



## USO DE MICRO SÍLICA PARA MELHORAR A RESISTÊNCIA AO RISCO EM VERNIZ AUTOMOTIVA

**Aline Moretti Fini<sup>1</sup>, Viviane Tavares de Moraes<sup>2\*</sup>, Guilherme Wolf Lebrão<sup>2</sup> e  
Susana Marraccini Giampietri Lebrão<sup>2</sup>**

*1 – Mestre, Centro Universitário do Instituto Mauá de Tecnologia*

*2- Departamento de Engenharia Mecânica, Centro Universitário do Instituto Mauá de  
Tecnologia. Praça Mauá, n1 – São Caetano do Sul – SP, CEP 09580-900*

*Autor viviane.moraes@maua.br*

### RESUMO

*O presente trabalho visa o desenvolvimento de verniz para repintura automotiva com adição de 2,5% e 5,0% de micropartículas de sílica, produzidas pelo método sol-gel e produzidas a partir da casca de arroz, com o objetivo de aumentar a resistência a riscos em vernizes para repintura automotiva. Os revestimentos utilizados foram verniz acrílico e poliuretano, ambos comerciais. Foram avaliadas as variáveis: cor, brilho, resistência a riscos e resistência à abrasão. Houve uma diminuição visível na cor e no brilho para ambas as amostras e houve uma diminuição na resistência à abrasão, principalmente nas amostras com 5% para ambos os tipos de sílica, enquanto os ensaios de resistência ao risco não apresentaram variação. Observou-se ainda uma menor perda de massa no verniz acrílico com carga do que no poliuretano, apesar do poliuretano ser mais resistente à abrasão sem a adição de cargas. As variações podem ter sido causadas pela morfologia das partículas, e pelas interações químicas que provocam grande aglomeração das partículas no revestimento, principalmente no poliuretano.*

**Palavras-chave:** *micro sílica, resistência ao risco, verniz automotivo.*

### INTRODUÇÃO

Este trabalho teve como objetivo avaliar a resistência ao risco de tintas para repintura automotiva com adição de micropartículas de sílica obtidas pelo método sol-gel (método químico) e micropartículas de sílica obtidas pela oxidação da cinza da casca de arroz.

Um dos fundamentos dessa tecnologia é o fato de que as propriedades do material são fortemente dependentes do tamanho da partícula e essas propriedades

começam a aparecer a partir de um determinado tamanho, conhecido como tamanho crítico, que pode ser diferente para cada propriedade do material.

A elevada relação superfície/volume é um dos fatores que contribuem para esta realidade. Assim, todas as classes de materiais (metais, semicondutores, cerâmicas, polímeros, compósitos) podem ter suas propriedades alteradas sem alterar sua composição química, mas apenas pelo controle do tamanho e forma das partículas <sup>(1)</sup>.

Outro ponto de interesse é a adição dessas partículas para criar compósitos. Mesmo com a adição de pequenas quantidades de micropartículas, essas cargas são responsáveis por alterar as propriedades do composto orgânico ou inorgânico ao qual são adicionadas.

A melhoria na resistência ao risco para revestimentos de repintura automotiva já havia sido demonstrada por <sup>(2)</sup> usando as partículas de sílica produzidas em laboratório com quantidades aditivas de 0,2; 0,4; 0,8 e 1,2%. Este desenvolvimento visa aumentar a quantidade de sílica dispersa (2,5% a 5%) e ampliar os testes para outros tipos de tinta automotiva, como verniz acrílico e poliuretano.

A casca de arroz tem sido estrategicamente considerada e utilizada para síntese de fases cerâmicas de alta pureza como  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , SiC, sílica e nano sílica,  $\text{Mg}_2\text{Si}$ , silício poroso e materiais de carbono, agregando valor a materiais de engenharia pelo aumento na disponibilidade de recursos baratos e sua contribuição como parte da solução para a questão de descarte de resíduos <sup>(3)</sup>.

A casca de arroz pode ser utilizada como fonte energética por possuir um teor energético razoável (aproximadamente 50% da capacidade térmica de um carvão betuminoso de boa qualidade), porém seu custo de transporte é alto devido ao baixo peso e difícil acondicionamento, portanto, esse resíduo acaba sendo utilizado como combustível no próprio processo de beneficiamento do arroz, substituindo a madeira utilizada na geração de calor nos secadores de grãos <sup>(4)</sup>. Com esse aproveitamento, um novo resíduo acaba sendo gerado, as cinzas da casca do arroz, um resíduo preto que contém em média 15% de carbono, sílica e impurezas como K, Ca, Mg e Al, que é prejudicial à saúde humana e ao meio ambiente e, se descartado de forma inadequada, pode contaminar corpos hídricos ou causar doenças respiratórias como a silicose <sup>(5)</sup>.

O processo de obtenção de partículas de sílica via método sol-gel é simples, pois considera a hidrólise das partículas de sílica suspensas em meio aquoso, na presença de álcool e hidróxido, mas pode gerar partículas com tamanhos entre 50 nm

e 700 nm . Com o controle adequado do processo tem-se a formação de partículas na faixa de 10 nm a 2  $\mu\text{m}$  <sup>(6; 7)</sup>. Compósitos sílica/polímero combinam os benefícios característicos da sílica, como facilidade de formação, funcionalidade e estabilidade, com a durabilidade dos polímeros para criar materiais mais resistentes que pode suportar altas temperaturas e ambientes aquosos nos quais os materiais de sílica individuais não poderiam funcionar por si próprios sem sofrer danos <sup>(8)</sup>.

Os compósitos apresentados no presente estudo foram obtidos por dois procedimentos diferentes: Oxidação da sílica da casca de arroz para remoção do carbono sobre a sílica (purificação) e posterior dispersão dessas micropartículas inorgânicas ao material polimérico; produção de micropartículas por processo químico sol-gel e posterior dispersão dessas partículas ao material polimérico.

Para este estudo, os materiais poliméricos utilizados foram tintas para repintura automotiva, que podem ser encontradas comercialmente em lojas especializadas. Os tipos de revestimento automotivo utilizados foram a laca acrílica e o verniz poliuretano (PU).

## MATERIAIS E MÉTODOS

Duas concentrações diferentes de micro sílica foram incorporadas no poliuretano e verniz acrílico conforme descrito na Tabela 1. Para todas as formulações foram produzidos 300 g de tinta com sílica para aplicação automotiva.

Tabela 1. Dosagem de sílica nas matrizes poliméricas

<b>Experimento</b>	<b>Matriz polimérica</b>	<b>% de sílica</b>	<b>Fonte de sílica</b>	<b>Massa de sílica (g)</b>
1	Poliuretano	2.5	Casca de arroz	7.68
2			Sol-gel	
3		5.0	Casca de arroz	15.36
4			Sol-gel	
5	Acrílico	2.5	Casca de arroz	7.68
6			Sol-gel	
7		5.0	Casca de arroz	15.36
8			Sol-gel	

A preparação da microsíllica foi realizada misturando 18,5 mL de etanol (P.A) e 6,5 mL de TEOS (P.A). Em outro béquer foi adicionado 75 ml de etanol (P.A), 35 ml de amônia (P.A) e 15 ml de água. A solução previamente preparada foi então vertida

também neste béquer. Esta mistura foi agitada durante duas horas, em seguida centrifugada a 4.000 rpm por 30 minutos. O sólido sedimentado foi seco a 100°C por 48 horas, resultando na micropartícula de sílica.

Inicialmente as amostras foram preparadas com primer com pistola de pulverização e levado a estufa por 30 minutos a 60°C para secagem.

O verniz de repintura foi aplicado então nas amostras conforme apresentado na Tabela 1, o procedimento de adição de micropartículas de sílica foi realizado através de agitação mecânica por 10 minutos.

Os ensaios de caracterização do revestimento foram: riscamento (lápiz 6B a 6H, segundo ASTM D 3363-05, 2011); brilho (glossmeter); cor (segundo a ASTM D 1535, 2012); teste de abrasão e microscopia eletrônica de varredura.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos do riscamento a lápis (conforme ASTM 3363-05, 2011), brilho e de cor são apresentados na Tabela 2.

O uso de lápis para verificar a dureza superficial de camadas é muito usual, sendo um ensaio para testar a propriedade mecânica que a película suporta quando submetida ao atrito de outros corpos.

A técnica consiste em utilizar um conjunto de grafites que representa o lápis, cuja dureza tem uma sequência de 6B a 6H (grafite mais macio até grafite de maior dureza).

Tabela 2. Resultados de risco a lápis.

	<b>Sem adição de carga</b>	<b>2.5% sílica / casca de arroz</b>	<b>2.5% sílica / Sol Gel</b>	<b>5.0% sílica / casca de arroz</b>	<b>5.0% sílica micro Sol Gel</b>
<b>Verniz PU</b>					
Brilho	91.5 ± 1.4	73.8 ± 1.2	84.7 ± 1.0	76.1 ± 1.6	48.7 ± 1.5
Risco à Lápis	Riscou no HB	Riscou no HB	Riscou no HB	Riscou no HB	Riscou no HB
ΔE	-	2.100	2.500	7.400	2.700
<b>Verniz acrílico</b>					
Brilho	89.9 ± 0.5	69.5 ± 2.4	84.7 ± 2.4	48.1 ± 4.6	77.0 ± 1.3
Risco à Lápis	Riscou no HB	Riscou no HB	Riscou no HB	Riscou no HB	Riscou no HB
ΔE	-	4.000	1.300	3.800	1.100

ΔE é a comparação do padrão estabelecido na norma ASTM D 1535, 2012.

Os resultados do riscamento a lápis nos vernizes de poliuretano e acrílico se mantiveram constantes e dentro dos valores estabelecidos em norma. O processo de obtenção de sílica pelo processo sol-gel garante melhores resultados quanto ao brilho, uma vez que não possuem residual de carbono do processo de calcinação da casca de arroz para a obtenção da sílica.

Os ensaios de cor foram realizados por um espectrofotômetro que faz leituras nos três eixos X, Y e Z que são convertidos L, a e b de acordo com a norma ASTM D 1535, 2012. Foram obtidos os valores destes eixos para cada amostra de placa pintada e o padrão utilizado foi uma amostra produzida sem a adição de sílica (amostra em branco). O cálculo do  $\Delta E$  mostra a variação da cor das chapas em relação ao padrão (chapas sem adição de sílica). A adição de 2,5% e 5,0% de sílica provocou alterações na cor e no brilho das amostras para ambos os polímeros utilizados, principalmente para o ensaio com adição de 5% de microsílica feita a partir da casca de arroz. A cor da sílica de casca de arroz fica levemente mais acinzentada que a produzida por sol-gel.

Os resultados do teste de abrasão são apresentados na Figura 1.

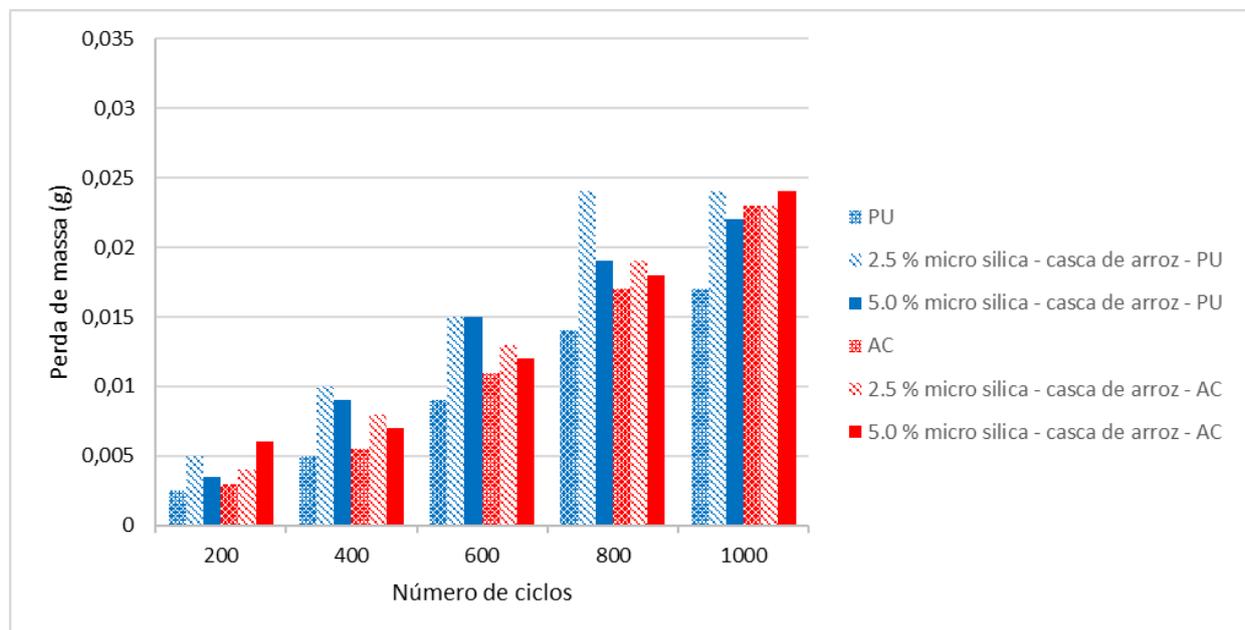


Figura 1 – Número de ciclos do teste de abrasão dos vernizes com sílica da casca de arroz

O verniz poliuretano apresenta comportamento melhor a abrasão do que o verniz acrílico, e observa-se que a adição de micro sílica aumenta a perda de massa

durante os ciclos de abrasão, que pode ter sido provocado por algum processo de aglomeração das micropartículas em regiões específicas do recobrimento.

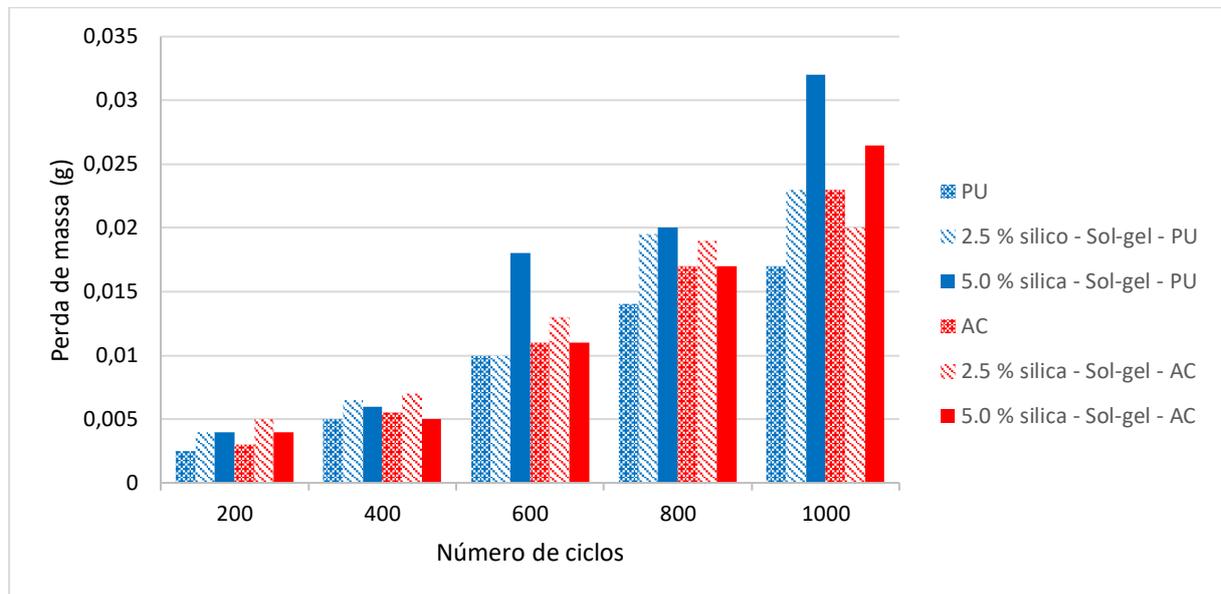


Figura 2 – Número de ciclos do teste de abrasão dos vernizes com sílica sol-gel

Observando os resultados da variação de perda de massa do ensaio de abrasão da Figura 2, foi observado menor perda de massa no verniz acrílico do que no poliuretano ao longo dos ciclos, indicando uma melhor dispersão da sílica na matriz acrílica do que na matriz de poliuretano.

A imagem da sílica sol-gel sintetizada em laboratório foi obtida por microscopia eletrônica de varredura apresentada na Figura 3.

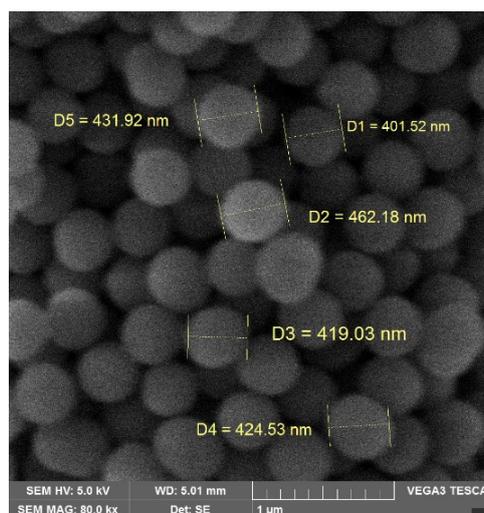
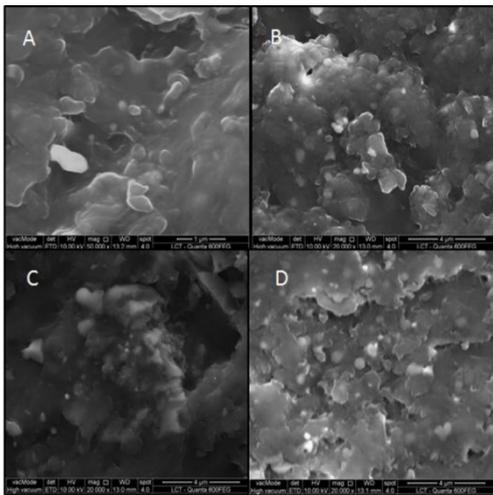


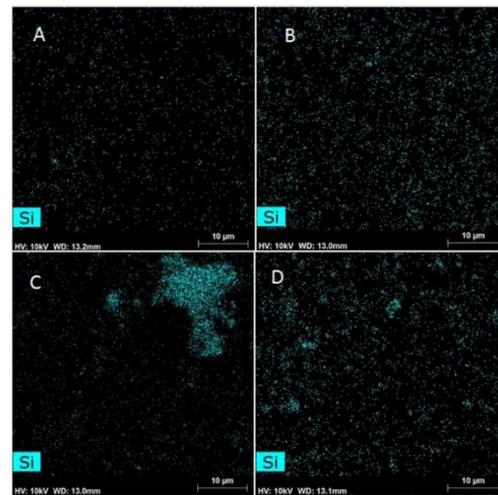
Figura 3 – Imagem por elétrons secundários, obtida a partir da magnificação de 80.000 vezes em microscópio eletrônico de varredura, amostra de sílica sintetizada via sol-gel

A sílica obtida pelo método Sol-Gel possui um formato esférico bem definido, enquanto a sílica obtida a partir da casca de arroz geralmente se apresenta em diversas formas dispersas no meio. Em geral o formato da sílica de casca de arroz é alongado, contorcido, com epidermes internas, provocadas pela calcinação da lignina e da celulose presentes na casca, com estrutura celular porosa <sup>(9)</sup>.

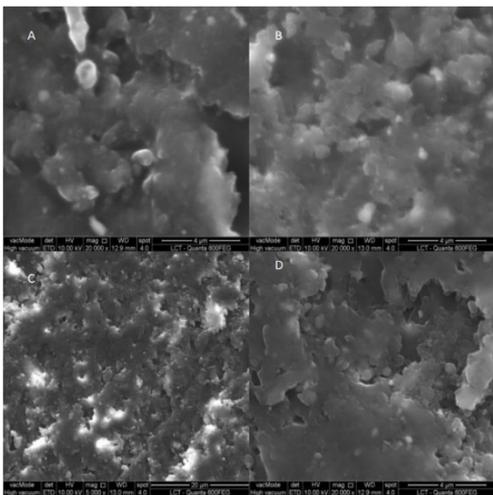
Esta diferença de formato pode também ajudar na criação de uma maior superfície de contato e um maior número de pontes de hidrogênio entre partículas, facilitando a formação de aglomerados, como pode ser verificado na Figura 4.



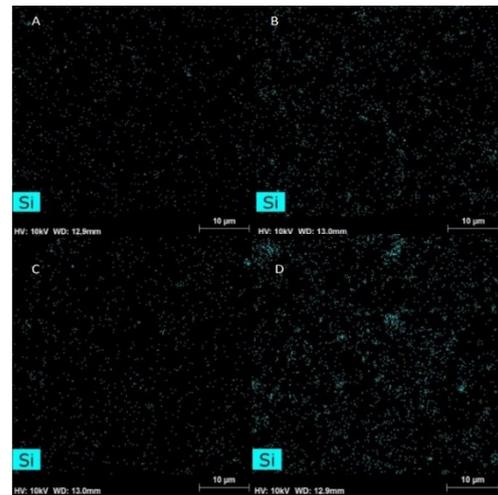
*Imagens de elétrons secundários com do verniz poliuretano*



*Microanálise de EDS do verniz poliuretano*



*Imagens de elétrons secundários com do verniz acrílico*



*Microanálise de EDS do verniz acrílico*

Figura 4. Imagem por elétrons secundários, obtida a partir da magnificação de 80.000 vezes em microscópio eletrônico de varredura (lado esquerdo); microanálise por EDS (lado direito). A) 2,5% de micro sílica de casca de arroz; B) 2,5% de sílica sol-gel; C) 5,0% de micro sílica de casca de arroz; D) 5,0 % de sílica sol-gel

Os pontos azuis indicados nas imagens de elétrons secundários indicam a concentração de micro sílica no revestimento, que se apresentam dispersas pela superfície.

Como pode ser visto, para o verniz poliuretano, na amostra contendo 5,0% de micro sílica obtida a partir da casca de arroz, houve a formação de um aglomerado grande de partículas, o que ajuda a explicar os resultados obtidos durante o teste de abrasão, onde houve uma perda de massa mais rápida para as amostras com 2,5 e 5,0% de sílica obtida a partir da casca de arroz. Para as amostras contendo verniz acrílico, não houve aglomeração e as cargas se encontraram bem mais dispersas ao meio em todas as amostras, o que pode explicar os resultados obtidos nos testes de abrasão onde as amostras possuíram uma perda de massa mais uniforme durante o ensaio.

## **CONCLUSÕES**

A adição de 2,5% e 5,0% de sílica provocou alterações na cor e no brilho das amostras para ambos os polímeros utilizados e, principalmente, para os testes feitos com a micro sílica produzida a partir da casca de arroz. A alvura das amostras com sílica produzidas pelo método sol gel foi maior do que a obtida para as amostras com micro sílica produzida a partir da casca de arroz.

Os resultados dos ensaios de risco a lápis mostram que a adição de partículas de sílica não afetou os testes e que não houve diferenças nos resultados de risco a lápis entre os dois tipos de polímeros estudados. Isto pode ter ocorrido pelo fato de os dois polímeros utilizados possuírem características e aplicações parecidas, além do fato que a carga de sílica adicionada talvez não tenha sido suficiente para evidenciar as diferenças de dureza nas amostras. A dureza do verniz determinada pelo teste de riscamento posicionou os vernizes com sílica na classificação de dureza intermediária.

Com o aumento da adição de micro sílica, a perda de massa com o verniz acrílico se manteve mais constante durante o ensaio de abrasão, não havendo grandes variações como no caso do verniz poliuretano, onde a perda de massa foi gradual até os 600 ciclos de abrasão. Após este ponto, houve deslocamento de aglomerados de sílica que não haviam se dispersado totalmente ao substrato, ocasionando uma perda de massa significativa. O verniz acrílico apresentou uma perda de massa mais uniforme, mas os resultados entre os dois vernizes foram muito

similares com relação à perda total de massa.

## Agradecimentos

Ao Instituto Mauá de Tecnologia.  
Fapesp Processo nº 2020/09163-3

## REFERÊNCIAS

1. POUHEY, M. T. F. (2006). *Beneficiamento da cinza de casca de arroz residual com vistas a produção de cimento composto ou pozolânico* (Doctoral dissertation). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil.
2. FINI, A.; (2016). *Estudo da resistência ao risco em tinta automotiva com carga de nanossilica produzida pelo método sol-gel e microssilica produzida a partir da casca do arroz* (Master's thesis). Instituto Mauá de Tecnologia, São Caetano do Sul, Brasil.
3. SOLTANI, N. ,BAHRAMI, A. , PECH-CANUL,M.I., GONZÁLEZ, L.A. Review on the physicochemical treatments of rice husk for production of advanced materials. *Chemical Engineering Journal*, v. 264 (2015) 899–935.
4. ZOU, H., WU, S., & SHEN, J. (2008). Polymer/Silica Nanocomposites: Preparation, characterization, properties and applications. *Chemical Review*, 108(9), 3893-3957. doi:10.1021/cr068035q
5. ZARBIN, Aldo J. G .. QUÍMICA DE (NANO)MATERIAIS. *Quim. Nova*, Vol. 30, No. 6, Curitiba, v. 30, n. 6, p. 1469-1479, jan. 2007.
6. LATTHE SS, SUTAR RS, SHINDE TB, PAWAR SB, KHOT TM, BHOSALE AK, et al. Superhydrophobic leaf mesh decorated with SiO<sub>2</sub> nanoparticle-polystyrene nanocomposite for oil-water separation. *ACS Applied Nano Materials* 2019;2(2):799-805
7. PICOLO,N., MORAES, V.T., LEBRÃO, G.W., LEBRÃO, S.M.G. Sol-gel processed Superhydrophobic Plastic Surfaces Modified with Perfluorooctyltriethoxysilane (POTS). *Materials Research*. 2019; 22(Suppl 1).
8. TESSEMA, B., GONFA, G., HAILEGIORGIS, S.M., PRABHU, S.V. Synthesis and Characterization of Modified Silica Gel from Teff Straw Ash Using Sol-gel Method. *Next Materials*, Volume 3, April 2024, 100146
9. DELLA, Viviana Possamai; KÜHN, Ingeborg; HOTZA, Dachamir. Caracterização de cinza de casca de arroz para uso como matéria-prima na fabricação de refratários de sílica. *Química Nova*, [S.L.], v. 24, n. 6, p. 1-10, dez. 2001. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422001000600013>.

## USE OF MICRO SILICA TO IMPROVE SCRATCH RESISTANCE IN AUTOMOTIVE VARNISH

### ABSTRACT

*Automotive refinishing varnish development with the addition of 2.5% and 5.0% of silica micro particles produced by Sol-Gel method and micro silica particles produced from rice husk with the aim of increasing scratch resistance in automotive refinishing varnish. The types of automotive coating used were an acrylic and polyurethane varnish and several tests were performed to check differences between samples. The following variables were evaluated: color, brightness, scratch resistance, and abrasion resistance. There was a visible decrease in color and gloss for both samples and there was a decrease in abrasion resistance, especially in samples with 5% for both types of silica, while the scratch resistance tests showed no variation. A lower mass loss was also observed in the filled acrylic varnish than in the polyurethane, despite polyurethane being more resistant to abrasion without addition. The variations may have been caused by the morphology of the particles, and by chemical interactions that cause large agglomeration of particles in the coating, especially in polyurethane.*

**Keywords:** *micro silica, scratch resistance; automotive varnish*