apresentou uma melhoria na compatibilidade dos dois componentes, que é evidenciada na figura pela eliminação da turbidez no corpo de prova.

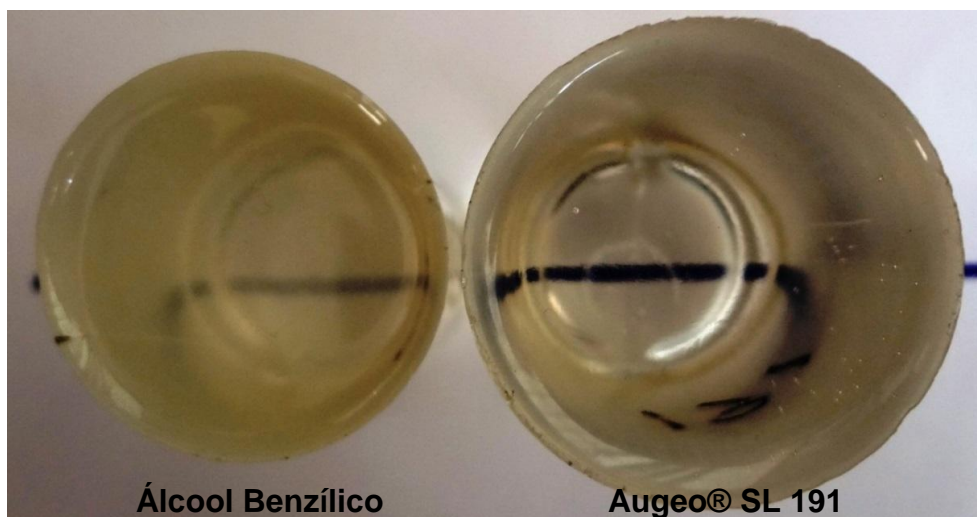
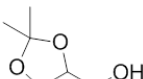
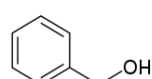
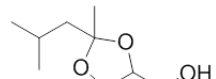


Fig. 24: Sistema epoxídico reticulado na presença de Augeo® SL 191 e de Álcool Benzílico

2. TER Taxa de Evaporação Relativa

Os solventes sustentáveis e o álcool benzílico foram analisados seguindo a metodologia descrita em capítulo anterior e os resultados são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 – Resultados de TER (Taxa de Evaporação Relativa)

Properties	Augeo® SL 191	Benzyl Alcohol	Augeo® Film
Molecular Structure			
CAS Number	100-79-8	100-51-6	5660-53-7
Evaporation Time (Butyl Acetate = 7,8 min)	4,7 h	16,9 h	29,4 h
Evaporation Rate (Butyl Acetate = 100)	2,76	0,76	0,44

Como pode ser observado e como era esperado, os três solventes evaporam muito mais devagar quando comparados ao acetato de butila, porém um dos solventes sustentáveis é mais ‘leve’ que o álcool benzílico e o outro é um mais ‘pesado’ que o álcool benzílico, o que novamente traz uma maior flexibilidade para as formulações.

Em casos aonde seja desejado que o diluente não reativo atue como plastificante e verifica-se que o álcool benzílico está evaporando e ficando apenas parcialmente no filme, o solvente sustentável de evaporação mais lenta pode ser uma solução, pois ficará mais retido no filme. Por outro lado, em formulações em que se deseja que o diluente não reativo não fique no filme, o solvente sustentável de evaporação mais rápida pode ser uma solução. E por fim, para

casos onde apenas se deseja substituir o álcool benzílico sem afetar a evaporação do sistema, uma mistura entre os dois solventes sustentáveis viabiliza a substituição.

Porém, deve se considerar que devido a diferentes ramificações na estrutura química dos compostos e à interações durante o processo de reticulação em um sistema epoxídico, a evaporação do sistema completo não ocorrerá da mesma maneira, mas a taxa de evaporação relativa do solvente sozinho pode ser usada como referência.

Conclusões

Após extensa análise bibliográfica seguida de análise de solubilidade em laboratório, conclui-se que o conceito inovador dessa **Família de Solventes Sustentáveis** é uma solução técnica e ecologicamente viável para sistemas epoxídicos com alto teor de sólidos e curados em temperatura ambiente para o segmento de tintas de proteção industrial e marítima.

Esse **Solvente Sustentável** é produzido no Brasil e é economicamente competitivo para substituição de álcool benzílico, que é importado da Europa, da Ásia ou dos EUA. O diluente de fonte renovável apresenta potencial de aceleração de reação de epóxi-amina similar ao do álcool benzílico, e também apresenta um perfil ambiental muito superior, inclusive reduzindo drasticamente a toxicidade aquática.

Além disso, apresenta um grande potencial para ajudar na compatibilização de todo o sistema, quando utilizadas aminas que apresentam compatibilidade comprometida com resinas epóxi líquida, por ter mais interações de ligações de hidrogênio. Adicionalmente, comprovou-se que o uso da família de solventes sustentáveis também pode ser uma solução viável para ajuste de evaporação.

A **Família de Solventes Sustentáveis** apresenta grande compatibilidade entre os produtos que a constituem, permitindo a utilização de blendas (misturas) buscando soluções de ordem técnica e econômica para cada sistema.

A ferramenta NG Solsys pode ser usada para fazer simulações de modo a se estabelecer uma blenda de produtos da mesma **Família de Solventes Sustentáveis**, como, por exemplo, uma que apresente a mesma viscosidade de corte para substituição do álcool benzílico sem que a solubilidade e a viscosidade do produto final sejam afetadas.

Referências bibliográficas

- (1) WICKS, Z. W.; JONES, F. N.; PAPPAS, S. P. ; WICKS D. A. **Organic Coatings: Science and Technology**, 3.ed., New York: John Wiley & Sons, 2007, p. 271-294
- (2) FAZENDA, J.M.R. **Tintas e vernizes - Ciência e Tecnologia**, 4.ed., São Paulo: Editora Abrafati, 2009.
- (3) PHAM, H. Q.; MARKS, M. J. **Epoxy Resins - Encyclopedia Of Polymer Science and Technology**. 2004, Freeport: Dow Chemical.
- (4) GNECCO, C. **A pintura na manutenção industrial**, Apostila Técnica, Sherwin Williams, 2008.
- (5) OLIVEIRA, M.F., **Mecanismos de Cura**, Apostila, Faculdade Oswaldo Cruz, 2010.
- (6) US4933420 **Epoxy resins containing phosphonium catalysts**; Assignee: The Dow Chemical Company; Date: 12/Jun/1990
- (7) PETROBRAS. **N-2629 Tinta de Acabamento Epóxi sem Solvente**, 2005.
- (8) HEXION. **Cardura Glycidyl Ester E10P PDS**. <<http://www.hexion.com/cardura/>>. Acesso em: 14/03/2016
- (9) RABELLO, M. **Aditivação de Polímeros**, São Paulo: Editora Artliber, 2000, p. 61-84
- (10) CANEVAROLO, S. V. **Ciência dos Polímeros**, São Paulo: Editora Artliber, 2002, p. 174-216.
- (11) BURTON, B. L. **Amine-Blushing Problems? No Sweat!** Huntsman Corp., Epoxy Resin Formulators' meeting, The Society of the Plastics Industry, 2001.
- (12) MILLS G. D. **Case History: Amine Blush in Epoxy Coatings**. Materials Performance – Coatings & Linings, Tenesse, v. 47, n. 11, p. 52-55, Nov. 2008.
- (13) TUCHSCHERER, M. **Amine Blush Testing: Elusive Mystery or Good Old-Fashioned Organic Chemistry?** Paint & Coatings Industry Magazine, Mai. 2012. <<http://www.pcimag.com/>>. Acesso em: 14/03/2016
- (14) ELCOMETER. **Elcometer 139 Amine Blush Swab Test Kit**, Product Description, <<http://www.elcometer.com/>>. Acesso em: 16/03/2016
- (15) SOLVAY. **Augeo® SL191 PDS**. <<http://www.solvay.com/>>. Acesso em: 14/03/2016
- (16) SOLVAY. **Augeo® Film PDS** <<http://www.solvay.com/>>. Acesso em: 14/03/2016

-
- (17) SOLVAY. **Augeo® SL191 FISPQ**. <<http://www.solvay.com/>>. Acesso em: 18/03/2016
- (18) SOLVAY. **Augeo® Film FISPQ**. <<http://www.solvay.com/>>. Acesso em: 18/03/2016
- (19) BRENNTAG. **Benzyl Alcohol SDS**. <<https://www.brenntag.com/>>. Acesso em: 28/03/2016
- (20) FISCHER SCIENTIFIC. **Benzyl Alcohol SDS**. <<https://www.fishersci.com/>>. Acesso em: 28/03/2016
- (21) ARCHER, W. L. **Industrial Solvents Handbook**, New York: Marcel Dekker, 1996.
- (22) CALIFORNIA CODE OF REGULATIONS. **Table of Maximum Incremental Reactivity (MIR) Values**, California: title 17, division 3, chapter 1, subchapter 8.6, article 1, 2010.
- (23) WEIDEMA, B.P.; BAUER, C.; HISCHIER, R.; MUTEL, C.; NEMECEK, T.; REINHARD, J.; VADENBO, C. O.; WERNET, G. **The ecoinvent database version 3: Overview and methodology**, 2013, <<http://www.ecoinvent.org/>>.
- (24) SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B. **Química Orgânica**. Tradução de Robson Mendes Matos. 8.ed. V.1. Rio de Janeiro: LTC, 2005.
- (25) CHAPMAN, N. B.; PARKER, R. E.; ISAACS, N. S. **The Mechanism of Epoxide Reactions**. Journal of the Chemical Society, Londres, v. 2, p. 1925-1934, Jan. 1959.
- (26) McMURRY, J. **Organic Chemistry**. 8.ed. Belmont: Brooks/Cole, 2012.
- (27) BURTON, B. L. **Acceleration of Amine-Cured Epoxy Resin Systems**. Huntsman Corp., Thermoset Resin Formulators Association, Rhode Island, Out. 2013.
- (28) LE CRAZ, S.; PETHRICK, R. A. **Solvent Effects on Cure: 1-Benzyl Alcohol on Epoxy Cure**. International Journal of Polymeric Materials, Glasgow, n. 60, p. 441-455, Ago. 2010.
- (29) GARBELOTTO, P. **Solventes Industriais: Seleção, Formulação e Aplicação**, São Paulo: Editora Blucher, 2007.
- (30) HANSEN, C. M. **Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook**, 2.ed., Florida: Taylor & Francis Group, 2007.