

Obtenção de compósitos de baixa densidade e sua caracterização a partir do processo de laminação manual *Hand Lay-Up* com matriz poliéster insaturada reforçada com fibra de vidro

Obtaining low density composites and their characterization from the Hand Lay Up lamination process with unsaturated polyester matrix reinforced by glass fiber

Airton Baggio¹ , Murilo Palma Moraes Cruz² ,
Gilberto de Magalhães Bento Gonçalves³ , Luiz Eduardo de Ângelo Sanchez³ 

¹Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Faculdade de Engenharia de Bauru, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. Av. Eng. Luiz Edmundo C. Coube, 14-01, 17033-360, Vargem Limpa, Bauru, SP, Brasil.

²Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de São Carlos, Departamento de Engenharia de Materiais. Av. João Dagnone, 1100, 13563-120, São Carlos, SP, Brasil.

³Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Faculdade de Engenharia de Bauru, Departamento de Engenharia Mecânica. Av. Eng. Luiz Edmundo C. Coube, 14-01, 17033-360, Vargem Limpa, Bauru, SP, Brasil.

e-mail: airtonbaggio@uol.com.br, murilo.palma.cruz@alumni.usp.br, gilberto.magalhaes@unesp.br, luiz.sanchez@unesp.br

RESUMO

Este artigo analisa a aplicação de microesferas ocas de vidro (MEOV) em resina poliéster insaturada (RPI) como técnica para obtenção de materiais compósitos de baixa densidade, utilizando a fibra de vidro como elemento estruturante. Neste trabalho, as amostras de material compósito foram fabricadas através do processo manual com a incorporação de MEOV na resina em diferentes teores em massa, e o mesmo procedimento foi feito para elaborar amostras com carbonato de cálcio (CC) incorporado na matriz, pois o CC é amplamente utilizado na fabricação de compósitos por este processo em razão de seu baixo custo. Diferentes composições foram feitas com o intuito de analisar os efeitos da inclusão das cargas nas propriedades físicas, mecânicas e na morfologia dos compósitos. Inicialmente analisou-se a densidade e viscosidade da mistura: Resina/carga na condição pré-catálise. Na sequência, já na condição da mistura catalisada e acrescida de reforços de mantas formadas por fibra de vidro, o compósito passou pela análise da densidade, resistência à tração, à flexão, ao impacto e dureza, além da caracterização morfológica através de microscopia eletrônica de varredura (MEV), tendo como referência os valores obtidos na composição de resina sem carga. Os resultados demonstraram que a inclusão de MEOV misturado à resina, promove drástica redução na densidade e dureza, com moderada redução nos valores na resistência à flexão e ao impacto. Promoveu aumento significativo da viscosidade e ligeiro incremento da resistência à tração do compósito em relação ao valor referencial. Já o CC provocou elevação na densidade, resistência à tração, dureza e viscosidade, reduzindo a resistência à flexão e ao impacto. Conclui-se que as MEOV consistem excelente solução para aplicações de materiais compósitos que exigem redução de peso.

Palavras-chave: Microesferas ocas de vidro; Compósito de baixa densidade; Resina poliéster.

ABSTRACT

This paper evaluates the application of hollow glass microspheres (HGM) in unsaturated polyester resin (UPR) as a path to obtain lightweight composite materials, using glass fiber as a structuring element. In this work, the composite materials samples were manufactured by incorporating HGM in the resin in different mass contents, and the same procedure was done to obtain calcium carbonate in polyester matrix composite samples, as CC is widely used in composites manufacturing processes due to its low cost. Different contents of these fillers were applied in the matrix in order to analyze its effects on physical and mechanical properties, as well as the morphology of the composites, which were evaluated by scanning electron microscopy (SEM). It was measured the viscosity and density of the UPR/filler mixtures before catalysis and the tensile, flexural, impact strength and

hardness of the composites. The results were compared to the unfilled UPR composite parameter and showed that the inclusion of HGM promoted a drastic reduction in the density before catalysis and of the composites materials. It also reduced the flexural strength, impact strength and the hardness of the materials, increased the viscosity and the tensile strength. On the other hand, CC increased the density, tensile strength, hardness and viscosity and reduced flexural strength and impact strength. This research concluded that the HGM are a good path to obtain lightweight composite materials.

Keywords: Hollow Glass Microspheres; Low-Density Composites; Unsaturated Polyester Resin.

1. INTRODUÇÃO

A redução de peso ofertada pelo uso de compósitos de polímeros reforçados com fibras é um fator de fundamental importância no segmento de transporte automotivo de volumes e pessoas, devido à diminuição no consumo de energia que pode ser obtida na movimentação dos veículos [1, 2]. Em muitos desses compósitos aplicados na indústria automotiva é possível fazer incorporações de cargas, geralmente substituindo parte da matriz polimérica (resina), buscando aperfeiçoar propriedades específicas e, dependendo do tipo, reduzir o custo ou peso final dos produtos assim fabricados [3]. De modo especial, destaca-se aqui o carbonato de cálcio (CC) e as microesferas ocas de vidro (MEOV).

O CC é uma carga mineral de densidade na faixa entre 2,7 e 2,9 g/cm³, caracterizada pelo baixo valor comercial e fácil disponibilidade [4, 5]. Apresenta-se com diversificada utilização na produção de compósitos de polímeros com custo reduzido, reforçados ou não por fibras, em que o tamanho das partículas e a quantidade adicionada, entre outros fatores, são objetos de extensa pesquisa, em razão do controle que exercem nas propriedades desenvolvidas [6–9].

No âmbito dos compósitos constituídos por resina poliéster insaturada e reforçados com fibra de vidro (RPI+FV), Yilmaz *et al.* [10] concluíram que o aumento no teor do CC (40, 50 e 60%, em massa) e a diminuição do tamanho das partículas (1, 2, 3, 5 e 10 µm), elevaram a resistência à tração e a dureza Barcol dos compósitos submetidos a prensagem hidráulica.

Garay [11], inserindo quantias de CC abaixo de 20% em massa também no compósito RPI+FV e usando moldagem pelo processo RTM (Resin Transfer Molding), detectou aumentos na viscosidade, densidade, dureza e módulo de elasticidade, mas com reduções nas resistências ao impacto, flexão e tração.

Gupta *et al.* [12] obtiveram resultados semelhantes de diminuição na resistência à tração com aumentos na quantidade de CC em compósitos RPI+FV, processados por pultrusão. No entanto, salienta-se que houve a coparticipação de outras cargas (bagaço de cana e negro de fumo). Johari *et al.* [13], igualmente usando a pultrusão em compósito RPI+FV, e executando minucioso procedimento de análise experimental, identificaram que a adição de CC, em único teor, contribuiu para aumentar a resistência a fluência sob flexão.

Considerando que a densidade do CC é superior a maioria das resinas poliméricas, certamente a prática desta adição não causa diminuição do peso do compósito. As MEOV, ao contrário, são intrinsecamente leves por conta da baixa densidade, e oferecem uma associação interessante de atributos como elevada resistência à compressão uniforme, adequadas características dielétricas, de isolamento térmica, acústica, tamanho controlável e a própria forma esférica [14, 15].

De acordo com Coose *et al.* [16], nos compósitos de polímeros com MEOV as condições de processamento, concomitante a quantidade e tamanho das partículas, bem como suas interações com a matriz polimérica, interferem diretamente no estabelecimento das propriedades mecânicas do material, pois afeta a dispersão e distribuição destes elementos. Posto isso, a troca de certas cargas pelas MEOV têm sido uma ideia instigante e alguns trabalhos trazem os resultados nas propriedades mecânicas e físicas de compósitos submetidos a vários meios de processamento.

Aruniiti *et al.* [17], por exemplo, permutaram partes da carga tri hidrato de alumina por MEOV em matriz de resina poliéster insaturada (RPI) e verificaram, após moldagem pelo processo de extrusão à vácuo, redução no peso dos compósitos com perdas nos valores de resistência à tração e dureza. Igualmente apuraram que as MEOV, sendo menos densas que o tri hidrato de alumina e, por conseguinte, determinantes na redução de peso dos compósitos, custam mais, o que elevou o custo final do produto obtido nas condições experimentais adotadas.

Polidoro *et al.* [18], utilizando moldagem por transferência de resina sob baixa pressão (RTM “light”) e compósito padrão RPI+FV, mostraram que houve aumento na viscosidade do referido compósito com as inserções de CC e MEOV, assim como a diminuição da densidade e menor dispersão somente com as MEOV. Acrescenta-se que ambas as cargas aumentaram a resistência à flexão em relação ao compósito padrão, enquanto que a resistência ao impacto diminuiu significativamente.

Mais recentemente, Berman *et al.* [19] fizeram idêntica substituição, ou seja, CC e MEOV em compósito RPI+FV, porém utilizando a moldagem em folha (processo SMC), a fim de obter um material de baixíssima densidade para aplicação na indústria automotiva, com aceitáveis valores das propriedades mecânicas. Para tanto, retiraram as quantidades de fibra de vidro e CC da pasta de resina base, adicionando progressivos teores de MEOV. Os resultados indicaram o comprometimento da resistência à tração, flexão e impacto, com a diminuição da densidade das chapas moldadas para valores da ordem de 0,98 g/cm³. Apesar desta ocorrência, observaram que esses resultados foram superiores àqueles difundidos na literatura para compósitos classificados como de baixa densidade e ultrabaixa densidade.

Os trabalhos revisados demarcam a funcionalidade das cargas CC e MEOV na geração e propriedades de compósitos híbridos. Além disso, evidenciam a carência de resultados divulgados envolvendo estas adições em compósitos moldados por laminação manual (HLU). O processo HLU é naturalmente simples, requer pouco investimento em equipamentos, e projeções de mercado, feitas a partir de dados consolidados, demonstram o predomínio mundial da técnica na manufatura dos compósitos de matriz polimérica e diversos elementos estruturantes [20–24].

Esta pesquisa avaliou os efeitos das cargas CC e MEOV adicionadas nas resinas formando-se misturas com diferentes teores de cargas em sua composição, por sua vez, originando compósitos de matriz RPI+FV produzidos pelo processo manual de laminação (HLU) com diferentes características para poder correlacionar seus efeitos com a redução da densidade. Para tanto, efetuou-se análise da densidade e viscosidade da mistura Resina/carga na condição pré-catalise. Na condição de compósito RPI+FV, estudou-se a densidade, resistência à tração, à flexão, ao impacto e dureza, além da caracterização morfológica através de microscopia eletrônica de varredura (MEV), tendo como referência os valores obtidos na composição de resina sem carga.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Preparação das amostras

Nesse estudo foi utilizada resina poliéster insaturada produzida pela empresa Ashland de referência comercial Arazyn 13.0, viscosidade 100 cP (25 °C, 20 rpm, *spindle* 2) e catalisador peróxido de acetilacetona (AAP) para resina poliéster, comercializado também pela Ashland, sempre aplicado na quantidade de 1% da massa de resina. As cargas utilizadas na análise foram o CC, proveniente da mineradora EDK com referência comercial EDK 325 R50S, tamanho médio de partícula (D_{50}) de 44 µm e densidade 2,80 g/cm³, e as MEOV constituídas de borossilicato de sódio e cálcio fabricadas pela empresa 3M do Brasil cuja referência comercial é Glass Bubbles S-22, com diâmetro médio de 65 µm e densidade 0,22 g/cm³. A manta moldável de fibra de vidro utilizada na fabricação dos compósitos provém da empresa Owens Corning e tem referência MM S300/PP200/S300 contendo núcleo espaçador para promover maior fluxo de resina e apresentando gramatura de 800 g/m² e orientação aleatória das fibras.

Para avaliar os efeitos da inclusão das MEOV e CC nas propriedades físicas e mecânicas de compósitos de matriz poliéster, foi realizada a mistura manual da resina com diferentes teores de cargas em um recipiente plástico com o tempo de homogeneização de todas as misturas produzidas fixado em cinco minutos. Em seguida, preparou-se a superfície do molde metálico nas dimensões 500 mm por 500 mm com cera desmoldante e depositou-se uma única camada de manta MM S300/PP200/S300, formada por uma camada de fibras de vidro com 300 g/m², uma camada de fios de polipropileno no núcleo com 200 g/m² para facilitar a dispersão da matriz polimérica e espaçar a outra camada de fibra de vidro com 300 g/m². Na sequência, a matriz a mistura resina/carga foi vertida manualmente sobre essas camadas com o auxílio de uma trincha, umedecendo as fibras das mantas conforme procedimento do processo manual de laminação HLU. Para garantir uma espessura constante do laminado, com o propósito de não interferir nos resultados dos ensaios, após a laminação utilizou-se a superfície plana de uma chapa de aço calibrada com guias de fechamento para obtenção de amostras de compósitos com espessura de 3,20 mm. Todos os compósitos permaneceram a 25 °C para cura completa da resina e a retirada do molde ocorreu após 30 minutos.

Fabricou-se uma placa constituída com matriz de resina poliéster insaturada sem a adição de carga (placa 0) com o propósito de obter-se os valores referenciais das propriedades analisadas para as placas subsequentes fabricadas com a mistura resina/carga. Na fabricação das demais placas, incluiu-se MEOV na matriz na proporção de 2:100 MEOV/resina em massa. Em cada placa aumentou-se o teor de carga gradativamente em 2 partes, até a proporção limite de 20 partes de MEOV em massa, tendo como referência a massa de resina como 100 partes em cada mistura. Esse valor limite foi adotado devido à elevada viscosidade da mistura com proporções maiores de MEOV (superiores à 380 cP), tornando improvável utilizá-la no processo de fabricação manual pela dificuldade operacional da molhabilidade das mantas de fibra de vidro e homogeneização da mistura.

Tabela 1: Teor de carga adicionada na resina para fabricação das placas de compósito.

PLACA	RESINA POLIÉSTER INSATURADA		MICROESFERA OCA DE VIDRO		CARBONATO DE CÁLCIO	
	PARTE EM	PORCENTAGEM	PARTE EM	PORCENTAGEM	PARTE EM	PORCENTAGEM
	MASSA	(%)	MASSA	(%)	MASSA	(%)
0	100	100,00	—	—	—	—
1	100	98,04	2	1,96	—	—
2	100	96,15	4	3,85	—	—
3	100	94,34	6	5,66	—	—
4	100	92,59	8	7,41	—	—
5	100	90,91	10	9,09	—	—
6	100	89,29	12	10,71	—	—
7	100	87,72	14	12,28	—	—
8	100	86,21	16	13,79	—	—
9	100	84,75	18	15,25	—	—
10	100	83,33	20	16,67	—	—
11	100	95,24	—	—	5	4,76
12	100	90,91	—	—	10	9,09
13	100	86,96	—	—	15	13,04
14	100	83,33	—	—	20	16,67
15	100	80,00	—	—	25	20,00
16	100	76,92	—	—	30	23,08
17	100	74,07	—	—	35	25,93
18	100	71,43	—	—	40	28,57
19	100	68,97	—	—	45	31,03
20	100	66,67	—	—	50	33,33

Em relação a carga CC, foi adotado procedimento semelhante, partindo-se de uma placa constituída por resina sem aditivo (placa 0). Na mistura para fabricação das demais placas, foi incluído CC na proporção de 5 partes em massa para cada placa em 100 partes de resina, aumentando-se o teor de carga gradativamente em 5 partes até a composição limite de 50:100 em massa. Proporções acima desse valor também conferiram viscosidade elevada à mistura (superiores à 190 cP) e aparência pastosa, não sendo praticável o uso na manufatura dos compósitos pelo processo de laminação manual devido à redução da molhabilidade das mantas de fibra de vidro e sua dispersão de forma homogênea perante as barreiras das mantas.

Ao todo, foram fabricadas 21 placas através do procedimento descrito, sendo a primeira (placa 0) feita com resina sem a adição de carga, apresentado viscosidade 100 cP e as restantes com as proporções de MEOV ou CC apresentadas na Tabela 1.

Para reduzir as sobras de material e obter melhor aproveitamento das amostras em cada placa manufaturada, foi elaborado um plano de corte dos compósitos para os ensaios de tração, flexão, impacto e dureza conforme apresentado na Figura 1. Os corpos de prova foram seccionados através de jateamento de água com o equipamento DARDI – BB Gantry Bridge, para maior controle dimensional e acabamento superficial, evitando o surgimento de concentradores de tensão que pudessem afetar a análise.

2.2. Ensaio de viscosidade

Durante a etapa de preparação da resina com carga para manufatura das placas, foi medida a viscosidade da mistura através de um viscosímetro rotacional modelo LVT com spindle número 2 de rotação 20 rpm e um béquer de 250 ml. O ensaio foi realizado pelo método Brookfield, à temperatura de 25 °C, umidade relativa 60% em conformidade com a normativa ASTM D2196-05 [25], com medida única da viscosidade.

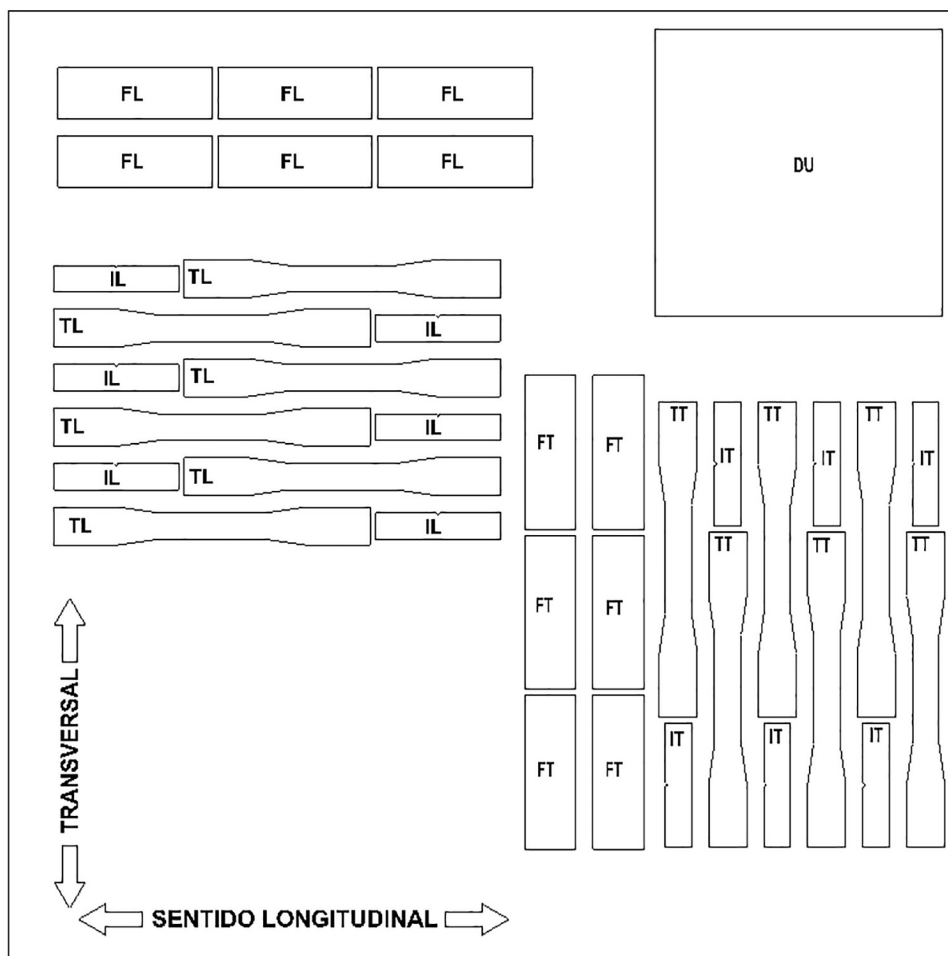


Figura 1: Plano de corte para retirada das amostras nas placas de compósito.

Legenda: DU – Dureza; TT – Tração sentido transversal; TL – Tração sentido longitudinal; IT – Impacto sentido transversal; IL – Impacto sentido longitudinal; FT – Flexão sentido transversal; FL – Flexão sentido longitudinal.

2.3. Ensaios de densidade

Para analisar os efeitos do teor de cada carga adicionada na resina sobre a densidade da mistura e dos compósitos, foi feita determinação em dois momentos. O primeiro deles foi logo após a realização da mistura resina/carga pré-catálise. Para isso, separou-se 50 ml da mistura usada na fabricação de cada placa para preenchimento de um picnômetro de latão polido, aferindo-se a massa da amostra com uma balança de precisão em conformidade com a norma ASTM D1475-13:2020 [26]. Foi efetuada uma única medida da densidade pré-catálise.

O segundo momento corresponde ao compósito já fabricado, mediante a utilização de um picnômetro a gás hélio modelo Micromeritics AccuPic II 1340. Devido à possibilidade de oscilar a concentração de fibra de vidro na região de amostragem, o ensaio foi efetuada em três amostras de cada placa.

2.4. Ensaios de tração

Os ensaios de tração dos compósitos foram realizados em conformidade com a norma ASTM D638:2014 [27], em virtude do módulo elástico da fibra de vidro utilizada (7,307 GPa). O equipamento utilizado corresponde à máquina de ensaio mecânico INSTRON modelo EMIC 23-20. Para esse ensaio foram separadas cinco amostras no sentido longitudinal e cinco no sentido transversal de cada placa, com velocidade de ensaio de 50 mm/min. Após o ensaio foi calculada a média de resistência à tração de cada amostra, comparando os resultados obtidos com as amostras compostas por resina sem a adição de carga.

2.5. Ensaios de flexão

O ensaio de flexão pelo método de três pontos foi realizado conforme norma ASTM D790:2017 [28]. O equipamento utilizado foi uma máquina de ensaio mecânico modelo KRATOS, com velocidade de deslocamento de 1,20 mm.min⁻¹ e retorno de 50,00 mm.min⁻¹. Foram ensaiadas cinco amostras no sentido longitudinal e cinco

no sentido transversal. Calculou-se a média de resistência à flexão e os resultados foram comparados com os obtidos para os diferentes teores de aditivo e com a matriz polimérica sem adição de carga.

2.6. Ensaio de impacto

O equipamento utilizado para realizar os ensaios de impacto foi o Tinius Olsen IT 503, sendo o ensaio realizado em cinco corpos de prova obtidos no sentido longitudinal das placas e cinco no sentido transversal, em conformidade com a normativa ASTM D256-10 [29]. Assim, obteve-se o valor médio de resistência ao impacto IZOD para cada composição, e comparou-se com as demais amostras ensaiadas.

2.7. Ensaio de dureza

A dureza dos compósitos foi medida de acordo com os procedimentos da norma ASTM D2583-13A:2013 [30] utilizando-se durômetro Barcol modelo Woltest GYZJ 934-1. Foram coletados os valores de dureza de dez pontos distintos da superfície de cada corpo de prova, e o valor relativo a cada teor de carga corresponde à média das medidas.

2.8. Caracterização morfológica da mistura RPI e cargas

Foi efetuada a caracterização da mistura na proporção de 20 partes em massa de MEOV a cada 100 partes de RPI e de 50 partes de CC para 100 partes de RPI em massa, ambos sem a presença do elemento estruturante (fibra de vidro). Foram escolhidos os teores máximos de cada carga para verificar o comportamento mais crítico da mistura quanto à dispersão e distribuição, e a ausência do elemento estruturante foi feita a fim de verificar a interação entre resina e as cargas propostas adicionadas.

As imagens das microestruturas foram obtidas pelo sistema de microscopia eletrônica de varredura. As amostras foram fraturadas em nitrogênio líquido, submetidas à metalizadora modelo Quorum Q150ES e analisadas através do equipamento MEV FEI Inspect S50 utilizando os detectores: ETD – Detector de elétrons secundários para operação em alto vácuo e detector de elétrons retroespalhados para alto vácuo – vCD para contrastes de topografia e composição, respectivamente, com tensão de 20 keV e aumento de 500 vezes.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Viscosidade das misturas

A Figura 2 apresenta os resultados obtidos da viscosidade das misturas utilizadas na fabricação das placas com os respectivos teores de cargas na matriz poliéster dos compósitos.

Aferir o valor da viscosidade é importante, pois afeta a molhabilidade do material de reforço do compósito. Uma menor viscosidade facilita a dispersão da matriz polimérica (resina+carga) através das fibras de reforços durante o processo de fabricação, de modo a manter a homogeneidade da mistura no compósito. Com o aumento do teor de MEOV associado à resina, a viscosidade da mistura aumentou de forma exponencial. Esse fato é decorrente da baixa interação matriz-partícula, dificultando a mobilidade da resina e conferindo o comportamento descrito na Figura 2(a). Além disso, as MEOV constituem material oco, tornando mais difícil a movimentação do aditivo na matriz. Por conseguinte, as MEOV afetam os parâmetros reológicos do fluido e

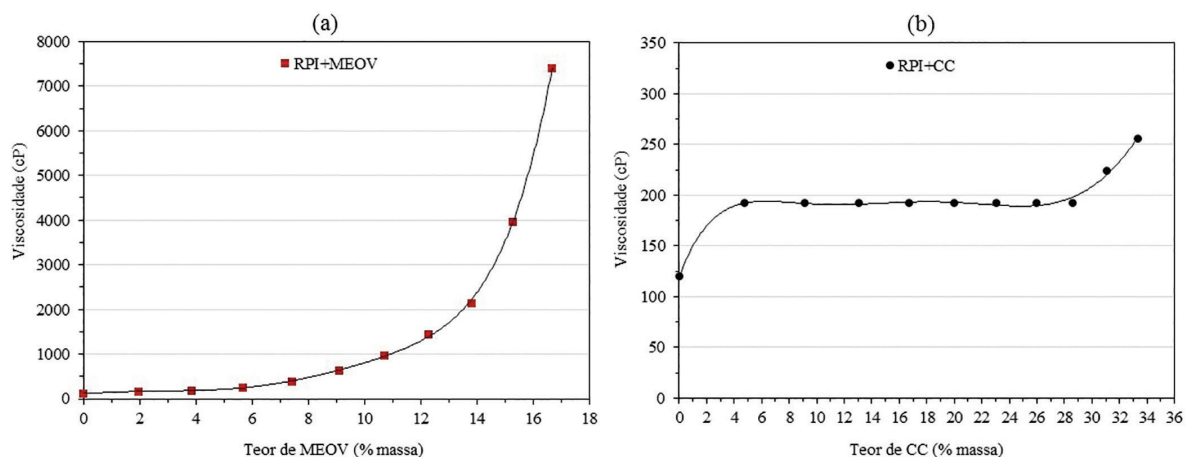


Figura 2: Viscosidade obtida com o aumento gradativo de MEOV (a) e de CC (b) na matriz poliéster.

conferem característica não newtoniana de fluido dilatante, tendo maior viscosidade conforme aumento da taxa de cisalhamento.

Quanto ao CC, observou-se aumento significativo da viscosidade da resina com a adição de 4,76% em massa. Posteriormente a viscosidade permaneceu constante com o aumento gradativo do teor do aditivo até o teor de 28,57% em massa, conforme constatado nos resultados da Figura 2(b). Isso significa que, apesar da mistura constituir um fluido não newtoniano, observa-se um platô de comportamento newtoniano em virtude da viscosidade constante nesse intervalo de composição. Acima desse teor, o acréscimo do CC confere maior atrito com a matriz e com a própria carga por conta do aumento da razão carga/resina que alcança um valor significativo, conferindo novo salto no valor de viscosidade. Diferentemente das MEOV, o CC é constituído por partículas densas e maciças, conferindo-lhe melhor mobilidade na matriz polimérica.

3.2. Densidade

3.2.1. Densidade da mistura pré-catálise

De acordo com os resultados apresentados na Figura 3, o valor obtido de densidade pré-catálise para a resina poliéster sem carga foi de $1,10 \text{ g/cm}^3$. Esse valor foi tomado como referência para comparação dos efeitos das cargas e suas composições para essa propriedade física em questão. Analisando-se a figura, fica evidente que o aumento do teor de MEOV na matriz poliéster provoca redução da densidade da mistura em todas as composições analisadas. Esse fato é observado em virtude da densidade das MEOV ($0,22 \text{ g/cm}^3$) ser muito inferior à da resina poliéster ($1,10 \text{ g/cm}^3$), se tratando de uma carga de preenchimento. Tendo em vista a fração mássica utilizada em cada composição, aumentando-se o teor de MEOV na matriz espera-se redução proporcional da densidade.

Ao contrário do obtido com as MEOV, o CC provocou aumento progressivo da densidade da resina com o aumento gradual da carga na matriz. Através de raciocínio semelhante ao apresentado para as MEOV, a densidade do CC é de $2,80 \text{ g/cm}^3$, 154,54% maior que a da resina poliéster. Sendo assim, quanto maior a fração mássica do aditivo na matriz, ao misturar os materiais será observado aumento gradual da densidade da mistura.

3.2.2. Densidade do compósito

A densidade do compósito corresponde aos corpos de prova formados pela resina acrescida de cargas e associadas à parte estrutural pela inclusão das fibras de vidro. Espera-se um aumento da densidade em relação à mistura previamente apresentada anteriormente na Figura 2, em virtude do fato das fibras que proporcionam resistência mecânica ao material apresentarem gramatura de 800 g/cm^2 .

Para o compósito formado por resina poliéster sem a adição de cargas, a densidade aferida foi de $1,287 \text{ g/cm}^3$, valor utilizado como referência para analisar os efeitos da carga na propriedade em questão. Na Figura 4, é possível observar que a mistura até 15,25% em massa de MEOV na resina poliéster promoveu

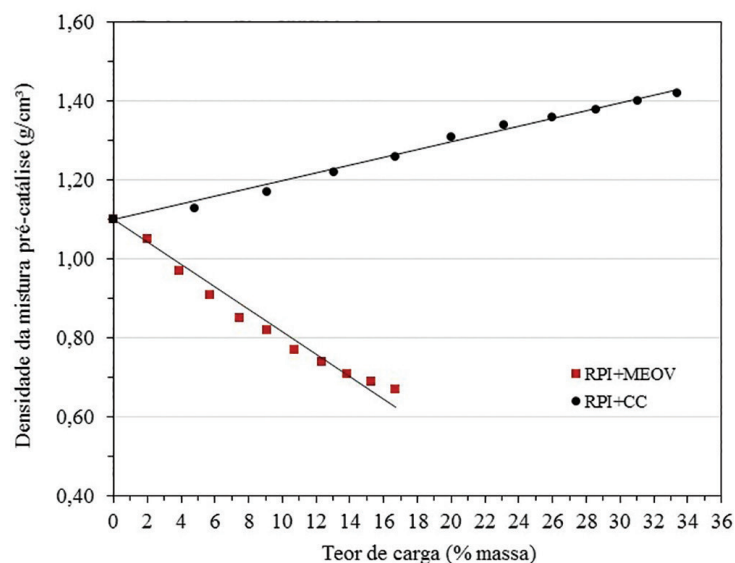


Figura 3: Resultados da densidade pré-catálise da mistura da resina com diferentes teores de MEOV e CC.

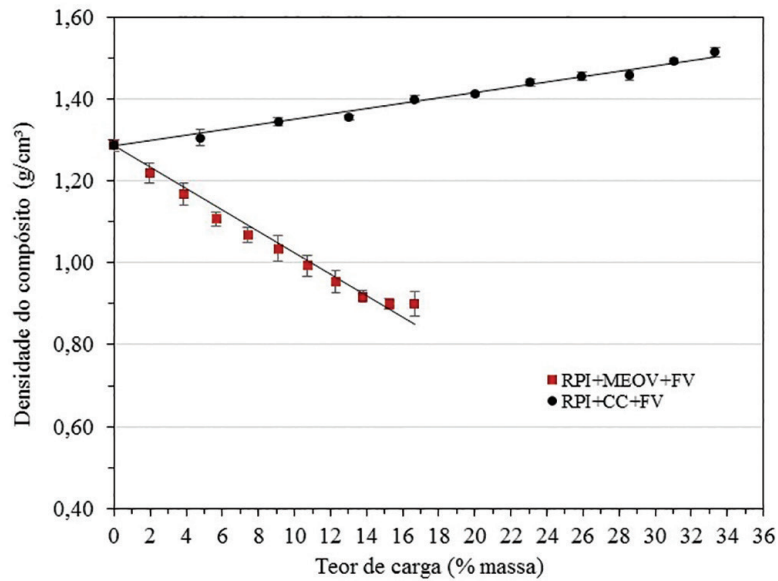


Figura 4: Resultados da densidade do compósito para matriz com diferentes teores de MEOV e CC.

redução da densidade em relação à condição inicial sem carga, isso ocorre em virtude do menor valor de densidade obtida na mistura carga/resina e que decresce de forma proporcional ao aumento do teor de carga adicionado na matriz.

O aumento pontual de densidade na mistura contendo 16,67% de MEOV em massa pode ser explicado por conta da possível fratura das esferas durante a agitação manual para homogeneização, já que a mistura apresentou elevada viscosidade conforme discutido anteriormente. Soma-se a isso a distribuição de diâmetro das MEOV, mais expressiva no maior teor aplicado. Esferas menores provocam redução do volume de vazios na matriz, que permanece com a massa constante e provocando aumento da densidade, não sendo uma tendência de inflexão na curva. Em estudos realizados por Xing *et al.* [31], evidenciou-se comportamento semelhante com a resina epóxi, sendo que quanto maior o diâmetro das microesferas utilizadas, para um mesmo teor de aditivo, menor a densidade obtida no compósito, enquanto que para um diâmetro constante, quanto maior o teor de MEOV na matriz, menor a densidade do compósito. Yang *et al.* [32] observaram redução da densidade na elaboração de compósitos de resina fenólica adicionando teores gradativos de MEOV na matriz. Esses estudos demonstram a capacidade das MEOV em promover redução de densidade e fabricação de compósitos leves em diferentes matrizes poliméricas.

Na Figura 4, tem-se também que o CC promoveu aumento na densidade do compósito de forma proporcional ao percentual em massa incluído, mantendo-se o mesmo comportamento de elevação dos valores observado no ensaio de densidade pré-catalise.

Vale ressaltar que as barras de erros correspondem à análise estatística, ou seja, ao desvio padrão amostral do valor de densidade medido para cada um dos três corpos de prova de cada amostra.

3.3. Ensaio de tração

As fibras de vidro são responsáveis por oferecer resistência mecânica ao compósito, já que a resina confere coesão ao elemento de reforço. A partir da Figura 5(a), é possível observar que as amplitudes dos valores obtidos para a resistência à tração mantem-se elevadas quando comparadas ao valor referencial (RPI+FV) e predominante em todos os corpos de provas independente do teor de carga de MEOV. Esse fato característico apresentado está vinculado à configuração aleatória das fibras de vidro no processo de fabricação das mantas utilizadas no experimento. O valor médio da resistência à tração dos compósitos RPI+MEOV+FV manteve-se em torno do valor referencial (RPI+FV), apresentando uma suave tendência de elevação com o aumento do teor de carga na mistura, considerando o desvio padrão amostral correspondente as dez medições de cada amostra e ilustrado na Figura 5 pelas barras de erros.

Até a composição de 7,41% de MEOV observou-se ligeiro aumento da resistência à tração, explicado pela boa dispersão da carga na matriz. As maiores quedas de resistência à tração em relação ao valor de referência podem ser atribuídas à aleatoriedade das posições das fibras no processo de formação das mantas de fibra de vidro.

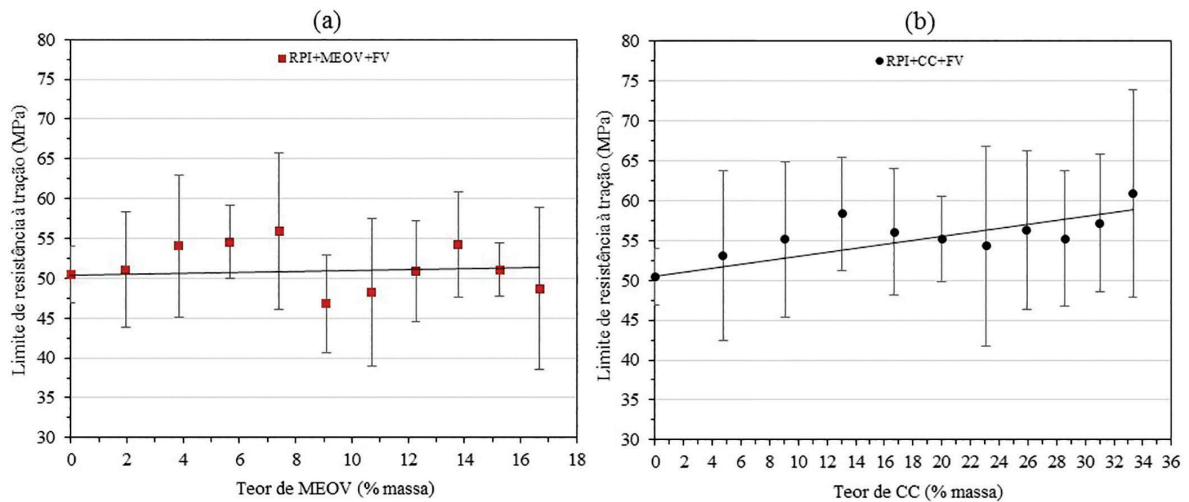


Figura 5: Limite de resistência à tração para o compósito contendo MEOV (a) e CC (b) em matriz poliéster.

Em relação à mistura RPI+CC+FV na Figura 5(b), tem-se uma ligeira tendência de elevação da resistência à tração do compósito com aumento do teor em massa, quando comparado com o valor de referência (RPI+FV). Isso porque o CC atua como carga mineral, fornecendo maior estabilidade ao compósito. As ligeiras quedas observadas em algumas composições podem ser atribuídas à configuração aleatória das fibras de vidro no processo de fabricação das mantas utilizadas no experimento. O valor médio da resistência à tração dos compósitos RPI+CC+FV apresentou uma tendência de elevação comparado ao valor referencial (RPI+FV) proporcional ao aumento do teor de carga na mistura.

3.4. Ensaio de flexão

Observa-se, pela Figura 6(a), que as MEOV promovem redução do valor de resistência à flexão do material em relação ao obtido com matriz poliéster sem a adição de carga. Esse comportamento pode ser explicado pela característica das MEOV como carga oca de enchimento, não apresenta resistência ao esforço de compressão provocado pela força de flexão e afetam a continuidade de distribuição das tensões internas [33, 34]. Outro fator é a heterogeneidade da distribuição dos filamentos de fibra de vidro oriundo do processo de fabricação da manta de reforço.

Para o CC (Figura 6b) tem-se que esse tipo de carga maciça e compacta provoca uma tendência mais suave de redução da resistência à flexão com o aumento de teor de carga na mistura. Observa-se oscilações nos valores das resistências à flexão em torno do valor referencial com matriz poliéster sem carga devido à heterogeneidade da distribuição dos filamentos de fibra de vidro, oriunda do processo de fabricação da manta de reforço.

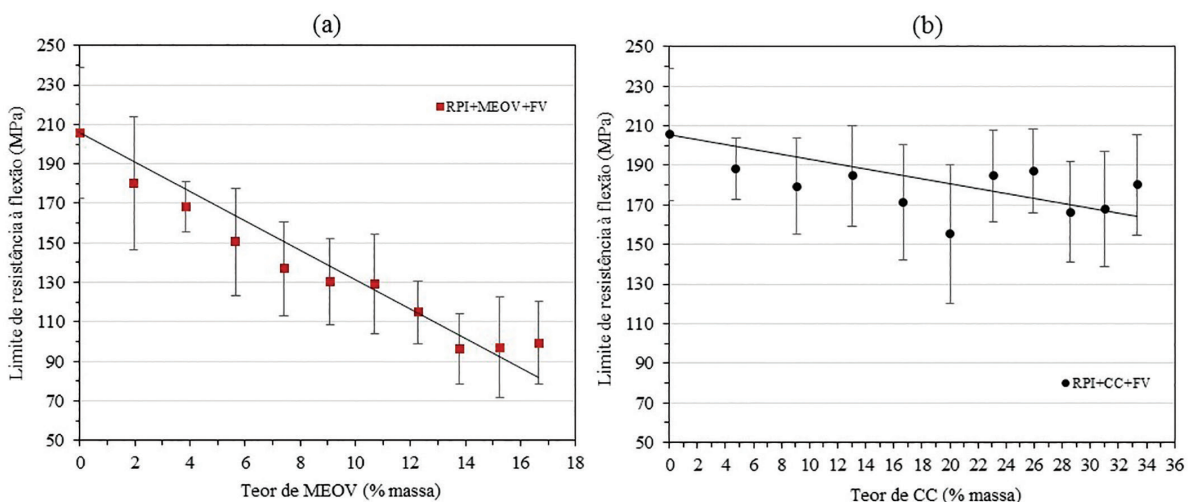


Figura 6: Limite de resistência à flexão observado para os compósitos contendo MEOV (a) e CC (b) como carga.

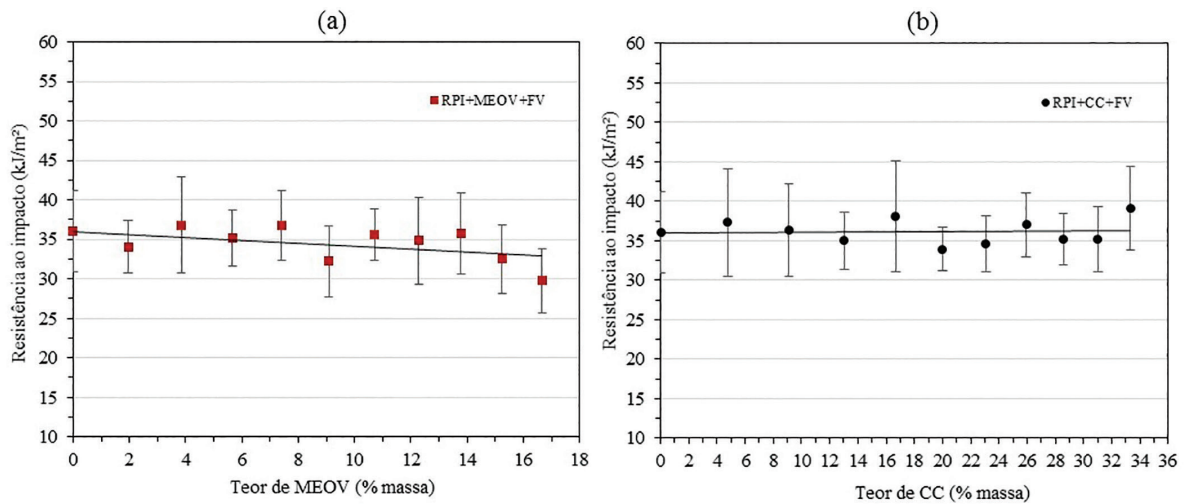


Figura 7: Resultados de resistência ao impacto IZOD dos compósitos à base de poliéster contendo MEOV (a) e CC (b).

3.5. Ensaio de impacto

As MEOV em matriz poliéster conferem tendência de redução no valor de resistência ao impacto do compósito, conforme representado na Figura 7(a). Esse fato se deve à redução da resistência à compressão provocada pela força de impacto onde o aumento do teor de MEOV promove um aumento dos espaços vazios na mistura proveniente dos vazios do interior das microesferas ocas e afetam a continuidade de distribuição das tensões internas [33, 34]. A exemplo do que também ocorre com a resistência à flexão a absorção de energia no impacto é reduzida. Quanto ao carbonato de cálcio, evidenciada na Figura 7(b), é possível observar que não há influência significativa na resistência ao impacto do compósito, uma vez que os valores oscilaram em torno do obtido para a matriz poliéster insaturada sem carga.

3.6. Ensaio de dureza

As MEOV promoveram redução acentuada da dureza do compósito, de acordo com os dados apresentados na Figura 8(a). A razão para isso reside no fato de as microesferas promoverem espaços vazios na matriz do compósito, diminuindo o esforço para penetração do durômetro na superfície do material. Essa redução de dureza acarreta em superfícies mais suscetíveis ao riscamento e desgaste, conforme evidenciado no gráfico da figura. Quanto à utilização de carga de CC inserida na resina poliéster, observou-se pequena elevação da dureza em relação ao valor de referência (resina sem carga), conforme demonstrado na Figura 8(b).

3.7. Caracterização morfológica da mistura RPI+cargas

As composições de resina e cargas estudadas neste trabalho podem ser melhor compreendidas com a observação ampliada da sua estrutura. A Figura 9 mostra a secção transversal da amostra de resina poliéster insaturada e microesferas ocas na proporção de 20 partes de MEOV para 100 partes de resina, sem a utilização de reforços

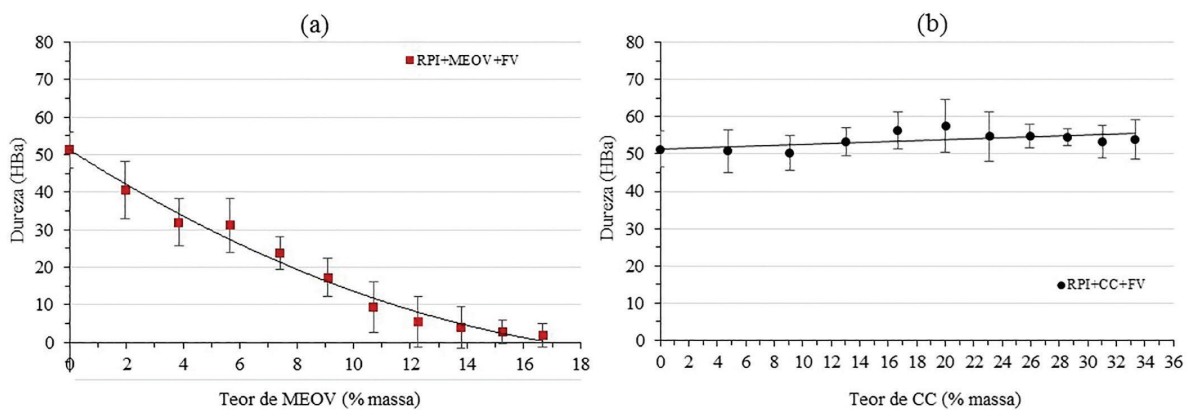


Figura 8: Influência da utilização das cargas de MEOV (a) e CC (b) na dureza dos compósitos.

de fibra de vidro. É possível observar que as MEOV, no teor máximo, apresentaram boa homogeneização com a resina poliéster, mantendo a morfologia esférica. As MEOV proporcionaram a criação de espaços vazios na mistura a partir da presença de semiesferas ou microesferas fraturadas, fato diretamente vinculado com a redução da densidade e dureza do material. Em contrapartida, essa característica promoveu redução drástica na resistência à flexão do compósito conforme aumento do teor de MEOV, já que menor quantidade de MEOV implica em menos vazios e continuidade da fase polimérica. Comportamento semelhante foi identificado por Yang *et al.* [32]. A presença de microesferas intactas e outras fragmentadas é decorrente da preparação da superfície da amostra para a realização do ensaio. Verifica-se também que no teor máximo de MEOV na matriz, houve pontos de contato e aglomeração de microesferas, dificultando a dispersão do aditivo e justificando a alta viscosidade da mistura, aspecto também evidenciado por Xing *et al.* [31] usando resina epóxi como matriz.

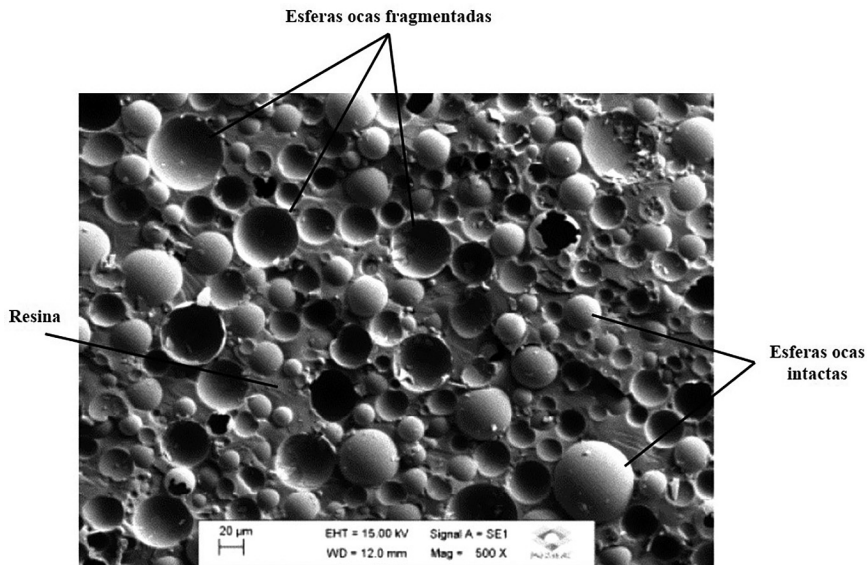


Figura 9: Composição de resina poliéster insaturada e MEOV na proporção de 20 partes de MEOV para 100 partes de resina, sem a presença do elemento estruturante.

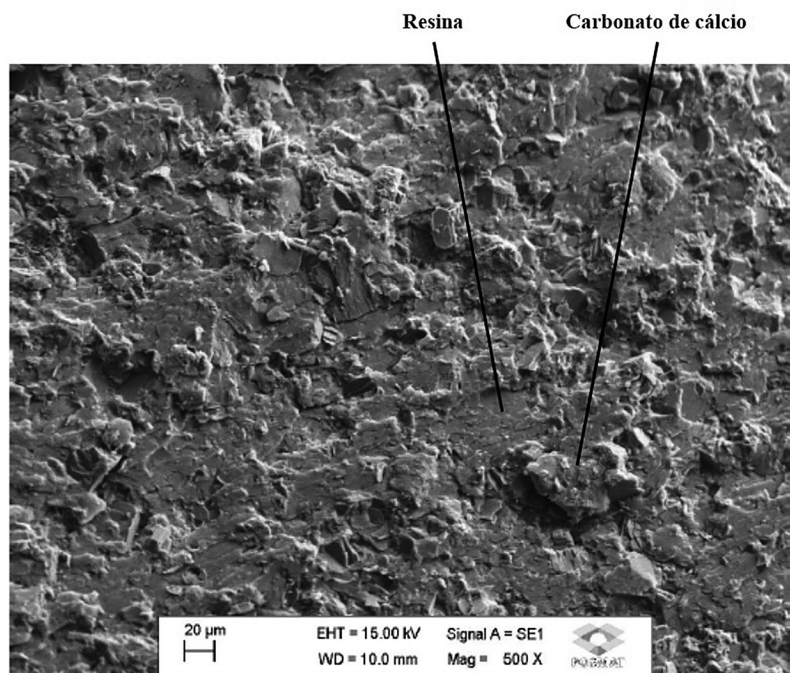


Figura 10: Mistura de resina poliéster insaturada e carbonato de cálcio na proporção de 50 partes de CC para 100 partes de RPI, sem a presença do elemento estruturante.

A Figura 10 apresenta a secção transversal da amostra da mistura resina poliéster insaturada e carbonato de cálcio na proporção de 50 partes de CC para 100 partes de resina, também sem a utilização de reforços de fibra de vidro. Infere-se que a carga de CC apresentou boa homogeneização com a resina, proporcionou uma ampla compactação no interior da mistura e evidencia a propriedade do aumento da densidade, dureza e tração da mistura [10, 35]. Diferentemente do comportamento da mistura RPI+MEOV, na composição de RPI+CC com teor máximo de CC não ocorreu formação de vazios, influenciando de forma mais branda as alterações das propriedades de impacto e flexão se comparadas aos valores obtidos com as MEOV. As partículas não apresentam morfologia de partícula e tamanho bem definidos, o que se relaciona ao elevado desvio padrão nos valores de propriedades mecânicas analisadas.

4. CONCLUSÕES

Através da metodologia aplicada nesse estudo, foi possível avaliar o comportamento mecânico e físico de compósitos de matriz poliéster reforçados com resina poliéster e diversas composições de CC e MEOV. Foi discutida a influência das composições nas propriedades mecânicas dos compósitos como resistência à tração, à flexão, ao impacto e dureza, e também nas propriedades físicas como densidade da mistura, do compósito e viscosidade.

A utilização de MEOV constitui boa opção de carga para redução de peso de peças compósitas sem perda significativa da resistência à tração. No entanto, a composição adequada a ser incluída na resina, já que provocam decréscimo da dureza e da resistência à flexão do compósito produzido, além de provocar aumento acentuado na viscosidade da mistura, é possível utilizar até 7,41% de MEOV na mistura com a resina para a fabricação de compósitos pelo processo manual HLU.

A adição de CC implicou em aumento da densidade das peças, não sendo viável para aplicações em que é necessário reduzir peso. Contudo, esta carga demonstrou tendência em aumentar a resistência à tração e à flexão do compósito, mantendo os valores de dureza e resistência ao impacto.

Por fim, conclui-se que as duas cargas com as particularidades de efeito da inclusão na matriz poliéster insaturada reforçada com fibra de vidro são boas opções para aplicação em situações de engenharia e, em específico as cargas de MEOV, podem representar uma boa alternativa na obtenção de compósitos com baixa densidade, com destaque para aplicações estruturais nos segmentos aeronáutico e automobilístico, principalmente na fabricação de componentes de veículos elétricos.

5. BIBLIOGRAFIA

- [1] FRIEDRICH, K., ALMAJID, A.A., “Manufacturing aspects of advanced polymer composites for automotive applications”, *Applied Composite Materials*, v. 20, n. 2, pp. 107–128, 2013. <https://doi.org/10.1007/s10443-012-9258-7>
- [2] PALANIKUMAR, K., GANDHI, R.A., RAGHUNATH, B.K., *et al.*, “Role of Calcium Carbonate (CaCO₃) in improving wear resistance of Polypropylene (PP) components used in automobiles”, *Materials Today: Proceedings*, v. 16, n. 2, pp. 1363–1371, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.05.237>
- [3] LOKENSGARD, E., *Plásticos Industriais: teoria e aplicações*. Boston: Cengage Learning, 2013.
- [4] MARTÍN-MARTÍNEZ, J.M., “Chapter 13 – Rubber base adhesives”, *Adhesion Science and Engineering*, v. 2, pp. 573–675, 2002. <https://doi.org/10.1016/B978-044451140-9/50013-5>
- [5] ADEOSUN, S.O., USMAN, M.A., AKPAN, E.I., *et al.*, “Characterization of LDPE reinforced with calcium carbonate—fly ash hybrid filler”, *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*, v. 2, n. 4, pp. 334–345, 2014.
- [6] MÓCZÓ, J., PUKANSZKY, B., “Polymer micro and nanocomposites: structure, interactions, properties”, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 14, n. 5, p. 535–563, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2008.06.011>
- [7] EIRAS, D., PESSAN, L.A., “Mechanical properties of polypropylene/calcium carbonate nanocomposites”, *Materials Research*, v. 12, n. 4, pp. 517–522, 2009. <https://doi.org/10.1590/S1516-14392009000400023>
- [8] PALIWAL, M.K., CHATURVEDI, S.K., “An experimental investigation of tensile strength of glass composite materials with calcium carbonate (CaCO₃) filler”, *International Journal of Emerging trends in Engineering and Development*, v. 6, n. 2, pp. 303–309, 2012.
- [9] WICAKSONO, S.T., LAKSANA, A.H., ARDHYANANTA, H., “Effect of calcium carbonate on the tensile and density properties of kenaf/polyester hybrid composite”, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, v. 546, n. 4, pp. 629–633, 2019. <http://dx.doi.org/10.1088/1757-899X/546/4/042019>

- [10] YILMAZ, M.G., UNAL, H., MIMAROGLU, A., “Study of the strength and erosive behavior of CaCO₃/glass fiber reinforced polyester composite”, *Express Polymer Letters*, v. 2, n. 12, pp. 890–895, 2008. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2008.104>
- [11] GARAY, A.C., *Efeito da adição de Carbonato de cálcio em Compósitos poliméricos moldados por RTM e RTM light*. Dissertação (Mestrado em Engenharia), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.
- [12] GUPTA, A., SINGH, H., WALIA, R.S., “Effect of filler on tensile strength of pultruded glass fiber reinforced polymer composite”, *Indian Journal of Engineering and Materials Sciences*, v. 22, n. 1, pp. 62–70, 2015.
- [13] JOHARI, A.N., ISHAK, M.R., LEMAN, Z., *et al.*, “Influence of CaCO₃ in pultruded glass fiber/unsaturated polyester resin composite on flexural creep behavior using conventional and time-temperature superposition principle methods”, *Polimery*, v. 65, n. 11-12, pp. 792–800, 2020. <https://doi.org/10.14314/polimery.2020.11.6>
- [14] BUDOV, V.V., “Hollow glass microspheres. use, properties, and technology”, *Glass and ceramics*, v. 51, n. 7-8, pp. 230–235, 1994, <https://doi.org/10.1007/BF00680655>
- [15] 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*, v. 12, n. 2, pp. 130–137, 2002. <https://doi.org/10.1590/S0104-14282002000200013>
- [16] COSSE, R.L., MORAIS, A.C.L., SILVA, L.R.C., *et al.*, “Preparation of syntactic foams made from green polyethylene and glass microspheres: morphological and mechanical characterization”, *Materials Research*, v. 22, suppl. 1, e20190035, 2019. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2019-0035>
- [17] ARUNIIT, A., KERS, J., MAJAK, J., *et al.*, “Influence of hollow glass microspheres on the mechanical and physical properties and cost of particle reinforced polymer composites”, *Proceedings of the Estonian Academy of Sciences*, v. 61, n. 3, pp. 160, 2012. <http://dx.doi.org/10.3176/proc.2012.3.03>
- [18] POLIDORO, T.A., TORANI, D., GRISA, A.M.C., *et al.*, “Estudo comparativo do efeito da incorporação de microesferas ocas de vidro e do carbonato de cálcio em matriz poliéster”, In: *Anais do 12º Congresso Brasileiro de Polímeros*, Santa Catarina, 2013.
- [19] BERMAN, A., DILORETO, E., MOON, R.J., “Hollow glass spheres in sheet molding compound composites: Limitations and potential”, *Polymer Composites*, v. 42, n. 3, pp. 1279–1291, 2021. <https://doi.org/10.1002/pc.25900>
- [20] WITTMAN, C., SHOOK, G.D., *Hand lay-up techniques. Handbook of composites*. Boston: Springer, 1982, 321p.
- [21] GRAND VIEW RESEARCH. *Composites market size, share and trends analysis report by product (carbon, glass), by resin (thermosetting, thermoplastics), by manufacturing process, by end use, and segment forecasts, 2021–2028*, 2020. <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/composites-market>.
- [22] CRYSTIC®. *Composites Handbook. Scott Bader Company Limited*, 2005. https://www.scottbader.com/wp-content/uploads/3381_crystic-handbook-dec-05.pdf
- [23] BASKARAN, R., SAROJADEVI, M., VIJAYAKUMAR, C.T., “Mechanical and thermal properties of unsaturated polyester/calcium carbonate nanocomposites”, *Journal of reinforced plastics and composites*, v. 30, n. 18, pp. 1549–1556, 2011. <https://doi.org/10.1177/0731684411424630>
- [24] GOGOI, R., MANIK, G., ARUN, B., “High specific strength hybrid polypropylene composites using carbon fibre and hollow glass microspheres: Development, characterization and comparison with empirical models”, *Composites Part B: Engineering*, v. 173, 106875, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.05.086>
- [25] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). *D2196-18: Standard Test Methods for Rheological Properties of Non-Newtonian Materials by Rotational Viscometers*. Albany: ASTM, 2018.
- [26] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). *D1475-13: Standard Test Method for Density of Liquid Coatings, Inks, and Related Products*, Albany: ASTM, 2020.
- [27] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). *D638-14: Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics*, Albany: ASTM, 2014.

- [28] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). *D790-17: Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials*, Albany: ASTM, 2017.
- [29] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). *D256-10: Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics*, Albany: ASTM, 2018.
- [30] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). *D2583-13a: Standard Test Method for Indentation Hardness of Rigid Plastics by Means of a Barcol Impressor*, Albany: ASTM, 2013.
- [31] XING, Z. *et al.*, “Investigation of the thermal conductivity of resin-based lightweight composites filled with hollow glass microspheres”. *Polymers*, v. 12, n. 3, pp. 518, 2020. <https://doi.org/10.3390/polym12030518>
- [32] YANG, H., JIANG, Y., LIU, H., *et al.*, “Mechanical, thermal and fire performance of an inorganic-organic insulation material composed of hollow glass microspheres and phenolic resin”, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 530, pp. 163–170, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.06.075>
- [33] TAGLIAVIA, G., PORFIRI, M., GUPTA, N., “Analysis of flexural properties of hollow-particle filled composites”, *Composites Part B: Engineering*, v. 41, n. 1, pp. 86–93, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2009.03.004>
- [34] MISHRA, S., MOHANTY, A.K., DRZALB, L.T., *et al.*, “Studies on mechanical performance of biofibre/glass reinforced polyester hybrid composites”, *Composites science and technology*, v. 63, n. 10, pp. 1377–1385, 2003. [https://doi.org/10.1016/S0266-3538\(03\)00084-8](https://doi.org/10.1016/S0266-3538(03)00084-8)
- [35] PATEL, V.K., DHANOLA, A., “Influence of CaCO₃, Al₂O₃, and TiO₂ microfillers on physico-mechanical properties of *Luffa cylindrica*/polyester composites”, *Engineering Science and Technology, an International Journal*, v. 19, n. 2, p. 676–683, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jestch.2015.10.005>