

Composições de solventes de baixa toxicidade para formulação de vernizes de uso em restauro

Low toxicity solvent compositions for varnishes formulations for use in art conservation

MARIAH BOELSUMS¹
 JOÃO CURA D'ARS DE
 FIGUEIREDO JUNIOR^{2,*}
 LUIZ ANTÔNIO CRUZ
 SOUZA²

1. Secretaria de Cultura do
 Distrito Federal, Asa Norte,
 Brasília, DF, Brasil

2. Universidade Federal de
 Minas Gerais, Pampulha, Belo
 Horizonte, MG, Brasil

* joaac@ufmg.br

Resumo

Os vernizes são constituídos basicamente por uma resina e solvente. Os solventes aromáticos são muito utilizados para formulações de vernizes, porém apresentam toxicidade considerável o que demanda sua substituição. Dois sistemas de solventes binários com um solvente oxigenado (acetato de etila ou acetato de isoamila) e cicloexano foram estudados como possíveis substitutos do xileno. A toxicidade destes solventes foi analisada por dados do Globally Harmonized System of Classification and Labeling of Chemicals e National Institute for Occupational Safety and Health. A solubilidade das resinas Damar, Paraloid B72, Regalrez 1094 e Laropal K80 nesses solventes foi avaliada por parâmetros de solubilidade, perfis sigma e método experimental. Medidas de pressão de vapor, viscosidade e brilho foram obtidas dos solventes e formulações de vernizes. Os resultados indicaram o potencial dos sistemas binários de solventes como substitutos do xileno mas demandam mais estudos sobre seus efeitos sobre os materiais pictóricos em que são aplicados.

Abstract

Varnishes consist basically of a resin and solvent. Aromatic solvents are widely used for varnish formulations, but they present considerable toxicity which requires their replacement. Two binary solvent systems with an oxygenated solvent (ethyl acetate or isoamyl acetate) and cyclohexane were studied as possible substitutes for xylene in varnish formulations. The toxicity of solvents was analyzed using data from the Globally Harmonized System of Classification and Labeling of Chemicals and the National Institute for Occupational Safety and Health. The solubility of Damar, Paraloid B72, Regalrez 1094, and Laropal K80 resins in these solvents was evaluated by Hansen and Teas Solubility Parameters, sigma profiles, and experimental method. Vapor pressure measurements were obtained from solvents and viscosity and gloss measurements from varnish formulations. The results indicated the potential of binary solvent systems as substitutes for xylene, but require further studies on their effects on pictorial materials on which they are applied.

PALAVRAS-CHAVE

Solvente de baixa
 toxicidade

Verniz

Parâmetros de
 solubilidade

Pressão de vapor

Viscosidade

Brilho

KEYWORDS

Low-toxicity solvent

Varnish

Solubility parameters

Vapour pressure

Viscosity

Gloss

Introdução

A palavra solvente é comumente utilizada para designar substâncias líquidas, ou misturas de líquidos, que exercem o poder de dissolver, suspender ou extrair outras substâncias. Na restauração de obras de arte há muitos procedimentos práticos que necessitam do uso de solventes tais como: formulação ou diluição de tintas e vernizes; limpezas; remoções de vernizes, camadas pictóricas indesejadas, adesivos e outros materiais [1].

Os vernizes, que são o foco desse artigo, podem ser definidos como soluções não pigmentadas, homogêneas, que após serem aplicadas em uma superfície apropriada são convertidas em uma película sólida [2]. Os vernizes são translúcidos e atuam em pinturas como protetores das camadas de tintas, funcionando como barreira física e contribuindo na estética da obra. Eles são compostos basicamente por um veículo fixo e um volátil. O veículo fixo é composto por resinas que são solubilizadas pelo veículo volátil que é constituído por um ou mais solventes que permitem a aplicabilidade do verniz [3].

No campo da Conservação-Restauração, os veículos fixos mais utilizados são as resinas terpênicas, acrílicas, cetônicas e hidrocarbônicas [4]. As resinas terpênicas são as mais antigas usadas em arte. São compostos naturais obtidos de árvores e têm como exemplo as resinas damar, copal, mastique etc. As resinas acrílicas são polímeros sintéticos que têm como base o grupo químico vinila nos compostos acrilato e metacrilato e têm como exemplo o Paraloid B72 (copolímero de etil metacrilato e metil metacrilato). As resinas cetônica e hidrocarbônica são oligômeros sintéticos que possuem como base o grupo cetona e hidrocarboneto respectivamente. Um exemplo de resina cetônica é o Laropal K80 e da hidrocarbônica o Regalrez 1094 [5]. Entre os solventes mais utilizados como veículos voláteis estão a terebintina, White spirits (benzina) e solventes aromáticos como tolueno e xileno [4]. Os vernizes obtidos de solventes aromáticos possuem boas propriedades e por isso têm amplo uso na Conservação-Restauração. Os aromáticos, porém, possuem níveis de toxicidade consideráveis [1]. Os solventes aromáticos podem apresentar vários danos à saúde:

Além das perturbações gastrointestinais, respiratórias e danos cutâneos, podem causar anemia progressiva do tipo hipoplástico ou aplástico, leucopenia com neutropenia, diáteses hemorrágicas, estados leucemóides, leucemias e leucoses aleucémicas (Decreto Regulamentar nº 76/2007, de 17 de Julho) [6, p. 43].

A toxicidade desses solventes é tão considerável que se torna necessário evitar o seu uso ou substituí-los por solventes menos tóxicos:

Os produtos químicos classificados como cancerígenos, como o caso do xileno e do tolueno, bem como os mutagênicos e os prejudiciais à reprodução, devem ser excluídos, sempre que possível, por outros menos perigosos [6, p. 44].

Alguns solventes de menor toxicidade já foram propostos como substitutos dos aromáticos como o etil-L-lactato (lactato de etila) [6-7] e a ligroína 100 – 140 [8], um solvente composto por hidrocarbonetos com um teor de aromáticos de cerca de 0,1 %. A ligroína pode não solubilizar totalmente as resinas empregadas em Conservação-Restauração o que torna necessário misturá-la com um solvente aromático, que não seja o benzeno, para uma solubilização completa [9]. O fato de não se usar o solvente aromático puro, mas em uma menor concentração, diminui a toxicidade da mistura.

Devido aos danos à saúde apresentados pelo uso de solventes aromáticos na formulação de vernizes, iniciamos uma pesquisa por possíveis solventes substitutos. Procedimentos que buscam sistemas químicos menos tóxicos e menos agressivos ao meio ambiente fazem parte da rotina da Química Verde:

(...) a química verde pode ser definida como sendo a utilização de técnicas químicas e metodologias que reduzem ou eliminam o uso de solventes, reagentes ou a geração de produtos e subprodutos que são nocivos à saúde humana ou ao ambiente [10, p. 3].

Os solventes substitutos que atendem aos critérios da Química Verde são denominados Solventes Verdes. Eles devem possuir menor impacto à saúde humana e meio ambiente, mas devem possuir a mesma eficácia e qualidade dos solventes que estão substituindo. Não existe uma classe química que possa ser denominada como solvente verde já que esta definição depende do que foi discutido acima. Entretanto, em relação à substituição dos solventes aromáticos, o uso combinado de solventes oxigenados (como o já citado etil-L-lactato) com alifáticos tem sido uma alternativa para formulação de adesivos no Chile [11]. Os solventes oxigenados fazem parte da chamada terceira onda, ou seja, eles fazem parte de uma evolução cronológica do uso de solventes que teve um primórdio com o uso de terebintina e etanol seguido pelo uso industrial caracterizado por ondas. A primeira onda é formada pelos solventes clorados e a segunda onda pelos hidrocarbonetos [12]. Mesmo não sendo todos os solventes oxigenados classificados como verdes, eles passaram a ser usados amplamente como substitutos aos das ondas anteriores, visando menor impacto à saúde humana e ambiental.

Conhecida a toxicidade de solventes que possam ser usados como substitutos, através de uma análise de parâmetros disponibilizados por sistemas como o Globally Harmonized System of Classification and Labeling of Chemicals (GHS) e National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH), uma próxima etapa para a escolha de solventes substitutos seria avaliar sua capacidade de solubilizar as resinas. A solubilidade de uma resina pode ser prevista através de modelos teóricos. Os parâmetros de solubilidade consistem em um modelo termodinâmico, desenvolvido inicialmente por Hildebrand e que consiste em se prever a solubilidade das substâncias através da semelhança entre

$$\delta = \sqrt{\frac{\Delta H_v - RT}{V_m}} \quad (1)$$

seus valores numéricos dos parâmetros [13]. O parâmetro de solubilidade de Hildebrand, δ , é expresso pela Equação 1.

A variável ΔH_v é a entalpia de vaporização, R é a constante universal dos gases ideais, T é a temperatura em Kelvin (K) e V_m é o volume molar. Em uma aproximação simples não rigorosa, pode-se dizer que os parâmetros atuam como uma medida da energia de interação entre as moléculas e, quando um solvente e um soluto possuem parâmetros semelhantes, essas energias também são semelhantes o que favorece a solubilidade. Um detalhamento adequado do assunto pode ser encontrado em [13].

Os parâmetros de Hildebrand possuem uma limitação de aplicação adequada a substâncias apolares ou fracamente polares porque interações do tipo ligação de hidrogênio geram desvios não contemplados na teoria [14]. Charles M. Hansen propôs, então, um conjunto de parâmetros que levassem em conta as interações intermoleculares. No modelo de Hansen, há um parâmetro para as interações de dispersão, um para a polar e outro para a ligação de hidrogênio. A Equação 2 mostra a relação entre o parâmetro de Hildebrand e os parâmetros de Hansen.

$$\delta = \sqrt{\delta_D^2 + \delta_P^2 + \delta_H^2} \quad (2)$$

Na Equação 2, δ é o parâmetro de Hildebrand, δ_D^2 é o parâmetro das interações de dispersão, δ_P^2 é o parâmetro das interações polares e δ_H^2 é o parâmetro das interações de ligação de hidrogênio.

O fato de os parâmetros de Hansen serem três permite que a solubilidade de um composto seja obtida em um espaço tridimensional. Na prática não há necessidade de que um soluto possua exatamente os valores numéricos dos três parâmetros iguais aos do solvente. Isto permite que haja uma área tridimensional, ou espaço de Hansen, no qual os valores dos parâmetros indiquem solubilidade. Este espaço pode ser tratado como uma esfera de raio R_0 , raio de interação. Parâmetros de solubilidade de Hansen de um solvente que estejam dentro do raio R_0 da esfera de um soluto serão capazes de dissolver o soluto [15].

Na época em que Hansen propôs seus parâmetros, década de 1960, os recursos computacionais eram escassos, o que gerava uma dificuldade em se trabalhar com os espaços tridimensionais. Havia propostas de se trabalhar com diagramas de dois em dois parâmetros, mas estes apresentavam dificuldades de interpretação. Uma solução proposta foi apresentada por Jean P. Teas que propôs um diagrama ternário no qual os parâmetros de Hansen seriam plotados através de valores fracionários, os chamados parâmetros de solubilidade fracionais (Equação 3) [13].

O diagrama ternário onde estes valores são plotados é conhecido como diagrama de Teas e, devido a sua facilidade

$$D = \frac{\delta_D}{\delta_D + \delta_P + \delta_H} \quad P = \frac{\delta_P}{\delta_D + \delta_P + \delta_H} \quad H = \frac{\delta_H}{\delta_D + \delta_P + \delta_H} \quad (3)$$

de manuseio, tornou-se de amplo uso principalmente na área de Conservação-Restauração.

Além dos parâmetros de solubilidade, outros modelos termodinâmicos podem ser usados para prever a solubilidade pelas interações intermoleculares. Um conjunto de modelos que atendem essas características são os modelos COSMO (CONduct like Screening MODEls). Estes modelos calculam a energia de solvatação, ΔG_i^{sol} (Equação 4), usando um caminho no qual a dissolução de um soluto passa por uma primeira etapa na qual se cria uma cavidade no solvente, com a dimensão do soluto e com uma energia livre de cavidade ΔG_i^{cav} . Em seguida, o soluto é desprovido de suas cargas superficiais, é inserido na cavidade e, por fim, se restabelecem as cargas superficiais do soluto e solvente com uma energia livre de carga ΔG_i^{carga} [16]. Na Figura 1 temos um esquema desse processo.

$$\Delta G_i^{sol} = \Delta G_i^{cav} + \Delta G_i^{carga} \quad (4)$$

As cargas superficiais das moléculas podem ser obtidas teoricamente por cálculos químicos quânticos usando a teoria do funcional de densidade (DFT – Density Functional Theory). Os modelos COSMO não trabalham diretamente com a distribuição tridimensional de cargas na superfície, mas sim com diagramas dessa distribuição que são obtidos pela probabilidade de densidade de carga, $p_i(\sigma)$, em função da densidade de carga, σ . Estes diagramas são chamados de perfis sigma [16].

A comparação dos perfis sigma do soluto e do solvente permite uma previsão qualitativa da solubilidade, seguindo o conceito de semelhante dissolve semelhante [17]. A maior semelhança dos perfis indica uma maior solubilidade tanto em termo dos formatos das curvas assim como em termo de complementaridade, ou seja, quando as curvas dos perfis se igualam em densidades de cargas das superfícies que pertençam às substâncias em solução.

A solubilidade não é a única propriedade de um solvente necessária para torná-lo uma escolha para uma formulação de verniz. Há outras propriedades do verniz que os solventes substitutos devem idealmente permitir que sejam iguais ou melhores do que na situação com os solventes aromáticos. O brilho e saturação são as principais propriedades a serem mantidas e elas dependem da rugosidade da superfície que, por sua vez, depende de variáveis como a resina, que é a principal contribuinte, os solventes [18] e o modo de aplicação se é por pincelada ou aspersão [4]. O brilho é alto em superfícies lisas porque estas permitem que a luz sofra reflexão especular. O valor do brilho é baixo em superfícies rugosas porque estas permitem reflexão difusa da luz. A reflexão difusa também influencia na saturação de cores que o verniz proporciona, ou seja, como as cores são intensificadas

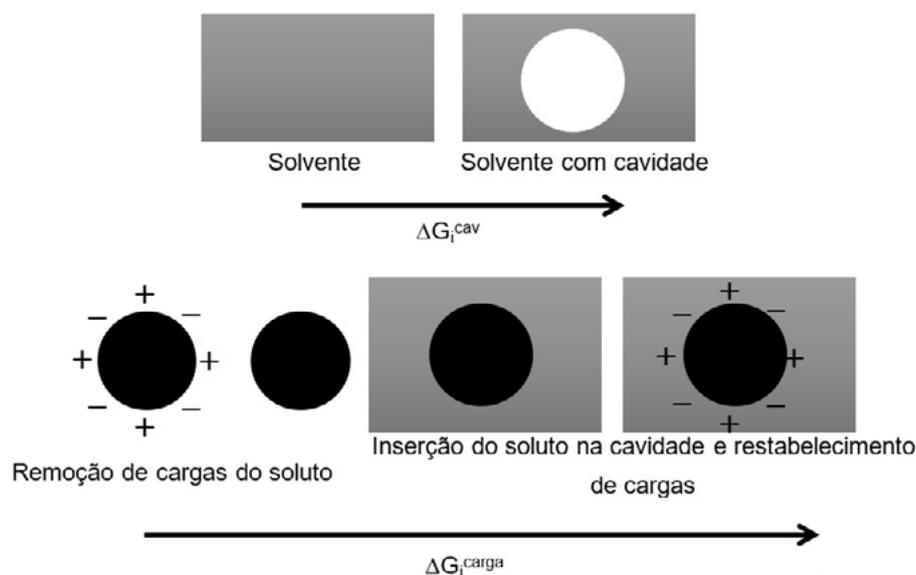


Figura 1. Esquema do processo de formação de cavidade, inserção de soluto na cavidade e restabelecimento de cargas utilizado nos modelos COSMO para cálculo de ΔG_i^{sol} .

e podem ser distinguidas. Em superfícies rugosas, a luz incidente difusa se combina com a luz refletida da obra, que traz informações das cores, o que diminui sua intensidade, ou seja, a dessatura. Superfícies lisas de vernizes, por terem menor reflexão da luz incidente, geram uma maior saturação das cores [18].

A rugosidade final do verniz depende de como o mesmo recobre as irregularidades da superfície sobre a qual se encontra. Inicialmente, o verniz é aplicado em solução líquida e, à medida que o solvente evapora, o mesmo se conforma à superfície o que é chamado de nivelamento. A evaporação do solvente é acompanhada pelo aumento de viscosidade do verniz porque a concentração da resina aumenta. Após certa quantidade de solvente evaporado, a viscosidade alcança um valor alto o suficiente para que não ocorra mais fluidez do verniz líquido. Este momento é denominado ponto de *no-flow* (sem fluxo). A partir do ponto de *no-flow*, o verniz começa a contrair com a perda do solvente residual e irá reproduzir, de acordo com sua viscosidade, a rugosidade da superfície de acordo com a resina da qual é feita, ou seja, ocorrerão diferenças nesta etapa se o verniz for de uma resina vinílica ou hidrocarbônica [19]. A interação do verniz com o solvente possui uma contribuição para a viscosidade desde a aplicação até o momento final de contração.

Este artigo apresenta os resultados de uma pesquisa de solventes verdes substitutos de aromáticos para as resinas damar (terpênic), Paraloid B72 (acrílica), Laropal K80 (cetônica) e Regalrez 1094 (hidrocarbônica). Os solventes estudados foram acetato de etila, acetato de isoamila e cicloexano. Os solventes acetato de etila e acetato de isoamila são ésteres, ou seja, solventes oxigenados e o cicloexano é um hidrocarboneto alifático. A pesquisa avaliou diversas propriedades importantes para a avaliação dos solventes citados como substitutos, entre elas a solubilidade, pressão de vapor, viscosidade e brilho.

Metodologia

Solubilidade e Toxicidade dos Solventes

Dois sistemas de solventes foram selecionados como substitutos de aromáticos, em específico o xileno devido ao seu amplo uso como solvente de resinas utilizadas em vernizes. Os sistemas foram acetato de etila e cicloexano e acetato de isoamila e cicloexano. As toxicidades de cada solvente foram comparadas entre si utilizando as frases de perigo do sistema Globally Harmonized System of Classification and Labeling of Chemicals (GHS) e valores de Threshold Limit Value – Time Weighted Average (TLV-TWA) e Immediately Dangerous to Life or Health (IDLH) da National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH).

As solubilidades das resinas e os teores dos solventes foram calculados por dois métodos: teórico e experimental. Os métodos teóricos aplicados foram os parâmetros de solubilidade de Hansen, os parâmetros de solubilidade fracionais de Teas e os perfis sigma do modelo COSMO.

Como as misturas dos solventes oxigenados com o cicloexano estão sendo propostas como substitutas do xileno, calcularam-se através dos parâmetros de solubilidade de Hansen e Teas quais são os teores deles em um sistema binário que apresentariam valores semelhantes aos do xileno que, pelo conceito de parâmetros semelhantes para a solubilidade, é um equivalente das resinas. Esta aproximação é realizada com o pressuposto de que as polaridades das resinas são baixas e semelhantes às dos solventes aromáticos [20].

O cálculo dos parâmetros de Hansen foi realizado através da planilha de Excel de [15] que utiliza a Equação 5 para calcular a distância, R_a , entre o solvente e o soluto. No nosso

$$R_a = \sqrt{4 \cdot (\delta_{pa} - \delta_{pb})^2 + (\delta_{Da} - \delta_{Db})^2 + (\delta_{Ha} - \delta_{Hb})^2} \quad (5)$$

tratamento, o xileno ocupa o local do soluto na equação porque o objetivo era uma formulação de solventes com parâmetros os mais semelhantes ao xileno.

As variáveis δ_D , δ_P e δ_H são respectivamente os parâmetros de Hansen de dispersão, polar e ligação de hidrogênio. Os subscritos a e b referem-se ao solvente e soluto respectivamente, lembrando que nesse tratamento os valores do soluto são os referentes ao xileno, solvente a ser substituído.

Quanto menor o valor de R_a , maior a semelhança com os xilenos. Os teores dos solventes variaram de 0 a 100 % e cada parâmetro da mistura foi obtido pela soma do respectivo parâmetro de cada solvente multiplicado pelo seu teor. Todos estes valores foram obtidos pela planilha de [15].

Os teores dos solventes nas misturas, frações volumétricas, calculados pelos parâmetros de solubilidade fracionais de Teas, foram obtidos por resolução do sistema de equações lineares (Equação 6).

$$\begin{aligned} f_1 D_1 + f_2 D_2 &= 83 \\ f_1 + f_2 &= 1 \end{aligned} \quad (6)$$

Neste sistema, f é a fração volumétrica do solvente e D o valor do parâmetro fracional de dispersão. O subscrito 1 está associado ao acetato de etila ou acetato de isoamila nos cálculos de suas misturas e o subscrito 2 corresponde ao cicloexano. A constante 83 é o valor do parâmetro fracional de dispersão dos xilenos. O cálculo prevê a obtenção das frações volumétricas (teores) dos solventes quando a mistura apresenta parâmetros semelhantes ao do xileno.

O terceiro modelo teórico aplicado foi o Conductor-like Screening Model – Segment Activity Coefficient (COSMO-SAC). O software JCOSMO [21] foi utilizado para manusear os perfis sigmas dos solventes. Os perfis sigmas usados são da base de dados VT – 2006 da Virginia Tech [16]. Como o modelo COSMO-SAC trata as moléculas como um conjunto de segmentos da superfície é possível, em uma aproximação, prever o comportamento de solubilidade de moléculas complexas pelo estudo de moléculas mais simples. Por exemplo, no caso de polímeros, é possível usar no estudo sua unidade monomérica porque esta exige menos recursos computacionais assim como o seu modelo apresenta propriedades que correspondem aos dados experimentais [22]. Dentro da aproximação proposta, os solventes substitutos foram comparados com as moléculas modelo do d-limoneno, acrilato de metila e metacrilato de etila, 2-cicloexil-cicloexanona e isopropilcicloexano. Estas moléculas foram modelos de segmento da superfície para respectivamente as resinas damar, Paraloid B72, Laropal K80 e Regalrez 1094.

O método experimental para se determinar a solubilidade e os teores dos solventes consistiu em se medir 0,5 g da resina e dispersá-la em 10 mL do solvente oxigenado acetato de etila ou acetato de isoamila em um erlenmeyer. Utilizando uma bureta, adicionou-se o solvente cicloexano gota a gota à dispersão que foi mantida sob agitação. No momento em

que a dispersão mudou para uma solução translúcida, o volume de cicloexano foi anotado e as frações volumétricas (teores) dos solventes foram calculadas.

Pressão de Vapor

Os solventes e sistemas de solventes tiveram seus valores de pressão medidos pelo método descrito na ASTM D5191 a 37,8 °C. O equipamento utilizado foi o Herzog, modelo HPV970.

Viscosidade

As formulações de vernizes obtidas com as frações volumétricas determinadas e a uma concentração de 5 % tiveram seus valores de viscosidade medidos a 26 °C com um viscosímetro de Ostwald. A Equação 7 foi utilizada para o cálculo da viscosidade.

$$\frac{\eta_{\text{liquido}}}{\eta_{\text{água}}} = \frac{\rho_{\text{liquido}}}{\rho_{\text{água}}} \cdot \frac{t_{\text{liquido}}}{t_{\text{água}}} \quad (7)$$

As variáveis são η (viscosidade em $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), ρ (densidade em $\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$) e t (tempo em s). Os valores utilizados para a água foram: $\eta_{\text{água}} = 8,705 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ e $\rho_{\text{água}} = 0,9968 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$.

Brilho

Para as medidas de brilho foram confeccionados protótipos em madeira nas dimensões de $4 \times 4 \times 2$ cm. Uma das faces dos protótipos foi lixada sequencialmente com lixas de SiC nas granulometrias: 150, 240, 320, 400 e 600 mesh. Após o polimento, aplicou-se uma camada de encolagem de cola de coelho diluída a 10 % em água desionizada. Acima da encolagem aplicou-se uma base de preparação feita com carbonato de cálcio e cola de coelho diluída a 10 % em água desionizada. Após a secagem, a base de preparação foi lixada sequencialmente e no sentido das fibras da madeira com lixas de SiC nas granulometrias: 240, 320, 400 e 600 mesh. Por fim, aplicou-se sobre a base de preparação uma camada de tinta a óleo da Winsor & Newton na cor azul cobalto 178148. A tinta foi aplicada pura sem diluente, com pincel no sentido dos veios da madeira. Todas as camadas, com exceção da camada azul, foram aplicadas com pincel no sentido dos veios da madeira em três demãos. Cada demão e camada foram aplicadas após a secagem da aplicação anterior. O objetivo do uso desta técnica e materiais nos protótipos teve como fim uma análise dos vernizes sobre uma superfície com rugosidade compatível com as de obras de arte.

Após a secagem completa da camada pictórica, os vernizes formulados a 5 % foram aplicados por aspersão a uma distância de 10 cm do protótipo, considerando a quantidade de três borrifadas de verniz em cada protótipo. Cada formulação foi aplicada em três protótipos.

Para medição do brilho foi utilizado o equipamento micro-TRI-gloss da marca BYK-Gardner. A metodologia para

as medidas de brilho seguiu as normas ASTM D 523 - 14(2018), ASTM D 2457, ISO 2813: 2014151 e NP EN ISSO 2813152. De acordo com as normas, o ângulo de medição escolhido foi o de 85 ° devido aos protótipos apresentarem brilho especular abaixo de 10 GU. Em cada protótipo foram realizadas dez medidas e calculado o valor de brilho médio. O valor final de cada formulação de verniz foi a média do valor de brilho médio dos três protótipos.

Resultados

Toxicidade dos Solventes

A análise das frases de risco (Tabela 1) mostra que o xileno, dentre os solventes estudados, possui nove frases de perigo. A combinação dos ésteres com cicloexano reduz este número de frases para seis em cada sistema. Ainda é de notar que há apenas uma frase de perigo para o acetato de isoamila que é referente a danos físicos devido à sua inflamabilidade. Não há repetição de frases de perigos nos sistemas com acetato de isoamila o que permite, a princípio, menor toxicidade desses sistemas já que o cicloexano não é utilizado puro mas sim em menor concentração o que implica em menor dose na exposição. Ainda, de acordo com esta análise, quatro riscos graves para a saúde são removidos pela abstenção do uso do xileno que são: danos crônicos a órgãos, irritação respiratória, irritação na pele e irritação ocular grave.

A análise dos valores de TLV-TWA e IDLH (Tabela 2) mostra que os maiores valores estão associados aos solventes acetato de etila e cicloexano que, por este motivo, possuem menor toxicidade. Os xilenos configuram, novamente, como os mais tóxicos.

Todos estes dados devem ser considerados, porém, como diretrizes da toxicidade na escolha de substitutos e não como escalas absolutas, principalmente por não levarem em conta fatores idiossincráticos de resposta aos tóxicos, como hiper ou hipossensibilidade dos indivíduos aos solventes, além de não contemplar efeitos sinérgicos ou ainda de

múltiplas exposições às quais às pessoas que lidam com estes solventes podem estar expostas [6].

Solubilidade

Os dados dos parâmetros de solubilidade calculados estão na Tabela 3.

Tabela 1. Frases de perigo do sistema GHS para os solventes selecionados.

Solvente	Frases de perigo
Xileno	H226 Vapor e líquido inflamáveis
	H304 Pode ser mortal por ingestão e penetração nas vias respiratórias
	H312 Nocivo em contato com a pele
	H315 Provoca irritação na pele
	H319 Provoca irritação ocular grave
	H332 Nocivo se inalado
	H335 Pode causar irritação respiratória
	H373 Pode causar danos aos órgãos por exposição prolongada ou repetida
	H412 Nocivo para a vida aquática com efeitos duradouros
Acetato de etila	H225 Vapor e líquido altamente inflamáveis
	H319 Provoca irritação ocular grave
	H336 Pode causar sonolência ou tonturas
Acetato de isoamila	H226 Vapor e líquido inflamáveis
Cicloexano	H225 Vapor e líquido altamente inflamáveis
	H304 Pode ser mortal por ingestão e penetração nas vias respiratórias
	H315 Provoca irritação na pele
	H336 Pode causar sonolência ou tonturas
	H410 Muito tóxico para a vida aquática com efeitos de longa duração

Tabela 2. Valores de TLV-TWA e IDLH de acordo com o NIOSH para os solventes estudados.

Solvente	TLV-TWA (mg.m ⁻³)	IDLH (ppm)
Xileno	435	900
Acetato de etila	1.400	2000
Acetato de isoamila	525	1000
Cicloexano	1050	1300

Tabela 3. Frações volumétricas e parâmetros de solubilidades finais dos solventes e formulações de vernizes propostas em comparação com o solvente xileno.

Solvente / Formulação	Frações volumétricas	Parâmetros de solubilidade						
		HANSEN				TEAS		
		δD	δP	δH	*Ra	N	P	H
Xileno	-	17,6	1,0	3,1	-	83,0	5,0	12,0
Acetato de etila	-	15,8	5,3	7,2	6,95	51,0	18,0	31,0
Acetato de isoamila	-	15,3	3,1	7,0	6,39	60,0	12,0	28,0
Cicloexano	-	16,8	0,0	0,2	3,46	94,0	2,0	4,0
Acetato de etila + Cicloexano	0,26 : 0,74	16,5	1,4	2,0	2,41	83,0	6,0	11,0
Acetato de etila + Cicloexano	0,33 : 0,67	16,5	1,7	2,5	2,45	79,8	7,3	12,9
Acetato de isoamila + Cicloexano	0,45 : 0,55	16,1	1,4	3,3	2,98	78,7	6,5	14,8

*Ra foi calculado em relação ao xileno solvente a ser substituído.

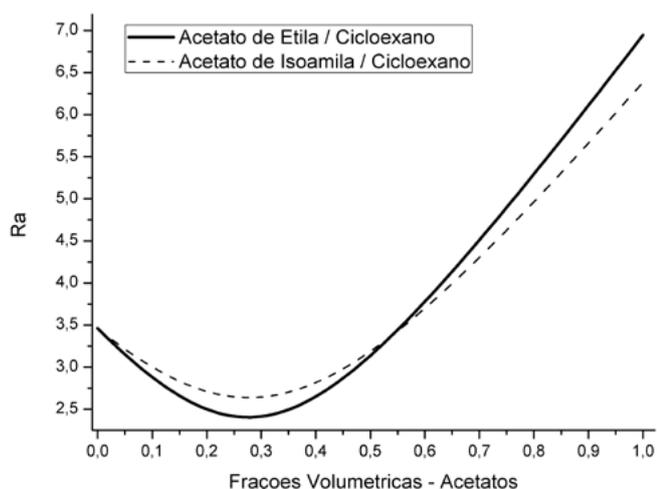


Figura 2. Diagrama de R_a (calculado em função do xileno, solvente a ser substituído) em função das frações volumétricas dos acetatos com ciclohexano.

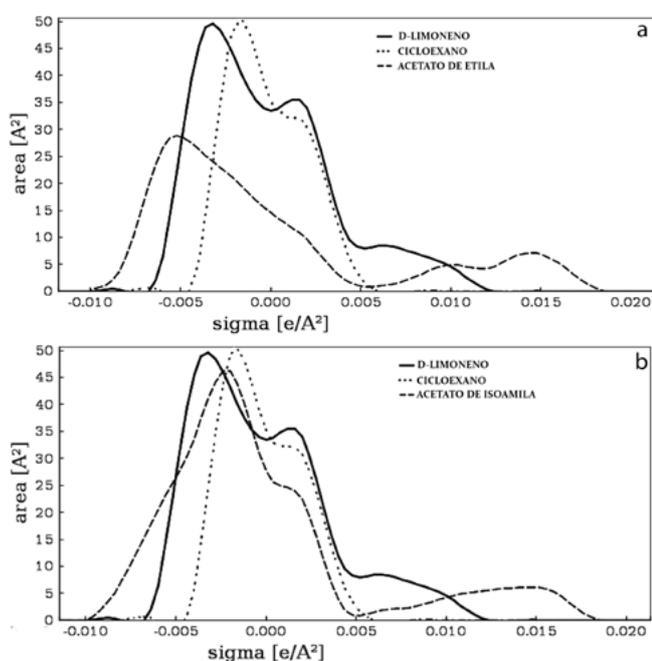


Figura 3. Perfis sigma dos sistemas: a) acetato de etila com ciclohexano e d-limoneno e b) acetato de isoamila com ciclohexano e d-limoneno. O d-limoneno é a molécula modelo para resinas terpênicas.

Os dados da distância R_a , dos parâmetros de solubilidade de Hansen, em função das frações volumétricas dos sistemas acetato de etila/ciclohexano e acetato de isoamila/ciclohexano estão plotados no diagrama presente na Figura 2. Há uma semelhança entre as curvas devido à proximidade dos valores dos parâmetros entre os acetatos. O mínimo de cada curva representa as frações volumétricas nas quais os sistemas estão mais próximos dos parâmetros do xileno. Estes valores estão entre as frações de 0,26 a 0,30 dos acetatos.

Em relação aos parâmetros de solubilidade fracionais de Teas, obtiveram-se as frações volumétricas calculadas de 0,26 : 0,74 para acetato de etila e ciclohexano e 0,32 : 0,68 para acetato de isoamila e ciclohexano. As frações para o acetato de etila estão dentro do intervalo previsto pela

teoria de Hansen. Para o sistema com acetato de isoamila as frações previstas pelos parâmetros de Teas não estão no intervalo mas apresentam uma diferença de valor de R_a muito pequena, sendo $R_a = 2,64$ no intervalo de Hansen e $R_a = 2,66$ para a fração prevista por Teas. Desvios entre os dados de Hansen e Teas são esperados pela perda de precisão na conversão dos valores em dados fracionais [13] porém, para os solventes estudados, há uma boa correspondência entre as frações volumétricas previstas.

Os dados obtidos dos perfis sigmas do modelo COSMO-SAC foram usados para previsão de solubilidade. Em todas as comparações dos perfis sigma, observa-se que o sistema solvente oxigenado e ciclohexano se complementam de modo a cobrirem a distribuição de cargas das moléculas modelos. O perfil do ciclohexano fica centrado, com um maior número de áreas, em torno de densidades de carga $0,000 \text{ e}/\text{Å}^2$, numa faixa de $-0,005$ a $0,005 \text{ e}/\text{Å}^2$, devido à sua baixa polaridade. Os solventes oxigenados se situam entre uma faixa de $-0,010$ e $0,015 \text{ e}/\text{Å}^2$ (valores negativos significam baixa densidade eletrônica e positivos maior densidade). O acetato de etila está centrado em torno de $-0,005 \text{ e}/\text{Å}^2$ e o acetato de isoamila em torno de $-0,0025 \text{ e}/\text{Å}^2$. Esta diferença de valores faz com o que o acetato de isoamila possua maior semelhança com os perfis das moléculas modelos que estão centradas entre $-0,005$ e $0,000 \text{ e}/\text{Å}^2$. A Figura 3 possui a comparação entre os perfis sigma do d-limoneno com os solventes. Pode se observar nela a discussão acima. Considerando todas as limitações do uso de moléculas modelos e pelo caráter qualitativo da análise, pode-se sugerir que os dados permitiram avaliar o sistema acetato de isoamila e ciclohexano mais semelhante às resinas o que indicaria uma maior solubilidade delas neste sistema por uma maior intensidade das interações intermoleculares. Esta maior solubilidade influencia na pressão de vapor e viscosidade das formulações de vernizes. Esta discussão será continuada na análise dos dados de pressão de vapor e viscosidade.

As frações volumétricas obtidas pelos parâmetros de Hansen e Teas foram utilizadas para formular os vernizes a partir das resinas a um teor de 5%. Nem todas as resinas foram solúveis nos valores calculados. No sistema acetato de etila e ciclohexano, não houve solubilidade do Paraloid B72. No sistema acetato de isoamila e ciclohexano não houve solubilidade do Damar. O método experimental foi, então, utilizado para determinar as solubilidades dessas resinas. Para o sistema acetato de etila e ciclohexano, houve solubilidade do Paraloid B72 nas frações de 0,33 : 0,67, porém as demais resinas foram insolúveis. Para o sistema acetato de isoamila e ciclohexano, houve solubilidade do Damar e as demais resinas nas frações de 0,45 : 0,55.

As diferenças observadas entre os valores teóricos de frações volumétricas e os valores obtidos experimentalmente demonstram o que já havia sido apontado sobre o uso dos parâmetros de solubilidade de Hansen e Teas como uma ferramenta útil de predição de solubilidade, mas com problemas de precisão, sendo Teas menos preciso que

Hansen [23]. Uma precisão maior dos parâmetros de Hansen, dependendo do tipo de substância a ser estudada, pode ser obtida usando uma modelagem estendida [24] ou associada a métodos de contribuição de grupos [25]. A princípio, os resultados obtidos foram satisfatórios para os nossos objetivos. Na Tabela 1 estão descritos os parâmetros de solubilidade de Hansen e Teas para os solventes e duas formulações de acetato de etila e cicloexano (0,26 : 0,74 e 0,33 : 0,67) e uma formulação de acetato de isoamila e cicloexano (0,45 : 0,55). Apenas uma formulação de acetato de isoamila e cicloexano foi escolhida por ser ela capaz de solubilizar as quatro resinas e duas formulações de acetato de etila e cicloexano foram escolhidas porque não houve uma formulação que sozinha fosse capaz de solubilizar as quatro resinas.

Pressão de Vapor

Valores de pressão de vapor estão descritos na Tabela 4. Os sistemas de solventes binários apresentaram valores de pressão de vapor maiores que os dos solventes isolados e significativamente maiores que o xileno. Entre os sistemas de solventes, o acetato de isoamila e cicloexano, 0,45 : 0,55, foi o menos volátil de todos. Entre os fatores que influenciam na pressão de vapor está a intensidade das interações intermoleculares [26]. Menores valores de pressão de vapor estão associados a maior intensidade das interações intermoleculares. Esta análise indica que as interações entre o acetato de isoamila e cicloexano foram maiores que nos outros sistemas, resultado previsto pela análise dos perfis sigma.

Viscosidade

Valores de viscosidade das formulações de vernizes estão descritos na Tabela 5.

O sistema 0,26 : 0,74 de acetato de etila / cicloexano apresentou valores de viscosidade mais próximos aos vernizes com xileno para as resinas damar, Regalrez 1094 e Laropal K80. O verniz obtido com a resina Paraloid B72 apresentou viscosidade mais semelhante ao xileno no sistema 0,45 : 0,55 acetato de isoamila / cicloexano. Neste sistema, os valores de viscosidade para as demais resinas foram os maiores registrados. Assim como observado na pressão de vapor, a viscosidade é outra propriedade física que, entre outras variáveis, possui dependência da intensidade das interações intermoleculares [26] apresentando maiores valores para maiores intensidades das interações. Este resultado corrobora novamente com os dados obtidos da análise dos perfis sigma que previa maior intensidade das interações.

A viscosidade é uma das principais variáveis associadas com a rugosidade final do verniz e sua influência nas propriedades óticas, influenciando tanto no ponto de *no-flow* quanto no processo de contração após o *no-flow*. Os valores apresentados na Tabela 5 são da viscosidade inicial da formulação de verniz que aumenta à medida que o solvente evapora porque as substâncias da resina se aproximam devido à saída de solvente. Isto leva a um aumento das interações intermoleculares formadas entre suas moléculas [27]. A

composição dos solventes também muda com a evaporação, resultando em mudança dos parâmetros de solubilidade que pode levar a uma mudança de fases e precipitação o que torna necessário que esta formulação permita que a solubilidade se mantenha por boa extensão do processo de secagem. O nível de interação entre os solventes contribui tanto na solubilidade quanto na viscosidade durante a evaporação [28]. A maior interação entre os solventes acetato de isoamila e cicloexano com as resinas possibilita que esta solubilidade se mantenha durante a evaporação de modo a permitir valores de viscosidade que levem a superfícies menos rugosas.

Brilho

Os valores de brilho medidos a 85 ° estão descritos na Tabela 6. O aspecto final dos vernizes obtidos com os sistemas de solventes e com o solvente xileno estão na Figura 4.

Tabela 4. Valores de pressão de vapor a 37,8 °C para os solventes e sistemas de solventes estudados.

Solventes e sistemas de solventes	Pressão de vapor (kPa)
Xileno	3,80
Acetato de etila	21,80
Acetato de isoamila	0,90
Cicloexano	22,50
0,26 : 0,74 – Acetato de etila / Cicloexano	27,75
0,33 : 0,67 – Acetato de etila / Cicloexano	28,70
0,45 : 0,55 – Acetato de isoamila / Cicloexano	16,20

Tabela 5. Viscosidade das formulações de vernizes a 5 % em sistemas de solventes para cada resina.

Resina a 5 %	Viscosidade ($\times 10^{-4}$ m2.s ⁻¹)			
	Xileno (controle)	0,26 : 0,74 acetato de etila / cicloexano	0,33 : 0,67 acetato de etila / cicloexano	0,45 : 0,55 acetato de isoamila / cicloexano
Damar	7,92	7,99	Insolúvel	8,38
Paraloid B72	24,45	Insolúvel	16,18	23,21
Regalrez 1094	7,69	7,40	Insolúvel	8,90
Laropal K80	8,54	7,99	Insolúvel	9,91

Tabela 6. Brilho das formulações aplicadas de vernizes a 5 % em sistemas de solventes para cada resina.

Resina a 5 %	Brilho (GU)			
	Xileno (controle)	0,26 : 0,74 acetato de etila / cicloexano	0,33 : 0,67 acetato de etila / cicloexano	0,45 : 0,55 acetato de isoamila / cicloexano
Damar	3,0	4,3	Insolúvel	2,8
Paraloid B72	3,9	Insolúvel	3,2	3,8
Regalrez 1094	3,4	4,2	Insolúvel	3,7
Laropal K80	3,1	4,4	Insolúvel	3,1

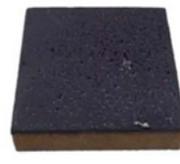
Solvente ou Formulações	Resinas			
	<i>Damar</i>	<i>Laropal K80</i>	<i>Paraloid B72</i>	<i>Regalrez 1094</i>
Xileno				
Acetato de Etila + Cicloexano 0,26 : 0,74			Insolúvel	
Acetato de Etila + Cicloexano 0,33 : 0,67	Insolúvel	Insolúvel		Insolúvel
Acetato de Isoamila + Cicloexano 0,45 : 0,55				

Figura 4. Registro fotográfico de corpos de prova em madeira com tinta azul sobre a qual foram aplicados os vernizes com as formulações de solventes.

Conclusão

O sistema 0,45 : 0,55 acetato de isoamila / cicloexano apresentou valores de brilho muito próximos aos do xileno para todas as resinas. O sistema 0,26 : 0,74 acetato de etila / cicloexano apresentou valores acima dos obtidos para o xileno para as resinas damar, Regalrez 1094 e Laropal K80. O Paraloid B72, solúvel no sistema 0,33 : 0,67 acetato de etila / cicloexano, apresentou menor valor de brilho em relação ao xileno.

As medidas a 85 °, indicadas para materiais de baixo brilho especular, medem principalmente a intensidade da luz difusa. Isto significa que valores altos de brilho a 85 ° refletem vernizes de menor saturação e brilho especular. Desse modo, as formulações com acetato de etila e cicloexano, com exceção da formulação obtida com Paraloid B72, apresentaram um desempenho óptico inferior às formulações com xileno. Como o brilho está associado à rugosidade da superfície que, por sua vez, depende do peso molecular da resina, volatilidade e viscosidade, o melhor desempenho do sistema acetato de isoamila e cicloexano estaria associado com sua melhor interação intermolecular com as resinas como previsto pela análise dos perfis sigma e corroborado pelos resultados das medidas de pressão de vapor e viscosidade.

As formulações de solventes binários de acetato de etila e cicloexano (0,26 : 0,74 e 0,33 : 0,67) e a de acetato de isoamila e cicloexano (0,45 : 0,55) apresentaram propriedades que permitem seu uso como solventes substitutos ao xileno empregado na formulação de vernizes das resinas damar, Paraloid B72, Laropal K80 e Regalrez 1094.

Os solventes oxigenados e o cicloexano apresentaram menor toxicidade do que o xileno, o que foi analisado pela consulta de dados em fontes secundárias. Eles também apresentaram propriedades e desempenho em formulações de vernizes similares aos obtidos com o xileno. Desse modo atendem, a princípio, aos critérios da Química Verde para atuarem como substitutos.

Em termos de propriedades e desempenho, as formulações com acetato de isoamila se mostraram as mais adequadas pela semelhança com as formulações obtidas com xileno. O sistema binário com acetato de isoamila e cicloexano (0,45 : 0,55) também foi capaz de dissolver as quatro resinas dos grupos terpeno, acrílico, cetona e hidrocarbônica. Estes resultados foram atribuídos a melhor interação deste solvente com o cicloexano e modelos de resinas e, também, em dados experimentais de pressão de vapor e viscosidade.

Por fim, é importante destacar que os resultados apresentados se limitaram à aplicação dos vernizes em protótipos de pinturas com tintas à óleo recentes. Além de nenhuma alteração visível ter sido observada nesses protótipos, nenhum ensaio foi conduzido sobre os mesmos para verificar alterações em sua composição. Desse modo, mais ensaios devem ser encaminhados no futuro para avaliar os efeitos dessas formulações de vernizes sobre a composição desses materiais pictóricos assim como em outros de uso em arte e restauro, podendo citar os óleos envelhecidos, temperas, emulsões acrílicas, vinílicas, alquídicas entre outras.

Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer ao Campus Avançado do Centro de Tecnologia Mineral de Cachoeiro do Itapemirim - Núcleo Regional do Espírito Santo - CETEM/NRES pelas análises de brilho, ao Laboratório de Ensaio de Combustíveis (LEC) do Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG) pelas medidas de pressão de vapor e ao Laboratório Virtual de Predição de Propriedades (LVPP) do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) pelo uso do software JCOSMO.

REFERÊNCIAS

- Cruz, A. J., 'O risco da arte - A toxicidade dos materiais utilizados na execução e conservação das pinturas de cavalete', in *A Conservação e o Restauro do Patrimônio - Riscos, Prevenção, Segurança, Ética, Lei*, ARP, Lisboa (2002) 27-41, <http://www.ciarte.pt/artigos/200202.html>.
- Ferreira, C. A. R., 'Controlo de qualidade em tintas e vernizes por espectroscopia de infravermelho próximo', Dissertação de mestrado, Departamento de Química e Bioquímica, Universidade do Porto, Porto (2014), <https://repositorio-aberto.up.pt/handle/10216/78324>.
- Martins, A. L. G., 'Composição de vernizes oligoméricos para pintura de arte: avaliação de desempenho em ensaio de envelhecimento artificial acelerado', Dissertação de Mestrado, Departamento de Artes Plásticas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte (2011).
- Motta, E., 'Vernizes intercalados: usos e virtudes', *Ge-Conservacion* **3** (2012) 27-37, <https://doi.org/10.37558/gec.v3i0.128>.
- Mills, J. S.; White, R., *The Organic Chemistry of Museum Objects*, Butterworths, London (1987).
- Bailão, A. M. S., 'Riscos ocupacionais durante a reintegração cromática', *Estudos de Conservação e Restauro* **5** (2014) 31-57, <https://doi.org/10.34618/ecr.5.3743>.
- Patrizi M.G.; Ridolfi S.; Carocci I.; Borgioli L., 'Tre sculture lignee dorate e policrome: indagini diagnostiche non distruttive ed utilizzo di metodologie e prodotti innovativi a minor impatto ambientale nel rispetto dell'opera, dell'operatore e dell'ambiente', in *VII Congresso Nazionale IGIIC - Lo Stato dell'Arte*, Napoli (2009).
- Coppola A.; Digennaro G.; Lavenuta G., 'Confronto tra i comportamenti di materiali tradizionali e di materiali innovativi utilizzati nelle fasi finali degli interventi di restauro dei dipinti su tela', in *Quinto Congresso Internazionale Colore e Conservazione Materiali e Metodi nel Restauro Delle Opere Policrome Mobili*, Trento (2010).
- Cremonesi P., 'Parola d'ordine: Ligoirina! (ovvero, considerazioni sull'utilizzo di certi solventi organici)', *Progetto Restauro* **24** (2002) 4-16.
- Lima, L. A. L., *A Química Verde*, Centro de Apoio ao Desenvolvimento Tecnológico - Brasília - CDT/UnB, Brasília (2012), <http://www.respostatecnica.org.br/>.
- Martins, S., 'Green solvents', in *Solventes industriais: seleção, formulação e aplicação*, ed. P. Garbelotto, Blucher, Rhodia, São Paulo (2007) 63-93.
- Leite, A. C.; Marra, F., 'Panorama: Mercado de Solventes Industriais', in *Solventes industriais: seleção, formulação e aplicação*, ed. P. Garbelotto, Blucher, Rhodia, São Paulo (2007) 1-18.
- Burke, J., 'Solubility parameters: theory and application', in *The Book and Paper Group Annual* vol. 3 (1984), <https://cool.culturalheritage.org/coolaic/sg/bpg/annual/v03/bp03-04.html>.
- Welker R. W., 'Basics and sampling of particles for size analysis and identification', in *Developments in Surface Contamination and Cleaning: Detection, Characterization, and Analysis of Contaminants*, ed. Kohli R., Mittal K. L., William Andrew (2012) 1-80, <https://doi.org/10.1016/B978-1-4377-7883-0.00001-8>.
- Ríos, M. D.; Ramos, E. H., 'Determination of the Hansen solubility parameters and the Hansen sphere radius with the aid of the solver add-in of Microsoft Excel', *SN Applied Sciences* **2**(676) (2020), <https://doi.org/10.1007/s42452-020-2512-y>.
- Mullins, E.; Liu, Y. A.; Ghaderi, A.; Fast, S. D., 'Sigma profile database for predicting solid solubility in pure and mixed solvent mixtures for organic pharmacological compounds with COSMO-based thermodynamic methods', *Industrial & Engineering Chemistry Research* **47**(5) (2008) 1707-1725, <https://doi.org/10.1021/ie0711022>.
- Gerber, R. P., 'Modelo COSMO-SAC como ferramenta de Engenharia Química', Trabalho de Conclusão de Curso, Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre (2010), <https://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/35202>.
- Rie, E. R., 'The influence of varnishes on the appearance of paintings', *Studies in Conservation* **32**(1) (1987) 1-13, <https://doi.org/10.1179/sic.1987.32.1.1>.
- Delaney, J. K.; Rie, E. R.; Elias, M.; Sung, L.; Morales, K. M., 'The Role of Varnishes in Modifying Light Reflection from Rough Surfaces - A Study of Changes in Light Scattering Caused by Variations in Varnish Topography and Development of a Drying Model', *Studies in Conservation* **53**(3) (2008) 170-186, <https://doi.org/10.1179/sic.2008.53.3.170>.
- Rie, E. R.; Delaney, J. K.; Morales, K. M.; Maines, C. A.; Sung, L., 'Modification of Surface Roughness by Various Varnishes and Effect on Light Reflection', *Studies in Conservation* **55**(2) (2010) 134-143, <https://doi.org/10.1179/sic.2010.55.2.134>.
- Gerber, R. P.; Soares, R. P., 'Prediction of infinite-dilution activity coefficients using UNIFAC and COSMO-SAC variants', *Industrial & Engineering Chemistry Research* **49**(16) (2010) 7488-7496, <https://doi.org/10.1021/ie901947m>.
- Ehlert, A. P. R., 'Estudo da Solubilidade dos Asfaltenos Utilizando o Modelo COSMO-SAC', Trabalho de Conclusão de Curso, Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre (2019), <https://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/200439>.

23. Stavroudis, C.; Blank, S., 'Solvents & sensibility', WAAC *Newsletter* **11**(2) (1989) 2-10, <https://cool.culturalheritage.org/waac/wn/wn11/wn11-2/wn11-202.html>.
24. Babu, P. R. S.; Subrahmanyam C. V. S.; Thimmasetty, J.; Manavalan, R.; Valliappan, K., 'Extended Hansen's solubility approach: meloxicam in individual solvents', *Pakistan Journal of Pharmaceutical Sciences* **20**(4) (2007) 311-316, <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/17604255/>.
25. Fardi, T.; Stefanis, E.; Panayiotou, C.; Abbott, S.; Loon, S., 'Artwork conservation materials and Hansen solubility parameters: A novel methodology towards critical solvent selection', *Journal of Cultural Heritage* **15**(6) (2014) 583-594, <https://doi.org/10.1016/j.culher.2013.11.006>.
26. Atkins, P. W., *Physical chemistry*, 6^a ed., Oxford University, Oxford (1998).
27. NIIR Board, *Modern Technology of Paints, Varnishes & Lacquers*, 2^a ed., Asia Pacific Business, Delhi (2007).
28. Vincentin, D. J.; Rodrigues, E. L.; Martins, S., 'Solventes e suas Aplicações', in *Solventes industriais: seleção, formulação e aplicação*, ed. P. Garbelotto, Blucher, Rhodia, São Paulo (2007) 183-307.

RECEBIDO: 2020.6.11

REVISTO: 2020.10.19

ACEITE: 2020.10.31

ONLINE: 2020.12.15



Licenciado sob uma Licença Creative Commons

Atribuição-NãoComercial-SemDerivações 4.0 Internacional.

Para ver uma cópia desta licença, visite

<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/deed.pt>.