

CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS
CURSO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

THAYSA RODRIGUES MENDES FERREIRA

**DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS DE POLIAMIDA 6 REFORÇADA COM
MICROESFERA OCA DE VIDRO E FIBRA DE VIDRO PARA COMPONENTES
AUTOMOTIVOS**

BELO HORIZONTE
2016

THAYSA RODRIGUES MENDES FERREIRA

**DESENVOLVIMENTO DE UM COMPÓSITO DE POLIAMIDA 6 REFORÇADA COM
MICROESFERA OCA DE VIDRO E FIBRA DE VIDRO PARA COMPONENTES
AUTOMOTIVOS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado no curso de graduação em Engenharia de Materiais no Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientadora: Aline Bruna da Silva

BELO HORIZONTE

2016

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me abençoar a todo instante e por me permitir chegar até aqui.

Aos meus pais e à minha irmã, grandes responsáveis pela minha formação, toda a minha gratidão.

À minha professora orientadora, Aline Bruna da Silva, pelo suporte, apoio e confiança.

Ao meu amigo de trabalho, Filipe Dias, pela oportunidade e enorme ajuda à elaboração deste projeto.

À Fiat, pela oportunidade de aprender e crescer todos os dias.

Aos meus colegas de trabalho, pela paciência, conhecimento e risadas diárias.

Aos profissionais e amigos do CEFET-MG que contribuíram, direta ou indiretamente, para a realização deste trabalho.

RESUMO

O presente trabalho consistiu em um estudo comparativo, das propriedades térmicas, morfológica e mecânica e da densidade, de cinco formulações do compósito de poliamida 6 reforçada com microesfera oca de vidro e fibra de vidro. Dentre as composições estudadas, avaliou-se as propriedades de compósitos de PA6/ fibra de vidro (70/30) m%, e compósitos híbridos PA6/ fibra de vidro/ microesfera oca de vidro, cuja fração mássica das cargas foi mantida em 30%, variando-se apenas a fração de microesferas, de 3-10%*m*. Para o processamento dos materiais, utilizou-se uma extrusora do tipo dupla rosa, composta por sete zonas de aquecimento e um *side feeder*; e para a injeção, utilizou-se uma injetora composta por cinco zonas de aquecimento. Observou-se uma redução gradual na densidade das amostras, com o aumento da quantidade de microesfera oca de vidro em sua composição. No entanto, as propriedades mecânicas, i.e, resistência à tração, à flexão e ao impacto reduziram com a incorporação das microesferas ocas de vidro. Contudo, mesmo com essa redução, os compósitos estudados ainda apresentam boas propriedades mecânicas, combinados com baixa densidade, principalmente os compósitos com até 5%*m* de microesferas ocas de vidro, tornando-os viáveis para uma série de aplicações na indústria automobilística.

Palavras-chaves (05): Materiais Compósitos, Fibra de Vidro, Microesfera Oca de Vidro, Poliamida 6, Densidade.

ABSTRACT

This work consists of a comparative study of thermal, morphological and mechanical properties, and density analysis of five composites of polyamide 6 (PA 6) reinforced with glass fiber and hollow glass bubble. Among the compositions studied, it was evaluated the properties of the composite PA 6/ glass fiber (70/30) %w and hybrid composites PA 6/ glass fiber/ hollow glass bubble, which the mass fraction of fillers was maintained 30%w, varying only the percentage of hollow glass bubble in the composition between 3-10%w. For materials processing, it was used a double screw extruder, composed of seven heating zones and one side feeder; for injection, it was used an injector composed of five heating zones. It was seen a gradual decrease in the samples density with the increase of hollow glass bubble in the samples. It was observed that the mechanical properties, i.e., tensile strength, flexural strength and impact resistance are reduced with the addition of hollow glass bubbles. Although, even with these reductions, the composites studied have good mechanical properties combined with low density, particularly composites with up to 5%w of hollow glass bubbles, making them viable for a variety of applications in the automotive industry.

Keywords (05): Composite Materials, Fiberglass, Hollow Glass Bubble, Polyamide 6, Density.

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO	8
2. OBJETIVO	9
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	10
3.1. Poliamida 6	10
3.2. Materiais Compósitos de Matriz Polimérica	12
<i>3.2.1. Carga de reforço: Fibra de Vidro</i>	14
<i>3.2.2. Carga para redução de densidade: Microesfera Oca de Vidro</i>	19
4. MATERIAIS E MÉTODOS	32
4.1. Materiais	32
4.2. Metodologia	32
<i>4.2.1. Escolha das Formulações</i>	32
<i>4.2.2. Condições de Processamento dos Compósitos</i>	35
<i>4.2.3. Caracterização das Amostras</i>	36
5. RESULTADOS	41
5.1. Escolha das formulações	41
5.2. Condições de Processamento dos Materiais	41
5.3. Caracterização das Cargas	42
<i>5.3.1. Ensaio de Calcinação</i>	42
<i>5.3.2. Morfologia e Diâmetro Médio das Cargas</i>	43
5.4. Caracterização de densidade	46
5.5. Caracterização térmica	47

<i>5.5.1.Termogravimetria (TGA)</i>	47
<i>5.5.2.Calorimetria diferencial de varredura (DSC)</i>	49
5.6.Caracterização da Morfologia	52
5.7.Caracterização mecânica	55
<i>5.7.1.Resistência à tração</i>	56
<i>5.7.2.Resistência à flexão</i>	60
<i>5.7.3.Resistência ao impacto</i>	64
6. CONCLUSÕES	66
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	68
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	69

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura do náilon 66 e náilon 6.....	11
Figura 2 - Obtenção do PA 6.....	12
Figura 3 - Fibras de vidro (MEV).	16
Figura 4 - Principais fatores que afetam a resistência mecânica dos compósitos de termoplásticos reforçados com fibras de vidro curtas.....	18
Figura 5 - Microesferas ocas de vidro (MEV).	19
Figura 6 - Curvas tensão vs. deformação da fibra, da matriz e do compósito.	27
Figura 7 - Módulo de elasticidade, resistência à tração e resistência à flexão (respectivamente) dos compósitos de polipropileno reforçados com fibra de vidro.	28
Figura 8 - Imagem do MEV de um compósito híbrido de PP reforçado com fibra de vidro e microesferas ocas de vidro.	29
Figura 9 - Contração diferencial no molde de injeção.	31
Figura 10 - Imagem de MEV da amostra B, após primeira tentativa de extrusão.	42
Figura 11 - Imagem de MEV da fibra de vidro, obtida após ensaio de calcinação (amostra A).	44
Figura 12 - Colunas de frequência dos diâmetros das GFs.....	44
Figura 13 - Análise de MEV da microesfera oca de vidro, obtida após ensaio de calcinação (amostra C).....	45
Figura 14 - Colunas de frequência dos diâmetros das HGBs.....	45
Figura 15 - Gráfico comparativo de redução percentual de densidade.....	47
Figura 16 - Curvas de massa (%) <i>versus</i> temperatura, obtidas pelo ensaio de TGA.	48
Figura 17 - Curvas de DSC obtidas para as amostras em estudo.....	50
Figura 18 - Fratura criogênica da amostra A.	52
Figura 19 - Fratura criogênica da amostra B.....	52
Figura 20 - Fratura criogênica da amostra C.....	53
Figura 21 - Fratura criogênica da amostra D.	53
Figura 22 - Fratura criogênica da amostra E.....	54
Figura 23 - Fratura criogênica da amostra D.	55
Figura 24 - Fratura criogênica da amostra E.....	55

Figura 25 - Gráfico tensão <i>versus</i> deformação para a amostra A.	56
Figura 26 - Gráfico tensão <i>versus</i> deformação para a amostra B.....	57
Figura 27 - Gráfico tensão <i>versus</i> deformação para a amostra C.....	57
Figura 28 - Gráfico tensão <i>versus</i> deformação para a amostra D.	58
Figura 29 - Gráfico tensão <i>versus</i> deformação para a amostra E.....	58
Figura 30 - Gráfico resistência à flexão <i>versus</i> deformação para a amostra A.....	60
Figura 31 - Gráfico resistência à flexão <i>versus</i> deformação para a amostra B.	61
Figura 32 - Gráfico resistência à flexão <i>versus</i> deformação para a amostra C.	61
Figura 33 - Gráfico resistência à flexão <i>versus</i> deformação para a amostra D.....	62
Figura 34 - Gráfico resistência à flexão <i>versus</i> deformação para a amostra E.	62

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Tabela comparativa das vantagens e desvantagens da poliamida.....	10
Tabela 2 - Propriedades de alguns compósitos poliméricos.	14
Tabela 3 - Composição de fibras de vidro utilizadas na manufatura de compósitos.	15
Tabela 4: Densidade de alguns tipos comuns de cargas e resinas.....	20
Tabela 5 - Densidade dos materiais em estudo.	22
Tabela 6 - Porcentagem (em massa) de fibra de vidro e microesfera de vidro, variando-se as formulações.	33
Tabela 7 - Porcentagem de fibra de vidro e microesfera oca de vidro correspondente para o compósito em estudo.....	33
Tabela 8 - Densidade final do compósito para cada formulação.	34
Tabela 9 - Formulações em estudo.....	34
Tabela 10 - Temperatura das zonas de aquecimento.....	35
Tabela 11 - Demais parâmetros de extrusão.	35
Tabela 12 - Temperatura das zonas de aquecimento.....	36
Tabela 13 - Pressão de injeção e de recalque.	36
Tabela 14 - Redução de densidade esperada para as amostras utilizadas.	41
Tabela 15 - Porcentagem de carga inorgânica obtida para as amostras.	43
Tabela 16 - Dados dos valores de diâmetros das GFs.....	44
Tabela 17 - Dados dos valores de diâmetros para as HGBs.	45
Tabela 18 - Valores de densidade para cada amostra.	46
Tabela 19 - % carga inorgânica para cada amostra de acordo com o ensaio de TGA.	49
Tabela 20 - Grau de cristalinidade (%C) para cada amostra.....	50
Tabela 21 - Valores de resistência à tração e deformação na ruptura para cada amostra.	56
Tabela 22 - Valores de resistência à flexão e módulo de Young para cada amostra.	60
Tabela 23 - Resistência ao impacto obtida pelas amostras.	64

1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, o setor automobilístico tem investido em pesquisas a fim de reduzir o peso dos veículos. Inicialmente, a redução de peso foi concentrada na substituição de componentes metálicos por componentes plásticos. No entanto, sabe-se que os polímeros, de modo geral, apresentam propriedades mecânicas inferiores aos metais, comprometendo a sua aplicação em peças estruturais.

Diante disso, percebeu-se a necessidade de incluir materiais de reforço aos componentes plásticos, tais como as fibras (de vidro, de carbono, de aramida, entre outras) e as cargas inorgânicas (talcos, carbonatos de cálcio, entre outras). De acordo com Wiebeck e Harada (2005), a poliamida 6,6 (PA 6,6) e a poliamida 6 (PA 6) reforçadas com fibras de vidro são consideradas “os principais termoplásticos de engenharia, sendo responsáveis, nos Estados Unidos, por 30% do consumo total dos termoplásticos”.

Entretanto, sabe-se que tais reforços podem resultar em aumento de densidade ao compósito final, justificando as pesquisas em microesferas ocas de vidro. Tais cargas, além de resultarem em aumento na resistência ao calor, à tração e à compressão, maior módulo de elasticidade à flexão e maior fluidez ao termoplástico (aliadas a outros materiais de reforço), também mantêm a densidade do produto final mais baixa em relação ao polímero original (WILSON; ECKSTEIN, 1991).

De acordo com Yalcin et. al. (2013), a combinação de fibra de vidro e microesfera oca de vidro constitui-se em uma excelente solução para aliar estabilidade dimensional e boas propriedades mecânicas. As fibras de vidro são capazes de compensar a redução de resistência à tração e à flexão ocasionadas pelo acréscimo das microesferas de vidro e, até mesmo, elevar os valores de resistência à flexão em relação à matriz polimérica original.

Nesse contexto, o presente trabalho apresenta uma proposta de estudo das propriedades físico-químicas e mecânicas de compósitos híbridos de PA6/ fibras de vidro/ microesferas ocas de vidro, por meio da análise de propriedades térmicas, mecânicas e da morfologia, avaliando, principalmente, a influência da adição das microesferas nas propriedades dos compósitos visando a aplicação em componentes automotivos, que, atualmente, utilizam o compósito PA6 / fibras de vidro.

2. OBJETIVO

Desenvolver, para fins de estudo, compósitos híbridos de matriz polimérica de PA 6 com fibras de vidro e microesferas ocas de vidro, equilibrando redução de densidade e boas propriedades mecânicas, visando a aplicação em componentes automotivos.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Poliamida 6

As poliamidas (PA), ou náilon (do inglês *nylon*), têm se mostrado como alternativa para a substituição de metais em algumas aplicações (aços e alumínio, principalmente), tais como coletores de admissão de gases e tampa de válvulas para motores de veículos. Essa substituição, além de resultar em diminuição significativa de peso, dispensa trabalhos adicionais inerentes ao processamento de materiais metálicos, como a rebarbação (usinagem), resultando em maior produtividade (WIEBECK; HARADA, 2005, p.81).

As resinas de poliamida apresentam uma série de propriedades que as enquadram como plástico de engenharia, tais como: resistência ao tempo, baixo coeficiente de atrito, alta temperatura de fusão, boa resistência ao impacto, alta resistência à fadiga, entre outras (WIEBECK; HARADA, 2005, p.81). A tabela 1 apresenta as principais vantagens e desvantagens em relação à aplicação das poliamidas.

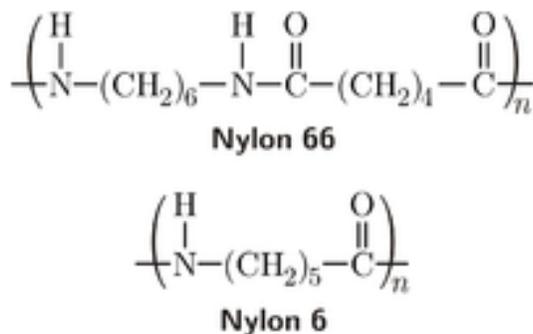
Tabela 1 - Tabela comparativa das vantagens e desvantagens da poliamida.

Vantagens	Desvantagens
Limite na temperatura de trabalho	Baixa resistência à ácidos inorgânicos
São mais leves	(nitríco, clorídrico, sulfúrico, etc.)
Alta resistência à fadiga	Baixa resistência à álcoois aromáticos
Boa resistência ao impacto	(álcool benzílico, fenóis, cresóis, etc.)
Alta temperatura de fusão	
Baixo coeficiente de atrito	
Resistência a intempéries	
Ótimas propriedades mecânicas	
São recicláveis	

Fonte: WIEBECK; HARADA, 2005, p.81.

Segundo Wiebeck e Harada (2005), dentre as poliamidas, os tipos PA 6,6 e PA 6 abrangem a maior parte da produção das poliamidas e, dentre os outros polímeros, as poliamidas são utilizadas em 12% da produção mundial. Considerando-se o setor automotivo, as poliamidas estão presentes em uma série de componentes, tais como: maçaneta, espelho retrovisor, puxador interno (de porta), coletor de ar, tampa do bocal de combustível, entre outros. As estruturas do PA 6 e do PA 6,6 são apresentadas na figura 1.

Figura 1 - Estrutura do náilon 66 e náilon 6.



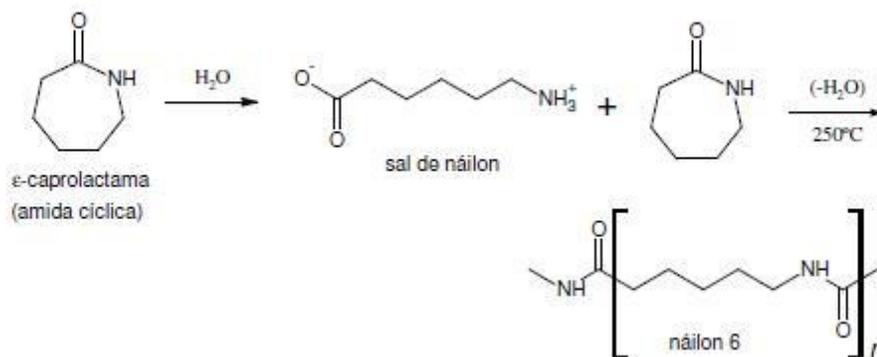
Fonte: HERMES, 1996.

A descoberta da poliamida está vinculada à necessidade, no século XX (década de 30), de encontrar uma alternativa para a seda, um tipo de fibra de origem natural. Após as pesquisas com os poliésteres, a equipe de Carothers (jovem químico orgânico da Universidade de Harvard) dedicou-se às pesquisas com a poliamida e, dentre os mais de cem tipos de poliamidas sintetizadas, optou-se pela PA 6,6 para a substituição da seda, (FANTONI, R. F., 2010, p. 4). Ao final do ano de 1930, químicos alemães investigaram possíveis polímeros têxteis. Como resultado, obteve-se à síntese da PA 6.

As poliamidas são polímeros termoplásticos semicristalinos, que se diferenciam entre si pela quantidade de átomos de carbono nas unidades monoméricas originais. O grupo funcional amida (CONH) é característico para todas as poliamidas. Os polímeros derivados de aminoácidos ou lactamas são designados por um único número, enquanto os polímeros preparados pela reação de diaminas e ácidos dibásicos são designados por dois números, onde o primeiro representa a diamina (FERRO, 2003, p. 15-16).

A síntese da PA 6 é realizada por meio da abertura do anel e polimerização da Caprolactama, um composto orgânico que possui seis átomos de carbono em sua composição. A reação ocorre somente com a presença de água, e em temperaturas superiores à 200°C. A figura 2 apresenta as reações que ocorrem durante a polimerização da Caprolactama para a produção do PA 6.

Figura 2 - Obtenção do PA 6.



Fonte: FERRO, 2003, p. 15.

3.2. Materiais Compósitos de Matriz Polimérica

Os materiais compósitos constituem-se em uma combinação entre dois ou mais materiais, de modo a obter uma única combinação única de propriedades. Desse modo, as propriedades finais do compósito são melhores do que as propriedades individuais de cada componente (MAZUMDAR, 2002, p. 23).

Em um contexto geral, os materiais compósitos podem ser subdivididos em duas classes: naturais e sintéticos (NETO; PARDINI, 2006, p. 3). Ambos são formados pela matriz e pelo reforço. A matriz confere estabilidade estrutural ao compósito, preenchendo os espaços vazios que ficam entre os reforços, mantendo-os em suas posições relativas. Os reforços, por outro lado, elevam as propriedades do compósito como um todo (mecânicas, elétricas, químicas, entre outras) (Science Archive, 2000).

Os materiais compósitos têm sido utilizados para melhorar o desempenho de aplicações tecnológicas há muitos anos. No entanto, somente a partir da década de 60, essa classe de materiais capturou realmente a atenção da indústria, com a introdução de compósitos baseados

em matriz polimérica, aliando à busca por componentes mais leves e de melhor performance (MAZUMDAR, 2002, p. 22).

Segundo Neto e Pardini (2006, p. 55), “a escolha do tipo de matriz a ser utilizada na manufatura do compósito se prende primeiramente à aplicação a que o mesmo se destina e ao processo de obtenção”. As matrizes de compósitos podem ser subdivididas em poliméricas, metálicas e cerâmicas. O foco deste trabalho são as matrizes poliméricas, portanto, estas serão descritas com mais detalhes.

As matrizes plásticas podem ser subdivididas em duas classes: matrizes termoplásticas e matrizes termorrígidas. As matrizes poliméricas termorrígidas, durante a cura, formam uma estrutura molecular tridimensional com ligações cruzadas, sem flexibilidade e não reprocessáveis (MAZUMDAR, 2002, p. 47). Desse modo, os polímeros termorrígidos, em geral, não podem ser fundidos ou moldados mais de uma vez, ou seja, não podem ser reciclados.

As matrizes termoplásticas têm se tornado ótima alternativa para aplicações estruturais, já que apresentam, em geral, maior tenacidade à fratura, maior ductilidade, maior resistência ao impacto e maior tolerância ao desgaste em relação às resinas termofixas (NETO; PARDINI, 2006, p. 35). Como desvantagens, os termoplásticos apresentam menor resistência a solventes e pior resistência à deformação, especialmente em elevadas temperaturas, se comparados aos termorrígidos.

Segundo Neto e Pardini (2006, p. 35), compósitos com matriz termoplástica de poliamidas ou polipropileno são utilizados, há algum tempo, com reforço particulado ou de fibras de vidro curtas na indústria automobilística. Nesse caso, são utilizados processamentos convencionais, extrusão ou injeção, utilizando uma composição definida de reforço/matriz. Ao contrário dos polímeros termorrígidos, os termoplásticos não apresentam ligações cruzadas na estrutura, desse modo, são flexíveis e podem ser reprocessados. Os termoplásticos podem ser amorfos ou semicristalinos, sendo que nos amorfos as moléculas poliméricas estão arranjadas aleatoriamente e nos semicristalinos, a porção cristalina é arranjada de modo ordenado (MAZUMDAR, 2002, p. 51).

Segundo Neto e Pardini (2006, p. 35), “as propriedades dos termoplásticos são influenciadas pelo grau de cristalinidade, pela morfologia e pela orientação da rede polimérica, as quais são diretamente relacionadas às condições de processamento”. A matriz de PA promove boa lubrificação e acabamento superficial. No entanto, devido a sua tendência em absorver

umidade (que afeta a estabilidade dimensional do material) são incorporados reforços, especialmente fibras de vidro e fibras de carbono, que minimizam a absorção de umidade e elevam a resistência mecânica da matriz (NETO, PARDINI; 2006, p. 35).

3.2.1. Carga de reforço: Fibra de Vidro

As principais fibras de reforço utilizadas em materiais compósitos de matriz polimérica são as fibras de vidro, fibras de carbono, fibras de aramida e “whiskers”. Os whiskers são pequenas partes de materiais, com diâmetro entre 1-10 μ e comprimento entre 10-100 μ , onde as moléculas estão alinhadas na direção de maior resistência. Desse modo, à medida que se adiciona mais comprimento a um “whisker”, obtém-se as fibras (ZURSTRASEEN, 2008, p. 238).

Segundo Rabello e De Paoli (2013, p. 322), as propriedades dos compósitos poliméricos dependem de um conjunto de vários fatores, são eles: a) propriedades dos componentes individuais e composição; b) grau de interação entre as fases; c) dimensão, razão de aspecto e porosidade da carga; d) grau de mistura entre os componentes; e) forma de processamento; f) orientação das cargas; g) e tipo de tratamento superficial aplicado. A tabela 2 apresenta alguns exemplos típicos da variação das propriedades dos polímeros de acordo com o tipo de carga presente.

Tabela 2 - Propriedades de alguns compósitos poliméricos.

Tipo de carga	Resistência à tração (N/m ²)	Módulo elástico (N/m ²)	Resistência ao impacto (N/m ²)	HDT (°C)
Poliacetal	63	2700	9	101
Fibra de vidro (30%)	104	7200	7,6	161
Talco (30%)	61	8600	2,6	-
Poliestireno	55	3800	2	86
CaCO ₃ (30%)	15	2000	-	-
Talco (40%)	39	5600	-	-
ABS	43	2600	10	83
Mica (50%)	65	14600	-	103

Fonte: Adaptado de RABELLO; DE PAOLI, 2013, p. 323.

De acordo com Ota (2004, p. 8), “o vidro é um ótimo agente de reforço, porque tem uma alta resistência à tração (acima de 3,6 GN/m²) e alto módulo de Young (94 GN/m²)”. A transformação do vidro fundido em fibra de vidro envolve as seguintes etapas: primeiramente, os minerais moídos (areia, caulim, calcita, colemanita, etc.) são misturados e, em seguida,

introduzidos num forno em temperaturas da ordem de 1400-1500°C. O vidro, após fundido, passa por canais sob a única força da gravidade até as feiras, que permitem transformá-lo em fibra de vidro (ZURSTRASEEN, 2008, p. 242).

Variando-se os componentes minerais moídos do vidro, pode-se obter diferentes tipos de fibras, com composição química específica. As fibras do tipo E (E-glass, electrical glass), C (C-glass, chemical glass) e S (S-glass, strength glass) são as mais utilizadas (ZURSTRASEEN, 2008, p. 242). A tabela 3 apresenta os principais tipos e sua composição.

Tabela 3 - Composição de fibras de vidro utilizadas na manufatura de compósitos.

Constituintes	SiO ₂	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O
Vidro E	55,2	14,8	7,3	3,3	18,7	-
Vidro C	65	4	5	3	14	8,5
Vidro S	65	25	-	10	-	-

Fonte: NETO; PARDINI, 2006, p. 61.

De acordo com Neto e Pardini (2006, p. 63), “as fibras de vidro têm condutividade térmica equivalente a 1,3 W/m.K e calor específico de 850 J/kg.K”. A composição das fibras de vidro varia, consideravelmente, as propriedades obtidas.

As fibras de vidro S-glass apresentam dificuldade de serem estiradas, devido à estreita temperatura para formação do filamento, portanto, apresentam maior custo (NETO; PARDINI, 2006, p. 63). No entanto, apresentam em sua formulação maior proporção de alumínio e sílica, o que representa um incremento de 20% nas propriedades mecânicas quando comparados ao tipo E-glass. Além disso, outro benefício é que as fibras do tipo S apresentam metade do diâmetro em relação às fibras do tipo E, resultando em área superficial duas vezes maior. Desse modo, o tipo S permite que a resina tenha maior aderência à fibra, proporcionando maior resistência ao compósito final.

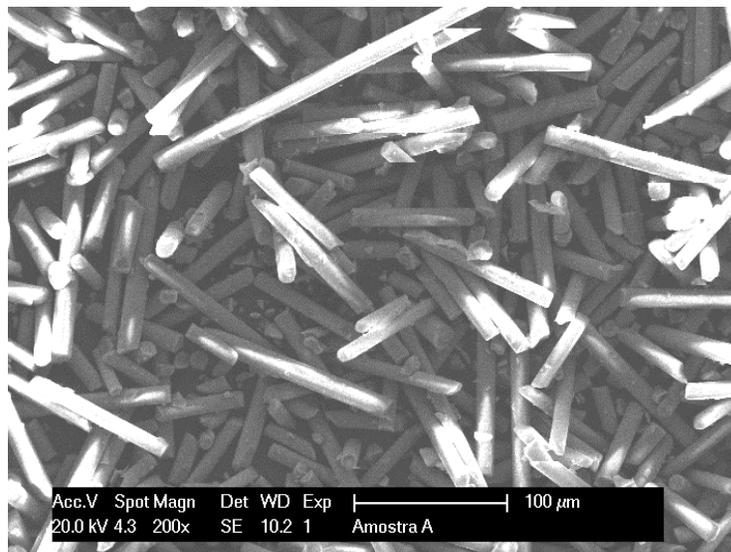
Segundo Neto e Pardini (2006, p. 63), as fibras do tipo E apresentam comportamento satisfatório em ambientes neutros, mas tornam-se susceptíveis à degradação em ambientes ácidos e alcalinos. Nesses tipos de caso, recorre-se à fibra do tipo C, que são utilizadas como barreira química em equipamentos e reservatórios químicos.

O comportamento das fibras de vidro em um compósito também é afetado pelo seu comprimento, e estas podem ser longas ou curtas. De uma maneira geral, aumentando-se o comprimento das fibras, aumenta-se significativamente as propriedades mecânicas do compósito, tais como resistência ao impacto, resistência à temperatura, acabamento superficial e estabilidade dimensional. Considerando-se a poliamida reforçada com fibras de vidro, as fibras curtas possuem comprimento médio de 4,5 mm antes do processamento e as fibras longas possuem comprimento médio de 6 mm. Além disso, de acordo com Rabello e De Paoli (2013, p. 343), a tensão de tração máxima suportada pela fibra depende do comprimento crítico L_c . Desse modo, tem-se a seguinte situação:

- Se $L < L_c$: a transferência de tensões da matriz para a fibra é limitada a valores muito baixos e, desse modo, o material apresenta resistência mecânica inferior.
- Se $L = L_c$: o comprimento da fibra é igual ao seu comprimento crítico.
- Se $L > L_c$: a transferência de tensões da matriz para a fibra é bastante significativa, elevando a resistência do material.

A figura 3 apresenta uma imagem de fibras de vidro, vistas em um microscópio eletrônico de varredura.

Figura 3 - Fibras de vidro (MEV).



Fonte: próprio autor.

Sabe-se que o procedimento de incorporação da fibra de vidro, durante o processo de extrusão, reduz o seu comprimento de 4,0 mm (comprimento padrão de comercialização) para comprimento inferior a 1,0 mm (ZURSTRASEEN, 2008, p. 261). Estudos comparativos em compósitos de polipropileno (PP) reforçados com 20% de fibra de vidro e 30% de fibra de vidro, desenvolvidos por Ota (2004, p. 46), mostraram que, após o processamento em extrusora, há redução em 62% no comprimento das fibras para o primeiro compósito, e 74% para o segundo. Além disso, observou-se a diminuição em 45% do comprimento médio das fibras de vidro após o processo de injeção para a fabricação dos componentes moldados.

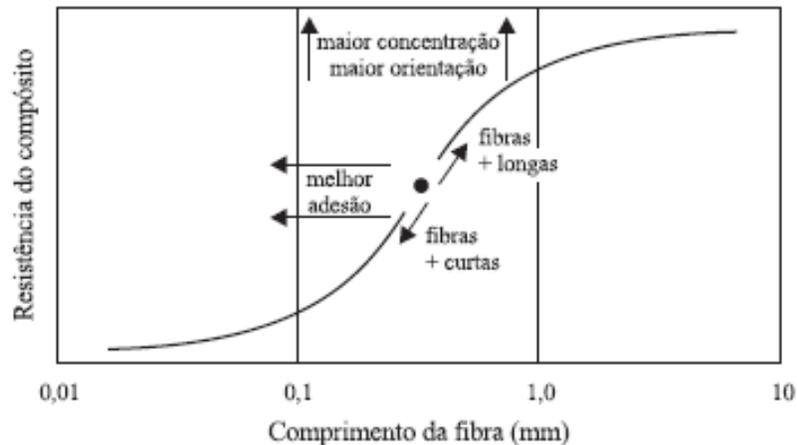
A redução de comprimento observada nas fibras após o processamento, justifica-se por sua fragilidade. Os contatos fibra-fibra e fibra-equipamento durante o processo, que envolve elevadas taxas de cisalhamento, resultam na quebra das fibras em seus pontos mais frágeis (OTA, 2004, p. 46). Nesse contexto, quanto maior a concentração de fibras no compósito, menor o comprimento resultante após o processamento, já que há maior interação fibra-fibra.

Nas últimas décadas, uma série de estudos concentrou-se em desenvolver compósitos com fibras longas (Long Fiber Thermoplastics – LFTP) com polímeros de engenharia, como a PA. Tais compósitos alcançam resistência mecânica superior à 240 MPa e módulo aproximado de 20 GPa (ZURSTRASEEN, 2008, p. 261).

As fibras de vidro curtas do tipo E-glass são, normalmente, utilizadas como reforço em termoplásticos, devido ao seu baixo custo e comportamento satisfatório, resultando em melhor

performance dos materiais em propriedades, tais como resistência ao impacto e rigidez (OTA, 2004, p. 7). Os principais parâmetros que variam em função do comprimento das fibras para compósitos de matriz termoplástica com fibras de vidro são apresentados na figura 4.

Figura 4 - Principais fatores que afetam a resistência mecânica dos compósitos de termoplásticos reforçados com fibras de vidro curtas.



Fonte: LOPES; SOUZA, 1999, p. 86.

Na figura 4, a resistência mecânica do compósito varia ao longo da curva em formato de S, assumindo maior ou menor valor em função do comprimento da fibra de vidro. Nota-se que o aumento da concentração e da orientação da fibra de vidro desloca a curva verticalmente para cima, e o aumento da adesão da interface fibra-polímero resulta em deslocamento horizontal da curva S.

As fibras, como as fibras de vidro, e algumas cargas inorgânicas possuem elevada razão de aspecto (20-50) e área superficial, e tendem a alinhar-se preferencialmente na direção do fluxo. Além disso, esses reforços também levam à orientação das moléculas poliméricas durante processamentos com alta taxa de cisalhamento, como é o caso da moldagem por injeção. Desse modo, são muito eficientes para reforçar compósitos, aumentando, por exemplo, o módulo e a resistência desses materiais (YALCIN et al., 2013, p.1). A orientação das fibras depende, também, das exigências de cada projeto. Assim, se o componente estiver sujeito a grandes esforços em uma certa direção, a moldagem será feita de modo a alinhar as fibras nessa direção (WIEBECK; HARADA, 2005, p. 206).

Sabe-se, também, que alguns polímeros termoplásticos, como o PA, são sensíveis ao diâmetro dos filamentos da fibra de vidro, influenciando diretamente na sua resistência ao impacto e à tração. Observa-se que para o PA 6,6, considerando-se compósitos com teores de 15%, 30% e 50% de fibra de vidro, o aumento do diâmetro do filamento resulta em diminuição na resistência à tração (ensaio padrão ISO 3268). Além disso, nota-se também que quanto maior o teor de fibra de vidro no polímero, maiores os valores de resistência à tração (ZURSTRASEEN, 2008, p. 262).

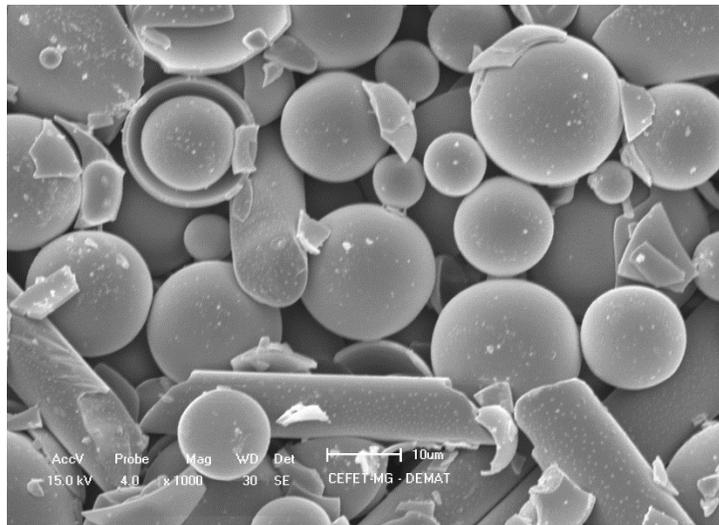
Quanto ao ensaio de resistência ao impacto (Charpy sem entalhe, ISO 179/1d), também se observa a diminuição da tenacidade com o aumento do diâmetro do filamento. Entretanto, nesse caso, o compósito que apresenta maior resistência ao impacto é o que possui 15% de fibra de vidro. Atualmente, é definido para a PA reforçada com fibra de vidro um padrão de diâmetro de 10 μ para os filamentos (ZURSTRASEEN, 2008, p. 262).

3.2.2. Carga para redução de densidade: Microesfera Oca de Vidro

As microesferas ocas de vidro são partículas esféricas de vidro de paredes finas (0,5-2 μ m), com diâmetro entre 10-200 μ m. Apresentam a seguinte combinação de propriedades: formato esférico, tamanho controlado, baixa densidade, alta resistência à compressão uniforme, boas propriedades térmicas, isolamento acústico e boas propriedades dielétricas (SCIENCE IN GLASS PRODUCTION, 1994, p. 230).

Quanto à estabilidade térmica, as microesferas ocas de vidro apresentam mudanças de propriedades acima de 600°C, variando de acordo com o tempo e a temperatura de exposição. A absorção de óleo das microesferas varia entre 0,2 – 0,6 g de óleo/cm³, e a sua condutividade térmica aumenta com o aumento da temperatura e da densidade da carga. A constante dielétrica dependerá da composição e do volume das microesferas e, com relação à aparência, as microesferas ocas de vidro são brancas a olho nu (SILVA, 2013, p. 48). A figura 5 apresenta uma imagem de microesferas ocas de vidro obtida por microscópio eletrônico de varredura (MEV).

Figura 5 - Microesferas ocas de vidro (MEV).



Fonte: próprio autor.

As microesferas ocas de vidro podem ser utilizadas para modificar as propriedades de compostos poliméricos e/ou para melhorar as suas condições de processamento; a diminuição da contração e da viscosidade de compósitos poliméricos garante maior estabilidade dimensional aos componentes moldados e diminui o desgaste dos equipamentos durante a moldagem. Ao misturar resinas poliméricas em elevadas concentrações com microesferas ocas, forma-se um material muito leve, conhecido como espuma sintática (BARBOZA; DE PAOLI, 2002, p. 132). A tabela 4 apresenta a densidade das microesferas ocas de vidro e de outros tipos comuns de cargas.

Tabela 4: Densidade de alguns tipos comuns de cargas e resinas.

Carga	Densidade (g/cm ³)
Microesferas Ocas de Vidro	0,1 – 0,4
Esferas de Vidro	2,5
Carbonato de Cálcio	2,7
Talco	2,6
Fibra de vidro	2,5

Fonte: Adaptado de BARBOZA; DE PAOLI, 2002, p. 131.

As principais áreas de aplicação das microesferas ocas de vidro são: cargas em pinturas e vernizes; fabricação de compósitos poliméricos, por exemplo, para o setor automobilístico; compostos de enchimento em tecnologias de defeitos superficiais; fabricação de compósitos

poliméricos com propriedades especiais para as engenharias eletrônica e elétrica; fabricação de materiais abrasivos, entre outras.

A composição química do vidro para a microesfera é determinada de acordo com o seu método de fabricação e as condições subsequentes de processamento. Além disso, deve-se levar em conta as propriedades desejadas para o componente em que será adicionado (SCIENCE IN GLASS PRODUCTION, 1994, p. 230).

Os métodos de fabricação das microesferas ocas de vidro podem ser enquadrados em dois tipos principais (Science in Glass Production, 1994, p. 234):

1. Método sol-gel: fabricação de uma solução aquosa de silicato básico, contendo reagentes adicionais (ácido bórico, ureia, etc.). Em seguida, ocorre a secagem da solução em um secador por pulverização (método spray dryer), a fabricação de pós com composição química definida e a moldagem da microesfera proveniente desse pó. A etapa final consiste em tratar quimicamente, em solução ácida, a microesfera moldada (remover o excesso de componentes básicos), limpeza em água e secagem do material tratado.

Trata-se do primeiro método utilizado (no final da década de 1950). Dessa forma, foram desenvolvidas melhorias para aumentar a eficiência e a produtividade dos equipamentos ao longo dos anos.

2. As microesferas ocas de vidro são fabricadas a partir de pós de vidro previamente sintetizados. Os pós, de composição química e granulometria definidos, são passados através da chama de um gás (queimador de ar), com temperatura entre 1100-1500°C e, então, as partículas sólidas de vidro são convertidas em microesferas ocas.

O método 2 apresenta algumas vantagens em relação ao método 1 (sol-gel), tais como: dispensa tratamentos químicos adicionais à microesfera; propriedades físico-mecânicas superiores da microesfera formada; utilização de equipamento mais compacto e de menor consumo de materiais.

Apesar do custo relativamente elevado das microesferas ocas de vidro em comparação a outras cargas, devido a sua baixa densidade, elas proporcionam novas propriedades à matriz polimérica, assim como redução do consumo de matéria-prima à base de hidrocarbonetos. Alguns componentes da indústria automobilística possuem, em sua composição, a adição de microesfera oca de vidro, tais como: componentes para acabamento interno e externo de veículos,

componentes de vedação, componentes que exigem maior resistência à corrosão, componentes para preenchimento de defeitos superficiais, entre outros.

Nos experimentos de Barboza e De Paoli (2002, p. 136), estudou-se o polipropileno (PP) virgem, o PP com adição de 20% de microesfera oca de vidro (HGB) e o PP com adição de 30% de HGB. Além disso, verificou-se a diferença quanto à redução de densidade para o PP funcionalizado e o PP não-funcionalizado. Notou-se que, sem compatibilizantes, as microesferas não interagiram com o PP, permanecendo “soltas” em seus sítios. Sabe-se que o PP possui natureza apolar, devido às suas cadeias olefínicas. Por outro lado, o compósito funcionalizado apresentou nítido contato do PP com a superfície externa das microesferas, o que resultou em maior diminuição na densidade final do compósito. Nesse trabalho, a funcionalização do PP ocorreu por meio de processamento reativo. Os resultados de densidade dos materiais estudados encontram-se na tabela 5.

Tabela 5 - Densidade dos materiais em estudo.

Amostra	Densidade (g/cm ³)	Variação (%)
PP virgem	0.92	-
PP processado	0.92	-
PP/ 20% HGB	0.87	- 6,1
PP/ 30% HGB	0.86	- 7,3
PP func./ 20% HGB	0.88	- 4,8

Fonte: BARBOZA; DE PAOLI, 2002, p. 137.

Silva (2013, p. 55), estudou a adição de microesferas ocas de vidro do tipo S38 (3MTM) à formulação de cimentos de baixa densidade, de modo a ajustar a densidade de pastas de cimento puro a valores muito baixos. Utilizou-se o cimento *Portland CP II F32*. Testou-se compósitos com 1% e 3% de microesfera oca de vidro. Os principais resultados obtidos foram:

1. Ao adicionar 1,0% de microesfera de vidro ao compósito, obteve-se aumento de 100% no ensaio *Slump*, evidenciando-se o seu caráter redutor de atrito entre os agregados. Desse modo, pode-se estudar a redução do fator água/cimento e de aditivos com a função de fornecer maior fluidez ao concreto. A adição de 3,0% de microesferas ocas

de vidro também apresentou resultados positivos em relação ao ensaio *Slump* – concreto auto adensável (CAA), categoria que apresenta grande fluidez e trabalhabilidade. Concluiu-se que, acima desse percentual, haveria falta de coesão entre as partículas de agregado do concreto, prejudicando o seu desempenho e a sua produtividade.

2. Não houve alteração das características físicas e químicas do concreto. Abre-se caminho, então, para a produção de concretos e argamassas termo acústicas, devido às propriedades termo acústicas das microesferas ocas de vidro.

a. Adesão e Interface fibra/matriz

De acordo com Neto e Pardini (2006, p. 147), o termo adesão é “uma manifestação de forças atrativas entre átomos e/ou superfícies”. A natureza da adesão depende dos seguintes fatores: presença de grupos funcionais superficiais na fibra produzidos por algum tipo de tratamento superficial, orientação, arranjo atômico, cristalinidade e propriedades químicas (morfologia) do reforço, conformação molecular e constituição química da matriz; difusividade dos elementos de cada constituinte; arranjo geométrico das fibras (NETO, PARDINI; 2006, p. 147).

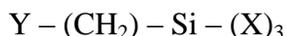
Em materiais compósitos, o sistema reforço/matriz possui energia interfacial específica para cada sistema, e configura-se como a manifestação direta das forças intermoleculares. Os parâmetros mais utilizados para medir alterações superficiais são: ângulo de contato; força de adesão; estimativas da energia livre do sistema (NETO, PARDINI; 2006, p. 148). De acordo com Neto e Pardini (2006, p. 160), as forças de atração entre interfaces podem ser classificadas em dispersivas e polares. “A componente polar resulta de dipolos elétricos associados com pares de átomos específicos ou grupos funcionais na superfície do material. A componente dispersiva resulta de átomos fracamente ligados”.

Além disso, para que o sistema tenha uma boa molhabilidade, a componente polar deve apresentar maior magnitude de energia livre superficial total. Desse modo, tratamentos superficiais devem atuar na componente polar (NETO, PARDINI; 2006, p. 163).

Considerando a abordagem mecânica da interface fibra/matriz, os principais fatores que afetam as propriedades mecânicas e os mecanismos de falhas em compósitos reforçados por fibras são os seguintes: propriedades do reforço e da matriz; fração volumétrica de reforço

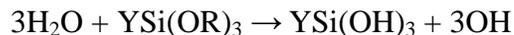
(fibras); orientação e comprimento do reforço; e propriedades da interface reforço/matriz (NETO, PARDINI; 2006, p. 165).

Para as fibras de vidro, a adesão a matrizes poliméricas pode ser promovida por meio de promotores de adesão do tipo organossilano. Sua estrutura possui grupos de afinidade orgânica e inorgânica, formando uma ligação estável entre materiais orgânicos e inorgânicos (NETO, PARDINI; 2006, p. 63). Sua estrutura genérica é representada por:



em que X são grupos com afinidade inorgânica, e Y são grupos com afinidade orgânica.

Segundo Neto e Pardini (2006, p. 63-64), o grupo X pode ser [-O-CH₃] (metóxi) ou [-OC₂H₅] (etóxi), que podem ser convertidos em grupo silanol [-SiOH] por meio de hidrólise e se condensam formando ligações covalentes com grupos óxidos presentes no vidro.



O grupo Y é um grupo orgânico reativo do tipo amina, epóxi, metacrilato e estireno, que reage com o polímero que irá aderir ao substrato (NETO, PARDINI; 2006, p. 64).

Por sua vez, as propriedades da interface reforço/matriz são influenciadas por: resistência ao cisalhamento interfacial (τ_i); tenacidade à fratura interfacial (G_i); contração da matriz; coeficiente interfacial de fricção (NETO, PARDINI; 2006, p. 165). Desse modo, de acordo com Neto e Pardini (2006, p. 165), “é desejável que a interface reforço/matriz apresente um alto valor de τ_i para que se processe uma efetiva transferência de tensões da matriz para o reforço, quando o compósito é solicitado.” O valor de τ_i é determinado por meio de testes mecânicos e esse também irá afetar o valor de G_i . De modo geral, o teste é realizado posicionando-se um filamento de reforço no corpo-de-prova, e envolvendo-o pela matriz com a qual se deseja medir a resistência interfacial (NETO, PARDINI; 2006, p. 165).

b. Previsão de Propriedades Mecânicas de Materiais Compósitos

A incorporação de cargas em polímeros tem como objetivo melhorar o comportamento físico, mecânico e térmico destes materiais. Além disso, o reforço contribui para modificações na aparência superficial, nas características de processamento do compósito e na redução de custos do componente final. Considerando-se a adição de fibras, estas são usadas para melhorar a rigidez, a resistência mecânica e o desempenho em temperaturas elevadas da matriz. As fibras de vidro, mais amplamente utilizadas, apresentam como principais vantagens o baixo coeficiente de expansão térmica, a facilidade de processamento e o baixo custo. No entanto, devido a sua facilidade de quebra durante o processamento, tais fibras podem causar um efeito abrasivo nos equipamentos utilizados (FREIRE; MONTEIRO; CYRINO, 1994, p. 26).

Sabe-se que em compósitos com fibras longas e arrançadas uniaxialmente, a previsão de propriedades mecânicas é facilitada em relação aos compósitos reforçados com fibras curtas, já que estas apresentam distribuição complexa de tamanhos e orientação – resultante do processamento do compósito (RABELLO; DE PAOLLI, 2013, p. 341). Considerando-se o módulo de elasticidade e a resistência à tração, e um sistema constituído por duas fases (fibra e matriz), a carga suportada pelo compósito (F_c) respeitará a equação 1.

$$F_c = F_m + F_f \text{ (Equação 1)}$$

em que m corresponde à matriz e f corresponde à fibra.

Como $F = \sigma \times A$, tem-se a equação 2:

$$F_c = (\sigma_m \times A_m) + (\sigma_f \times A_f) \text{ (Equação 2)}$$

em que A corresponde à área da matriz (A_m) e da fibra (A_f), respectivamente, σ_m é a tensão na matriz correspondente à deformação na ruptura do material e σ_f é a resistência média da fibra no compósito.

A equação 3 apresenta a resistência à tração do compósito (σ_c):

$$\sigma_c = [\sigma_m \times (A_m/A_c)] + [\sigma_f \times (A_f/A_c)] \text{ (Equação 3)}$$

Considerando-se $A_m/A_c = V_m/V_c =$ fração em volume (ϕ), chega-se à expressão da regra das misturas (equação 4):

$$\sigma_c = (\sigma_m \times \phi_m) + (\sigma_f \times \phi_f) \text{ (Equação 4)}$$

Do mesmo modo, como $\epsilon_m = \epsilon_f = \epsilon_c$, a regra das misturas para o módulo de elasticidade é dada pela equação 5:

$$E_c = (E_m \times \phi_m) + (E_f \times \phi_f) \text{ (Equação 5)}$$

Sabe-se que, normalmente, o módulo de elasticidade da fibra é superior ao módulo de elasticidade da matriz, desse modo, a maior parte da carga será suportada pelo reforço e a fratura do material ocorrerá somente após a ruptura das fibras (RABELLO; DE PAOLLI, 2013, p. 342).

Considerando-se que o processamento dos compósitos termoplásticos de fibra curta conduz à degradação mecânica das fibras, estas apresentam uma grande variação de razões de forma, de modo que o módulo de elasticidade e a resistência à tração devem ser calculados de acordo com equações específicas (FREIRE; MONTEIRO; CYRINO, 1994, p. 27). Para o cálculo do módulo de elasticidade, tem-se a equação 6:

$$E = E_m \times \frac{[1 + (2x + 1) \times (E_f/E_m - 1) \times \phi_f]}{\left\{ \left(\frac{E_f}{E_m} + 2x \right) - [E_f/(E_m - 1) \phi_f] \right\}} \text{ (Equação 6)}$$

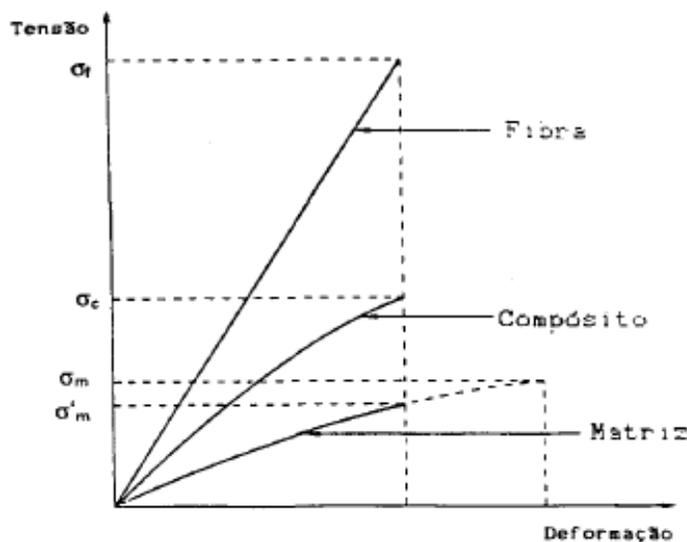
em que $x = \frac{l}{d}$, em que l e d correspondem ao comprimento e diâmetro da fibra, respectivamente.

Para o cálculo da resistência à tração, a lei das misturas permanece válida, de modo que σ deve ser calculada da seguinte forma (equação 7):

$$\sigma = (\sigma_f \times \phi_f) + [\sigma'_m \times (1 - \phi_f)] \text{ (Equação 7)}$$

A figura 6 apresenta o comportamento tensão *versus* deformação para a fibra, a matriz e o compósito. É importante considerar que, para cada tipo de fibra, existem diferentes *grades* comerciais, que variam de acordo com o processo de fabricação, a composição química e o teor de contaminantes. Além disso, sabe-se que a incorporação de fibras em um teor acima de 40% fibras tende a diminuir o grau de reforço, devido a sua maior ruptura sob processamento (FREIRE; MONTEIRO; CYRINO, 1994, p. 26).

Figura 6 - Curvas tensão vs. deformação da fibra, da matriz e do compósito.



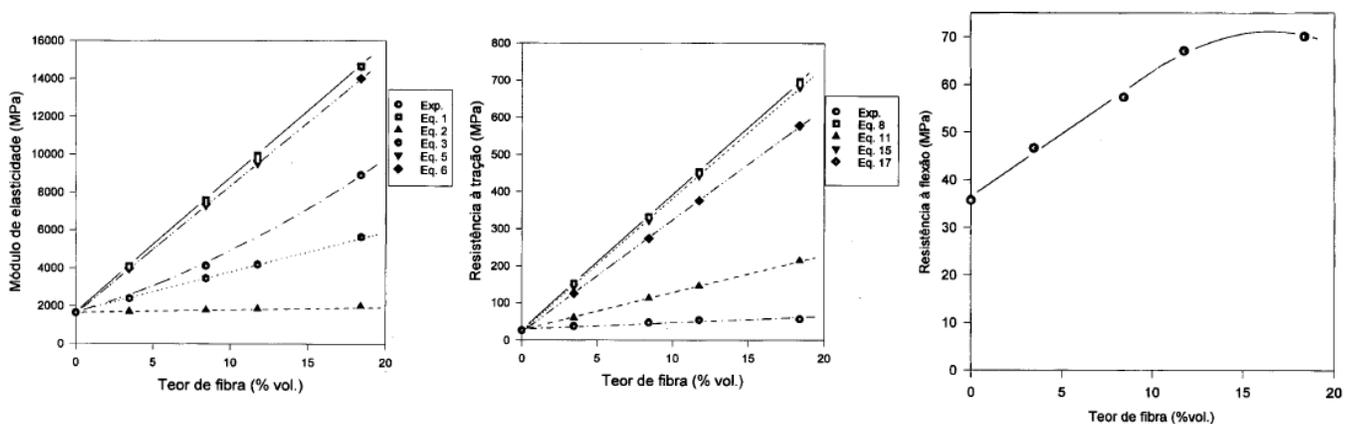
Fonte: FREIRE; MONTEIRO; CYRINO, 1994, p. 27.

De acordo com Rabello e De Paoli (2013, p. 343), nos compósitos reforçados com fibras descontínuas, as propriedades do produto final são dependentes do comprimento das fibras e da interface fibra-matriz, discutida anteriormente. Nesse caso, normalmente, a fratura do material ocorre não pela ruptura das fibras, mas pela quebra da interface. As tensões recebidas pela matriz são transferidas para as fibras a partir de suas extremidades, que são pontos mais frágeis em relação ao centro e, portanto, suportam menor tensão. A partir deste raciocínio, conclui-se que, quanto menor o tamanho das fibras, maior o número de extremidades, considerando-se uma mesma concentração e diâmetro, o que resulta em propriedades mecânicas inferiores.

Um estudo realizado por Freire, Monteiro e Cyrino (1994, p. 29-31) avaliou as propriedades mecânicas de compósitos de polipropileno com fibra de vidro. Utilizou-se PP tipo pellet e fibra tipo curta (comprimento inicial igual a 4,5 mm), e as amostras passaram pelo

processo de extrusão e de injeção. Com relação aos resultados, observou-se que o aumento de teor de fibra (% volume) no compósito, resultou no aumento do módulo de elasticidade (inicialmente abaixo de 2000 MPa) e da resistência à tração (inicialmente menor que 100 MPa). A resistência à flexão das amostras também aumentou com o aumento do teor de fibra (% volume) até um valor de 12% e, a partir desse valor, ela se manteve. A figura 7 apresenta os resultados obtidos graficamente.

Figura 7 - Módulo de elasticidade, resistência à tração e resistência à flexão, respectivamente, dos compósitos de polipropileno reforçados com fibra de vidro.



Fonte: FREIRE; MONTEIRO; CYRINO, 1994, p. 30-31.

c. Materiais Compósitos de Matriz Polimérica Reforçados com Fibra de Vidro e Microesfera de Vidro

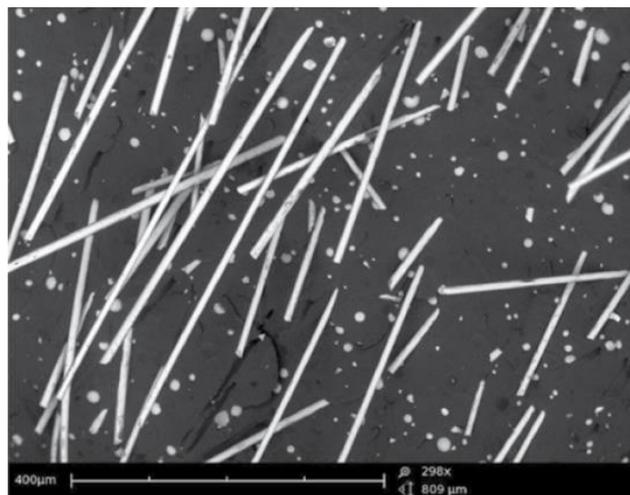
As microesferas ocas de vidro, devido ao formato esférico e à razão de aspecto igual a 1, podem ser incorporadas aos polímeros em elevada carga volumétrica sem resultar no aumento da viscosidade do compósito, que poderia prejudicar processamentos posteriores e operações de moldagem. No entanto, considerando-se características de reforço, cargas com elevada anisotropia volumétrica são mais eficientes em relação às microesferas. Isso ocorre porque as fibras (por exemplo, fibras de vidro) e algumas cargas minerais possuem elevada razão de aspecto (20-50) e área superficial, e tendem a alinhar-se preferencialmente na direção do fluxo. Além disso, também proporcionam a orientação das moléculas poliméricas durante processos que envolvem elevadas taxas de cisalhamento, como a moldagem por injeção.

Por outro lado, a orientação preferencial na direção do fluxo de corpos anisotrópicos configura-se como um desafio para a estabilidade dimensional do compósito, podendo levar ao seu empenamento. Nesse contexto, as microesferas ocas de vidro, quando utilizadas com cargas de reforço na formulação adequada, podem resultar em excelente redução de peso, desempenho, processamento e estabilidade dimensional. A densidade final do compósito dependerá da quantidade de carga de reforço e de microesfera utilizada, além da finalidade de aplicação.

O reforço pode ser feito com fibras de qualquer material, como carbono, aramida e vidro. No entanto, as fibras de vidro são preferidas e sua combinação com microesferas ocas de vidro apresenta-se como excelente solução para reforçar matrizes termoplásticas, mantendo boa estabilidade dimensional. Recomenda-se comprimento mínimo de 0,3 mm para que essas fibras apresentem boas propriedades de reforço.

É importante ressaltar que, no estudo de um compósito híbrido, reforçado com fibra de vidro e microesfera oca de vidro, em relação a um compósito reforçado apenas com fibra de vidro, a porcentagem de fibra de vidro não deve ser substancialmente reduzida, já que elas conferem boas propriedades de reforço aos polímeros, tais como melhor resistência à tração, à flexão e ao impacto. A figura 8 apresenta uma imagem de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) de um compósito de polipropileno (PP) reforçado com 19% de fibra de vidro e 10% de microesfera oca de vidro.

Figura 8 - Imagem do MEV de um compósito híbrido de PP reforçado com fibra de vidro e microesferas ocas de vidro.



Fonte: YALCIN et. al., 2013, p. 3.

Segundo Wilson e Eckstein (1991), durante o processamento do compósito de PA 6 com microesfera oca de vidro e fibra de vidro, o contato abrasivo entre as microesferas de vidro (sólidas e ocas) e as fibras de vidro, sob elevada taxa de cisalhamento, pode levar à fratura das microesferas. Microesferas ocas de vidro fraturadas são indesejáveis, pois ocasionam o aumento da densidade do compósito final, anulando o principal objetivo de sua utilização. Além disso, podem resultar na diminuição do comprimento das fibras de vidro, tornando-as menos efetivas como carga de reforço.

Sendo assim, descobriu-se que a fratura das microesferas ocas de vidro poderia ser minimizada se estas fossem dispersas em uma resina termoplástica (masterbatch) antes do processamento. O masterbatch cobre as microesferas de vidro, protegendo-as da ação mecânica inerente ao processamento e do contato abrasivo com as fibras de vidro, mantendo a baixa massa específica do compósito final, mesmo em processamentos posteriores que envolvam elevado cisalhamento. Utiliza-se a extrusão para o processamento desse compósito e a extrusora pode ser do tipo mono rosca ou dupla rosca.

Em alguns casos, cargas inorgânicas, tais como talco e carbonato de cálcio, podem ser adicionadas à resina durante a fusão do composto. A quantidade adicionada dependerá do preço e das propriedades mecânicas desejadas para o compósito. Para esse tipo de compósito, geralmente, adiciona-se até 15% dessas cargas (WILSON; ECKSTEIN, 1991).

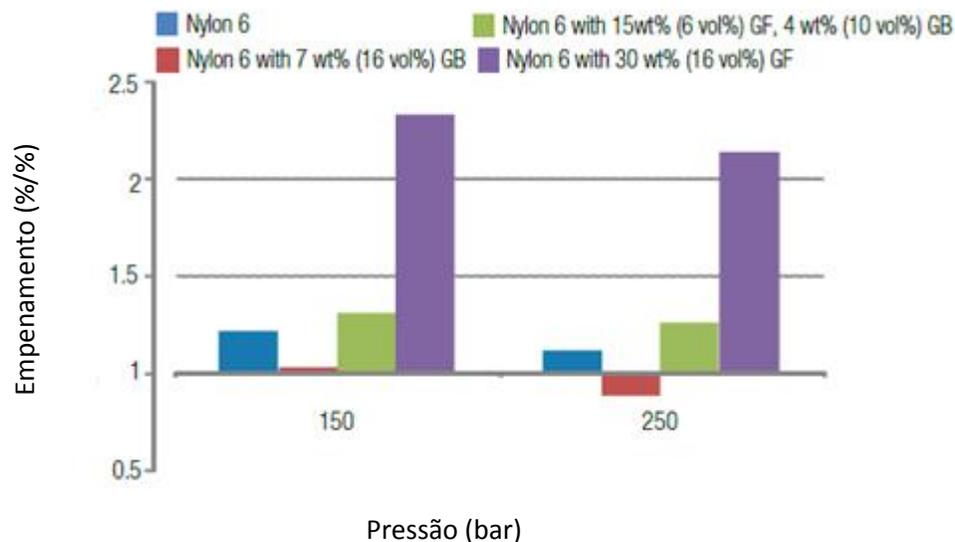
Em estudos realizados por Yalcin et. al. (2013) em resinas de PP homopolímero e PA 6,6 reforçadas com fibra de vidro e com microesferas ocas de vidro do tipo iM16K (3M™), comprovou-se que a adição das microesferas resultou na diminuição da massa específica final do compósito. Para o PP de elevada cristalinidade (HC-PP), a formulação inicial, 78% HC-PP + 22% GF, apresentou densidade igual a 1,046 g/cm³. Após a adição da microesfera e de compatibilizantes PP anidrido maleico (MAPP), que aumentam a adesão entre o vidro polar e o substrato apolar de PP, a nova formulação com 68,36% HC-PP + 19% GF + 10% HGB + 2,64% MAPP, apresentou densidade igual a 0,927 g/cm³, redução de, aproximadamente, 11,4% em relação ao compósito anterior.

Com relação ao PA 6,6, a formulação inicial (70% PA6,6 + 30% GF) apresentou densidade igual a 1,370 g/cm³. Após a adição de 5% de microesfera (65% PA6,6 + 30% GF + 5%

HGB), obteve-se densidade igual a 1,253 g/cm³. Em uma nova formulação, após a adição de 10% de microesfera (60% PA6,6 + 30% GF + 10% HGB), obteve-se densidade igual a 1,152 g/cm³.

Outro benefício abordado neste estudo é a capacidade das microesferas ocas de vidro de reduzir o tempo de ciclo de moldagem por injeção. Isso ocorre devido ao baixo calor específico do vidro (~750 J/kg.K) em relação à maioria dos termoplásticos (1500-3500 J/kg.K), fazendo com que os componentes resfriem mais rapidamente no molde, fator importante para a redução dos custos de manufatura e o aumento da produtividade dessas peças. Além disso, as microesferas reduzem a taxa de contração e empenamento durante a moldagem por injeção, e proporcionam resfriamento mais homogêneo ao material, prevenindo a contração diferencial. A figura 9 evidencia que o compósito de PA 6 com microesfera oca de vidro (na figura, utiliza-se a sigla GB) apresentou a menor contração diferencial durante a moldagem, seguido do compósito híbrido de PA 6, fibra de vidro e microesfera oca de vidro.

Figura 9 - Contração diferencial no molde de injeção.



Fonte: YALCIN et. al., 2013, p. 4.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Materiais

Os seguintes materiais foram utilizados para a produção do compósito híbrido PA6/fibra de vidro/microesfera oca de vidro*:

- PA 6, fornecida pela empresa LANXESS, com densidade de $1,14 \text{ g/cm}^3$;
- Fibra de vidro, fornecida pela empresa LANXESS, com comprimento médio entre 3-4,5 mm, densidade igual a $2,45 \text{ g/cm}^3$, compatibilizadas com organossilano;
- Microesferas ocas de vidro do tipo S42XHS (3MTM), fornecida pela empresa 3M, com densidade igual a $0,42 \text{ g/cm}^3$.

4.2. Metodologia

4.2.1. Escolha das Formulações

Para a escolha das formulações do compósito de PA 6 reforçado com fibra de vidro e microesfera oca de vidro, considerou-se o compósito PA 6 reforçado com 30% de fibra de vidro como compósito base para a análise comparativa. Na Fiat Chrysler Automobiles (FCA), o material é utilizado em uma série de componentes, tais como: suporte para caixa de marchas, coletores de admissão e maçanetas internas e externas.

Assim, nesse estudo foi estabelecido que a fração mássica de carga (fibra de vidro e microesfera oca de vidro) adicionada a PA 6 deverá somar 30%*m*. A partir desses dados, considerou-se a densidade original de cada componente do compósito em estudo e a densidade do compósito base, igual a $1,36 \text{ g/cm}^3$. O passo-a-passo utilizado é descrito a seguir:

- 1) Por se tratar de um compósito híbrido, considerou-se a porcentagem de cada carga que seria adicionada a PA 6 (ϕ_{GF} e ϕ_{HGB}) para calcular a densidade da mistura de cargas, por meio da equação 8:

$$\rho_{\text{cargas}} = (\rho_{GF} \times \phi_{GF}) + (\rho_{HGB} \times \phi_{HGB}) \text{ (Equação 8)}$$

Os valores obtidos encontram-se na tabela 6.

Tabela 6 - Porcentagem (em massa) de fibra de vidro e microesfera de vidro, variando-se as formulações.

Formulação	% m GF*	% m HGB*	$\rho_{\text{cargas}} \left(\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}\right)$
1	1,00	0	2,40
2	0,90	0,10	2,20
3	0,83	0,17	2,07
4	0,75	0,25	1,91
5	0,66	0,33	1,74

Fonte: próprio autor.

*A sigla GF refere-se às fibras de vidro e a sigla HGB refere-se às microesferas ocas de vidro.

- 2) Considerou-se a porcentagem correspondente de fibra de vidro e microesfera oca de vidro no compósito em estudo, reforçado com 30% m de cargas (tabela 7).

Tabela 7 - Porcentagem de fibra de vidro e microesfera oca de vidro correspondente para o compósito em estudo.

Formulação	% m GF	% m HGB
1	30,0	0
2	27,0	3,0
3	25,0	5,0
4	22,5	7,5
5	20,0	10,0

Fonte: próprio autor.

- 3) Calculou-se a densidade final do compósito por meio da equação 9, aplicada ao cálculo da massa específica de compósitos híbridos.

$$\rho_{\text{compósito}} = \frac{(\rho_{\text{pol}} \times \rho_{\text{carga}})}{[(\rho_{\text{pol}} \times \phi_{\text{carga}}) + (\rho_{\text{carga}} \times \phi_{\text{pol}})]} \text{ (Equação 9)}$$

ρ_{pol} representa a densidade da PA 6; a ϕ_{carga} corresponde à porcentagem de cargas no compósito, igual a 30% m, e a ϕ_{pol} corresponde à porcentagem de PA 6 no compósito, igual a 70% m. Os valores obtidos encontram-se na tabela 8.

Tabela 8 - Densidade final do compósito para cada formulação.

Formulação	Densidade do compósito (g/cm ³)
1	1,36
2	1,33
3	1,32
4	1,3
5	1,27

Fonte: próprio autor.

4) Por fim, denominou-se as formulações em estudo, conforme apresenta a tabela 9:

Tabela 9 - Formulações em estudo.

Amostra	Formulação	Composição
A	1	70% PA6 + 30% GF
B	2	70% PA 6 + 27% GF + 3% HGB
C	3	70% PA 6 + 25% GF + 5% HGB
D	4	70% PA 6 + 22,5% GF + 7,5% HGB
E	5	70% PA 6 + 20% GF + 10% HGB

Fonte: próprio autor.

Definidas as formulações a serem estudadas, a extrusão e a injeção dos corpos de prova foram realizadas nos laboratórios das empresas 3MTM e LANXESS, respectivamente, ambas no estado de São Paulo. Os seguintes materiais foram obtidos:

- 20 corpos de prova de tração ISO 527 para cada formulação;
- 28 corpos de prova de flexão ISO 178 para cada formulação;
- Cerca de 113,40 g de pellets para cada formulação.

4.2.2. Condições de Processamento dos Compósitos

As condições de processamento foram definidas a partir de um estudo prévio, onde decidiu-se, inicialmente, pela extrusão em uma etapa em uma extrusora do tipo dupla-rosca (marca Thermo Scientific), composta por sete zonas de aquecimento e alimentação lateral e, a partir dos resultados obtidos, optou-se por uma nova tentativa de processamento, dessa vez em duas etapas. No processamento em uma etapa observou-se acentuada quebra das microesferas ocas de vidro e baixa homogeneização entre as microesferas e as fibras de vidro. O processamento em duas etapas é descrito, em mais detalhes, a seguir:

- Primeira etapa: PA 6 e fibras de vidro (dosadas no alimentador lateral). Utilizou-se perfil de rosca cisalhante antes e após a zona de mistura.
- Segunda etapa: pellets da primeira etapa e microesfera oca de vidro do tipo S42XHS (dosada no alimentador lateral). Utilizou-se o perfil de rosca cisalhante somente antes da zona da mistura para minimizar a quebra das microesferas ocas de vidro.

A tabela 10 apresenta as temperaturas utilizadas nas zonas de aquecimento da extrusora.

Tabela 10 - Temperatura das zonas de aquecimento.

Temperatura (°C)	Zona 1	Zona 2	Zona 3	Zona 4	Zona 5	Zona 6	Zona 7
	240	245	250	260	250	245	240

Fonte: próprio autor.

A zona 4 corresponde à zona de mistura. Os demais parâmetros utilizados encontram-se na tabela 11.

Tabela 11 - Demais parâmetros de extrusão.

Velocidade de rotação da rosca	Torque	Tempo de processamento
200 RPM/min	70 N.m	1,5 kg/h

Fonte: elaborada pela autora.

Após a extrusão, secou-se as amostras para diminuir a umidade do compósito e, a seguir, elas foram injetadas em uma injetora composta por 5 zonas de aquecimento. As tabelas 12 e 13 apresentam os parâmetros utilizados durante a moldagem por injeção do compósito híbrido.

Tabela 12 - Temperatura das zonas de aquecimento.

Temperatura (°C)	Zona 1	Zona 2	Zona 3	Zona 4	Zona 5
		260	270	282	280

Fonte: próprio autor.

Tabela 13 - Pressão de injeção e de recalque.

Zona	Pressão de injeção (bar)	Pressão de recalque (bar)
Zona 3	700	25
Zona 4	700	600
Zona 5	700	600

Fonte: próprio autor.

Foi utilizada uma contrapressão de 57 bar e velocidade de avanço de 25 mm/min. Quanto às condições de resfriamento para o processo de injeção, as amostras foram submetidas à temperatura de 80°C por um tempo de 30 segundos.

4.2.3. Caracterização das Amostras

Para a caracterização das amostras, os corpos de prova foram, previamente, colocados em uma estufa, por 24 horas, à temperatura de 95°C. Esse procedimento visa diminuir a umidade dos materiais, que pode prejudicar os resultados encontrados (a PA 6 é um polímero altamente higroscópico).

a. Caracterização das Cargas

Para a caracterização das cargas, fibra de vidro e microesfera oca de vidro, do compósito híbrido em estudo, realizou-se um procedimento dividido em 3 etapas: ensaio de calcinação; ensaio de microscopia eletrônica de varredura (MEV); medição do diâmetro médio das cargas.

i. Ensaio de calcinação:

Realizou-se o ensaio de calcinação, baseado na norma ISO 3451-1 (método A). Para o processo de calcinação, realizou-se, inicialmente, uma pré-calcinação, da seguinte maneira: aqueceu-se, em uma capela, um cadinho com amostra por vez, em uma chama de gás metano (gás natural), até que essa se extinguisse, restando apenas resíduo branco (que representa a carga inorgânica) e um pouco de resíduo preto (as cinzas que representam a carga orgânica remanescente). A seguir, colocou-se todas as amostras dentro de uma mufla, por cerca de 30 minutos, à 750°C. Após essa etapa, restou-se apenas carga inorgânica nos cadinhos. Para esse ensaio utilizou-se três corpos de prova para cada amostra e, ao final, calculou-se a média aritmética dos valores obtidos e os respectivos desvios padrões.

O ensaio de calcinação mostrou-se importante tanto para o cálculo do diâmetro médio das cargas, quanto para o cálculo da porcentagem de carga inorgânica em cada amostra, tornando-se um método complementar ao ensaio de termogravimetria.

Para o cálculo da porcentagem de carga inorgânica, aplicou-se a equação 10:

$$\% \text{ resíduo} = \frac{(Massa_{\text{calcinação}} - Massa_{\text{cadinho}})}{(Massa_{\text{amostra}})} \times 100 \text{ (Equação 10)}$$

ii. Ensaio de microscopia eletrônica de varredura (MEV):

Para a caracterização microestrutural das cargas, realizou-se o ensaio de microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando um equipamento da marca SHIMADZU modelo SSX-550 superscan. Para tanto, metalizou-se a carga inorgânica com ouro, pela técnica de deposição por sputtering.

iii. Medição do diâmetro das cargas:

Para a obtenção do diâmetro médio das cargas, utilizou-se o *software* Image-Pro Plus (versão 6.0). Para tanto, mediu-se o diâmetro de 100 fibras de vidro e 100 microesferas ocas de vidro, a partir das imagens de MEV obtidas na etapa anterior, e calculou-se a média aritmética para cada carga. Os dados obtidos foram tratados no *software* Origin Pro 8.6.

b. *Caracterização de Densidade:*

Para o cálculo da densidade real dos compósitos híbridos de PA 6, fibra de vidro e microesfera oca de vidro em estudo, realizou-se o ensaio de densidade pelo método de imersão (método A), de acordo com a norma ISO 1183-1, para três corpos de prova de cada amostra em estudo, à temperatura ambiente (em torno de 23°C). Ao final, calculou-se a média aritmética dos valores obtidos e os respectivos desvios padrões. Para tanto, utilizou-se uma balança analítica da marca Sartorius (ano 2006), devidamente calibrada.

Inicialmente, pesou-se um béquer vazio e tarou-se a balança. Em uma segunda etapa, pesou-se todas as amostras utilizadas. A seguir, encheu-se o béquer com, aproximadamente, 500 ml de água, colocou-se uma amostra por vez (pendurada por um fio de cobre) e mediu-se, para cada uma, o peso imerso. Considerou-se a densidade da água, aproximadamente, 1,0 g/cm³.

Para o cálculo da densidade das amostras, utilizou-se a equação 11:

$$\rho_{\text{amostra}} = \left[\frac{(m_{S,A} * \rho_L)}{(m_{S,A} - m_{m_{S,L}})} \right] \text{(Equação 11)}$$

onde $m_{S,A}$ corresponde à massa aparente da amostra no ar (em gramas); ρ_L corresponde à densidade do líquido de imersão; $m_{S,L}$ corresponde à massa aparente da amostra imersa no líquido.

c. *Caracterização Térmica:*

Para a caracterização térmica das amostras, realizou-se o ensaio de termogravimetria (TGA) e o ensaio de calorimetria diferencial de varredura (DSC).

Para o ensaio de TGA, utilizou-se, aproximadamente, 10 mg de amostra; as amostras foram aquecidas de 50°C até 750°C em atmosfera inerte (nitrogênio), sob a taxa de 20°C/min; em seguida, trocou-se a atmosfera inerte para a atmosfera oxidante (ar sintético) e aqueceu-se até a temperatura de 950°C, sob a taxa de 20°C/min. Para o ensaio de DSC, pesou-se, aproximadamente, 6 mg de amostra para cada formulação; as amostras foram aquecidas da temperatura ambiente até 300°C, sob a taxa de 20°C/min em atmosfera inerte (nitrogênio).

Para o cálculo do grau de cristalinidade da matriz polimérica de PA 6, por meio do ensaio de DSC, utilizou-se a equação 12:

$$\%C = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0 \times (1-W)} \times 100\% \text{ (Equação 12)}$$

em que ΔH_f representa o calor de fusão da amostra; ΔH_f^0 representa o calor de fusão para um polímero 100% cristalino; e W representa o teor de carga inorgânica do material.

Considerou-se $\Delta H_f^0 = 188 \text{ J/g}$ (BEZERRA et al, p. 384, 2014) para todas as amostras; para W utilizou-se os valores encontrados no ensaio de TGA (seção anterior); e os valores de ΔH_f foram encontrados por meio das curvas de DSC.

d. Caracterização da Morfologia:

Para a caracterização microestrutural das amostras, realizou-se o ensaio de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Nessa etapa, fez-se a fratura criogênica dos compósitos (com a utilização de nitrogênio líquido) e, a seguir, metalizou-se as amostras com ouro pela técnica de deposição por sputtering. Para o ensaio, utilizou-se um microscópio da marca SHIMADZU modelo SSX-550 superscan.

e. Caracterização Mecânica:

Para a caracterização mecânica dos compósitos em estudo, realizou-se os seguintes ensaios: ensaio de resistência à tração, de acordo com a norma ISO 527; ensaio de tenacidade (ensaio de resistência ao impacto Izod), segundo a norma ISO 180; e ensaio de resistência à flexão, de acordo com a norma ISO 178. Para todos os testes, utilizou-se cinco corpos de prova

para cada amostra e calculou-se a média aritmética dos valores obtidos e os respectivos desvios padrões.

Para o ensaio de resistência à tração, utilizou-se uma máquina de ensaios universais da marca Instron (ano 2006), modelo 4467, e considerou-se os seguintes parâmetros: teste à temperatura ambiente (em torno de 23°C); velocidade de 50 mm/s; extensômetro de 50 mm Instron; e célula de carga de 30 kN. Para o ensaio de resistência à flexão, utilizou-se o mesmo equipamento, temperatura em torno de 23°C e célula de carga de 30 kN.

Para o ensaio de resistência ao impacto, utilizou-se um equipamento da marca Ceast, de código de modelo 6545/000 e considerou-se os seguintes parâmetros: teste à temperatura ambiente (em torno de 23°C); pêndulo de 2,75 J; pré-carga de 0,011 J.

Para o cálculo da resistência ao impacto, utilizou-se a equação 13, apresentada abaixo:

$$Ri_{amostra} = \left[\frac{(J \times P_j)}{(S \times 1000)} \right] \text{ (Equação 13)}$$

em que J representa o trabalho em Joule; P_j representa a pré-carga (J); S representa a área do entalhe (mm^2), calculada da seguinte maneira (equação 14):

$$S_{entalhe} = [(L - L_E) \times (e)] \text{ (Equação 14)}$$

em que $(L - L_E)$ corresponde à largura após o entalhe (em milímetros); e e corresponde à espessura da amostra.

5. RESULTADOS

5.1. Escolha das formulações

De acordo com a metodologia descrita em 4.2.1., as seguintes reduções de densidade eram esperadas para as amostras em estudo (tabela 14).

Tabela 14 - Redução de densidade esperada para as amostras utilizadas.

Amostra	%m GF	%m HGB	$\rho_{\text{compósito}} \left(\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}\right)$	% Redução
A (70/30)*	30	0	1,36	0
B (70/27/3)	27,0	3,0	1,33	2,0
C (70/25/5)	25,0	5,0	1,32	3,0
D (70/22,7/7,5)	22,5	7,5	1,30	5,0
E (70/20/10)	20,0	10,0	1,27	7,0

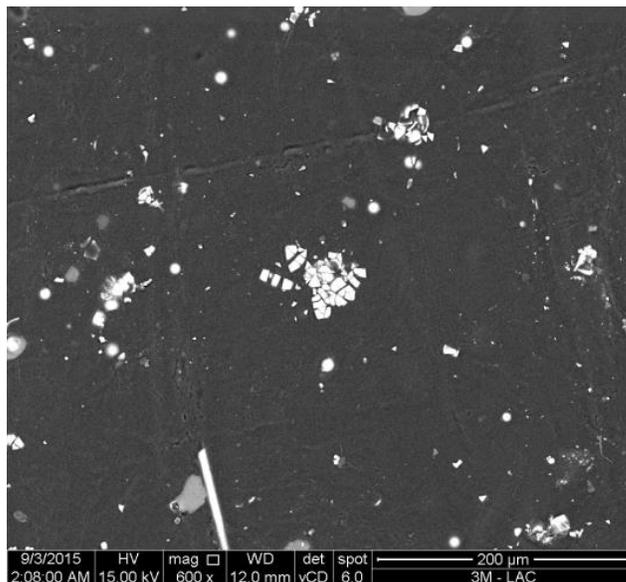
Fonte: próprio autor.

*os valores entre parêntesis indicam a composição de cada amostra e representam a quantidade de PA 6, fibra de vidro e microesfera oca de vidro, respectivamente.

5.2. Condições de Processamento dos Compósitos

Como descrito na seção 4.2.2., o processamento dos compósitos foi realizado, primeiramente, utilizando apenas uma etapa de extrusão. A análise de MEV da figura 10 mostra a morfologia obtida para o compósito híbrido PA6/ fibra de vidro/ microesfera (30/27/3) %m para essa condição.

Figura 10 - Imagem de MEV da amostra B, após primeira tentativa de extrusão.



Fonte: próprio autor.

Na figura 10, é possível visualizar aglomerados de microesferas quebradas após o processamento de extrusão. Acredita-se que esse problema esteja relacionado ao cisalhamento acentuado entre as microesferas e as fibras durante a primeira tentativa de mistura, resultando em uma quebra elevada das microesferas. A partir desse resultado decidiu-se processar os materiais em duas etapas, de acordo com a metodologia descrita em 4.2.2. Os resultados das morfologias e das demais propriedades dos compósitos processados em duas etapas são apresentados nas seções seguintes.

5.3. Caracterização das Cargas

5.3.1. Ensaio de Calcinação

Conforme descrito na metodologia, seção 4.2.3.a., realizou-se o ensaio de calcinação por duas razões: cálculo da porcentagem de carga inorgânica das amostras em estudo (método complementar ao ensaio de TGA) e cálculo do diâmetro médio das cargas.

Aplicando-se a equação 10, calculou-se a porcentagem de carga inorgânica das amostras. A tabela 15 apresenta os resultados obtidos nesse ensaio. Foi observado que a porcentagem de carga inorgânica para todas as amostras foi inferior ao valor teórico de 30% m. Uma justificativa plausível para os dados encontrados está relacionada ao processamento do material. Conforme

mencionado anteriormente, a extrusora do laboratório que processou o material não possui desagador a vácuo e, durante a calibração do equipamento, parte das microesferas ocas de vidro possivelmente saíram pelo desagador atmosférico, principalmente devido a sua baixa densidade.

Tabela 15 - Porcentagem de carga inorgânica obtida para as amostras.

Amostra	% Carga Inorgânica
A (70/30)	24,8 ± 0,1
B (70/27/3)	28,3 ± 0,1
C (70/25/5)	25,9 ± 0,1
D (70/22,7/7,5)	27,1 ± 0,2
E (70/20/10)	25,9 ± 0,1

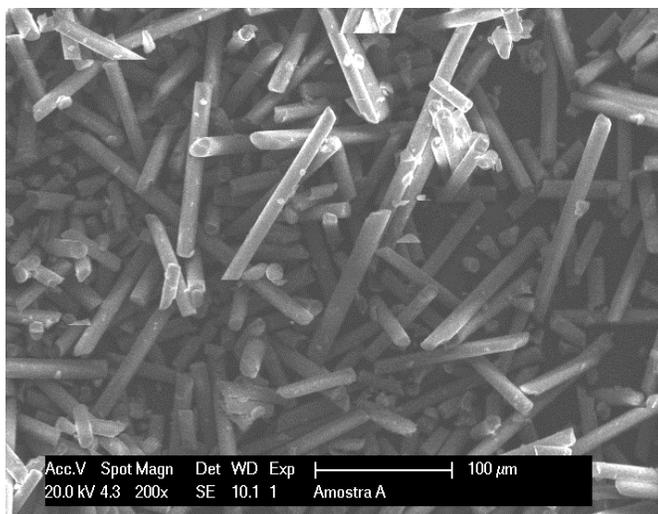
Fonte: próprio autor.

5.3.2. Morfologia e Diâmetro Médio das Cargas

a. Fibra de vidro

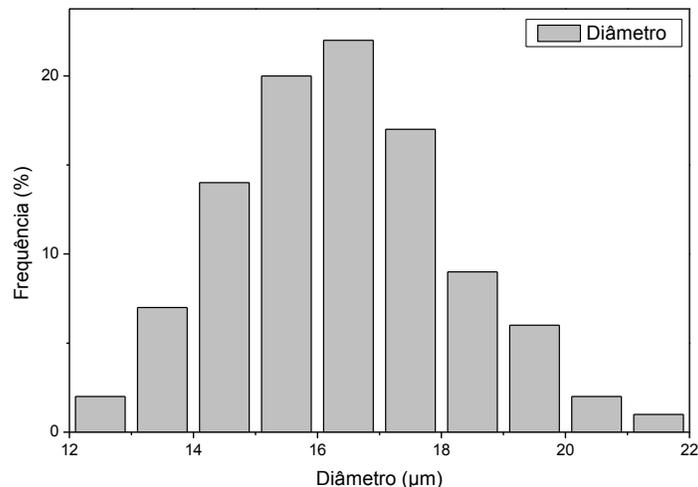
A figura 11 apresenta uma imagem de MEV das fibras de vidro (amostra A), obtida após o ensaio de calcinação, e a figura 12 apresenta a distribuição de diâmetro das fibras encontradas.

Figura 11 - Imagem de MEV da fibra de vidro, obtida após ensaio de calcinação (amostra A).



Fonte: próprio autor.

Figura 12 - Colunas de frequência dos diâmetros das GFs.



Fonte: próprio autor.

Na figura 11, foi possível observar que as fibras de vidro apresentam superfície lisa e uniforme. Na figura 12, notou-se que a maior parte dos valores de diâmetro das fibras está entre 15-17 µm. Além disso, por meio desse gráfico e da tabela 16, percebeu-se que não houve uma dispersão muito acentuada nos valores encontrados. A tabela 16 apresenta alguns dados a respeito das medições realizadas.

Tabela 16 - Dados dos valores de diâmetros das GFs.

	Média Aritmética	Valor Mínimo	Valor Máximo
Diâmetro (µm)	16,3 ± 1,8	12,8	21,0

Fonte: próprio autor.

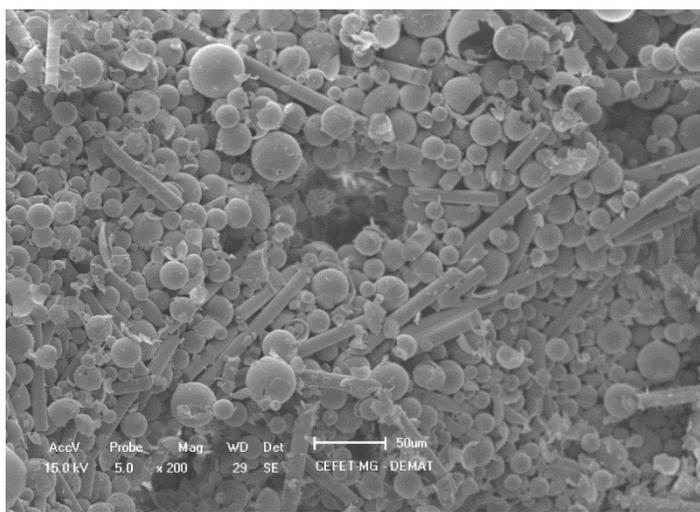
Realizou-se também um estudo do comprimento médio final das fibras de vidro após o processamento, baseando-se na medição do comprimento de cinco fibras, calculado por meio da figura 11. A partir dessas medições, encontrou-se o valor médio de 0,43 mm para as fibras de vidro após o processamento. Devido à quebra de muitas fibras, não foi possível medir uma quantidade maior de comprimentos. Conforme discutido na seção 3.2.1, a literatura afirma que o procedimento de incorporação da fibra de vidro, durante o processo de extrusão, reduz o seu

comprimento de 4,0 mm (comprimento padrão de comercialização) para comprimento inferior a 1,0 mm (ZURSTRASEEN, 2008, p. 261). Observando-se os dados obtidos, comprovou-se que, de fato, as fibras de vidro apresentam comprimento inferior a 1,0 mm.

b. Microesfera Oca de Vidro

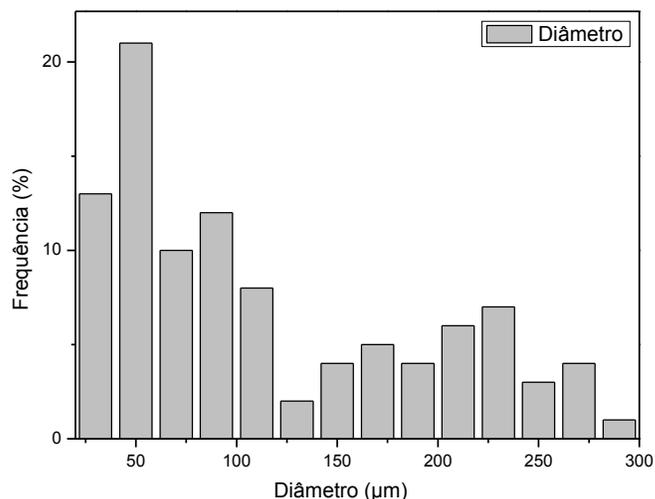
A figura 13 apresenta uma imagem de MEV das fibras de vidro e microesferas de vidro, amostra C, obtidas após o ensaio de calcinação. A figura 14 apresenta colunas referentes à frequência dos valores de diâmetro encontrados para as microesferas.

Figura 13 - Análise de MEV da microesfera oca de vidro, obtida após ensaio de calcinação (amostra C).



Fonte: próprio autor.

Figura 14 - Colunas de frequência dos diâmetros das HGBs.



Fonte: próprio autor.

Observou-se que os valores de diâmetros encontrados apresentaram bastante dispersão, o que também pode ser evidenciado pela tabela 17. Analisando-a é possível notar que os valores apresentaram desvio padrão bastante elevado e uma grande diferença entre o valor mínimo e o valor máximo medido. Além disso, as microesferas apresentam superfície lisa e uniforme.

Tabela 17 - Dados dos valores de diâmetros para as HGBs.

	Média Aritmética	Valor Mínimo	Valor Máximo
Diâmetro (µm)	115,1 ± 75,8	25,0	286,0

Fonte: próprio autor.

5.4. Caracterização de densidade

O ensaio de densidade, realizado de acordo com a norma ISO 1183-1, mostra uma acentuada redução na densidade dos compósitos com o aumento da fração de microesferas ocas de vidro no material. A tabela 18 apresenta os resultados encontrados.

Tabela 18 - Valores de densidade para cada amostra.

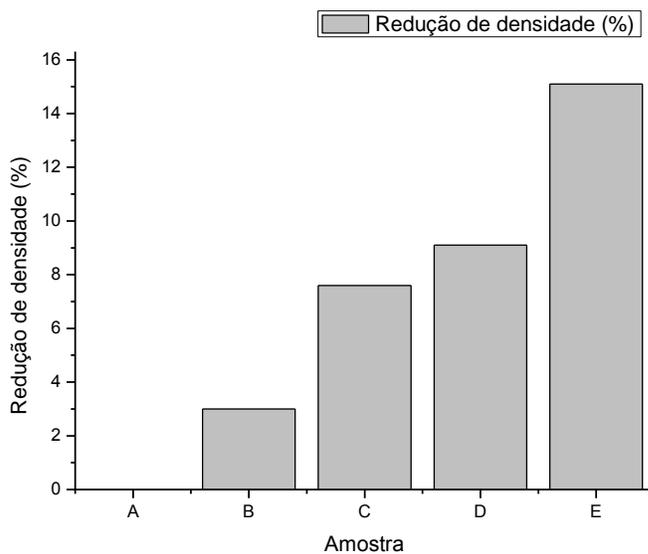
Amostra	Densidade (g/cm ³)	Redução (%)	Redução teórica (%)
A (70/30)	1,32 ± 0,004	-	-
B (70/27/3)	1,28 ± 0,003	3,0	2,0
C (70/25/5)	1,22 ± 0,009	7,6	3,0
D (70/22,7/7,5)	1,20 ± 0,001	9,1	5,0
E (70/20/10)	1,12 ± 0,024	15,1	7,0

Fonte: próprio autor.

Analisando a tabela 18, é possível notar que a redução de densidade dos compósitos foi superior ao valor teórico. Isto é, as densidades encontradas foram inferiores aos valores previstos pelo cálculo teórico (seção 4.2.1.). Como o valor de carga inorgânica obtido por meio da análise de calcinação foi inferior a 30%*m*, valor utilizado como base para o cálculo de redução teórica, pode-se atribuir essa diferença entre os resultados a menor fração de carga nos compósitos, uma vez que parte das microesferas e das fibras de vidro podem ter sido perdidas durante o processamento, diminuindo a fração total de carga nas amostras e, portanto, levando a uma redução adicional de densidade aos compósitos.

É importante enfatizar que a redução de peso, com a substituição de fibra de vidro por microesfera oca de vidro foi alcançada com sucesso. A amostra C, por exemplo, que possui apenas 5%*m* de microesferas ocas de vidro, apresentou 7,6% de redução de densidade, em relação à amostra A. A figura 15 apresenta uma análise da redução percentual de densidade dos compósitos, mostrando a diferença entre as composições estudadas.

Figura 15 - Gráfico comparativo de redução percentual de densidade.



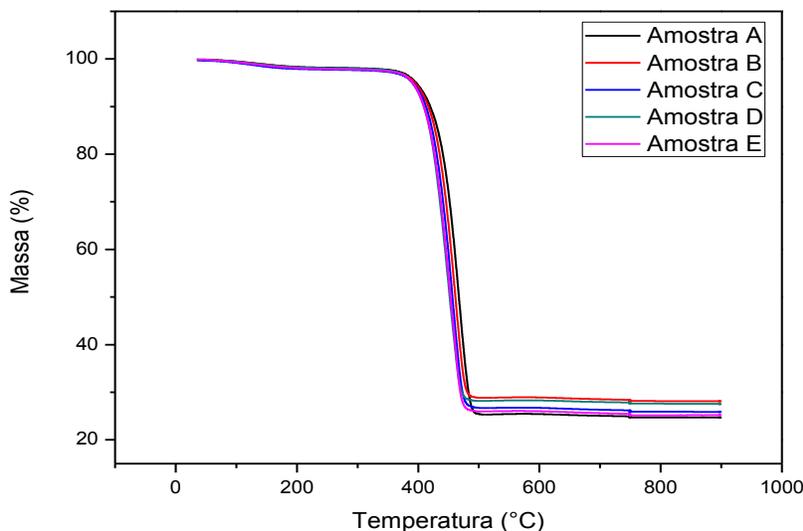
Fonte: próprio autor.

5.5. Caracterização térmica

5.5.1. Termogravimetria (TGA)

A figura 16 apresenta um gráfico de massa (%) em função da temperatura, resultante do ensaio de TGA, realizado para todas as amostras.

Figura 16 - Curvas de massa (%) versus temperatura, obtidas pelo ensaio de TGA.



Fonte: próprio autor.

Analisando-se o gráfico da figura 16, notou-se que o comportamento quanto à perda de massa com o aumento da temperatura para as amostras apresentou grande similaridade. Desse modo, supõe-se que a estabilidade térmica do material não é alterada com o aumento da quantidade de microesfera oca de vidro nas formulações. De acordo com a literatura, a temperatura de degradação térmica da PA 6 está em torno de 363,5°C (Zong et al, p. 2299, 2006). Na figura 16, obteve-se o valor aproximado de 362,8°C para as amostras, muito próximo ao descrito por Zong et al (2006).

Além disso, tornou-se possível extrair a quantidade de carga inorgânica em cada amostra, por meio da análise das curvas termogravimétrica. A partir do instante em que o gráfico atinge o patamar estável de perda de massa *versus* temperatura, aproximadamente à temperatura de 470°C, a porcentagem de massa indicada refere-se à carga inorgânica presente no compósito. É possível perceber que a temperatura de degradação das cargas inorgânicas é extremamente elevada, já que, até a temperatura máxima do ensaio (900°C), não se observou nenhuma curva referente à degradação dessas cargas.

A tabela 19 indica os valores encontrados. Percebeu-se que todas as amostras apresentaram porcentagem de carga inorgânica inferior ao valor teórico de 30%*m*. O ensaio de calcinação confirmou esses dados obtidos pelas curvas de TGA.

Tabela 19 - % carga inorgânica para cada amostra de acordo com o ensaio de TGA.

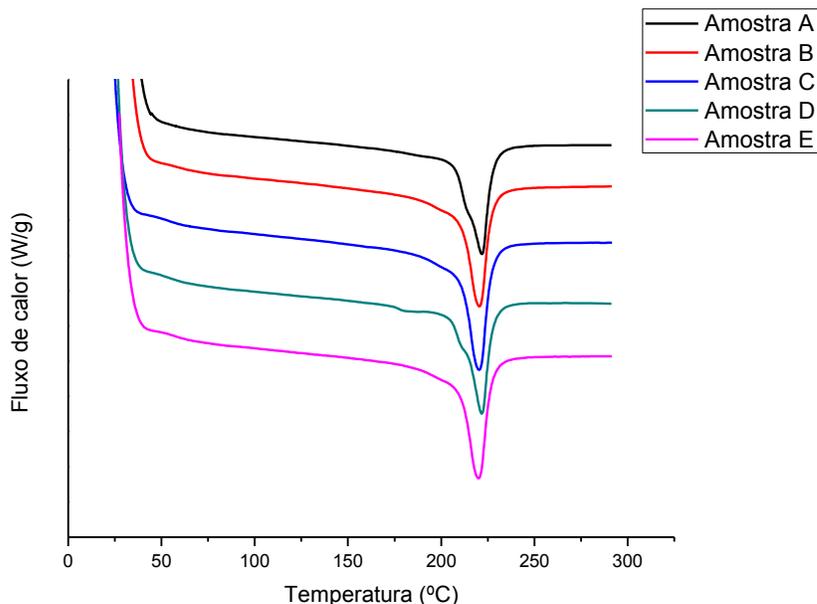
Amostra	% <i>m</i> Carga inorgânica
A (70/30)	25,0
B (70/27/3)	28,0
C (70/25/5)	26,0
D (70/22,7/7,5)	28,0
E (70/20/10)	25,0

Fonte: próprio autor.

5.5.2. Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

A figura 17 apresenta as curvas de aquecimento obtidas pelo ensaio de DSC. Por meio dessas curvas, é possível extrair algumas propriedades térmicas importantes das amostras em estudo, são elas: temperatura de fusão (T_m), entalpia de fusão (ΔH_f) e grau de cristalinidade (%C) correspondente.

Figura 17 - Curvas de DSC obtidas para as amostras em estudo.



Fonte: próprio autor.

Realizou-se o cálculo do grau de cristalinidade da matriz de PA 6 para todas as amostras, de acordo com a equação 12. A tabela 20 apresenta os resultados encontrados.

Tabela 20 - Grau de cristalinidade (%C) para cada amostra.

Amostra	T_m (°C)	ΔH_f (J/g)	W%m	%C
A (70/30)	221,8	52,5	0,25	37,2
B (70/27/3)	220,5	63,1	0,28	46,6
C (70/25/5)	220,3	61,5	0,26	44,2
D (70/22,7/7,5)	221,8	54,7	0,28	40,4
E (70/20/10)	220,0	59,0	0,25	41,8

Fonte: próprio autor.

Observando-se a tabela 20, notou-se que a T_m dos materiais não apresentou grandes variações entre os compósitos estudados e nem em relação à T_m característica da PA 6 (isto é,

todas as amostras apresentaram T_m em torno de 220°C), mostrando que a adição de microesfera não interfere de maneira relevante nessa propriedade do material.

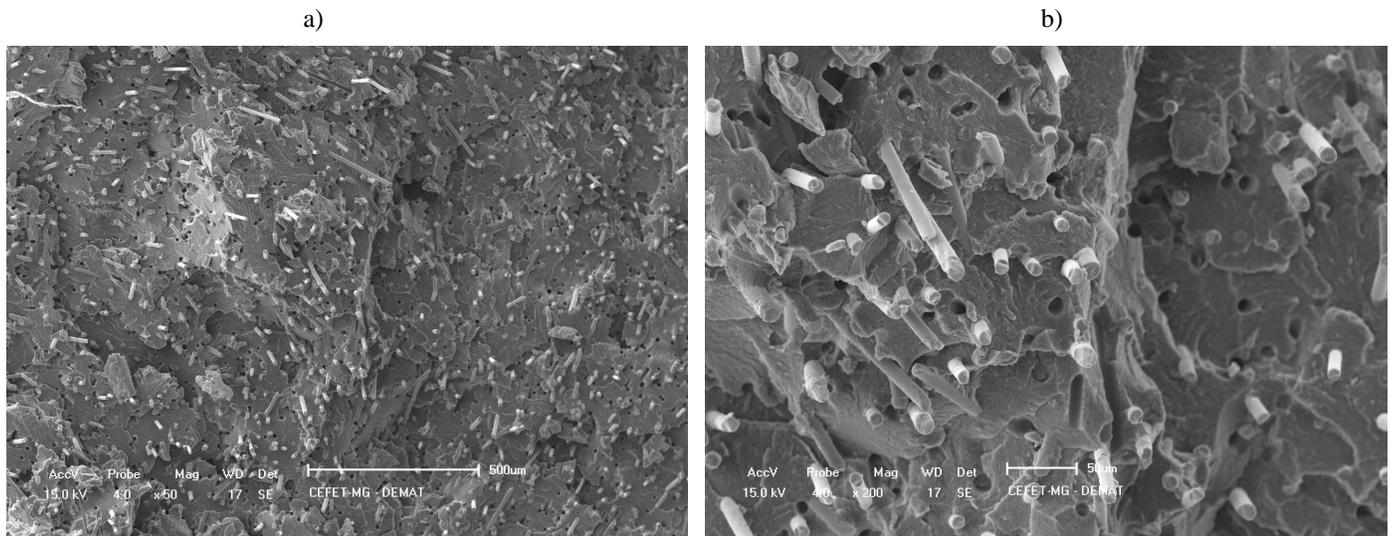
Sabe-se que o grau de cristalinidade de um polímero está intimamente relacionado à taxa e temperatura de resfriamento durante o processamento do material. Durante a cristalização, com o resfriamento passando por T_m , as cadeias, que se encontram altamente aleatórias e emaranhadas no líquido viscoso, devem adquirir uma configuração ordenada. Para tanto, deve ser dado um tempo suficiente para que as cadeias se movam e se alinhem. Assim, é possível perceber que qualquer mínima diferença durante o processamento das amostras pode resultar em alguma variação em suas propriedades térmicas.

É importante ressaltar que houve uma maior distribuição do tamanho dos cristais com a adição das microesferas ocas de vidro, indicando que as microesferas podem ter interferido na cristalização da PA 6. Além disso, quanto ao grau de cristalinidade, observou-se que a adição das microesferas ocas de vidro pode ter resultado no aumento da cristalinidade das amostras, uma vez que todas as amostras apresentaram maior grau de cristalinidade que a amostra A. Também foi possível notar, na Figura 17, que as curvas de DSC para as amostras A e D apresentaram um "ombro" próximo à temperatura de $214,3^{\circ}\text{C}$. Esse resultado pode ser atribuído à presença de uma população de cristais menos perfeitos, isto é, com lamelas menos espessas e que, portanto, requerem uma quantidade menor de energia para fundir. Como o comportamento foi observado apenas para essas amostras, entende-se que este deve ser resultado em variações das condições de processo, provavelmente na taxa de resfriamento.

5.6. Caracterização da Morfologia

Para o ensaio de microscopia eletrônica de varredura (MEV), após fratura criogênica dos compósitos, os seguintes resultados foram obtidos:

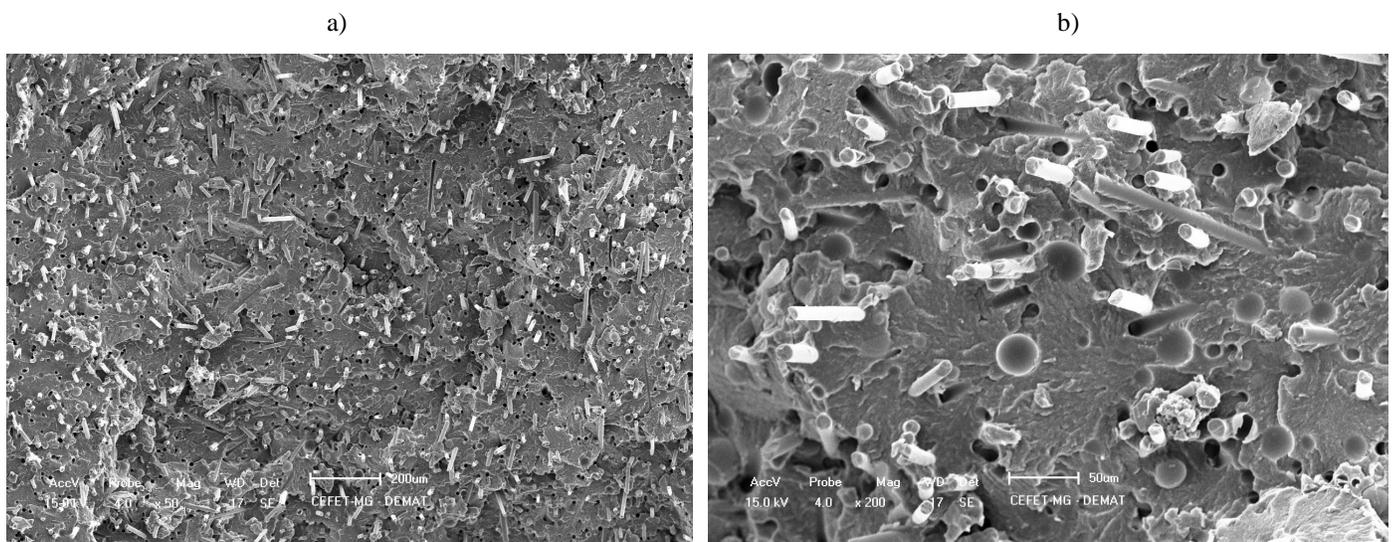
Figura 18 - Fratura criogênica da amostra A.



Fonte: próprio autor.

Fonte: próprio autor.

Figura 19 - Fratura criogênica da amostra B.

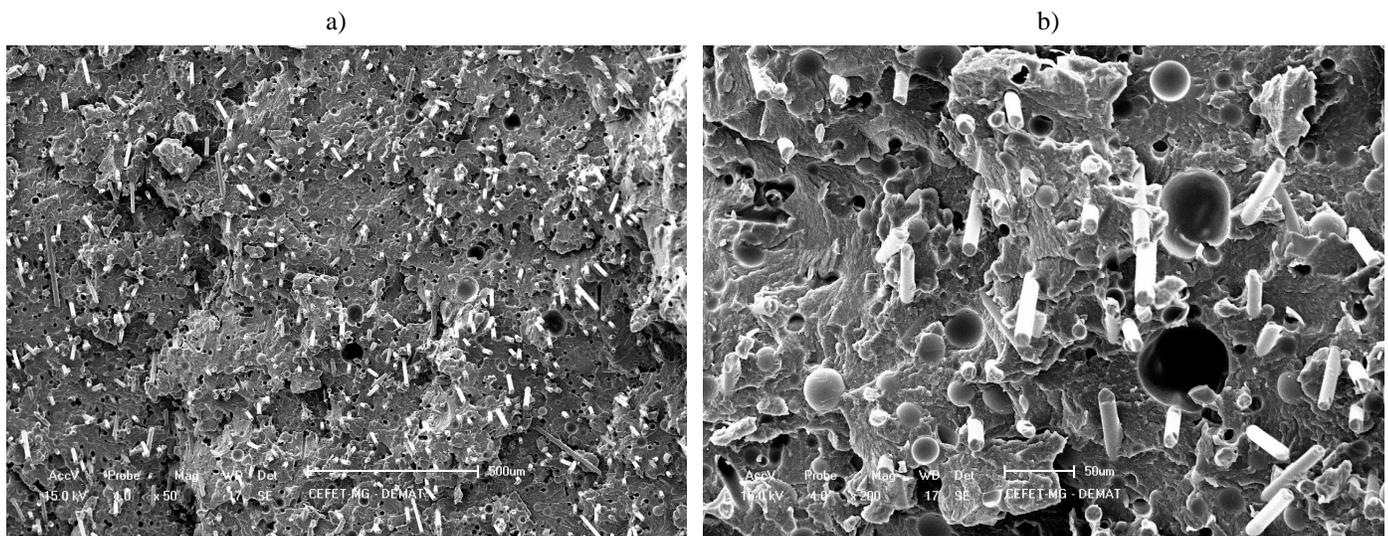


Fonte: próprio autor.

Fonte: próprio autor.

Analisando-se a amostras A, observa-se que a fibra de vidro apresenta boa distribuição na matriz de PA6, praticamente não se observa a presença de aglomerados. No entanto, foi possível visualizar alguns pequenos buracos na imagem, principalmente na figura 18b), resultantes da extração das fibras durante a fratura criogênica. Para a amostra B, observa-se comportamento semelhante, já que também apresenta boa distribuição das cargas na matriz. Comparando as amostras A e B, é possível notar que as fibras de vidro estão mais aderidas na matriz de PA 6 que as microesferas ocas de vidro. A análise da morfologia para as amostras C a E são apresentadas nas figuras 20 a 22.

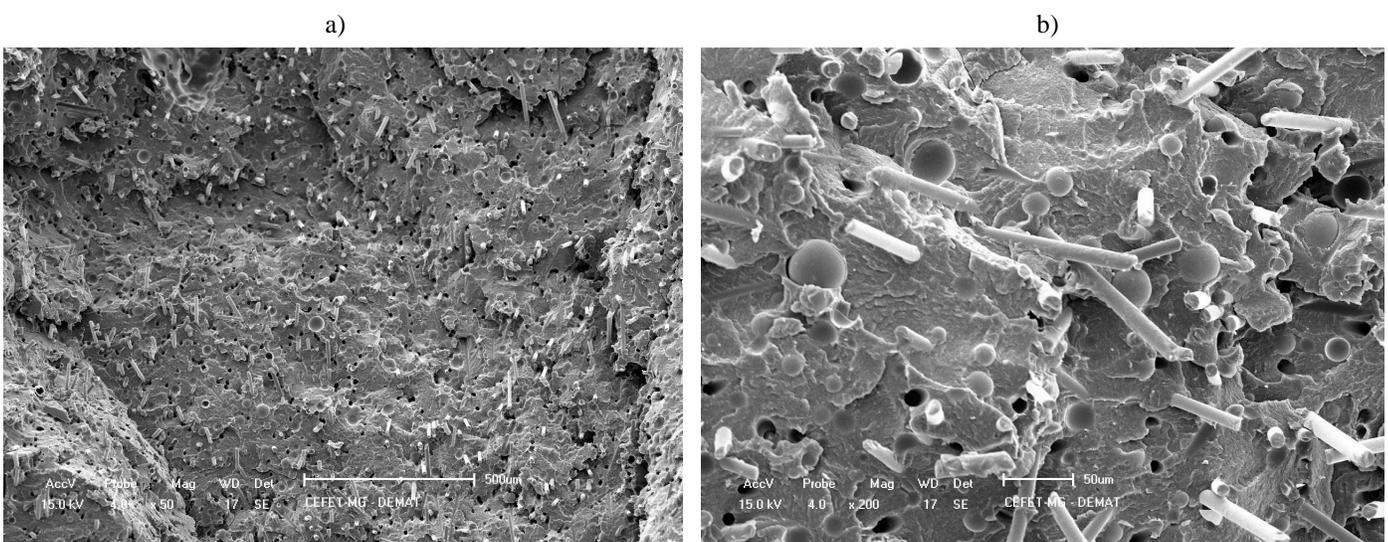
Figura 20 - Fratura criogênica da amostra C.



Fonte: próprio autor.

Fonte: próprio autor.

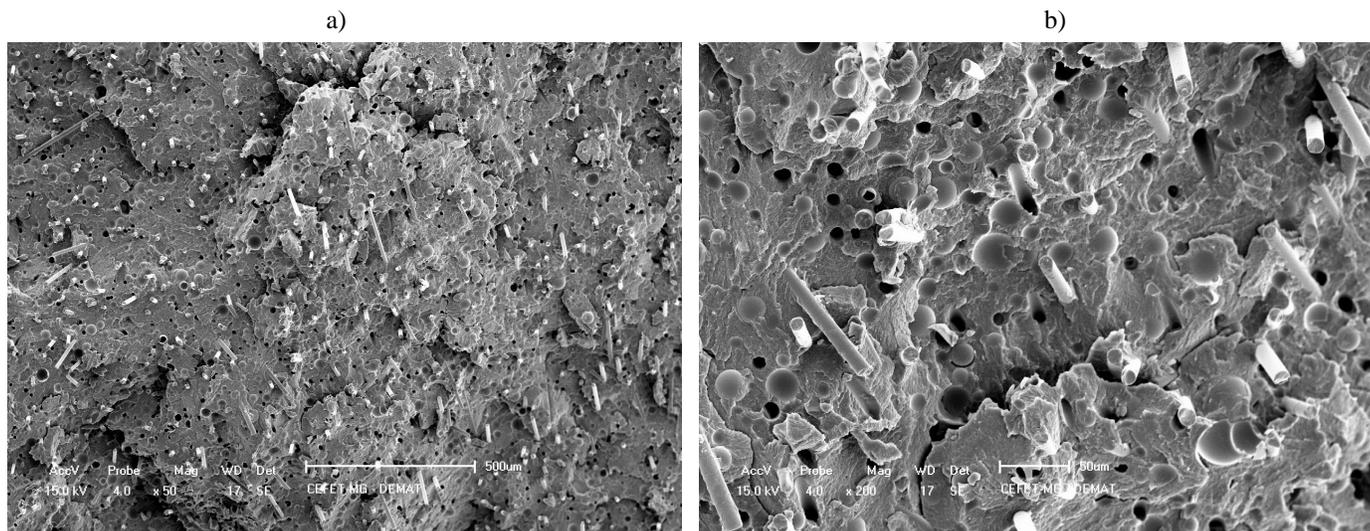
Figura 21 - Fratura criogênica da amostra D.



Fonte: próprio autor.

Fonte: próprio autor.

Figura 22 - Fratura criogênica da amostra E.

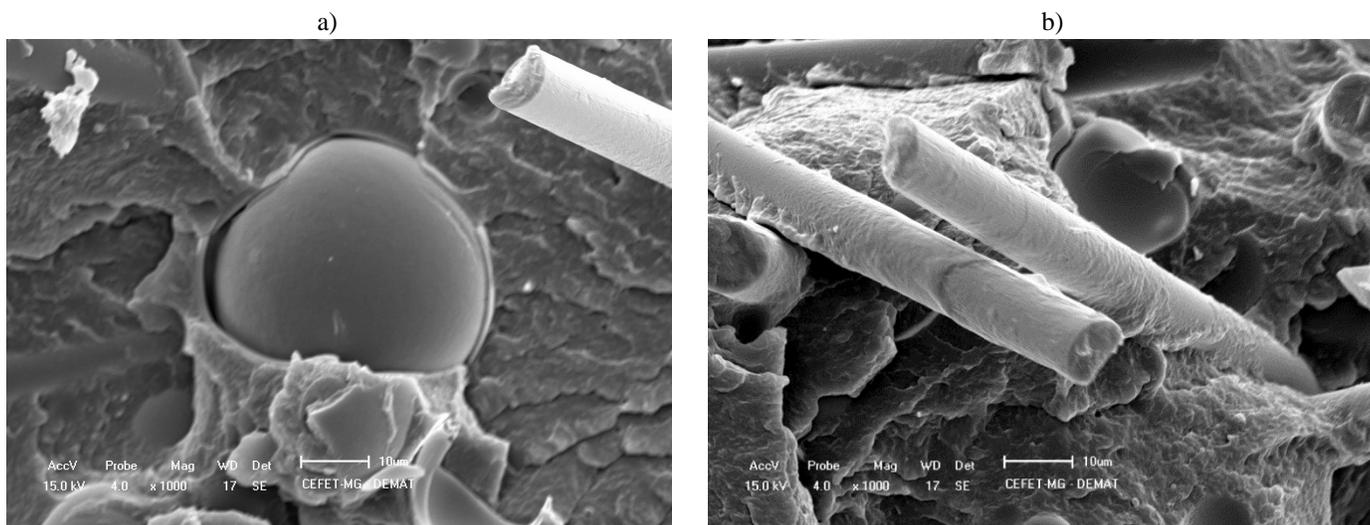


Fonte: próprio autor.

Fonte: próprio autor.

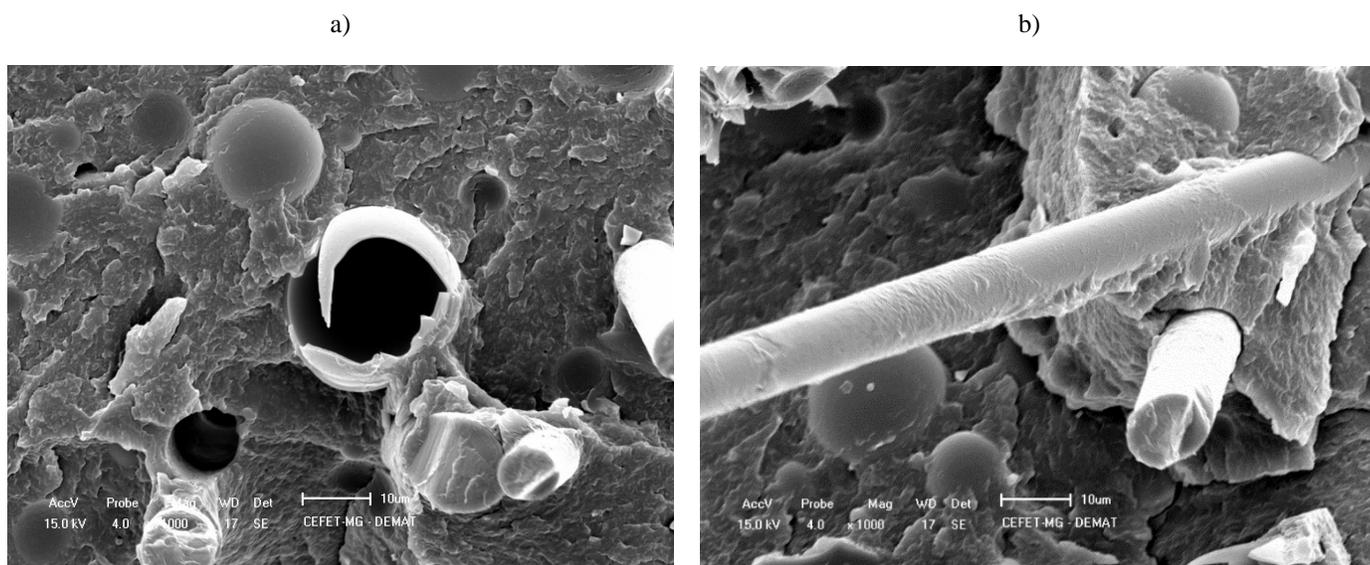
Observa-se que as amostras C, D e E, apesar da grande quantidade de microesfera oca de vidro, não apresentam aglomerados, mantendo a boa distribuição e dispersão das cargas na matriz. Essas amostras também possuem buracos, devido à fratura criogênica. Nota-se que as microesferas se mostram “soltas” na matriz, evidenciando um problema de adesão entre essa carga e o polímero. As figuras 23 e 24 esclarecem esse comportamento. É possível observar que a matriz de PA 6 “molha” as fibras de vidro e, por isso, as fibras apresentam superfície rugosa, diferentemente da superfície lisa apresentada após o ensaio de calcinação; as microesferas permanecem com a superfície lisa, assim como após o ensaio de calcinação. Além disso, como é possível notar na figura 24a), as microesferas apresentam-se mais quebradiças.

Tal comportamento justifica-se pela presença de compatibilizante do tipo organossilano na superfície das fibras de vidro, promovendo maior interação química entre o polímero e a fibra. As microesferas, no entanto, não foram compatibilizadas, porque o processo de compatibilização de microesferas ocas de vidro ainda não é realizado no Brasil, portanto, a realização desta etapa encareceria bastante a matéria-prima.

Figura 23 - Fratura criogênica da amostra D.

Fonte: próprio autor.

Fonte: próprio autor.

Figura 24 - Fratura criogênica da amostra E.

Fonte: próprio autor.

Fonte: próprio autor.

5.7. Caracterização mecânica

5.7.1. Resistência à tração

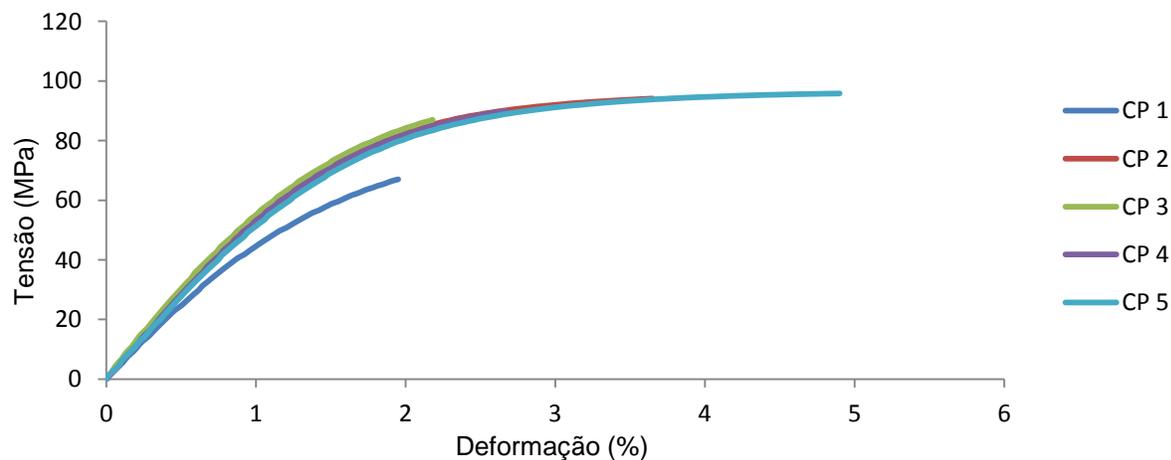
Os gráficos tensão *versus* deformação, obtidos no ensaio de tração, são mostrados nas figuras 25 a 29, e os valores do módulo de Young, resistência à tração e deformação na ruptura são apresentados na tabela 21.

Tabela 21 - Valores de resistência à tração e deformação na ruptura para cada amostra.

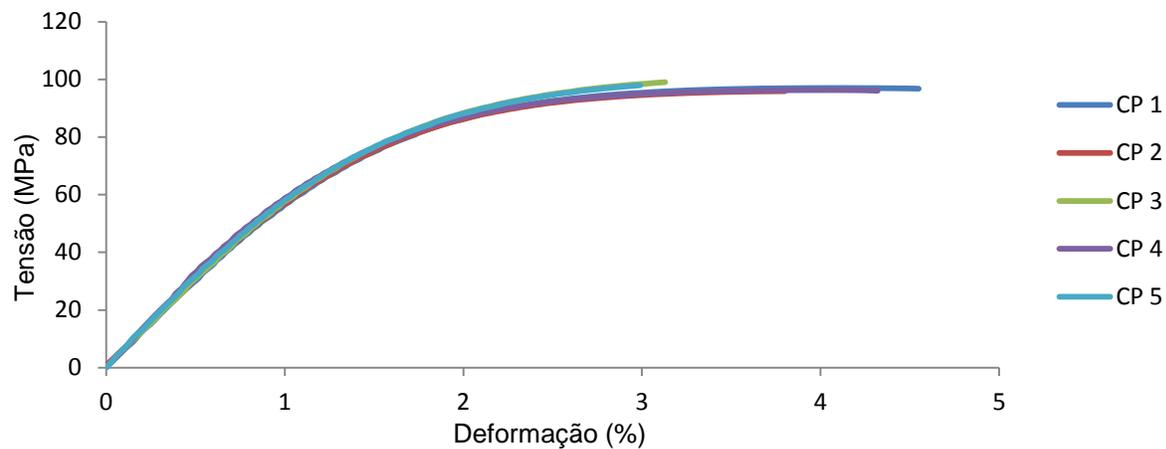
Amostra	Módulo de Young (MPa)	Resistência à tração (MPa)	Deformação na ruptura (%)
A (70/30)	5565,0 ± 399,2	86,8 ± 11,6	3,1 ± 1,2
B (70/27/3)	6139,2 ± 178,9	97,3 ± 1,3	3,7 ± 0,6
C (70/25/5)	5663,8 ± 275,2	89,8 ± 2,2	2,4 ± 0,1
D (70/22,7/7,5)	5483,4 ± 313,1	84,7 ± 1,3	2,6 ± 0,6
E (70/20/10)	5380,7 ± 298,4	79,3 ± 2,7	2,0 ± 0,1

Fonte: próprio autor.

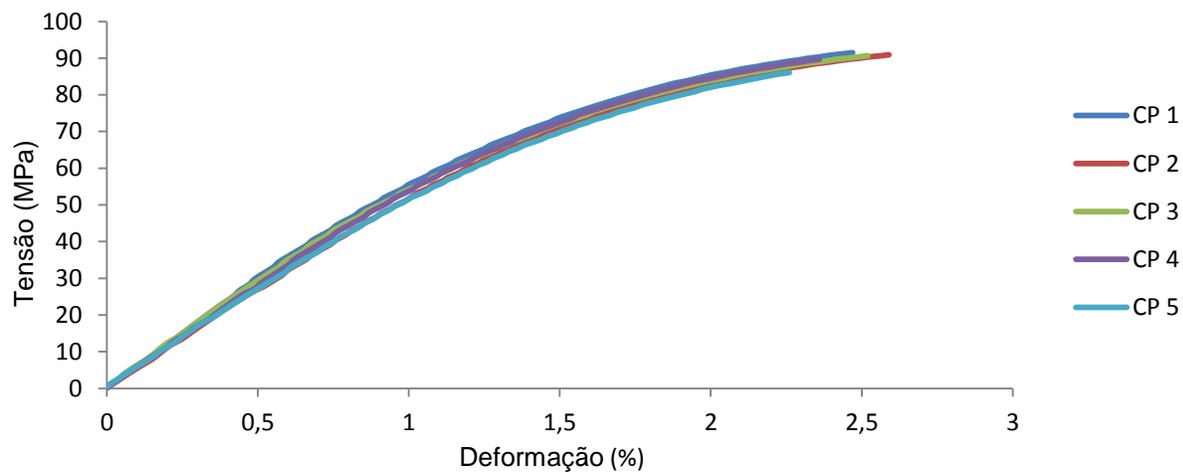
Figura 25 - Gráfico tensão *versus* deformação para a amostra A.



Fonte: próprio autor.

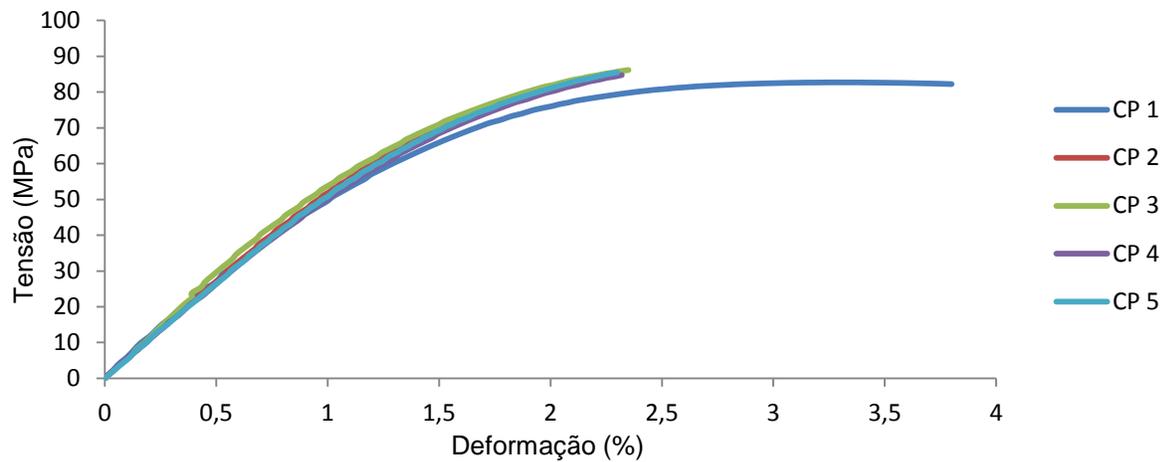
Figura 26 - Gráfico tensão *versus* deformação para a amostra B.

Fonte: próprio autor.

Figura 27 - Gráfico tensão *versus* deformação para a amostra C.

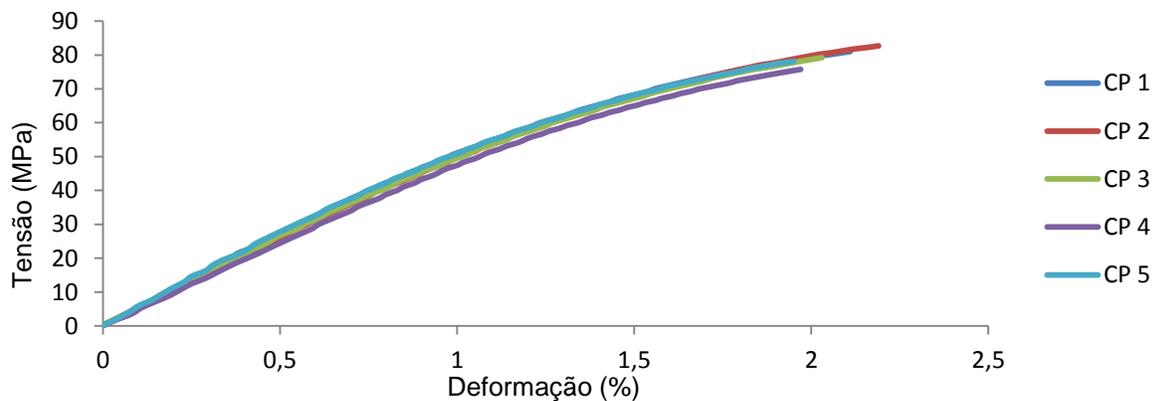
Fonte: próprio autor.

Figura 28 - Gráfico tensão *versus* deformação para a amostra D.



Fonte: próprio autor.

Figura 29 - Gráfico tensão *versus* deformação para a amostra E.



Fonte: próprio autor.

Previamente era esperada uma redução nas propriedades mecânicas sob tração, com o aumento da quantidade de microesfera oca de vidro, na composição das amostras, devido à diminuição da porcentagem de fibra de vidro, que apresenta maior módulo e maior razão de aspecto que as microesferas. Tomando-se como referência o comprimento inicial das fibras (antes do processamento), igual a 4,5 mm, e o diâmetro médio (calculado em 5.3.2.), igual a 0,016 mm,

a razão de aspecto (L/D) das fibras é de 276; enquanto as microesferas ocas de vidro apresentam razão de aspecto igual a 1.

Observando-se os resultados da tabela 21, nota-se que esse comportamento de redução de propriedades sob tração se confirmou para a maior parte das amostras. No entanto, a amostra B apresentou melhoria de propriedades, em relação ao compósito base (amostra A). Esse resultado pode ser atribuído a uma melhor dispersão e/ou distribuição das cargas na matriz, resultado do processamento, garantindo à amostra B melhores propriedades mecânicas sob tração. A amostra E apresentou a maior redução de propriedades em relação às demais; trata-se da amostra que apresenta a menor quantidade de fibra de vidro em sua formulação. No entanto, considerando-se o desvio padrão, em nenhuma das amostras houve uma redução muito elevada de propriedades com a adição de microesferas ocas de vidro; observou-se redução máxima de 3,3% para a amostra E.

Uma consideração interessante é que a amostra B também apresentou o maior grau de cristalinidade dentre todas as amostras, calculado na seção 5.5.2. Sabe-se que a resistência mecânica dos polímeros semicristalinos, em geral, aumenta significativamente com o aumento do grau de cristalinidade. Nas regiões cristalinas, onde as cadeias moleculares estão densamente compactadas e em um estado organizado. Desse modo, o módulo de Young dos polímeros semicristalinos aumenta significativamente com o aumento do grau de cristalinidade. Sendo assim, um maior grau de cristalinidade justifica o comportamento observado para a amostra B.

Yalcin e colaboradores (2013), analisaram o comportamento mecânico de resinas de PP homopolímero reforçadas com fibra de vidro e com microesferas ocas de vidro do tipo iM16K (3M™), em uma amostra com 68,36% m PP + 19% m GF + 10% m HGB e 2,64% m MAPP, um tipo de compatibilizante à base de anidrido maleico. Comparando-se os resultados obtidos nesse trabalho com os dos autores citados, nota-se que a amostra E apresentou um valor de módulo de Young 3,3% inferior em relação à amostra A; enquanto a redução encontrada para o trabalho de Yalcin et al. (2013), em relação à amostra com 78% m PP + 22% m GF, foi de 2,2%. Contudo, é importante ressaltar que as microesferas do presente estudo não foram previamente compatibilizadas e, ainda assim, não apresentaram redução de módulo muito inferior em relação ao verificado na amostra de PP.

5.7.2. Resistência à flexão

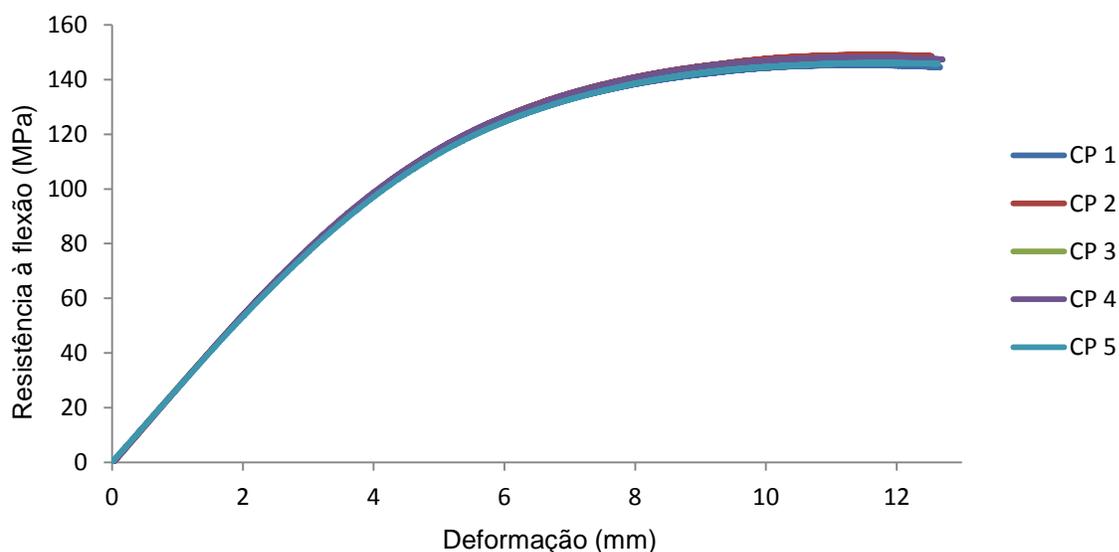
Os gráficos de resistência à flexão *versus* deformação, obtidos no ensaio de flexão, são mostrados nas figuras 30 a 34, e os valores de resistência à flexão e módulo de Young são apresentados na tabela 22.

Tabela 22 - Valores de resistência à flexão e módulo de Young para cada amostra.

Amostra	Resistência à flexão (MPa)	Módulo de Young (MPa)
A (70/30)	147,2 ± 1,5	4925,8 ± 76,9
B (70/27/3)	148,8 ± 4,0	5008,9 ± 167,6
C (70/25/5)	137,3 ± 2,5	4442,1 ± 122,5
D (70/22,7/7,5)	131,8 ± 0,9	4581,6 ± 40,3
E (70/20/10)	119,6 ± 0,9	4226,4 ± 26,5

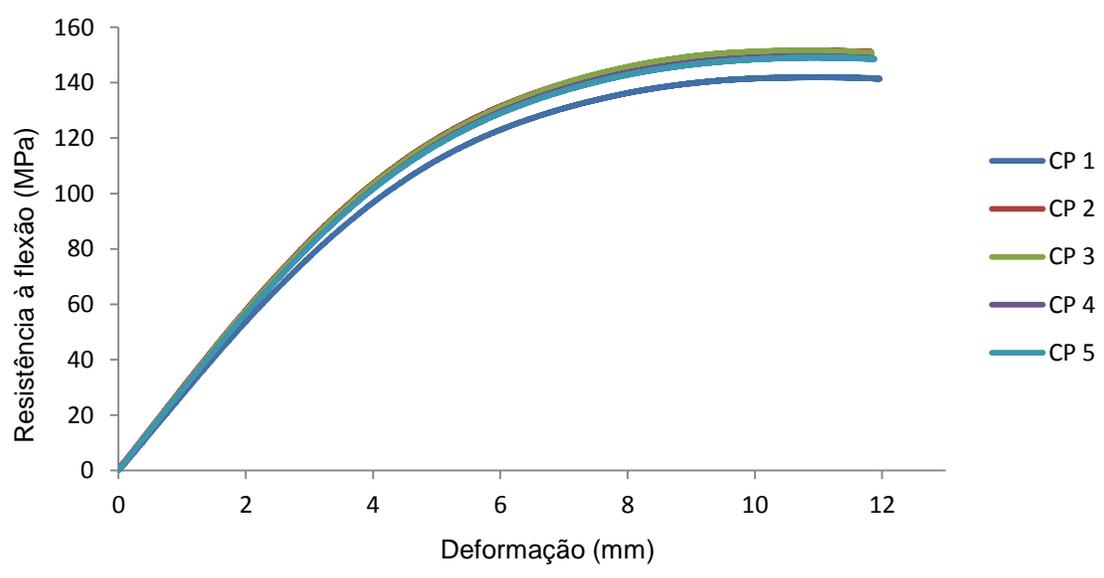
Fonte: próprio autor.

Figura 30 - Gráfico resistência à flexão *versus* deformação para a amostra A.



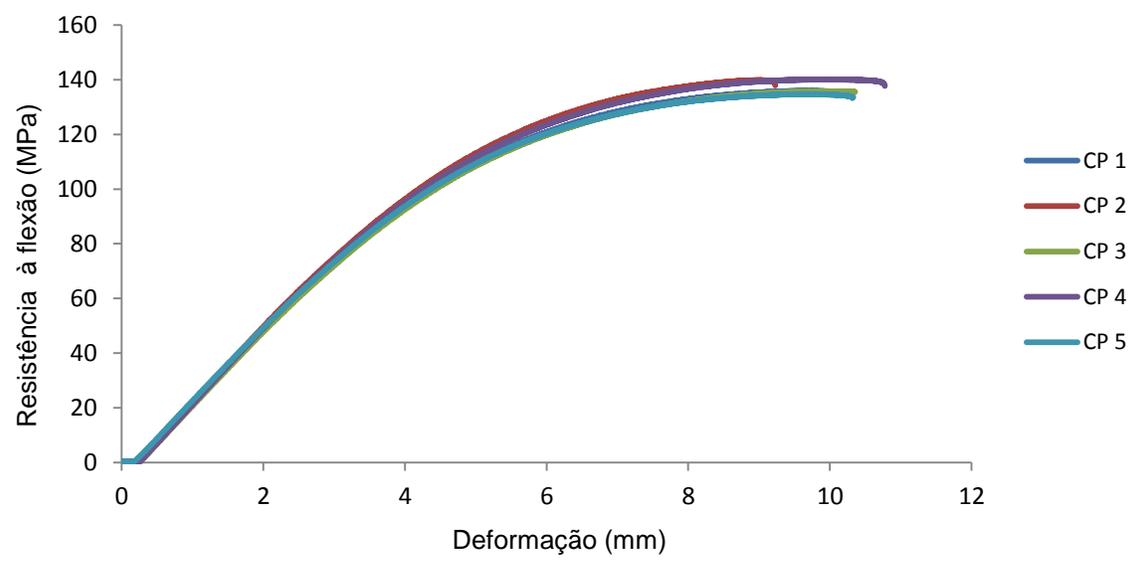
Fonte: próprio autor.

Figura 31 - Gráfico resistência à flexão *versus* deformação para a amostra B.

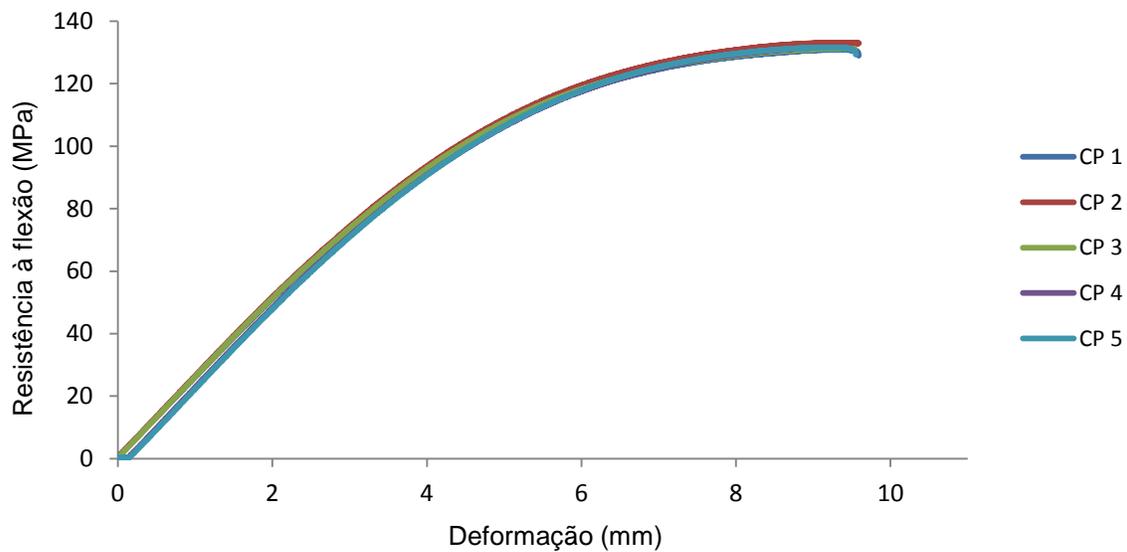


Fonte: próprio autor.

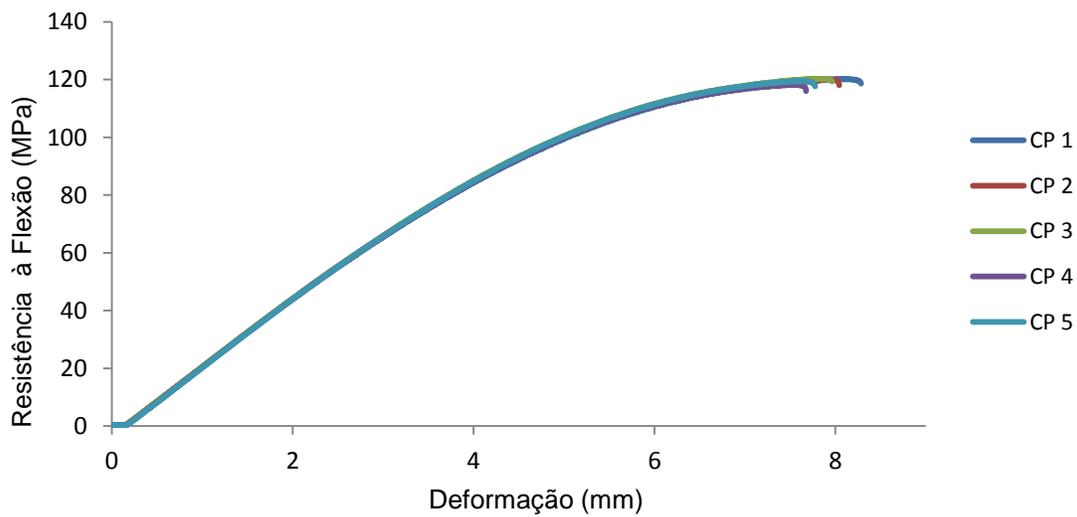
Figura 32 - Gráfico resistência à flexão *versus* deformação para a amostra C.



Fonte: próprio autor.

Figura 33 - Gráfico resistência à flexão versus deformação para a amostra D.

Fonte: próprio autor.

Figura 34 - Gráfico resistência à flexão versus deformação para a amostra E.

Fonte: próprio autor.

Observando-se a tabela 22, notou-se que as propriedades sob flexão diminuíram com o aumento da quantidade de microesferas ocas de vidro e o decréscimo de fibras de vidro, com exceção da amostra B. Percebeu-se que as amostras A e B, considerando-se o desvio padrão, apresentaram um comportamento bem similar. A amostra C apresentou 6,7% de redução na resistência à flexão em relação à amostra A; e as amostras D e E apresentaram a maior redução de resistência à flexão com o aumento da quantidade de microesfera oca de vidro. A amostra E, que teve a maior redução, apresentou 18,8%, em relação ao compósito base desse estudo (amostra A). Por outro lado, com relação ao módulo de Young, observou-se que a amostra D apresentou maior valor de módulo de elasticidade que a amostra C, mas a amostra E também apresentou o menor módulo dentre as amostras, com uma redução de 14,2% em relação à amostra A.

Em Yalcin et. al. (2013), avaliou-se o comportamento mecânico de resinas de PA 6,6 reforçadas com fibra de vidro e com microesferas ocas de vidro do tipo iM16K (3M™). As seguintes formulações foram estudadas:

- Fórmula 1: 70% PA 6,6 + 30% GF;
- Fórmula 2: 65% PA 6,6 + 30% GF + 5% HGB;
- Fórmula 3: 60% PA 6,6 + 30% GF + 10% HGB.

Após o ensaio de flexão, nesse trabalho, observou-se aumento na resistência à flexão com o aumento da quantidade de microesfera oca de vidro. No entanto, comparando-se os resultados apresentados na tabela 22 e os valores encontrados por Yalcin et al. (2013), percebeu-se que a resistência à flexão de Yalcin et al. (2013) para a fórmula 3 é cerca de 68 vezes maior que o valor encontrado para a amostra E. Contudo, é importante ressaltar que, no estudo de Yalcin et. al. (2013), à medida que houve o aumento da quantidade de microesfera oca de vidro na composição, a quantidade de fibra de vidro se manteve constante, reduzindo-se apenas a quantidade da matriz de PA 6,6, o que possivelmente influenciou para que a resistência à flexão não diminuísse com o aumento da porcentagem de microesfera oca de vidro nas formulações.

5.7.3. Resistência ao impacto

A tabela 23 apresenta os resultados para as amostras no ensaio de resistência ao impacto.

Tabela 23 - Resistência ao impacto obtida pelas amostras.

Amostra	Resistência ao impacto (J)
A (70/30)	4,3 ± 0,2
B (70/27/3)	3,8 ± 0,1
C (70/25/5)	3,3 ± 0,2
D (70/22,7/7,5)	3,0 ± 0,1
E (70/20/10)	2,5 ± 0,1

Fonte: próprio autor.

Notou-se que a resistência ao impacto foi a propriedade mecânica mais afetada com a adição das microesferas, observando-se redução de até 41,8% (amostra E) em relação ao valor alcançado para a amostra A. Supõe-se que o aumento do grau de cristalinidade dos compósitos com a introdução das microesferas (calculado na seção 5.5.2.), influenciou na redução da resistência ao impacto, já que, com uma menor quantidade de fração amorfa, menor será a capacidade do compósito de absorver impacto.

Em Yalcin et. al. (2013), o autor também avalia a tenacidade de resinas de PA 6,6 reforçadas com fibra de vidro e com microesferas ocas de vidro do tipo iM16K (3M™), nas mesmas composições descritas na seção 5.7.2. Observou-se, no estudo de Yalcin et al. (2013), que a resistência ao impacto também diminuiu com o aumento da quantidade de microesfera oca de vidro nas fórmulas. Ainda assim, a fórmula 3, que possui 30% m de fibra de vidro e 10% m de microesfera oca de vidro, apresentou resistência ao impacto cerca de 32 vezes maior que o valor alcançado para a amostra E deste trabalho. Além disso, a redução da fórmula 1 (70% m PA 6,6 + 30% m fibra de vidro) para a fórmula 3 foi de 12,8%, inferior à redução de 41,8% observada nesse estudo.

De modo geral, verificou-se que as amostras apresentaram propriedades mecânicas inferiores a amostra A, referência para esse trabalho, no que se refere à flexão e à resistência ao

impacto. Supõe-se que a quebra acentuada das microesferas, observada nas imagens de MEV das amostras B, C, D e E, pode ter influenciado as propriedades mecânicas encontradas para os compósitos.

6. CONCLUSÕES

O principal objetivo deste trabalho foi investigar a influência da adição de microesferas ocas de vidro em um compósito com matriz de PA 6 reforçada com fibra de vidro (compósito base), principalmente no que se refere à diminuição de densidade, avaliando a sua viabilidade para a aplicação em componentes automotivos. Foi possível observar redução de densidade para todas as amostras com a adição de microesferas ocas de vidro ao compósito base. Para a amostra C, com apenas 5%*m* de microesferas, observou-se redução de 7,6% de densidade; para a amostra E, que possui 10%*m* de microesferas, a redução alcançou 15% em relação à amostra A, mais que o dobro da redução teórica (7%).

Com relação às propriedades mecânicas, foi possível observar diminuição no módulo e na resistência à tração e à flexão nas amostras com microesferas ocas de vidro, em relação à amostra A, com exceção da amostra B, que apresentou propriedades muito similares ao compósito base. No entanto, a resistência ao impacto das amostras sofreu queda acentuada com a adição das microesferas, reduzindo em até 41,8% na amostra E, em relação à amostra A.

Para as propriedades térmicas, concluiu-se que a adição das microesferas ocas de vidro não influenciou, de maneira relevante, a temperatura de fusão (T_m) dos compósitos. Contudo, notou-se que o grau de cristalinidade aumentou com a adição das microesferas, sugerindo que a adição dessas cargas pode ter interferido na cristalização da PA 6. A amostra B apresentou o maior grau de cristalinidade, justificando o comportamento mecânico similar à amostra A. Além disso, o aumento do grau de cristalinidade também influenciou a tenacidade dos compósitos, já que, com a diminuição da fração amorfa, a absorção de energia das amostras será menor.

Observando-se as imagens de MEV dos compósitos, foi possível verificar uma quebra acentuada das microesferas ocas de vidro, que se encontram “soltas” na matriz. Também notou-se que as microesferas apresentaram superfície lisa, evidenciando a baixa adesão dessas cargas com o polímero. Entretanto, é possível perceber que a matriz de PA 6 “molha” as fibras de vidro e, por isso, elas apresentam superfície rugosa, diferentemente da superfície lisa apresentada após o ensaio de calcinação. Isso ocorreu, porque somente as fibras de vidro foram compatibilizadas, de modo que as microesferas apresentaram baixa adesão com o polímero.

Conclui-se que mesmo com a redução de propriedades mecânicas, os compósitos estudados ainda apresentam um bom conjunto de propriedades, aliando estabilidade térmica, comportamento mecânico aceitável e baixa densidade, principalmente os compósitos com até 5%*m* de microesferas ocas de vidro (amostras B e C). Desse modo, em termos de propriedades, esses compósitos podem ser utilizados com sucesso na substituição a alguns componentes dos automóveis, que atualmente são feitos pelo compósito base, com a vantagem de proporcionar uma redução de peso considerável para esses componentes. Na atual fase do projeto, as principais aplicações vislumbradas incluem o apoia-braço e as maçanetas internas e externas.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Como maneira de tentar melhorar a adesão carga-polímero e, conseqüentemente, reduzir a quebra das microesferas ocas de vidro e aumentar as propriedades mecânicas dos compósitos, sugere-se à tentativa de compatibilização das microesferas antes do processamento.
- Com o início da comercialização dos compósitos em estudo, é importante avaliar a utilização de um desagador a vácuo durante a extrusão, para diminuir a perda das cargas fibras de vidro e, principalmente, microesferas ocas de vidro (mais leves) durante o processo. Além do mais, tratando-se de poliamida, um polímero altamente higroscópico, também deve-se avaliar a importância de um desumidificador durante a extrusão, diminuindo os problemas relacionados à presença de umidade excessiva nos materiais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BARBOZA, A. C. R. N; DE PAOLI, M. A. **Polipropileno Carregado com Microesferas Ocas de Vidro (Glass Bubbles™): Obtenção de Espuma Sintática.** Polímeros: Ciência e tecnologia. UNICAMP; 3M do Brasil Ltda., Campinas, vol. 12, nº. 2, p. 130-137, 2002.

BEZERRA et al. **Obtenção e Caracterização de Membranas Obtidas a partir de Blendas Poliméricas de Poliamida 6.** Polímeros. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, vol. 24, nº. 3, p. 381-187, 2014.

Compósitos de matriz cerâmica. Jun. 2012. Disponível em: <<http://matrizceramica.blogspot.com.br/2012/06/compositos-com-matriz-ceramica.html>>. Acesso em: 22 de abr. 2015.

DAMASCENO, J. S.; SOUSA, J. M. C.; FARIAS, M. A. **Materiais compósitos com matriz cerâmica.** Universidade Federal do Pará, Tucuruí, mar. 2011. Disponível em: <<http://www.ebah.com.br/content/ABAAABouwAK/materiais-compositos-com-matriz-ceramica>>. Acesso em: 22 abr. 2015.

Engineered Plastics. Feiplar Composites & Feipur, São Paulo, p.18. Disponível em: <<http://www.feiplar.com.br/materiais/pdf/engenharia.pdf>>. Acesso em: 1 abr. 2015.

FANTONI, R. F. **Como a Poliamida Substituiu a Seda: uma História da Descoberta da Poliamida 66.** AIM Magazine. Itália, vol. 22, n. 1, p. 1-6, jan. 2012.

FÉLIX, A. H. O. **Compósitos de Polipropileno com Fibra de Vidro Utilizando Viniltriétoxisilano Como Agente de Adesão.** 2002. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

FERRO, W. P. **Estudo do Efeito da Radiação Ionizante Sobre as Propriedades da Poliamida 6.6 Com e Sem Reforço de Fibra de Vidro.** 2003. Dissertação (Mestrado em

Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Aplicações) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Autarquia Associada à Universidade de São Paulo, São Paulo.

FREIRE, E.; MONTEIRO, E. E. C.; CYRINO, J. C. R. **Propriedades Mecânicas de Compósitos de Polipropileno com Fibra de Vidro**. Polímeros: Ciência e tecnologia. Universidade Federal do Rio de Janeiro, p. 25-32, set. 1994.

FURTADO, S. C. R. **Cálculo estrutural numérico e experimental da carenagem de um veículo**. 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa.

HERMES, M. **Enough for One Lifetime, Wallace Carothers the Inventor of Nylon**. Chemical Heritage Foundation. [S.l.: s.n.], 1996.

HOLLAND, B. J.; HAY, J. N. **Thermal degradation of nylon polymers**. Polymer International 49. University of Birmingham, Birmingham, p. 943-948, jan. 2000.

LOPES, P. E.; SOUSA, J.A. **Influência das Condições de Processamento nas Propriedades Mecânicas de Compósitos de Polipropileno com Fibras de Vidro**. Polímeros: Ciência e tecnologia. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, p. 85-96, mar. 1999.

LUZ, A.P.; RIBEIRO, S.; PANDOLFELLI, V.C. **Review Article: Use of the wettability in the investigation of the corrosion behavior of the refractory materials**. Cerâmica 54. [S.l.: s.n.], p. 174-183, 2008.

Materiais compósitos. [S.l.], [s.d.]. Disponível em: <<http://disciplinas.ist.utl.pt/qgeral/mecanica/MatComp.pdf>> . Acesso em: 22 abr. 2015.

MAZUMDAR, S. K. **Introduction**. In: **Composites Manufacturing**. Washington, D.C.: CRC Press, 2002, p. 20-40.

NETO, F. L.; PARDINI, L. C. **Considerações gerais e estado-da-arte**. In: **Compósitos Estruturais: ciência e tecnologia**. 1 ed. São Paulo: Edgar Blücher, 2006, p. 1-12.

OTA, W. N. **Análise de compósitos de polipropileno e fibras de vidro utilizados pela indústria automotiva nacional.** 2004. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

PA com Fibra de Vidro. Materiais e Aditivos II. [S.l.: s.n.] [s.d.] Disponível em: <http://www.ebah.com.br/content/ABAAAA_0AI/polimeros-pa-com-fibra-vidro>.

Acesso em: 20 maio 2015.

Putting it together – Science and Technology of Composite Materials. Australian Academy of Science, nov. 2000. Disponível em: <<http://www.sciencearchive.org.au/nova/059/059key.html>>. Acesso em: 22 de abr. 2015.

RABELLO, M.; DE PAOLI, M. A. **Compósitos e nanocompósitos.** In: **Aditivação de Termoplásticos.** São Paulo: Artliber Editora Ltda, 2013, p. 317-356.

Science in Glass Production – Hollow Glass Microspheres: Use, Properties and Technology (Review). Glass and Ceramics. Rússia, vol. 51, p. 230-235, jul. 1994.

Selecionando fibras de vidro. Acobar: Guia do Construtor. Disponível em: <http://www.acobar.org.br/images/guia_do_construtor/guiaconstrutor%20fibra%20de%20vidro.pdf>. Acesso em: 5 maio 2015.

SILVA, L. **Utilização de microesferas ocas de vidro na aditivação de concreto.** 2013. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Escola de Engenharia, Universidade Presbiteriana Mackenzie, São Paulo.

Thermoplastic vs. thermosetting plastics. Recycled Plastic. Disponível em: <<http://www.recycledplastic.com/index.html%3Fp=10288.html>>. Acesso em: 22 abr. 2015.

TIMMONS, A. B. **Polímeros: conceitos gerais.** Departamento de Química, Universidade de Aveiro, abr. 2006. Disponível em: <<http://www2.dq.ua.pt/qne/doc/polimeros.pdf>>. Acesso em: 6 abr. 2015.

VERMEIJ, H.; DE WITH G.; VEENEMAN, D. **Hollow glass microsphere composites: preparation and properties.** Journal of Materials Science. Holanda, vol. 20, p. 1069-1078, 1985.

WIEBECK, H.; HARADA, J. **Poliamida 6 e Poliamida 6.6.** In: **Plásticos de Engenharia. Tecnologia e aplicações.** São Paulo: Artliber Editora Ltda, 2005, p. 81-94.

WILSON, G.; ECKSTEIN, K. **Moldable Low Density Thermoplastic Composite with Hollow Glass Spheres And The Method For Compounding.** The BF Goodrich Company. Ohio, 21 May 1991.

Yalcin et al. **3MTM Glass Bubbles iM16K for Reinforced Thermoplastics.** 3M Company. St. Paul, USA, 2013.