



ESTUDO DE UM VERNIZ NATURAL À BASE DE GOMA LACA INDIANA COM A INCORPORAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE SÍLICA E GRAFENO

**Beatriz Carvalho Cutrale¹; Enzo de Camargo Postigo¹; Lucas Alessio Lopez¹;
Rafael Oroza Delgadillo¹, Susana Marraccini Giampietri Lebrão², Guilherme
Wolf Lebrão², Viviane Tavares Moraes^{2*}**

1 – Graduando, 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 objetivo desse trabalho é encontrar uma alternativa sustentável para o segmento de vernizes, utilizando como base a goma laca indiana, que é uma resina natural que é comumente usada para recobrir artefatos de madeira, devido as suas propriedades e o aspecto de acabamento. O projeto propõe a incorporação de nanopartículas encontradas na natureza, com o objetivo de melhorar o desempenho desse verniz, e principalmente diminuir o impacto ambiental e tornar o produto mais competitivo em determinadas aplicações. O presente estudo trabalhou com a incorporação de duas nanopartículas (óxido de silício e grafeno) em duas concentrações (0.5% and 1.0%) na resina de goma laca, os resultados foram avaliados depois da aplicação em um substrato de MDF. Após as análises foi possível observar que a dispersão de partículas não é alteração significativa das propriedades do verniz de goma laca, tais como a densidade, viscosidade, condutividade, molhabilidade, brilho e dispersão de nanopartículas. Os resultados mostram mudança de propriedades quanto superfície do material, que se tornou 63% mais hidrofóbico com 0,5% de nanosilica, e um aumento na viscosidade de 6% na resina com 1,0% de sílica, um aumento da condutividade elétrica em 304% para a resina com 5% de grafeno e um decaimento no brilho para ambas partículas. Além disso, foi possível associar a melhoria das propriedades da resina natural com a dispersão de nanopartículas, tornando mais versátil e melhor desempenho ainda mantendo o produto como sustentável.

Palavras-chave: *goma laca, óxido de silício, grafeno.*

INTRODUÇÃO

Grande parte dos insumos advindos de matéria orgânica sofrem com diferentes processos de degradação ambiental, como por exemplo, variações de temperatura, contato com água e com umidade. Por conta disso, existem diversos métodos de proteção contra os fatores externos que deterioram o material orgânico, dentre eles, a cobertura de sua superfície com diferentes revestimentos ⁽¹⁾.

Atualmente, a maioria dos revestimentos usados para essas finalidades são produtos que tem como base polímeros sintéticos, os quais apresentam diversas propriedades atrativas em muitas perspectivas. Entretanto, muitos destes materiais poliméricos levam consigo contrapontos altamente prejudiciais, como o impacto negativo ao meio ambiente e ao consumidor ⁽²⁾.

A goma laca é uma resina termofixa natural de origem animal que advém da secreção dos insetos conhecidos como Lac, cujo habitat está localizado na região da península indochinesa. Essa resina segue sendo muito empregada em restauração de obras antigas e em instrumentos musicais de corda, especialmente pelas propriedades de boa formação de película, facilidade na aplicação, alta adesão às superfícies de materiais porosos, aparência esteticamente agradável e proteção do produto, além da natureza atóxica da resina ^(2, 3).

A aplicação da goma-laca esteve restrita muito tempo, isso devido a algumas limitações como a solubilização em solventes alcoólicos, baixa resistência mecânica e hidrofobia, particularmente quando comparada às resinas sintéticas usadas para mesma função. Porém, projetos que pesquisam nanotecnologia também evidenciam um caminho para fundamentar novas utilidades e melhorias de revestimento ⁽²⁾. Uma das aplicabilidades dessas pesquisas está no melhor entendimento dos revestimentos com cargas, a exemplo de diferentes nanopartículas (NPs) que foram estudadas visando o aperfeiçoamento de propriedades físicas da cobertura, como térmicas, mecânicas, hidrofóbicas e de deterioração ^(1, 2).

No projeto atual, algumas NPs foram empregadas como aditivo para a goma-laca, buscando melhorar as propriedades de seu revestimento, como, particularmente, propriedades hidrofóbicas, térmicas e de condutividade elétrica, além de refletir sobre novos horizontes de aplicação para essa resina natural. As NPs de sílica (SiO₂) e grafeno foram selecionadas com objetivo de aprimorar principalmente a hidrofobia e condutividade elétrica do revestimento ⁽²⁾.

Ademais, o estudo das propriedades da goma-laca aditivada foi feito em comparação com sua resina pura e uma resina sintética, a fim de discorrer sobre uma possível substituição do material sintético a partir das propriedades analisadas, e a aplicação dos revestimentos foi feita em MDF.

MATERIAIS E MÉTODOS

A fim de avaliar o desempenho do verniz natural se estudou 2 resinas, sendo uma de origem natural e a outra resina sintética.

A resina de origem natural utilizada foi a goma laca indiana da marca Corfix, obtida em solução de álcool etílico e pronta para uso. A resina sintética utilizada foi uma resina alquídica preparada e comercializada como verniz extra marítimo brilhante, da marca Sparlack.

Desta forma os ensaios seguiram por comparação entre esses 2 vernizes. No verniz natural ainda foram incorporadas nanopartículas de sílica e grafeno a fim de avaliar o seu desempenho, tornando-o compatível com o verniz sintético, mas com um caráter sustentável.

As nanopartículas utilizadas foram sílica de 20 nanômetros e grafeno em plaquetas. As dispersões de nanopartículas na resina natural foram preparadas com duas frações mássicas distintas para ambos os materiais grafeno e sílica: 0,5% e 1%.

O substrato para aplicação do verniz utilizado no trabalho foi o MDF cru de 6 mm de espessura, com dimensões de 10 cm×15 cm.

O MDF cru foi escolhido por ser um material com fibras de madeira e ter regularidade na sua superfície, o que dificilmente ocorreria em uma superfície de madeira aparelhada. Desta forma no MDF seria possível caracterizar o desempenho de ambos os vernizes.

Caracterização das propriedades gerais dos vernizes

Foram adicionados grafeno e sílica em seus respectivos recipientes com álcool etílico p.a. e levado para mistura em banho de ultrassom por 40 minutos para dispersão das partículas, evitando aglomeração das partículas quando adicionada a resina, em seguida foi adicionada a matriz de verniz, seguida de homogeneizador por 40 minutos em banho de ultrassom. Este procedimento foi realizado para o verniz natural com adição de nanopartículas. Tanto verniz natural, quanto verniz sintético

foram testados sem a adição de nanopartículas para evidência da alteração de propriedades do verniz.

A descrição completa da dosagem e preparação dos vernizes estão descritas na Tabela 1.

Tabela 1 – Composição dos vernizes

Amostra	Nomenclatura da amostra	Massa (g)		
		Verniz	Nanopartículas	Álcool etílico
Verniz sintético 0%	VS	500	0	0
Verniz natural 0%	VN	500	0	0
Verniz natural 0,5%	VN0,5	500	2,5	50
Verniz natural 1,0%	VN1,0	500	5,0	50

Estas formulações de vernizes foram caracterizadas através de ensaio de densidade, determinação de compostos orgânicos voláteis e viscosidade.

As aplicações dos vernizes nos corpos de prova em MDF cru, com espessura de 15mm, foram feitas manualmente utilizando rolos de poliéster de nove centímetros. Padronizou-se a quantidade de demãos para os corpos de prova como sendo: três para o verniz sintético e quinze para os vernizes natural puro e aditivado. Fato esse justificado pela viscosidade dos produtos e tempo de secagem.

a) Ensaio de densidade dos vernizes

Foi realizado ensaio de densidade dos vernizes ainda não curados em picnômetro de vidro com capacidade aproximada de 100 cm³.

b) Determinação dos compostos orgânicos voláteis

Os compostos orgânicos voláteis (VOCs) foram determinados através da perda de massa após o aquecimento em estufa a 110°C durante 3 horas.

c) Viscosidade

A viscosidade dos vernizes foi medida através do copo Ford 6, este copo é preenchido com o verniz em seguida abra-se o tampão na base do copo e cronometra-se o tempo de escoamento.

d) Análise do brilho

As amostras de MDF com os vernizes foram testadas em contato com água desmineralizada; solução de hidróxido de sódio 10% e solução de ácido sulfúrico 10%. Cada um dos testes durou 96 h, a temperatura ambiente.

A determinação do brilho especular foi expressa em unidades de brilho (ub), onde os ângulos de trabalho foram definidos a partir de uma medição com o ângulo padrão de 60° e, a partir daí, se o resultado medido estiver dentro da faixa ≥ 10 ub e ≤ 70 ub, mantem-se o ângulo. Porém, se o valor medido fosse > 70 ub, ajusta-se o ângulo de medição para 20° e; para valores < 10 ub, ajusta-se o ângulo para 85°. Primeiramente, calibrou-se o medidor de brilho micro-TRI-gloss para as condições do ensaio, em seguida, o aparelho foi posicionado sobre a superfície do corpo de prova e feita a leitura do resultado apresentado pelo medidor. Para cada corpo de prova foram feitas medições em triplicata, sendo que ao final das três medições o equipamento retorna a média dos resultados em seu visor. Com esta média, é possível, com auxílio da tabela de classificação apresentada na norma ABNT NBR 14535:2008, classificar o corpo quanto ao seu brilho ⁽⁴⁾.

e) Ensaio de condutividade elétrica

Nesse ensaio, utilizou-se os corpos de MDF previamente preparados com os vernizes. Iniciou-se o procedimento posicionando as pinças do megômetro MI2705 nas extremidades do MDF. Depois disso, determinou-se experimentalmente a tensão elétrica de 5.000 V para o MDF puro e para o revestimento sintético, goma laca pura, e agregada à nanossílica. Para os revestimentos de goma laca com grafeno, utilizou-se 500 V. Com os dados de resistência elétrica medida pelo equipamento e valores de largura e área da seção transversal das placas, tornou-se possível calcular a condutividade elétrica dos materiais.

f) Ensaio de molhabilidade

Este ensaio foi realizado com os MDFs envernizados a fim de se determinar a molhabilidade da superfície e verificar a possível alteração de hidrofobicidade quando se adicionam as nanopartículas. O ensaio consiste em acondicionando dos corpos de prova em dessecador durante 24 horas. Foi utilizado o equipamento tensiômetro DSA25S com gotejamento de água a 20°C, volume da gota de 30 μ L e velocidade de gotejamento de 2,67 μ L/s, através do método da Gota Sêssil, modelo Young-Laplace.

Com os corpos de prova padronizados e os parâmetros de processo definidos, foi possível realizar a medição do ângulo da gota.

Para materiais com ângulo da gota inferior a 90° é considerado hidrofílico, para ângulos maiores ou igual a 90° e inferior ou igual a 150° é considerado hidrofóbico e superhidrofóbico para valores acima de 150° ⁽⁵⁾.

g) Análise por microscopia eletrônica de varredura

Foi utilizada a microscopia eletrônica de varredura para visualizar a morfologia das nanocargas adicionadas ao verniz. Para isso a amostra de verniz foi aplicada diretamente no porta amostra do MEV e após sua cura a amostra foi metalizada com recobrimento de ouro e paládio. Foi utilizada como apoio no desenvolvimento da análise a norma ASTM E2809-221 ⁽⁶⁾.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os ensaios que determinam as propriedades gerais dos vernizes foram: densidade, determinação de compostos orgânicos voláteis; viscosidade, condutividade elétrica e ângulo de contato. Os resultados destes ensaios estão representados na Tabela 2.

Tabela 2. Propriedades gerais dos vernizes

Propriedades	Resina sintética	Resina natural	R. natural + 0,5% SiO ₂	R. natural + 1,0% SiO ₂	R. natural + 0,5% grafeno	R. natural + 1,0% grafeno
Densidade (g/cm ³)	0,92 +/- 0,01	0,84 +/- 0,01	0,85 +/- 0,01	0,85 +/- 0,01	0,84 +/- 0,01	0,86 +/- 0,01
Compostos orgânicos voláteis (VOC's - %)	52,15	85,55	85,58	85,26	86,41	85,04
Compostos não voláteis (%)	47,85	14,45	14,42	14,74	13,59	14,96
Viscosidade (mm ² /s)	2621,25 +/- 22,63	142,14 +/- 1,05	146,47 +/- 1,35	151,69 +/- 0,68	142,59 +/- 0,36	142,74 +/- 0,56
Condutividade elétrica x 10 ⁹ (S/m)	11,3 +/- 0,2	22,6 +/- 0,2	9,0 +/- 0,2	10,9 +/- 0,2	91,5 +/- 0,3	68,0 +/- 0,2
Ângulo de contato (°)	116 +/- 12	52 +/- 5	73 +/- 7	85 +/- 9	106 +/- 11	49 +/- 10

Em relação ao ensaio de densidade, não houve grandes variações nas densidades dos lotes de resina natural, cujas densidades flutuaram próximo ao valor de 0,85 g/cm³, inferindo que a presença das nanopartículas e dispersões estudadas no projeto não são fatores significativos para a mudança da densidade.

Pela goma laca indiana ser altamente dissolvida em etanol, representando cerca de 90% do volume do verniz, a maior parte de sua composição é feita de solvente e, após secagem, a porcentagem de sólidos remanescentes é naturalmente inferior à sintética. Embora as amostras com 1,0% de particulados tiveram suas

porcentagens de sólidos por massa superiores em comparação à amostra de goma laca pura, o aumento não foi proporcional ao acréscimo de nanopartículas.

Para o ensaio de viscosidade, observa-se que a resina sintética apresenta uma viscosidade muito maior do que os lotes de resina natural. O que pode ser justificado por estruturas moleculares mais complexas, cadeias longas e ramificadas, maior peso molecular e maior quantidade de interações intermoleculares. As maiores variações observadas entre as resinas naturais foram as aditivadas com nanossílica, resultando em um aumento gradual com o acréscimo progressivo de concentração dessa nanopartícula.

As medições de condutividade resultam que a goma laca incorporada à nanossílica apresentou os menores resultados dentre todos os lotes analisados, pois a sílica é um material isolante. A baixa condutividade também pode ser observada para o revestimento sintético, já que ele não é produzido com o intuito de conduzir corrente. Para a mistura agregada com grafeno, a natureza dessa nanopartícula garante ótima movimentação de cargas, resultando nos maiores valores de condutividade elétrica.

O ensaio de molhabilidade mediu o ângulo total da gota sobre a placa, sendo que quanto maior for o ângulo total da gota sobre a placa, maior é a hidrofobia da superfície. A adição de nanossílica à goma laca indiana tornou o material mais hidrofóbico, aumentando o ângulo total da gota para 73° com 0,5%, e 85° com 1%, o que era esperado pelo fato de o dióxido de silício ser um material hidrofóbico. Em relação ao grafeno, estudos apontam sua característica mais hidrofílica, fato observado no revestimento de goma laca acrescida com 1% de grafeno, onde se obteve ângulo de 49°, valor inferior à resina natural pura, provavelmente associado a aglomeração do grafeno em pontos específicos da resina, desta forma a composição de 1 % de grafeno não se mostrou eficaz para o aumento da hidrofobicidade.

A dispersão de 0,5% de grafeno teve ângulo da gota de 106°, apresentando maior hidrofobicidade ao ser adicionado na resina goma laca, uma vez que esta composição teve a dispersão do grafeno, garantindo a mudança da topografia e formando microestruturas uniformemente dispersas, formando pequenas bolhas de ar que favorecem a hidrofobicidade do material, segundo o modelo de Cassie-Baxter ^(5, 7).

Os resultados do ensaio de brilho foram apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Classificação das amostras com relação ao brilho, segundo ABNT NBR 14535:2008

Amostras	Brilho (ub)	Classificação
Resina Natural	56,3	Semi brilhante
Resina Sintética	54,8	Semi Brilhante
Natural + 0,5 % SiO ₂	39,7	Semi Brilhante
Natural + 1,0 % SiO ₂	31,8	Semi Brilhante
Natural + 0,5 % C	3,1	Fosco
Natural + 1,0 % C	44,1	Semi Brilhante

Pelo apresentado na tabela, é possível verificar que para todos os vernizes, exceto o incorporado com 0,5% de grafeno, a classificação se mantém semi-brilhante. Com os resultados, é possível concluir que a presença de ambas as nanopartículas influencia no brilho do verniz natural, diminuindo a reflexão especular do revestimento, para as partículas e porcentagens em massa estudadas neste trabalho. Além disso, outro ponto a ser comentado é a diferença significativa entre a medição e classificação do verniz natural incorporado com 0,5% e 1,0% de grafeno. Foi elaborada a hipótese que o brilho do revestimento pode estar relacionado à concentração e dispersão das nanopartículas. De maneira que, uma maior concentração de particulado e dispersão mais homogênea produzem o efeito de opacidade e maior reflexão especular da superfície, portanto mais brilho. Porém, isso até um limite onde a concentração começa a gerar maior quantidade de aglomerados, tendência natural das nanopartículas, onde o efeito seria o contrário, maior transparência e aspecto fosco. Portanto, houve uma melhor dispersão de grafeno 1,0%, resultando em maior brilho e opacidade e, no caso de 0,5%, a concentração não foi suficiente para dispersão por todo o substrato gerando uma maior transparência e um aspecto, majoritariamente, fosco.

No ensaio de brilho notou-se uma menor modificação no brilho em meio ácido em relação à água, sendo também o substrato mais afetado aquele que apresentava revestimento sintético.

A partir das imagens tiradas do MEV é possível concluir que as nanopartículas foram agregadas com sucesso ao verniz natural, e que por mais que existam aglomerações de particulados na camada, pode-se afirmar que há uma dispersão suficientemente homogênea para a confiabilidade da maioria dos ensaios de

caracterização. A Figura 1 apresenta os resultados do MEV para nanossílica e grafeno dispersos na matriz de goma laca.

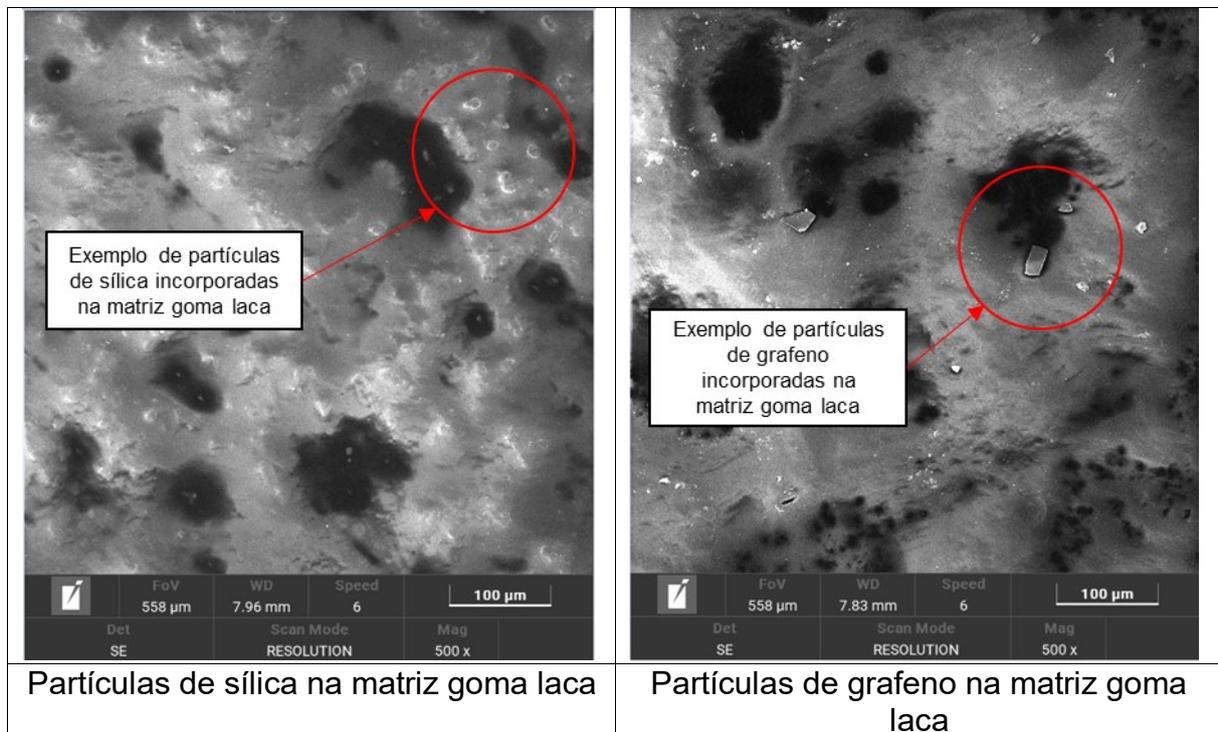


Figura 1. Imagem por elétrons secundários, obtida a partir da magnificação de 500 vezes em microscópio eletrônico de varredura

Em vários pontos da imagem de elétrons secundários é possível observar a dispersão das partículas de sílica na matriz de goma laca, circulos em vermelho na Figura 1. Também é possível observar as plaquetas de grafeno na matriz goma laca.

Ambas análises foram realizadas com a fração de 1 % a fim se ser possível mapear as cargas na matriz.

De qualquer forma se observa que a matriz de sílica apresentou melhor dispersão que a matriz com 1% de grafeno.

CONCLUSÕES

A partir dos ensaios realizados foi possível concluir:

A densidade da goma laca é inferior a densidade da resina sintética, e a adição de tanto de sílica quanto de grafeno não aumentam a densidade do verniz.

A goma laca já vem preparada em solução de álcool etílico e portanto diluída, assim sua viscosidade é menor que a da resina sintética, assim como a sua porcentagem de sólidos por volume.

A condutividade elétrica é diminuída com o aumento da sílica, enquanto que o grafeno favorece o aumento da condutividade elétrica.

A matriz com 1 % de grafeno apresentou menor condutividade elétrica que a matriz com 0,5 %, pois o grafeno de 1% apresentou aglomeração, indicando que 1% de grafeno está em excesso na matriz, que o máximo que pode se dispersar de grafeno na matriz de goma laca é 0,5%. A matriz com 0,5 % de grafeno apresentou 4 vezes mais condutividade elétrica que a goma laca natural.

O processo de aglomeração do grafeno também impacta na molhabilidade do material, onde a matriz com 1 % apresentou maior molhabilidade, isto é, afinidade com a água, do que as demais composições.

A resina natural é 50% mais hidrofílica que a resina sintética, o que permite absorção de água nas peças em madeira ao longo do tempo. Contudo com a adição de 0,5 % e 1,0% de nanosílica e 0,5% de grafeno foi possível observar um aumento na hidrofobicidade, quase se equiparando a resina sintética, garantindo melhor proteção contra umidade. Com a adição de 0,5 % de grafeno pode-se dobrar o grau de hidrofocidade.

Quanto ao brilho em todas as condições com cargas observa-se a redução no brilho, se tornando semi-fosco quando adicionada sílica e fosco quando adicionado grafeno, com exceção da matriz 1 % de grafeno, que houve aglomeração.

A imagem de elétrons espalhados obtidas através de microscopia eletrônica de varredura mostra a aglomeração do grafeno na matriz de goma laca, enquanto que a sílica se mantém dispersa.

Agradecimentos

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

REFERÊNCIAS

1. WETHTHIMUNI, M. L.; MILANESI, C.; LICCHELLI, M.; MALAGODI, M. Improving the Protective Properties of Shellac-Based Varnishes by Functionalized Nanoparticles. Coatings, Basileia, Suíça, 11, n. 4, 04 Abril 2021. 18

2. WETHTHIMUNI, M. L.; MILANESI, C.; LICCHELLI, M.; MALAGODI, M. Shellac/nanoparticles dispersions as protective materials for wood. *Coatings*, Basileia, Suíça, 122, n. 11, 2016. 18. Acesso em: 2023.
3. LONGATO, C. Conheça a goma laca indiana. *General Iron Fittings*, 17 Outubro 2011. Disponível em: <https://ironfittings.com.br/conheca-a-goma-laca-indiana/>. Acesso em: 2023.
4. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR14535**: Móveis de madeira - requisitos e ensaios para superfícies pintadas. Brasil: Target, 2008. 32 p
5. PICOLO, Natalia; MORAES, Viviane Tavares de; LEBRÃO, Guilherme Wolf; LEBRÃO, Susana Marraccini Giampietri. Sol-gel processed Superhydrophobic Plastic Surfaces Modified with Perfluorooctyltriethoxysilane (POTS). **Materials Research**, São Carlos, v. 22, n. 1, p. 1-10, dez. 2019. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2019-0488>.
6. ASTM. (2015). Standard Guide for Using Scanning Electron Microscopy / X-Ray Spectrometry in. *Astm*, i, 1–9. Available at: <https://doi.org/10.1520/E2809-13.2>
7. 3. Cassie ABD, Baxter S. Wettability of porous surfaces. *Transactions of the Faraday Society*. 1944;40:546-551

STUDY OF A NATURAL VARNISH BASED ON INDIAN SHELLAC WITH THE INCORPORATION OF SILICA AND GRAPHENE NANOPARTICLES

ABSTRACT

The objective of this work is to find a sustainable alternative for the varnish segment, using Indian shellac as a base, which is a natural resin that is commonly used to cover wooden artifacts, due to its properties and finishing aspect. The project proposes the incorporation of nanoparticles found in nature, with the aim of improving the performance of this varnish, and mainly reducing the environmental impact and making the product more competitive in certain applications. The present study worked with the incorporation of two nanoparticles (silicon oxide and graphene) in two concentrations (0.5% and 1.0%) in shellac resin, the results were evaluated after application on an MDF substrate. After the analysis, it was possible to observe that the dispersion of particles is not a significant change in the properties of shellac varnish, such as density, viscosity, conductivity, wettability, gloss and dispersion of nanoparticles. The results show a change in properties regarding the surface of the material, which became 63% more hydrophobic with 0.5% nanosilica, and an increase in viscosity of 6% in the resin with 1.0% silica, an increase in electrical conductivity in 304% for the resin with 5% graphene and a decrease in brightness for both particles. Furthermore, it was possible to associate the improvement of the properties of the natural resin with the dispersion of nanoparticles, making it more versatile and better performing while still maintaining the product as sustainable..

Keywords: *indian shellac, silicone oxide, graphene*