

**UNIVERSIDADE DA REGIÃO DE JOINVILLE – UNIVILLE**  
**PROGRAMA DE MESTRADO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS**

**REPROCESSAMENTO DE PEÇAS EM ABS CROMADAS REFUGADAS**  
**POR DECAPAGEM QUÍMICA E NOVA CROMAGEM**

**REGIS GARCIA MOLL**

JOINVILLE - SC

2017

REGIS GARCIA MOLL

**REPROCESSAMENTO DE PEÇAS EM ABS CROMADAS REFUGADAS  
POR DECAPAGEM QUÍMICA E NOVA CROMAGEM**

Dissertação de mestrado apresentada como requisito parcial para obtenção de título de Mestre em Engenharia de Processos, na Universidade da Região de Joinville – UNIVILLE.

Orientadora: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Noeli Sellin

Coorientadora: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Ana Paula Kurek

JOINVILLE - SC

2017

Catálogo na publicação pela Biblioteca Universitária da Univille

M726r Moll, Regis Garcia  
Reprocessamento de peças em ABS cromadas refugadas por decapagem química e nova cromagem/ Regis Garcia Moll; orientadora Dra. Noeli Sellin, co-orientadora Dra. Ana Paula Kurek. – Joinville: UNIVILLE, 2017.

62 f. : il. ; 30 cm

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos – Universidade da Região de Joinville)

1. Polímeros. 2. Reaproveitamento (Sobras, refugos, etc.). 3. Metais - Decapagem. 4. Termoplásticos I. Sellin, Noeli. (orient.). II. Kurek, Ana Paula. (coorient.) III. Título.

CDD 547.7

## Termo de Aprovação

### “Reprocessamento de Peças em ABS Cromadas Refugadas por Decapagem Química e Nova Cromagem”

por

Regis Garcia Moll

Dissertação julgada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Processos, área de concentração Engenharia de Processos e Tecnologias Limpas e aprovada em sua forma final pelo Programa de Mestrado em Engenharia de Processos.



Profa. Dra. Noeli Sellin  
Orientadora (UNIVILLE)



Profa. Dra. Ana Paula Kurek  
Coorientadora (UNIVILLE)

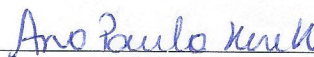


Profa. Dra. Ana Paula Testa Pezzin  
Coordenadora do Programa de Mestrado em Engenharia de Processos (UNIVILLE)

#### Banca Examinadora:



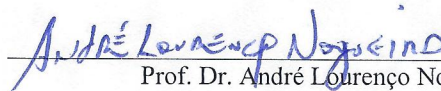
Profa. Dra. Noeli Sellin  
Orientadora (UNIVILLE)



Profa. Dra. Ana Paula Kurek  
Coorientadora (UNIVILLE)



Profa. Dra. Cristiane Reis Martins  
(UNIFESP)



Prof. Dr. André Lourenço Nogueira  
(UNIVILLE)

Joinville, 02 de junho de 2017.

## DEDICATÓRIA

À memória do meu pai Carlos Moll,  
graduado em 1950, que foi professor  
e faleceu em 1980.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço à CAPES, pela bolsa de estudos concedida ao Programa de Mestrado em Engenharia de Processos da Univille.

As Professoras Doutoras Ana Paula Kurek e Noeli Sellin pela orientação neste trabalho.

Aos Professores do Mestrado em Engenharia de Processos da Univille pela grande dedicação e capacidade de transmissão do conhecimento que possuem.

À Empresa Sigmacrom que cedeu suas instalações para a realização deste trabalho e a seus funcionários, sempre muito prestativos na realização dos testes e na produção das peças.

À estudante de Engenharia Química Giulia Herbst, por toda ajuda na elaboração dos gráficos e nas pesquisas.

À Cláudia Hack Gumz Correia e a Ana Paula Pereira do Laboratório de Materiais da Univille pela realização dos ensaios de DSC, TGA e FTIR.

Aos colegas de sala por todo o apoio e ajuda nas aulas e nos trabalhos.

Ao meu irmão Ronaldo Garcia Moll que esteve presente quando a saúde me deu um susto durante a realização deste curso.

À empresa Tecnofibras onde eu exerço minha atividade profissional.

Ao Engenheiro, Professor e Amigo Carlos Alberto Fernandes de Souza pelo incentivo para começar o mestrado.

Ao Engenheiro Joel Gilberto Hoffmann e a Metalúrgica Faulhaber que me proporcionaram a oportunidade profissional de entrar no mundo da galvanoplastia e da injeção de plásticos em 1986.

À minha esposa Luciane e meus filhos Vítor e Laura pela parceria.

À minha mãe Oswaldina Garcia Moll pela torcida.

Agradeço a todos pela paciência.

Agradeço a mim pela persistência.

Agradeço a Deus, que esteve sempre presente.

## EPÍGRAFE

Nunca desista de um sonho por causa do tempo que levará para concretizá-lo.  
O tempo passará de qualquer forma.

Earl Nightingale

## RESUMO

O controle inadequado das condições operacionais no processo de cromagem manual de peças em polímero ABS (acrilonitrila-butadieno-estireno) gera altos índices de refugos, devido a defeitos como deposição incompleta da camada metálica, manchas, riscos e poros. Nas galvânicas, as peças refugadas são decapadas com ácidos para remover as camadas metálicas e depois, trituradas e enviadas para aterros ou comercializadas como material sucateado. No processo de decapagem a estrutura do material pode ser alterada de tal forma, que impede o reprocessamento na cromagem. Visando ampliar o reaproveitamento do ABS, neste trabalho, peças cromadas refugadas foram decapadas por até duas vezes em ácidos clorídrico e nítrico sob diferentes tempos de imersão e a influência da decapagem nas suas propriedades químicas e físicas foram avaliadas por análise termogravimétrica (TGA/DTG), calorimetria exploratória diferencial (DSC), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier – reflexão total atenuada (FTIR/ATR), microscopia de força atômica (AFM) e rugosidade. As peças decapadas foram novamente cromadas e avaliadas por inspeção visual e testes de adesão (corte em grade e choque térmico). A decapagem promoveu a remoção das camadas metálicas, porém, houve amarelamento da superfície das amostras quando decapadas por tempos maiores que 30 min. Não ocorreram variações significativas no comportamento e propriedades térmicas do material. Parte dos componentes do ABS na superfície foi removida, observado pela diminuição da intensidade dos picos nos espectros de FTIR/ATR, pelo aumento da rugosidade e presença de poros. Com o aumento do tempo de imersão e do número de decapagens, houve formação de poros com tamanhos maiores e diminuição na rugosidade, dificultando a adesão metal-polímero. Apenas uma decapagem com tempos de imersão de 10 min em ácido clorídrico e 20 min em ácido nítrico é indicada para o reprocesso.

**Palavras-chave:** ABS, cromagem, decapagem ácida.



## ABSTRACT

Inadequate control of the operating conditions in the manual chrome-plating of ABS (acrylonitrile-butadiene-styrene) polymer parts results in high scrap rates due to defects such as incomplete deposition of the metal layer, stains, scratches and pores. In the galvanic, the scrap pieces are acid pickled to remove the metallic layers and then crushed and sent to landfills or marketed as scrap material. In the pickling process the material structure can be altered in such a way that it prevents reprocessing in the chrome plating. In order to increase the reuse of the ABS, in this work, chromate scrap pieces were pickled up to twice in hydrochloric and nitric acids under different immersion times and the influence of pickling on their chemical and physical properties were evaluated by thermogravimetric analysis (TGA/DTG) , Differential scanning calorimetry (DSC), scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy - attenuated total reflection (FTIR/ATR), atomic force microscopy (AFM) and roughness. The pickled parts were again chromed and evaluated by visual inspection and adhesion tests (grid cutting and thermal shock). The pickling promoted the removal of the metallic layers, however, there was yellowing of the surface of the samples when pickling for times greater than 30 min. There were no significant changes in the behavior and thermal properties of the material. Part of the ABS components on the surface was removed, observed by the decrease of the peak intensity in the FTIR/ATR spectra, by the increase of the roughness and presence of pores. With the increase of the immersion time and the number of pickling, there was formation of pores with larger sizes and decrease in roughness, making metal-polymer adhesion difficult. Only one pickling with immersion times of 10 min in hydrochloric acid and 20 min in nitric acid is indicated for reprocessing.

**Keywords:** ABS, electroplating, acid pickling

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura química do terpolímero ABS.....	15
Figura 2 - Micrografia de microscopia eletrônica de transmissão, com ampliação de 10.000x, do ABS obtido por (a) mistura mecânica, (b) polimerização em massa e (c) polimerização por emulsão (enxertia).....	16
Figura 3 - Processo de cromagem industrial demonstrando os banhos e as gancheras com as peças.....	22
Figura 4 - Fluxograma do Processo Galvânico .....	23
Figura 5 - Fluxograma representativo das etapas empregadas no estudo.....	31
Figura 6 - Peça em ABS (a) injetada e (b) aplicada no registro cromado , como acabamento.....	32
Figura 7 - Máquina injetora utilizada para produção das peças .....	33
Figura 8 - Tanque com ácido nítrico utilizado para a decapagem das peças.....	36
Figura 9 - Tipos e porcentagem de defeitos do processo de cromagem das peças.....	40
Figura 10 - Defeitos encontrados nas peças após a cromagem: (a) camada incompleta, (b) mancha d'água, (c) porosidade e (d) riscos.....	41
Figura 11 - Termogramas de TGA/DTG das amostras de ABS virgem e decapadas por diferentes condições em ácidos clorídrico e nítrico. ....	42
Figura 12 - Curvas de DSC de segundo aquecimento das amostras de ABS virgem e decapadas por diferentes condições operacionais.....	43
Figura 13 - Espectros FTIR/ATR das amostras em ABS virgem e decapadas em ácidos clorídrico e nítrico por diferentes condições operacionais.....	45
Figura 14 - Espectros de FTIR/ATR ampliados nas regiões dos componentes do ABS, sendo (a) acrilonitrila, (b) butadieno e (c) estireno. ....	46
Figura 15 - MEV da superfície das amostras de ABS virgem e decapadas por diferentes condições operacionais. ....	48
Figura 16 - Imagens de AFM da superfície das amostras (AM_00), (AM1_30), (AM2_30), (AM2_50), (AM2_70), (AM2_130) e (AM2_190).....	50
Figura 17 - Gráficos do perfil de rugosidade da superfície das amostras (AM_00), (AM1_30), (AM2_30), (AM2_50), (AM2_70), (AM2_130) e (AM2_190).....	51
Figura 18 - Fotos das peças em ABS: (a) decapada uma vez, (b) decapada por duas vezes e (c) decapada por duas vezes e cromada .....	54
Figura 19 - Fotos das peças decapadas e cromadas após os testes de adesão: sendo aprovadas: (a) nos testes de choque térmico e (b) corte em grade; e (c) refugada no teste de corte em grade .....	55

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades dos polímeros acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS) comerciais Teluran® GP35 e GP22. ....	18
Tabela 2 - Condições operacionais usualmente empregadas para aplicação de cromo decorativo sobre ABS.....	25
Tabela 3 - Condições de operação da Injetora.....	32
Tabela 4 - Identificação das amostras.....	36
Tabela 5 - Tg das amostras de ABS virgem e decapadas por diferentes condições operacionais.....	43
Tabela 6 - Rugosidade das amostras de ABS virgem e decapadas por diferentes condições operacionais. ....	52
Tabela 7 - Resultados do teste de adesão após a nova cromagem.....	54

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>12</b>
<b>2. OBJETIVOS .....</b>	<b>14</b>
<b>2.1 Objetivo geral .....</b>	<b>14</b>
2.1.1 Objetivos Específicos.....	14
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>15</b>
<b>3.1 Terpolímero ABS (Acrilonitrila-Butadieno-Estireno) .....</b>	<b>15</b>
3.1.1 Propriedades do ABS .....	17
3.1.2 Processamento do ABS .....	18
3.1.3 Aplicações do ABS .....	20
<b>3.2 Processos de cromagem em polímeros .....</b>	<b>20</b>
3.2.1 Eletrodeposição .....	21
<b>3.3 Processos de decapagem ou remoção da camada metálica .....</b>	<b>26</b>
3.3.1 Decapagem mecânica .....	26
3.3.2 Decapagem química e eletrolítica.....	27
<b>3.4 Reciclagem do ABS .....</b>	<b>28</b>
<b>4 MATERIAS E MÉTODOS.....</b>	<b>31</b>
<b>4.1 Sequência de etapas realizadas no estudo.. .....</b>	<b>31</b>
<b>4.2 Injeção das peças em ABS.....</b>	<b>32</b>
<b>4.3 Cromagem das peças em ABS .. .....</b>	<b>33</b>
<b>4.4 Avaliação da deposição metálica após o processo de cromagem.. .....</b>	<b>34</b>
4.4.1 Inspeção visual .....	34
4.4.2 Teste de adesão – Corte cruzado .....	34
4.4.3 Teste de adesão – Choque Térmico.....	35
<b>4.5 Decapagem das peças em ABS cromadas .....</b>	<b>35</b>
<b>4.6 Avaliação da influência da decapagem nas propriedades físicas e químicas das amostras.....</b>	<b>37</b>
4.6.1 Análise termogravimétrica (TGA).....	37
4.6.2 Calorimetria diferencial exploratória (DSC).....	38
<b>4.7 Avaliação da modificação na superfície das amostras após a decapagem.....</b>	<b>38</b>
4.7.1 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier - reflexão total atenuada (FTIR/ATR) .....	38

4.7.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	39
4.7.3 Microscopia de força atômica e rugosidade.....	39
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>40</b>
<b>5.1 Inspeção visual .....</b>	<b>40</b>
<b>5.2 Avaliação das propriedades térmicas das amostras.....</b>	<b>41</b>
5.2.1 Análise termogravimétrica - TGA/DTG.....	41
5.2.2 Calorimetria diferencial exploratória - DSC.....	43
<b>5.3 Avaliação da modificação da superfície das amostras.....</b>	<b>44</b>
5.3.1 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier - reflexão total atenuada (FTIR/ATR) .....	44
5.3.2 Microscopia eletrônica de varredura - MEV .....	47
5.3.3 Microscopia de força atômica (AFM) .....	50
<b>5.4 Avaliação da qualidade da camada metálica depositada nas amostras decapadas.....</b>	<b>53</b>
5.4.1 Inspeção visual .....	53
5.4.2 Adesão da camada metálica – Corte cruzado e choque térmico .....	54
<b>6 CONCLUSÃO .....</b>	<b>56</b>
<b>7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>57</b>

## 1. INTRODUÇÃO

A aplicação de polímeros cromados tem se destacado de maneira significativa na indústria. Por exemplo, com o intuito de reduzir peso e aumentar a eficiência dos veículos, algumas peças automotivas, como carcaças de lanternas, maçanetas e acabamentos, que normalmente eram fabricadas com material metálico, estão sendo gradativamente substituídas por polímeros. A aparência e a funcionalidade das peças são similares às peças metálicas, quando aplicados acabamentos, como camadas metálicas, obtidas pelos processos de cromagem (DEYNA, 2015).

A cromagem é definida como um processo no qual uma peça é recoberta por metais com a finalidade de melhorar o acabamento estético. No caso de peças poliméricas, ou ainda para peças metálicas, tem a função de aumentar sua resistência à corrosão, a atritos e esforços, proporcionando assim uma maior durabilidade e também agregando valor a peça (KUREK, 2014). Entre os polímeros de engenharia, o terpolímero acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS) é um dos materiais mais utilizados nos processos de cromagem, pois a estrutura e composição química, vinculadas ao preço intermediário, tornam-no mais viável técnica e economicamente (XU *et al*, 2016).

Na indústria galvânica, peças injetadas com o ABS e cromadas, podem apresentar um índice de refugo de aproximadamente 10%, provenientes do processo como a presença de aspereza, camada incompleta, poros, entre outros, tipicamente causados pela presença de impurezas nos banhos. Estes defeitos podem também ser oriundos de falha operacional, má distribuição das peças nas gancheiras, falha ou falta de manutenção dos banhos ou uso inadequado de produtos químicos, entre outros, que impedem a aprovação das peças pela área de controle de qualidade, devido a não apresentarem acabamento visual uniforme na superfície, conforme exigências dos clientes, especificadas em normas (CLARKE, 2012). Geralmente, na indústria galvânica, as peças refugadas são submetidas à decapagem química, em ácido clorídrico e, posteriormente, em ácido nítrico, para remoção das camadas metálicas, permitindo nova metalização da peça (FOLDES, 1973). No entanto, dependendo das condições operacionais empregadas na decapagem como o tempo de imersão, temperatura e

concentração dos ácidos, a estrutura do material pode ser afetada, dificultando a adesão da camada metálica a partir de nova cromagem das peças. Devido à falta de confiabilidade na qualidade das peças cromadas, após o reprocessamento na cromagem, as peças cromadas e/ou decapadas são descartadas em aterro industrial ou comercializadas como sucata, ou ainda destinadas para aplicações em peças que exijam propriedades inferiores às do ABS virgem. Conforme descrito por Mao *et al* (2016), uma grande quantidade de ABS é descartada a cada ano, gerando impactos econômicos e ambientais.

Considerando a crescente aplicação de materiais poliméricos, o uso de polímeros reciclados também aumentou, principalmente devido a questões ambientais. A tendência de economia no uso de recursos naturais e os altos custos dos polímeros tornaram a reciclagem uma opção inevitável. Materiais reciclados podem muitas vezes proporcionar um desempenho equivalente a materiais virgens a um custo mais baixo, e reduzir o uso de recursos naturais limitados (RAHIMI *et al*, 2014). Porém, alguns fatores como o tipo de polímero, o seu processamento original, a degradação prévia do material e o tipo de processamento a ser utilizado na reciclagem influenciam na qualidade do produto reciclado (GABRIEL *et al*, 2013).

Visando contribuir e ampliar a reciclagem, neste trabalho, peças em ABS cromadas e refugadas foram decapadas em soluções químicas (ácidos clorídrico e nítrico), empregadas usualmente pelas empresas galvânicas, sob diferentes condições operacionais e as alterações ocasionadas no terpolímero foram avaliadas por TGA, DSC, MEV, FTIR/ATR, AFM e rugosidade. Após a decapagem, as amostras foram submetidas novamente ao processo de cromagem e foi avaliada a qualidade da deposição metálica por inspeção visual e testes de adesão.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo Geral**

Avaliar a influência da decapagem química de peças em ABS cromadas e refugadas no reprocessamento por cromagem.

#### **2.1.1 Objetivos específicos**

- a) Promover a remoção das camadas metálicas das peças de ABS cromadas e refugadas, pelo processo convencional de decapagem química, usado pelas empresas galvanicas, sob diferentes condições operacionais;
- b) Avaliar as alterações ocasionadas pelo processo de decapagem nas propriedades térmicas do ABS por ensaios de termogravimetria (TGA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC);
- c) Estudar o efeito da decapagem química na superfície das amostras por análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia no infravermelho (FTIR/ATR), microscopia de força atômica (AFM) e rugosidade;
- d) Submeter as peças decapadas ao processo de cromagem e avaliar a qualidade da deposição metálica por inspeção visual e testes de aderência.

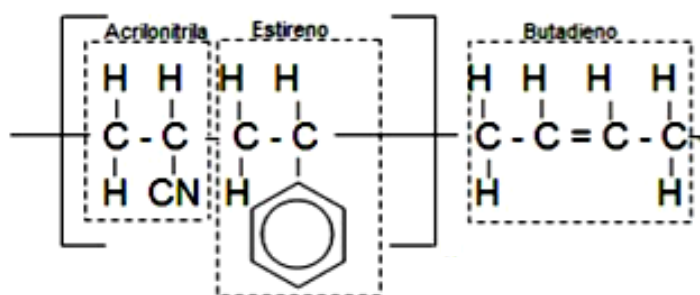


### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Terpolímero ABS (Acrilonitrila-Butadieno-Estireno)

As resinas ABS pertencem a uma família muito versátil de termoplásticos de engenharia, produzidos pela combinação de três monômeros: acrilonitrila, butadieno e estireno. A estrutura química da unidade de repetição do ABS está apresentada na Figura 1.

Figura 1 - Estrutura química do terpolímero ABS.



Fonte: MANO e MENDES (1999).

O ABS pode ser obtido por três diferentes processos: mistura mecânica (*Blending*), copolimerização em massa (contínua ou descontínua) e polimerização por emulsão (Enxertia).

A mistura mecânica é o processo mais antigo. Neste, uma suspensão do copolímero SAN é misturada com borracha butadieno-estireno em um misturador interno tipo *Banbury* ou em uma extrusora dupla rosca. Alternativamente, látex de borracha nitrílica e látex do copolímero SAN podem ser misturados antes da coagulação e composição. A dispersão dos materiais depende do grau de mistura, que precisa ser controlado para se obter as propriedades desejadas para o ABS (MOORE, 1973, BRYDSON, 2000).

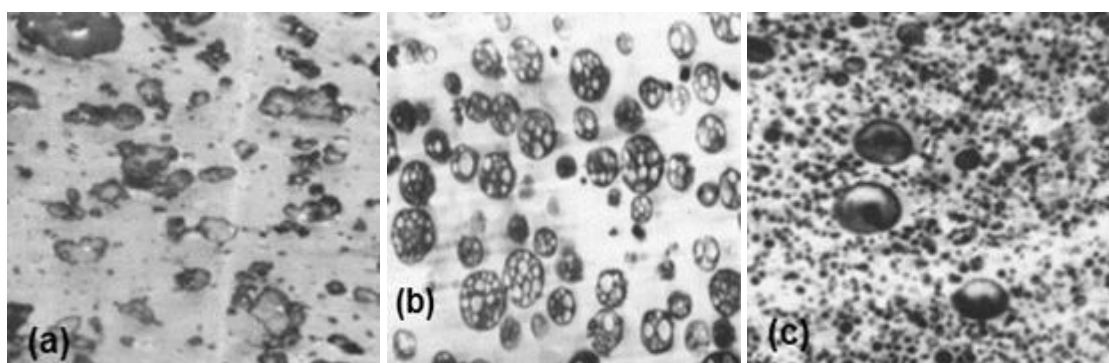
Na copolimerização em massa do ABS, a borracha (polibutadieno de massa molar relativamente baixa) é dissolvida no monômero e sob condições de pré-polimerização com agitação, uma fase de borracha na forma de partículas é formada. O tamanho das partículas depende do tipo de borracha empregada. Após 30-40% de conversão de monômero, quando a viscosidade é

elevada, a polimerização pode ser continuada até à conclusão pela polimerização em massa ou por polimerização em suspensão (MOORE, 1973, BRYDSON, 2000).

A polimerização por emulsão é o processo mais utilizado industrialmente e ocorre em dois estágios principais. O primeiro estágio é a preparação de uma emulsão de polibutadieno via radical livre, com tamanho médio de partículas de aproximadamente 0,2  $\mu\text{m}$  ou mais. O segundo estágio é a polimerização por enxertia (*Grafting*) da matriz vítrea estireno-acrilonitrila (SAN), normalmente na proporção de 3:1, sobre o polibutadieno, podendo ser empregada uma das rotas principais, copolimerização em massa ou polimerização por emulsão (KLEIN, 2009; Li *et al*, 2012; HIRAYAMA, 2015). Esse processo possibilita um maior controle da estrutura e da morfologia do ABS. O tamanho da partícula de borracha bem como sua distribuição e o grau de enxertia são parâmetros definidos durante o processo de polimerização.

Na Figura 2 estão apresentadas micrografias de microscopia eletrônica de transmissão do ABS obtido pelos três processos descritos anteriormente.

Figura 2 - Micrografia de microscopia eletrônica de transmissão, com ampliação de 10.000x, do ABS obtido por (a) mistura mecânica, (b) polimerização em massa e (c) polimerização por emulsão (enxertia).



Fonte: MOORE (1973).

### 3.1.1 Propriedades do ABS

O ABS é um termoplástico de engenharia com excelentes propriedades, que variam de acordo com o percentual dos monômeros utilizados na sua síntese. Cada monômero que compõe o ABS fornece suas propriedades ao terpolímero, o que possibilita a produção de diferentes tipos de ABS para as mais variadas aplicações.

Conforme Wiebeck e Harada (2005), as concentrações típicas dos monômeros de ABS são cerca de 20% de butadieno, 25% de acrilonitrila e 55% de estireno, mas podem variar entre 20-30% para a acrilonitrila e o estireno, 20-60% para o butadieno. Geralmente, as concentrações dos monômeros do ABS na proporção de 22% de acrilonitrila, 15% de butadieno e 63% de estireno são usadas na fabricação de peças de ABS cromadas.

Quanto à funcionalidade, a acrilonitrila fornece resistência térmica e química, o estireno promove brilho, moldabilidade e rigidez, e o butadieno fornece resistência ao impacto e alongamento.

O ABS exibe excelentes propriedades mecânicas, térmicas, elétricas e químicas, facilidade de processamento e custo moderado. É um terpolímero amorfo, e mesmo em baixas temperaturas apresenta um bom equilíbrio entre dureza superficial, resistência ao calor e resistência química.

De acordo com Guedes e Filkauskas (1986), as propriedades físico-químicas do ABS o definem como: estável quando em contato com álcalis, ácidos fracos, benzinas, óleos e graxas e instável aos ácidos concentrados, cetonas, éteres e ésteres. Segundo Wiebeck e Harada (2005), normalmente, a temperatura de uso permanente do ABS, sem que ocorram deformações, está em torno de 80 °C, no máximo.

Na Tabela 1 são apresentadas as principais propriedades de dois tipos de ABS comercial, o GP35 e o GP 22. O ABS Terluran® GP-35 é usado em peças produzidas por moldagem por injeção, que exigem fluxo com boa fluidez, destinado a moldes com paredes finas e/ou comprimento de fluxo adversos em relação à parede. O Terluran® GP-22 também é utilizado quando é necessário alto fluxo na moldagem por injeção, proporcionando peças com alta resistência ao impacto e ao calor. É utilizado em uma vasta gama de aplicações, particularmente no setor de carcaças de diversos equipamentos eletrônicos. A

quantidade de butadieno no ABS está entre os fatores que mais influenciam no comportamento da fluidez do material polimérico durante o processamento por injeção.

Tabela 1 - Propriedades dos polímeros acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS) comerciais Teluran® GP35 e GP22.

Propriedades	Valores (unidades)	
	ABS GP 35	ABS GP 22
Índice de Fluidez (220 °C / 10 kg)	34 (g/10min)	19 (g/10 min)
Temperatura de Processamento	220-260 (°C)	220-260 (°C)
Densidade	1,04 (g/cm <sup>3</sup> )	1,04 (g/cm <sup>3</sup> )
Resistência ao impacto IZOD	22 (KJ/m <sup>2</sup> )	26 (KJ/m <sup>2</sup> )
Resistência à ruptura	44(MPa)	45(MPa)

Fonte: ACTIVAS (2016).

O ABS é um material comercialmente interessante para vários campos de aplicação, uma vez que suas propriedades podem ser ajustadas, com diferentes quantidades dos monômeros, e também a partir da incorporação de diferentes aditivos. O ABS auto extingüível, por exemplo, é obtido com a incorporação de aditivos halogenados e/ou formação de blendas com poli cloreto de vinila (PVC) (WIEBECK e HARADA, 2005).

### 3.1.2 Processamento do ABS

Conforme Salcher *et al* (2013), a pesquisa e o desenvolvimento de novas tecnologias na área de materiais e de processos de fabricação tem sido objeto de muitos trabalhos científicos que buscam inovações tecnológicas visando à redução do ciclo de desenvolvimento de um produto e o aumento da competitividade de mercado.

O processo de fabricação de peças poliméricas consiste basicamente em aquecer o polímero até uma temperatura perto do ponto de fusão, o qual então é vazado ou injetado em uma matriz ou molde para produzir a forma desejada. As formas de processamento mais usadas para o ABS são a moldagem por injeção, extrusão e conformação à vácuo, sendo a injeção o

processo mais empregado, por proporcionar alta produtividade e peças com excelente acabamento. Em geral, a peça é extraída do molde já acabada, além de possibilitar a fabricação de peças dos mais variados tamanhos e geometrias (PAOLI, 2008).

A extrusão é o processo contínuo de fabricação de produtos poliméricos semi-acabados, como barras, tubos, chapas, placas e, ainda, perfis de geometria complexa. Basicamente, a extrusão produz uma massa homogênea e fundida do polímero, que será conduzido a alta pressão através de uma ferramenta matriz com o perfil desejado. De forma geral, as roscas empregadas na extrusora são compostas por três zonas: zona de alimentação ou de entrada, zona de compressão e zona de calibragem ou controle de vazão. A zona de entrada é a área na qual é realizada a alimentação da extrusora. Nesta zona, o material é transportado para frente, para a zona de compressão, onde o material será fundido e compactado. Isso se dá pelo aumento do diâmetro do parafuso, o que reduzirá o volume que o material ocupa, entre o cilindro e a rosca, aumentando o atrito, gerando energia mecânica. Por fim, na zona de controle de vazão, o material será homogeneizado e plastificado, alcançando a temperatura de trabalho. Basicamente, todo o conjunto de injeção é semelhante ao de extrusão, havendo peculiaridades nas roscas e pressões. Porém, a grande diferença entre os dois processos está no estado físico do material processado, mais precisamente na fluidez. Enquanto que na injeção é necessária baixa viscosidade e alta fluidez para facilitar o preenchimento total do molde via canais de injeção e capilares de diâmetros muito pequenos, nos processos de extrusão se busca alta viscosidade, que garantirá a uniformidade e continuidade do material extrudado (PAOLI, 2008).

Na moldagem por injeção e nos demais processos de transformação, o ABS deve ser desumidificado em estufa ou desumidificador a 80 °C por 4 horas, antes de ser processado. A pressão de injeção varia de 600 a 2000 kgf/cm<sup>2</sup> e a temperatura é da ordem de 200 a 260 °C, dependendo do formato da peça, estrutura do molde, tipo de rosca, etc. É recomendável que a temperatura de moldagem não ultrapasse 260 °C, para evitar a descoloração do material. Os moldes devem estar aquecidos para melhorar a aparência do produto moldado (WIEBECK e HARADA, 2005).

As condições do processamento por injeção do ABS exercem uma influência significativa na adesão e na qualidade das peças galvanizadas. Portanto, a seleção adequada das várias formas de controle do processo é muito importante para manter um ótimo desempenho nas peças injetadas (SANTINI, 2000).

### 3.1.3 Aplicações do ABS

Devido ao ABS apresentar excelente combinação de propriedades, é um material comercialmente interessante para vários campos de aplicação (KLEIN, 2009; BAZZAQUI *et al*, 2012; HIRAYAMA, 2015; FENG *et al*, 2016). Nos automóveis, o ABS compõe as grades frontais, as carcaças de retrovisores e faróis, frisos, o acabamento interior, o painel, e outros componentes pequenos internos do carro, entre diversos usos. Além disso, a resina contribui com suas propriedades para aplicações nas telecomunicações e nos eletrodomésticos. Carcaças de telefone, secadores de cabelos, ventiladores e processadores de alimentos, caixas de televisores, monitores e teclados para computadores, constituem exemplos desses empregos (RETO, 2008; GABRIEL *et al*, 2013). Em peças de ABS, podem ser aplicados diferentes acabamentos como a pintura, processamento com pigmento (peças de cores diferentes), metalização à vácuo, plasma e eletrodeposição, entre outros, aliando a estes as características inerentes dos materiais metálicos e aplicações decorativas (SALMORIA *et al*, 2009; JUNIOR, 2012; KUREK *et al*, 2015).

## 3.2 Processos de cromagem em polímeros

A metalização de polímeros consiste no recobrimento da sua superfície com uma película de metal. Esse recobrimento pode ser feito por processos tais como: metalização à vácuo (BRUYN *et al*, 2013; DUGUET *et al*, 2013); plasma (RASTOMGEE *et al*, 1998; ABENOJAR *et al*, 2009) e eletrodeposição (McCASKIE, 2006, KUREK, 2014). Dentre estes, o processo aplicado mais amplamente é o de eletrodeposição.

### 3.2.1 Eletrodeposição

Para revestir uma peça de plástico pelo processo de eletrodeposição é necessário criar um contato elétrico da peça com o banho galvânico, aplicando uma superfície metálica por meio da imersão em soluções contendo sais metálicos (SOARES, 2002).

A eletrodeposição em materiais não condutores teve início no século XIX. O material não condutor era escovado com grafite finíssimo, precipitava-se uma película de cobre por redução e, por fim, uma camada metálica galvânica. Para minimizar o problema ocasionado pela instabilidade das soluções de cobre utilizadas para o recobrimento, foram desenvolvidos processos de eletrodeposição, nos quais as soluções de metal e a solução redutora são adicionadas ao mesmo tempo sobre o material (STOECKHERT *et al.*, 1977).

A maioria dos polímeros apresenta superfícies quimicamente inertes, não porosas e com baixa energia livre superficial, o que os tornam não receptivos à adesão de outras substâncias (tintas, metais, adesivos). Desta forma, antes das etapas eletrolíticas de deposição metálica, é realizado um pré-tratamento químico ou mecânico da sua superfície e depois é depositada quimicamente uma camada condutora sobre a mesma, que servirá de base para as camadas metálicas seguintes. A função desta camada inicial é permitir boa condutividade da corrente elétrica nas etapas eletrolíticas e promover o recobrimento metálico perfeito sobre a superfície a ser depositada, e com isso, garantir boa adesão metal-polímero.

Tecnicamente, o mercado está limitado para os polímeros que apresentam certo grau de adesão. Os mais conhecidos e que já estão em uso são terpolímero acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS), polipropileno (PP), uréia-formaldeído, polissulfona (PSU), blenda de polióxido de fenileno/poliestireno de alto impacto (PPO/PSAI), poliaminas (PA) e policarbonato (PC). Dentre estes, as resinas de ABS são as mais empregadas na fabricação de componentes automotivos cromados. Blendas de PC/ABS também vêm se destacando nas aplicações que requerem resistência à temperatura e impacto, ao mesmo tempo em que mantêm boas características de fluxo e revestimento (AGARWAL e VOLKERS, 2008).

O processo de cromagem por eletrodeposição está ilustrado na foto da Figura 3, na qual podem ser observados os banhos das soluções químicas empregadas e as gancheiras com as peças. Este processo é utilizado na indústria automotiva (na metalização de manivelas, maçanetas, ornamentos e emblemas), na manufatura de eletrodomésticos (carcaça de liquidificador, botões de rádio e televisão, carcaça de enceradeiras, etc.), em peças sanitárias (torneiras, registros, tampas de ralos, etc.), ferragens (porta-toalha, ferragem de porta, etc.), metalização de cartões e outras aplicações.

Figura 3 - Processo de cromagem industrial demonstrando os banhos e as gancheiras com as peças.



Fonte: Sant'Anna (2006).

Segundo Baifus (2010), desde que as montadoras de veículos aderiram à moda das peças poliméricas cromadas para aplicações em emblemas, logotipos, grades dianteiras, frisos e detalhes de painéis, a aproximadamente uma década, as galvanoplastias especializadas em cromar polímeros atravessam uma fase de prosperidade. A “onda” do material plástico cromado também atingiu as indústrias de cosméticos, eletrodomésticos e eletroeletrônicos, que acompanharam a tendência e ampliaram seus pedidos, estimulando ainda mais os negócios de cromagem. Fora do setor automotivo, o segmento de acabamentos sanitários é um no qual a procura pela cromagem mais cresce.

A sequência do processo de cromagem é dividida em duas etapas principais, o pré-tratamento e o tratamento eletrolítico. Segundo Junior (2012), existem três tipos de pré-tratamentos para metalização de plásticos com



aplicação comercial: metalização convencional (sistema de ativação coloidal), metalização direta (ativação coloidal em altas concentrações de reagentes) e a de ciclo curto (sistema de ativação iônica). A metalização convencional é a mais empregada e é constituída pelas seguintes etapas (banhos): condicionador, neutralizador, reativador, ativador, acelerador, níquel químico, cobre ácido, níquel brilhante e cromo decorativo, conforme mostrada no fluxograma da Figura 4, e descrita posteriormente. Entre todas as etapas, são empregados banhos de enxagues, para evitar a contaminação entre os banhos.

Figura 4 - Fluxograma do processo galvânico.



Fonte: KUREK (2014).

O banho condicionador é composto por ácidos crômico, sulfúrico e/ou fosfórico e aditivos. É também conhecido como "mordente", pois ataca quimicamente a superfície. Sua principal função é tornar a superfície da peça em ABS rugosa, propiciando contato com as soluções posteriores. Esta é uma das principais etapas do processo de cromagem. A solução sulfocrômica geralmente é composta por 400 g/L de ácido sulfúrico e 400 g/L de ácido crômico, na qual a peça necessita permanecer por um determinado tempo e a uma temperatura cuidadosamente controlados, para que não ocorra problemas com a adesão metal-polímero após o processo de cromagem (KUREK, 2008).

O banho neutralizador remove a quantidade residual proveniente do banho condicionador. É utilizado um agente redutor como o metabissulfito de sódio ou íons ferrosos. A remoção do condicionador é importante, pois se houver contaminação, pode impedir a deposição química do níquel (KULICH *et al*, 1993).

O reativador realiza a limpeza dos microporos e tem também a função de remover o cromo para evitar contaminações nas etapas seguintes. É utilizado o ácido clorídrico em concentrações em torno de 25% (TEIXEIRA e SANTINI, 2005).

O ativador paládio deixa um filme catalítico sobre a superfície do polímero, penetrando nos microporos abertos pelo condicionador. Nesse banho, a peça recebe uma camada de paládio e estanho (TAKASHI *et al*, 1999).

O banho acelerador ou pós-ativador tem a função de ativar a superfície da peça para iniciar a reação de deposição do níquel químico (TEIXEIRA e SANTINI, 2005).

A deposição de níquel químico é feita por soluções contendo sais de níquel e de agentes redutores e estabilizadores (FERREIRA, 2016).

Depois dos banhos químicos, as peças seguem para os banhos eletrolíticos, onde são aplicados acabamentos dos mais variados tipos, como: cobre, níquel (brilhante, acetinado e fumê), cromo decorativo, metais preciosos, entre outros. Nesta etapa, os elementos metálicos (geralmente, as camadas de cobre, níquel e cromo) se reduzem sobre a superfície da peça de ABS previamente metalizado mediante a aplicação de uma diferença de potencial elétrico externo (SILLOS, 2012). O metal cobre é maleável e dúctil e, por essa razão, age como uma camada amortecedora de impactos. Além disso, o cobre ácido proporciona à peça um acabamento de alta qualidade. O revestimento de níquel tem a função de nivelar as imperfeições da peça, permitindo que a deposição posterior apresente excelente acabamento. O banho de cromo tem a finalidade de proteger a camada de níquel, embelezando e protegendo a peça.

Na Tabela 2 estão apresentadas algumas das condições operacionais geralmente empregadas pelas empresas galvânicas no processo de cromagem de peças em ABS.

Tabela 2 - Condições operacionais usualmente empregadas para aplicação de cromo decorativo sobre ABS.

<b>Etapa</b>	<b>Produto</b>	<b>Concentração</b>	<b>Temperatura</b>	<b>Tempo</b>
Condicionador	Ácido crômico	400 g/L	66 - 70 °C	12 min
	Ácido Sulfúrico	400 g/L		
	Molhador	0,5 g/L		
Água de recuperação			Ambiente	
Neutralizador	Aditivo Ácido Clorídrico	100 mL/L	Ambiente	2 min
Ativador ácido	Ácido Clorídrico		Ambiente	1 min
Ativador paládio	Aditivo 1	15 mL/L	Ambiente	2 min
	Ácido clorídrico	300 mL/L		
Acelerador	Aditivo 2	6 - 8 g/L	Ambiente	2 min
	Ácido Sulfúrico	12- 15 mL/L		
Níquel químico	Aditivo 3	55 mL/L	25 - 35 °C	7 - 10 min
	Aditivo 4	50 mL/L		
Ativação ácida	Ácido Sulfúrico	5% v/v	Ambiente	30 s
Cobre ácido	Sulfato de cobre	200 - 220 g/L	23 - 25 °C	30 min
	Ácido sulfúrico	55 - 60 g/L		
	Ácido clorídrico	0,2 mL/L		
	Aditivo 5	1 mL/L		
	Aditivo 6	6 mL/L		
	Aditivo 7	0,2 mL/L		
Ativação ácida	Ácido sulfúrico	100 mL/L	Ambiente	
Níquel semi brilhante	Sulfato de níquel	500 mL/L	55 - 60 °C	10-20 min
	Cloreto de níquel	60 mL/L		
	Ácido bórico	45 - 50 g/L		
	Aditivo 8	7,0 mL/L		
	Aditivo 9	0,5 mL/L		
	Aditivo 10	0,5 mL/L		
Níquel Brilhante	Sulfato de níquel	415 - 460 mL/L	55 - 60 °C	10-15 min
	Cloreto de níquel	70 - 90 mL/L		
	Ácido bórico	45 - 50 g/L		
	Aditivo 11	50 mL/L		
	Aditivo 12	0,5 mL/L		
	Aditivo 13	3 - 6 mL/L		
Enxágue			Ambiente	
Cromo decorativo	Aditivo 14	250 g/L	41 °C	3 min
	Ácido sulfúrico	1 g/L		
Água de recuperação			Ambiente	
Estufa			60 °C	20 min

Fonte: SILLOS (2012).

### 3.3 Processos de decapagem ou remoção da camada metálica

Conforme Baifus (2010), por mais cuidadoso que seja o controle de todo o processo de produção, muitas vezes a peça acabada apresenta defeitos superficiais que levam à sua rejeição pelo controle de qualidade. Entretanto, devido à peça refugada apresentar considerável valor agregado, ela não deve ser descartada, mas sim reaproveitada. Algumas empresas galvânicas realizam a remoção da camada metálica da superfície da peça e a submetem novamente ao processo de cromagem.

Os revestimentos metálicos podem ser removidos de várias maneiras, por processos mecânicos, químicos ou térmico-abrasivos (SHIPWAY *et al*, 2007).

#### 3.3.1 Decapagem mecânica

Dentre os métodos mecânicos, está o de jateamento abrasivo. Neste processo de jateamento, uma corrente de partículas esféricas de vidro é direcionada para um componente revestido e o revestimento é removido. Nos casos em que o componente será reutilizado (por exemplo, remoção de tinta de uma superestrutura de aeronave), existe um cuidado para que as partículas não causem danos ao substrato, enquanto são eficazes na remoção do revestimento (SHIPWAY *et al*, 2007).

Shipway *et al* (2007) avaliaram o uso de jateamento de partículas sólidas, esferas de vidro de 255 µm, como meio de remoção de revestimentos para dois sistemas industriais relevantes, ou seja, revestimentos de tinta em substratos de polipropileno e revestimentos cromados em substratos de ABS. Verificou-se que a tinta podia ser removida dos substratos, mas que era necessária uma dose muito grande de partículas. A alta conformidade tanto do revestimento como do substrato resultou na dificuldade da remoção das camadas de tinta. Em contrapartida, os revestimentos de cromo puderam ser removidos com sucesso dos substratos de ABS com quantidades pequenas de partículas. Os resultados da análise de rugosidade da superfície das peças em ABS após a remoção do revestimento mostraram que é possível o reprocesso com uma nova cromagem, após a decapagem mecânica. Porém, este

processo mecânico, se restringe a peças com superfícies planas e de geometria simples.

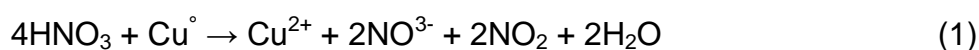
### 3.3.2 Decapagem química e eletrolítica

Para peças com formatos mais complexos, a decapagem é realizada por métodos químicos, decapagem eletrolítica e/ou química. A primeira forma tem composição similar a um eletrólito, enquanto a decapagem química é composta por ácidos e soluções fortes. O tipo e tempo de decapagem são determinados pelo tamanho do produto, quantidade e formato da peça, bem como pela espessura da camada metálica (FOLDES, 1973).

Conforme descrito por Enghag (2003), os processos químicos de decapagem empregam sempre reagentes químicos com composições específicas para cada tipo ou família de produto que se deseja processar.

Na decapagem química, são utilizados aditivos e ácidos. Os aditivos tem como finalidade a inibição do ataque excessivo das substâncias ácidas. O ácido sulfúrico é o mais utilizado, pois além de ter o menor custo, é vendido no mercado a concentrações mais elevadas (96% ácido sulfúrico contra 33% de ácido clorídrico), requerendo menor espaço de armazenamento. No entanto, o ácido clorídrico permite tempos menores de decapagem quando aquecido (ENGHAG, 2003).

Durante o processo de decapagem, a reação do ácido nítrico com o cobre libera gases de cor castanha amarelada que borbulham numa solução de cor verde lima intenso. Estes fatos observáveis a olho nu constituem evidências de que ocorreu uma reação química. Efetivamente, o ácido nítrico reage com cobre, originando novas substâncias com propriedades diferentes das primeiras, em que uma delas é um gás (óxidos de azoto – extremamente nocivos), e a outra constitui um sal de cobre (Nitrato de cobre II), que fica em solução, sendo a mistura destas substâncias formadas responsáveis pela cor verde lima da solução. A reação química que ocorre neste processo é demonstrada pela equação 1.



Devido à toxicidade das soluções usadas, é necessário o uso de equipamento de proteção individual e exaustão na sala onde é realizada a decapagem química. Os gases de exaustão, geralmente, são enviados a colunas de absorção (lavador de gases) para tratamento.

A decapagem química é aplicada para peças de paredes finas, quando se tem um grande volume de peças ou peças com perfil complexo. Quando as peças ficam superpostas, umas sobre as outras, no recipiente, é realizada a movimentação para que o produto químico entre em contato com todas as regiões da peça. Este processo de decapagem química é realizado sem uso de corrente elétrica.

A decapagem eletrolítica ou decapagem anódica é utilizada em empresas de maior porte e com produção contínua. Este processo requer maiores custos de investimentos para implantação e manutenção (FÖLDES, 1973).

### **3.4 Reciclagem do ABS**

Com o desenvolvimento da ciência e da tecnologia, a indústria tem se desenvolvido rapidamente. Ao mesmo tempo, grandes quantidades de resíduos de materiais plásticos são gerados em todo o mundo, causando um crescente problema ambiental para a sua destinação. Por conseguinte, a necessidade urgente de lidar com os resíduos de materiais plásticos, torna-se um desafio importante tanto para a indústria como para as universidades.

Vários métodos diferentes, incluindo aterro industrial, coprocessamento e reciclagem são utilizados para a destinação do ABS (MAO *et al*, 2016). A reciclagem de materiais plásticos, além de diminuir o volume de material depositado em aterros, é benéfico para o meio ambiente, pois diminui a utilização de recursos naturais como o petróleo (WANG *et al*, 2015). A reciclagem pode ser feita pela própria indústria de transformação de polímeros ou empresa terceirizada, e vem sendo empregada em diversos setores da indústria, com o objetivo de reintroduzir o material polimérico no processo produtivo, transformando-o em um produto de valor agregado ou destinando-o para uma outra aplicação. A principal limitação da reciclagem do ABS é que suas propriedades são geralmente inferiores, quando comparado com o material virgem (RAHIMI *et al*, 2014).

Klein (2009) avaliou a reciclagem do ABS após envelhecimento térmico e foto-oxidativo. A condição de envelhecimento foi escolhida com o intuito de simular a degradação que esse polímero sofre durante seu ciclo de vida quando utilizado na indústria automobilística e de eletrodomésticos. Os resultados mostraram que há redução das propriedades mecânicas e amarelamento do ABS após o envelhecimento térmico e/ou foto-oxidativo. Apesar disto, o autor conclui que esta redução pode não ser tão significativa, possibilitando a reutilização do material para a fabricação de peças técnicas de menor valor agregado; e que as misturas de ABS envelhecido/ABS virgem, nas proporções estudadas (até 20% de material reciclado), podem apresentar um desempenho similar ao ABS não reciclado.

Sanches *et al.* (2003) também estudaram a possibilidade de reciclar o material ABS exposto a degradação térmica e foto-oxidativa, provenientes de peças automotivas. Observaram que a reciclagem do ABS exposto às intempéries é possível, pois as imagens microscópicas mostraram que os diferentes envelhecimentos provocaram diferentes variações na rugosidade das superfícies, e que as amostras foto-oxidadas, com perda de alongamento maior que 50%, foram processadas e mostraram uma recuperação superior a 90% nessa propriedade.

Estudos para a produção de blendas com ABS reciclado foram realizados por Hirayama (2015), contemplando a reciclagem mecânica de blendas de ABS com poliestireno de alto impacto (HIPS), nas proporções de 1:3, 1:1 e 3:1, com variação na composição de polímeros reciclados e virgens, obtidos de rejeitos de equipamentos elétricos e eletrônicos, através de análise de propriedades mecânicas, químicas, térmicas e morfológicas. A autora obteve como resultado boas propriedades mecânicas. Blendas com até 50% de ABS demonstraram ter propriedades próximas às do HIPS, enquanto que as blendas com altos teores de ABS não alcançaram valores de propriedades mecânicas similares ao do ABS virgem. O comportamento das propriedades das blendas virgens e recicladas apresentaram grande potencial para aplicação.

Existem vários trabalhos referentes à reciclagem do ABS, sem acabamento superficial, ou seja, não cromado, como os descritos anteriormente, porém, estudos sobre a reciclagem de ABS cromado e decapado são escassos na literatura. Em pesquisa realizada, foi encontrado apenas o estudo de Baifus (2010), que propôs uma alternativa de reutilização do ABS cromado e decapado, a partir

da preparação de misturas deste material com o elastômero de polibutadieno (BR), empregando diferentes composições, 90/10, 80/20 e 70/30. A incorporação de BR no ABS decapado apresentou resultados significativos na composição 80/20, com resistência ao impacto e deformação específica próximos aos do ABS virgem, demonstrando assim, ser tecnicamente viável para aplicações comuns do ABS, e uma solução interessante para a reutilização do ABS decapado.

Estudos envolvendo melhorias de processos e aplicação de tecnologias mais limpas em cromagem de polímeros, visando à minimização da geração de resíduos, custos e impacto ambiental, também são mais comuns, como por exemplo, os realizados por Teixeira e Santini (2005), Kurek (2008) e Kurek (2015). Nestes, foram avaliados o emprego de soluções químicas condicionantes menos tóxicas (substituição da solução sulfocrômica) no pré-tratamento de peças em ABS e cromagem de peças injetadas de blendas PVC/ABS. O que vem de encontro aos objetivos deste estudo, no sentido de reprocessar as mesmas peças injetadas, com uma nova cromagem, evitando a destinação para aterro industrial e reduzindo o consumo de matéria prima.



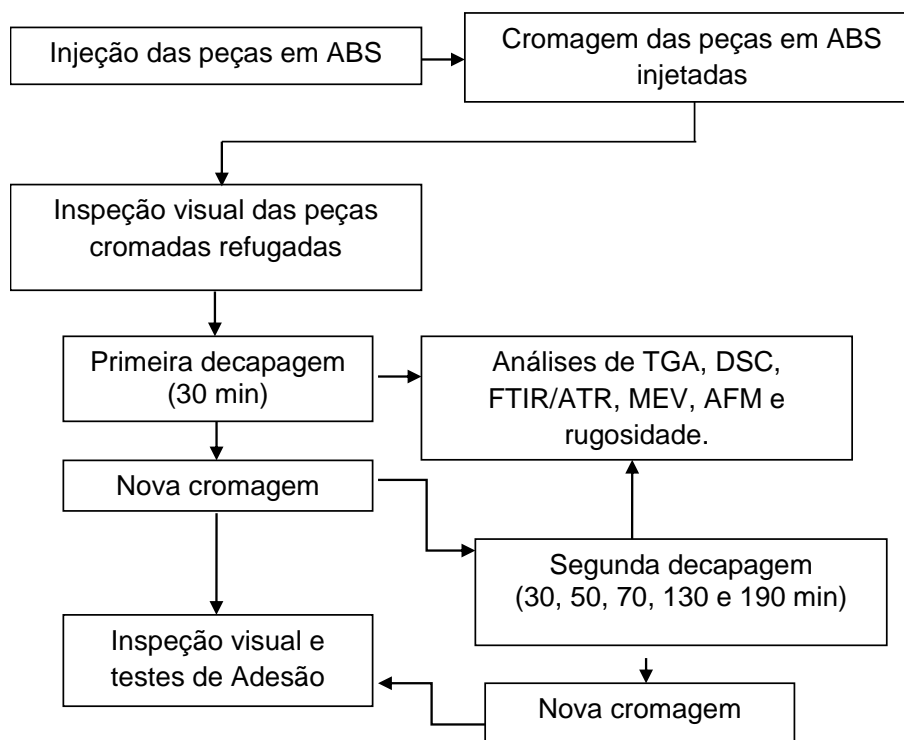
## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Sequência de etapas realizadas no estudo

As peças utilizadas neste trabalho foram produzidas pelo processo de injeção, cromadas pelo processo convencional e devidamente inspecionadas pela área de controle de qualidade. As peças cromadas refugadas por apresentarem defeitos, como falhas na camada depositada, foram novamente avaliadas por inspeção visual para identificar e quantificar os tipos de defeitos. Posteriormente, seguiram para a etapa de decapagem química, onde foram removidas as camadas metálicas, e depois cromadas. O processo de cromagem e decapagem foi repetido por até duas vezes, e as análises de TGA, DSC, MEV, FTIR/ATR, AFM, rugosidade foram realizadas para avaliação da influência da decapagem nas propriedades físicas e químicas das amostras de ABS. Após a cromagem, as amostras foram avaliadas por inspeção visual e testes de adesão.

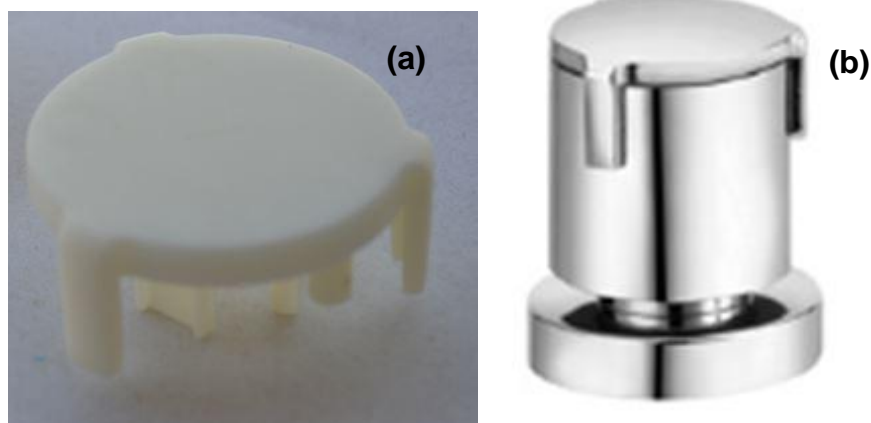
A sequência das etapas empregadas na realização deste estudo está apresentada no fluxograma da Figura 5.

Figura 5 – Fluxograma representativo das etapas empregadas no estudo.



Na Figura 6 é mostrada a peça em ABS denominada “Volante”, produzida na injetora, em um molde com quatro cavidades. Esta peça é utilizada em acabamentos de registros para encanamentos de água.

Figura 6 - Peça em ABS (a) injetada e (b) aplicada no registro cromado, como acabamento.



#### 4.2 Injeção das peças em ABS

A Resina de ABS (marca BASF – GP35) foi desumidificada, para evitar que as peças fiquem com manchas, escamas e bolhas, em desumidificador (marca Ineal, modelo AI-5/1L), por 4 h a 75 °C e transformada em peças pelo processo de injeção, nas condições operacionais descritas na Tabela 3.

Tabela 3: Condições de operação da Injetora.

Parâmetros de injeção	
Injeção (bar)	125
Recalque (bar)	145
Tempo de injeção (s)	47,1
Resfriamento (s)	12
Temperatura (°C)	Zona 1 250
	Zona 2 260
	Zona 3 255
	Zona 4 245

A máquina utilizada foi uma injetora da marca Romi, modelo Prática 130, Nº de Série 015-004224-447, alimentada com 380 Volts em três fases e com

pressão hidráulica máxima de 175 bar, cedida pela empresa Sigmacrom Indústria e Comércio de Artefatos Plásticos Eireli (Araquari/SC), conforme foto mostrada na Figura 7.

Figura 7 - Máquina injetora utilizada para produção das peças.



Fonte: Empresa Sigmacrom

### 4.3 Cromagem das peças em ABS

As peças injetadas foram submetidas às etapas convencionais empregadas no processo industrial de galvanização da empresa Sigmacrom (Araquari/SC), para a deposição da camada metálica, seguindo as etapas de condicionamento, neutralização, ativação, aceleração, deposição química de níquel, e em seguida, a deposição eletrolítica de cobre, níquel e cromo, conforme fluxograma mostrado na Figura 4. Entre cada etapa, as amostras foram lavadas com água para evitar contaminação. As condições operacionais: concentrações, temperaturas, e tempos de imersão nos banhos, foram as mesmas utilizadas pela empresa. Para cada ensaio foi utilizada uma gancheira com capacidade para 60 peças, na qual foram colocadas as peças, devidamente identificadas.

As espessuras das camadas metálicas depositadas nas peças no processo de cromagem foram: cobre de  $19,3 \pm 1,7 \mu\text{m}$ ; níquel de  $16,2 \pm 0,1 \mu\text{m}$  e cromo de  $0,29 \pm 0,02 \mu\text{m}$ . Os valores foram fornecidos pela empresa e as medidas foram realizadas em triplicata.

#### **4.4 Avaliação da deposição metálica após o processo de cromagem**

Após a cromagem, foi avaliada a qualidade da camada metálica depositada nas peças por inspeção visual e testes de adesão. Para cada teste foram utilizadas cinco amostras.

##### **4.4.1 Inspeção visual**

A inspeção visual foi realizada, segundo a norma ASTM B604-91(2008), analisando-se a presença de defeitos, como camada incompleta, manchas, porosidade, riscos, entre outros. As peças que apresentaram defeitos e classificadas como refugadas, foram decapadas e encaminhadas para nova cromagem e depois novamente avaliadas pelo mesmo método.

Apenas as peças com defeitos na camada cromada, ou seja, defeitos do processo de cromagem foram utilizadas neste trabalho. As peças com defeitos provenientes do processo de injeção foram separadas, porém não utilizadas.

##### **4.4.2 Teste de adesão - Corte cruzado**

O teste de adesão por corte cruzado na camada metálica depositada foi realizado segundo a norma ASTM D3359 (2015). Para o ensaio foi utilizado um equipamento para corte cruzado da marca Elcometer. A amostra foi apoiada em uma superfície plana e firme. Com pressão constante, foi efetuado o corte utilizando o equipamento apropriado, certificando-se de estar penetrando no substrato. O corte foi repetido num ângulo de 90° em relação ao corte anterior. Uma fita adesiva filamentosa (força de adesão de 15 N) foi aderida sobre o corte cruzado e posteriormente removida por repuxo, para avaliação da adesão da camada metálica.

Apenas as faces planas das amostras foram avaliadas, pois proporcionam um corte mais uniforme e, conseqüentemente, melhor visualização dos resultados. Este teste foi realizado somente nas amostras aprovadas na inspeção visual. Os

equipamentos para a realização deste ensaio foram cedidos pela empresa Sigmacrom.

#### 4.4.3 Teste de adesão - Choque térmico

A qualidade da adesão das camadas metálicas foi também avaliada pelo teste de adesão por choque térmico, realizado de acordo com a norma NBR 10283 (2008). As peças foram imersas em água, a 70 °C ( $\pm 2$ ), por 15 minutos e imediatamente transferidas para outro recipiente com água a 10 °C ( $\pm 2$ ), por mais 15 minutos, alternando três ciclos entre quente e frio. Para a aprovação das amostras neste teste, após três ciclos, não deve haver descascamento ou qualquer tipo de alteração na camada metálica depositada. Este ensaio foi realizado na Empresa Sigmacrom.

#### 4.5 Decapagem das peças em ABS cromadas

Geralmente, as empresas galvanicas não controlam o tempo de imersão das peças nos banhos de decapagem, permanecendo por longos períodos, ou seja, imersas por 24 horas ou mais, dificultando o reprocesso por meio de nova cromagem das peças decapadas. Em função disto, neste trabalho, foram realizados ensaios visando definir as melhores condições operacionais para a etapa de decapagem química.

A decapagem das amostras cromadas foi realizada pelo processo convencional empregado pelas empresas galvanicas (exceto os tempos de imersão). O processo consiste na imersão da peça cromada em ácido clorídrico para remoção da camada de cromo e, posteriormente, em ácido nítrico para remoção das camadas de níquel e cobre.

Neste trabalho, a imersão em ácido clorídrico (ONU 1789, 30/33 %, lote 13-16-01 HSF) foi padronizada em 10 minutos para todas as amostras decapadas. Para o ácido nítrico (ONU 2031, 53/55 %, lote 13-16-01 HSF), o tempo empregado foi de 20 minutos para a primeira decapagem, e para a segunda decapagem os tempos foram de 20; 40; 60; 120 e 180 minutos.

Os ácidos foram adquiridos da empresa Buschle & Lepper (Joinville/SC).

As soluções decapantes foram mantidas sem aquecimento e sem agitação durante o tempo em que as peças ficaram imersas no tanque contendo ácido clorídrico e, posteriormente, no tanque contendo ácido nítrico.

Na Figura 8 é mostrada a foto do tanque contendo ácido nítrico usado para a decapagem das peças.

Figura 8 - Tanque com ácido nítrico utilizado para a decapagem das peças.



A identificação das amostras foi realizada considerando a quantidade de vezes que a peça foi decapada e pelo tempo de imersão nos ácidos clorídrico e nítrico, conforme apresentado na Tabela 4.

Tabela 4 - Identificação das amostras.

<b>Identificação das amostras</b>		
<b>Amostra</b>	<b>Número de decapagens</b>	<b>Tempo de decapagem (min)</b>
AM 00	0	0 (amostra virgem)
AM 1_30	1	30
AM 2_30	2	30
AM 2_50	2	50
AM 2_70	2	70
AM 2_130	2	130
AM 2_190	2	190

O primeiro ensaio (AM 1\_30) foi realizado empregando apenas uma decapagem nas amostras, por imersão por 10 minutos em ácido clorídrico e 20

minutos em ácido nítrico, totalizando 30 minutos. Este ensaio foi suficiente para demonstrar que é possível reprocessar as peças com uma nova cromagem nestes tempos de imersão definidos, sem que haja deslocamento das camadas metálicas. Desta forma, não foram empregados tempos maiores, pois o objetivo do estudo foi reaproveitar as peças e ao mesmo tempo garantir segurança operacional e na aplicação posterior das mesmas.

Nos demais ensaios, foram empregadas duas decapagens, mantendo-se o tempo de imersão das peças em ácido clorídrico em 10 minutos e variando-se os tempos de imersão em ácido nítrico em 20; 40; 60; 120 e 180 minutos. Os tempos foram extrapolados, pois estes não são controlados pelas galvânicas durante o processo de decapagem. O objetivo deste ensaio foi simular a condição real de decapagem utilizada pelas galvânicas.

#### **4.6 Avaliação da influência da decapagem nas propriedades físicas e químicas das amostras**

Para avaliar a influência da decapagem química, sob diferentes condições operacionais, nas propriedades físicas e químicas, todas as amostras decapadas foram caracterizadas pelas análises descritas a seguir e os resultados foram comparados com os de uma amostra de ABS virgem, ou seja, peça de ABS injetada que não foi submetida aos processos de cromagem e decapagem.

##### **4.6.1 Análise termogravimétrica (TGA)**

A análise termogravimétrica foi realizada para avaliar as perdas de massa das amostras em função da temperatura e a faixa de temperatura na qual elas ocorrem. As amostras foram analisadas no equipamento da marca *TA Instruments*, modelo Q50 e submetidas a um gradiente de temperatura de 25 °C a 800 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, em atmosfera inerte de N<sub>2</sub> com fluxo de 40 mL/min. Esta análise foi realizada no Laboratório de Materiais da Universidade da Região de Joinville – UNIVILLE.

#### 4.6.2 Calorimetria diferencial exploratória (DSC)

A técnica de DSC mede o fluxo de calor quando a amostra é submetida a um programa de temperatura, ou seja, submetida a aquecimento ou resfriamento. O calor absorvido (endotérmico) ou liberado (exotérmico) pela amostra é registrado através de um termograma. As transições térmicas decorrentes de alterações físicas e químicas que ocorrem durante o aquecimento ou o resfriamento da amostra estão relacionadas com a perda ou ganho de energia ou com mudanças na capacidade calorífica específica da amostra.

As curvas de DSC foram obtidas em um módulo calorimétrico exploratório diferencial de marca *TA Instruments*, modelo Q20, equipado com um sistema de resfriamento tipo LNCA (nitrogênio líquido). A taxa de aquecimento foi de 10 °C/min em atmosfera inerte de N<sub>2</sub> a 50 mL/min. Foi utilizado um gradiente de temperatura de 25 a 125 °C, com isoterma de 1 minuto, seguido de resfriamento a -90 °C com isoterma de 1 min e reaquecimento a 125 °C. Os resultados apresentados foram obtidos das curvas do segundo aquecimento. Esta análise foi realizada no Laboratório de Materiais da Universidade da Região de Joinville – UNIVILLE.

### **4.7 Avaliação da modificação na superfície das amostras após decapagem**

#### 4.7.1 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier - reflexão total atenuada (FTIR/ATR)

Para avaliação dos grupos químicos presentes nas amostras, foram obtidos espectros FTIR/ATR por um espectrofotômetro equipado com acessório ATR, com cristal de seleneto de zinco (ZnSe), marca Perkin Elmer, modelo Frontier. A faixa de análise foi de 4000 a 600 cm<sup>-1</sup>, ângulo de incidência de 45°, resolução de 4 cm<sup>-1</sup> e um total de 32 varreduras por amostra. As análises foram realizadas no Laboratório de Materiais da UNIVILLE.



#### 4.7.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi empregada para analisar a morfologia da superfície das amostras. As amostras foram cortadas em pedaços pequenos, metalizadas com ouro para tornarem-se eletricamente condutoras, e então analisadas em microscópio eletrônico de varredura marca Jeol, modelo JSM-6390LV *Scanning Eletron Microscope*, equipado com filamento de tungstênio, aplicando voltagem de aceleração dos elétrons de 15 kV e magnificação das imagens de 3000 vezes. A análise foi realizada no Laboratório de Microscopia Eletrônica (LME) da UDESC.

#### 4.7.3 Microscopia de força atômica e rugosidade

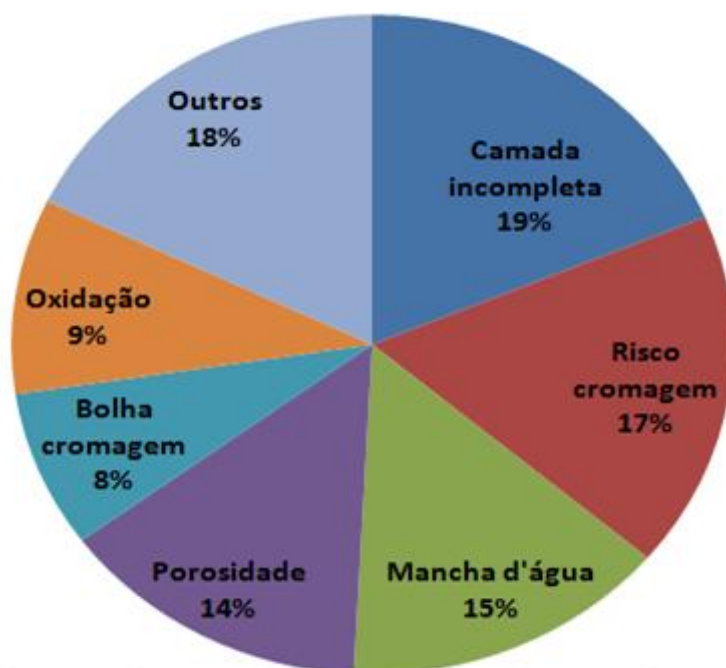
Para avaliação da morfologia em escala nanoscópica e rugosidade da superfície das amostras, foi utilizado um microscópio de força atômica, pertencente ao Laboratório de Optoeletrônica Orgânica e Sistemas Anisotrópicos (LOOSA) - Departamento de Física - CFM/UFSC, modelo *Nanosurf FlexAFM* da *Nanosurf*. As imagens foram adquiridas operando em modo intermitente (*Tapping Mode*), utilizando uma ponta modelo TAP190AI-G com raio menor que 10 nm, frequência de ressonância de 190 kHz, constante de mola de 48 N/m e velocidade de varredura de 1 linha/s. As imagens obtidas foram tratadas usando o programa WSxM e a partir destas foram extraídos os valores da rugosidade RMS (Root Mean Square) e gerados os perfis das variações de altura.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Inspeção visual

Na inspeção das peças cromadas e refugadas, os defeitos originados no processo de cromagem foram identificados e quantificados durante um mês de produção na empresa Sigmacrom e os resultados estão apresentados na Figura 9.

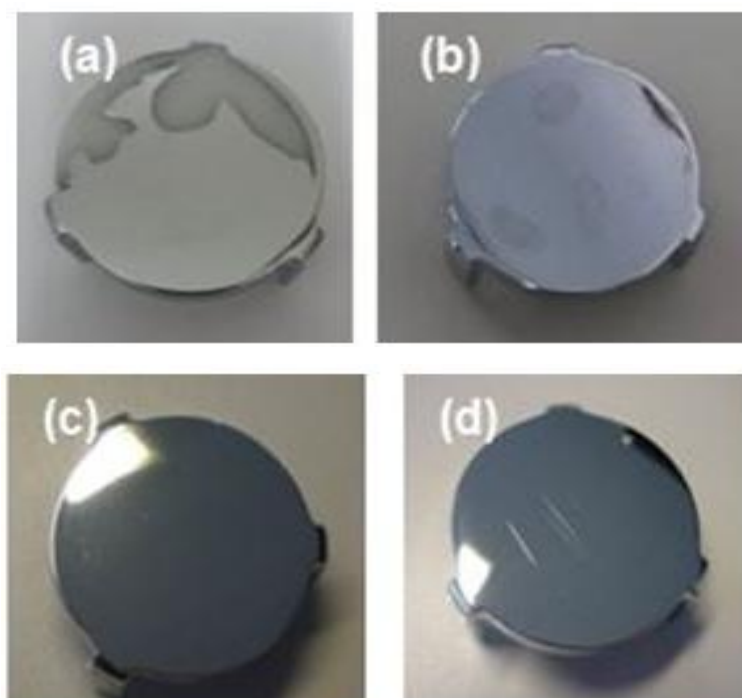
Figura 9 – Tipos e porcentagem de defeitos do processo de cromagem das peças.



Verifica-se pela Figura 9, que o defeito mais decorrente da etapa de cromagem foi camada incompleta (19%), seguido de riscos, mancha d'água, porosidade, oxidação e bolhas. Estes defeitos foram superficiais, ocorrendo apenas na camada cromada, não interferindo no material da peça injetada.

Na Figura 10 são mostradas imagens das peças com os principais tipos de defeitos encontrados.

Figura 10 – Defeitos encontrados nas peças após a cromagem: (a) camada incompleta, (b) mancha d'água, (c) porosidade e (d) riscos.



Estes defeitos são ocasionados devido ao manuseio inadequado das peças nos banhos, falha operacional, contaminação dos banhos, armazenamento em caixas que contêm resíduos de produtos químicos, falta de manutenção (troca) dos banhos de enxague, entre outros.

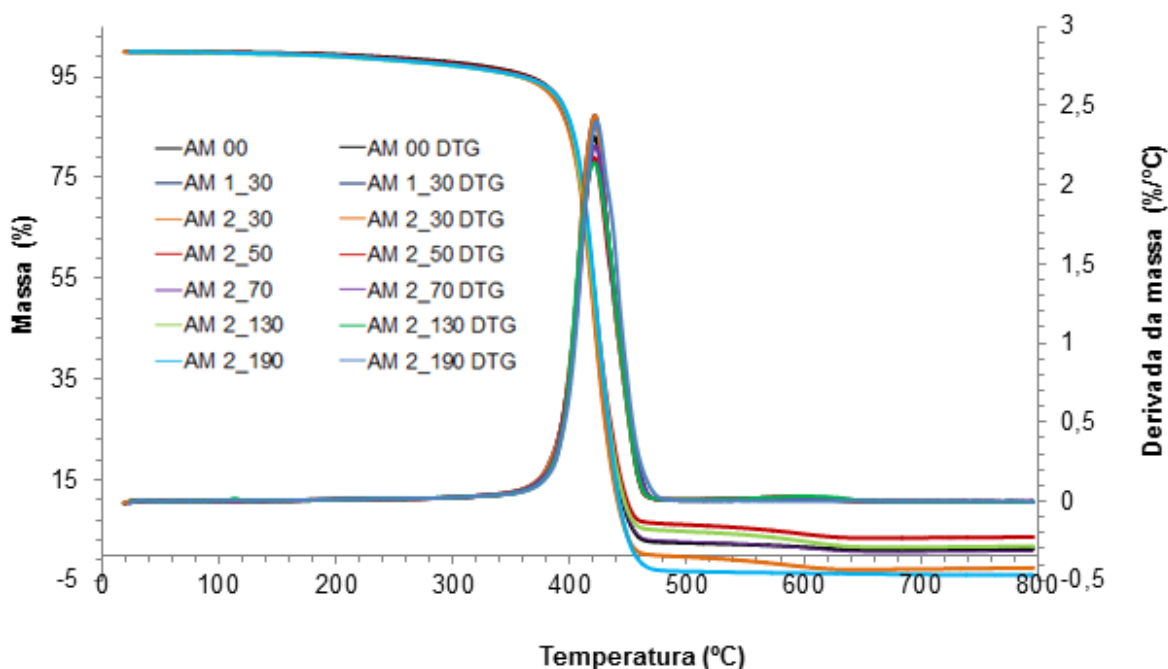
As peças que apresentaram tais defeitos, provenientes do processo de cromagem, foram avaliadas neste estudo, sendo submetidas à decapagem química e reprocessadas na cromagem.

## 5.2 Avaliação das propriedades térmicas das amostras

### 5.2.1 Análise termogravimétrica – TGA/DTG

Na Figura 11 estão apresentados os termogramas de TGA/DTG das amostras de ABS virgem e das amostras cromadas e decapadas por diferentes condições em ácidos clorídrico e nítrico.

Figura 11 - Termogramas de TGA/DTG das amostras de ABS virgem e decapadas por diferentes condições em ácidos clorídrico e nítrico.



Das curvas de TGA/DTG, observa-se que as amostras decapadas apresentaram o mesmo comportamento térmico que a amostra de ABS virgem, independente do número e tempos de decapagem aplicados.

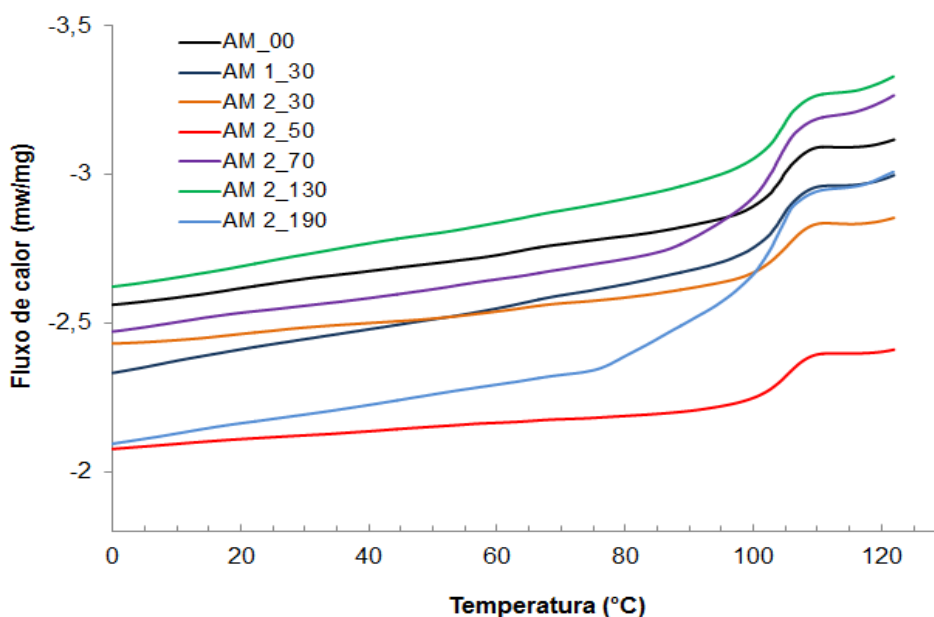
A degradação térmica das amostras ocorreu em apenas um estágio, com início em aproximadamente 340 °C, pico máximo em 420 °C e término em 480 °C. A perda de massa nesse estágio foi de aproximadamente 100%.

Salcher *et al* (2013) e Feng *et al* (2016) também observaram em seus estudos que a degradação térmica do ABS ocorreu em apenas um estágio, porém as temperaturas de degradação tiveram início em 343 °C e término aproximadamente em 400 °C, respectivamente. Hirayama (2015) avaliou a degradação térmica do ABS GP 35 reciclado e observou que a perda de massa ocorreu entre 385 e 420 °C. Estas diferenças nas temperaturas de degradação térmica do ABS pode estar relacionada à origem das amostras de ABS, uma vez que podem apresentar massas moleculares e proporções de butadieno, estireno e acrilonitrila diferentes, influenciando no processo de degradação térmica do material (SALCHER *et al*, 2013).

### 5.2.2 Calorimetria diferencial exploratória (DSC)

As curvas de DSC, obtidas do segundo aquecimento, das amostras de ABS virgem e decapadas por diferentes condições operacionais são mostrados na Figura 12.

Figura 12 - Curvas de DSC de segundo aquecimento das amostras de ABS virgem e decapadas por diferentes condições operacionais.



Na Tabela 5 são apresentadas as temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ) obtidas das curvas de DSC das amostras de ABS virgem e decapadas por diferentes condições operacionais.

Tabela 5 –  $T_g$  das amostras de ABS virgem e decapadas por diferentes condições operacionais.

Amostra	$T_g$ (°C)
<b>AM 00</b>	104,53
<b>AM 1_30</b>	104,58
<b>AM 2_30</b>	105,45
<b>AM 2_50</b>	105,32
<b>AM 2_70</b>	105,25
<b>AM 2_130</b>	104,85
<b>AM 2_190</b>	105,03

Assim como em TGA/DTG, verifica-se das curvas de DSC (Figura 12), que as amostras apresentaram comportamento térmico muito semelhante. A decapagem ácida não ocasionou alterações significativas na Tg do ABS. Os valores de Tg das amostras decapadas foram muito próximos ao da amostra de ABS virgem, variando de 104 a 105 °C.

Entretanto, observa-se que em duas amostras, AM2\_70 e AM2\_190, um pequeno acive em aproximadamente 85 e 75 °C, respectivamente, podendo ser provenientes de alguma contaminação da etapa de decapagem, visto que estas amostras foram decapadas por duas vezes e por tempos de imersão de 70 e 190 min.

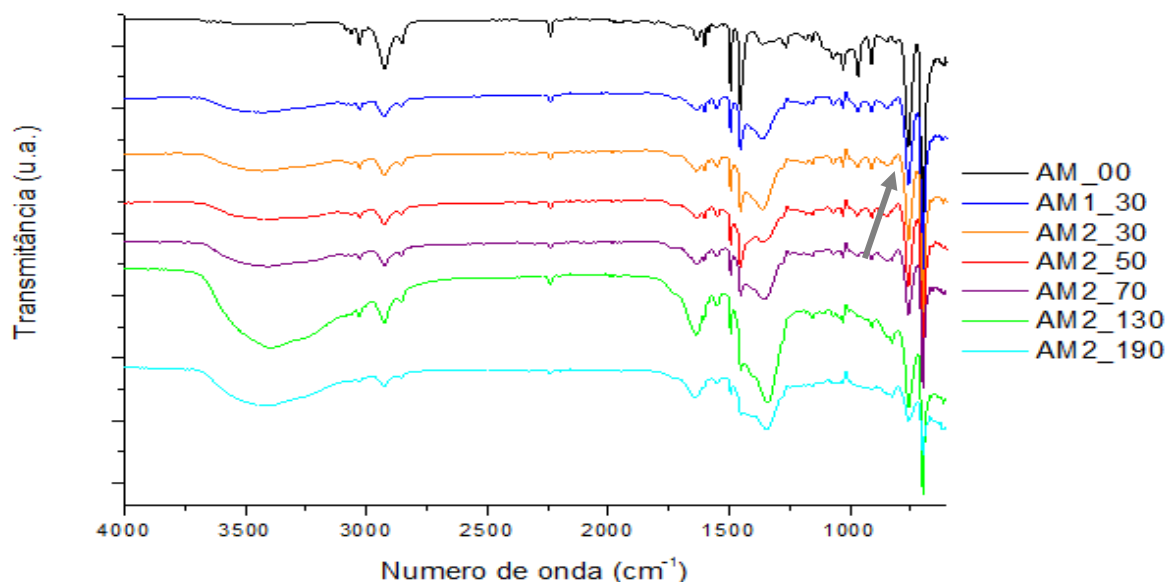
Os valores de Tg para o ABS virgem e decapado, conforme apresentado na Tabela 5, são similares aos obtidos por Kurek (2014) em seu estudo sobre modificação da superfície de peças em ABS GP 35 para adesão de camadas metálicas, cuja Tg foi de 105 °C. O valor da Tg pode variar dependendo do tipo de ABS, como pode ser observado nos estudos de Salcher *et al* (2013), que utilizaram amostras de ABS comercial e reciclado no processo de moldagem por deposição de material fundido (FDM) e obtiveram temperaturas de transição vítrea do ABS reciclado e comercial de 76,63 e 81,80 °C, respectivamente, sendo os valores menores que do ABS avaliado neste trabalho.

### **5.3 Avaliação da modificação da superfície das amostras**

#### **5.3.1 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier - reflexão total atenuada (FTIR/ATR)**

Os espectros de FTIR/ATR das amostras de ABS virgem e decapadas em ácidos clorídrico e nítrico por diferentes condições operacionais estão apresentados na Figura 13.

Figura 13 - Espectros de FTIR/ATR das amostras em ABS virgem e decapadas em ácidos clorídrico e nítrico por diferentes condições operacionais.

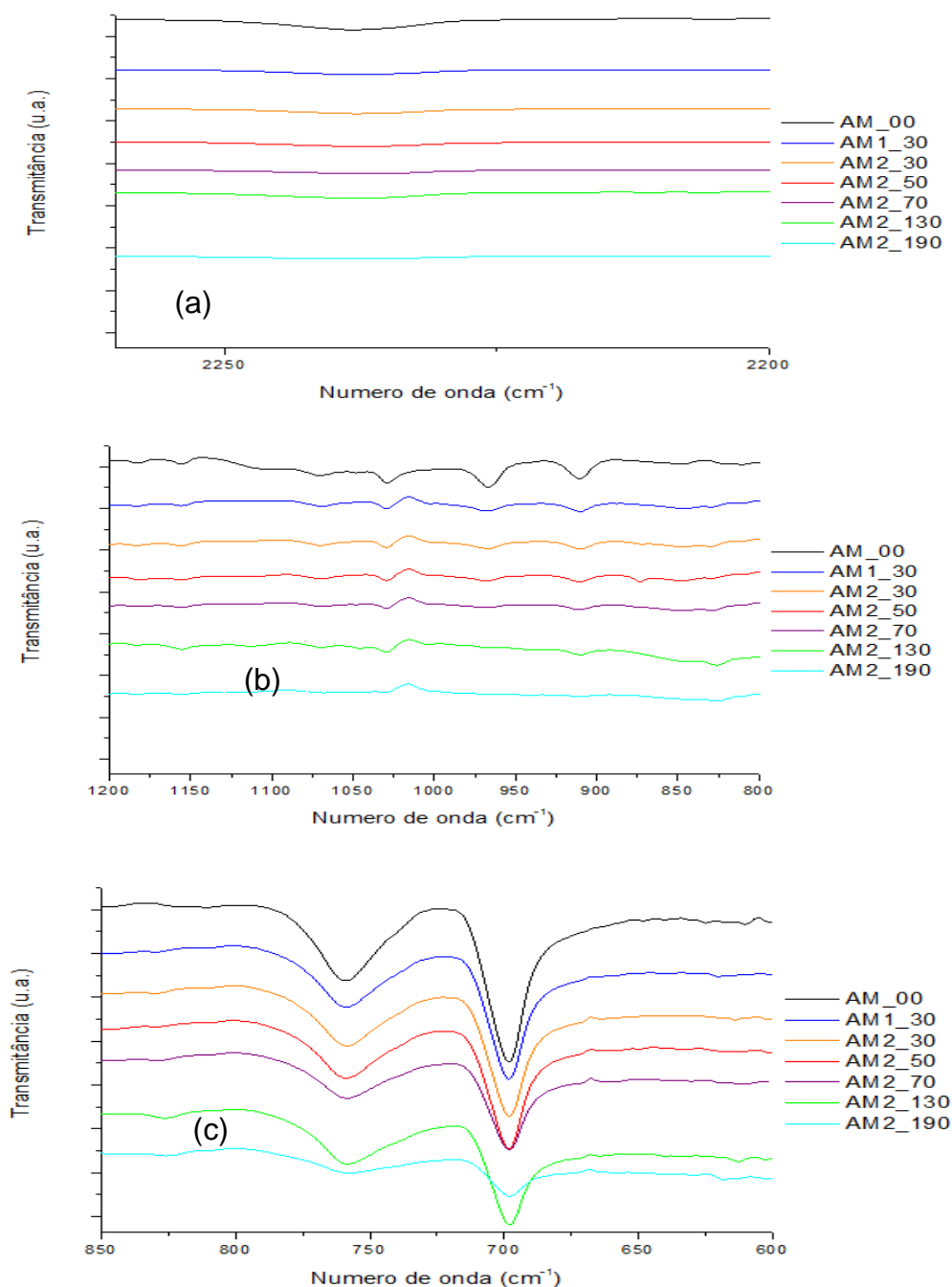


Observa-se dos espectros da Figura 13, picos em 2238,06  $\text{cm}^{-1}$  referente à acrilonitrila (ligações  $-\text{C}\equiv\text{N}-$ ), ao butadieno (ligações  $-\text{CH}=\text{CH}-$ ) na região de 910 e 1155  $\text{cm}^{-1}$  e ao estireno [ligações  $-\text{CH}-(\text{C}_6\text{H}_5)$ ] de 698 a 758  $\text{cm}^{-1}$  e ligações C-H em 3027  $\text{cm}^{-1}$  (SUZUKI e WILKIE, 1994).

Na amostra virgem (AM\_00) e nas demais amostras cromadas e decapadas em ácidos clorídrico e nítrico, verifica-se também, a presença de uma banda de absorção em 3250  $\text{cm}^{-1}$ , característica de ligações O-H, as quais são correspondentes às ligações de hidrogênio intramoleculares. Estas bandas se intensificam em decorrência da umidade absorvida pelas amostras em cada etapa dos processos de decapagem e cromagem, devido à porosidade ocasionada pelos ácidos na superfície do material.

Na Figura 14 estão apresentados os espectros de FTIR/ATR apresentados na Figura 13, porém ampliados nas principais regiões dos componentes do ABS para melhor visualização das alterações ocorridas após a decapagem ácida.

Figura 14 - Espectros de FTIR/ATR ampliados nas regiões dos componentes do ABS, sendo (a) acrilonitrila, (b) butadieno e (c) estireno.



Com a ampliação dos espectros FTIR/ATR nas regiões relacionadas aos componentes do ABS (Figura 14), pode ser melhor observado que a intensidade dos picos e bandas de absorção referentes à acrilonitrila, butadieno e estireno diminui com o aumento do número de decapagens e do tempo de imersão das amostras em ácidos clorídrico e nítrico. Verifica-se que não só o butadieno sofre degradação, mas também os demais componentes.



A modificação da superfície do ABS por tratamento químico (condicionamento), para posterior deposição de camadas metálicas, converte superfícies poliméricas hidrofóbicas e lisas em superfícies hidrofílicas e rugosas, por meio de quebra de ligações químicas e oxidação. Tal tratamento permite a obtenção de uma superfície com pontos de ancoramentos físicos e químicos que contribuem para a adesão das camadas metálicas na superfície do polímero (CHAN, 1994). Porém, o condicionamento e a decapagem ácida em condições mais severas podem prejudicar a adesão metálica (KUREK *et al*, 2016).

Na decapagem de superfícies poliméricas cromadas, a escolha do produto químico usado como decapante e as condições operacionais como tempo de imersão e temperatura da solução, devem ser avaliadas, visando ocasionar alterações somente na superfície e evitar a degradação do polímero, de tal forma que não haja perdas nas suas propriedades, que podem influenciar negativamente na sua aplicação posterior e com isso dificultar o reprocesso das peças refugadas, tanto por nova cromagem como por injeção das peças decapadas.

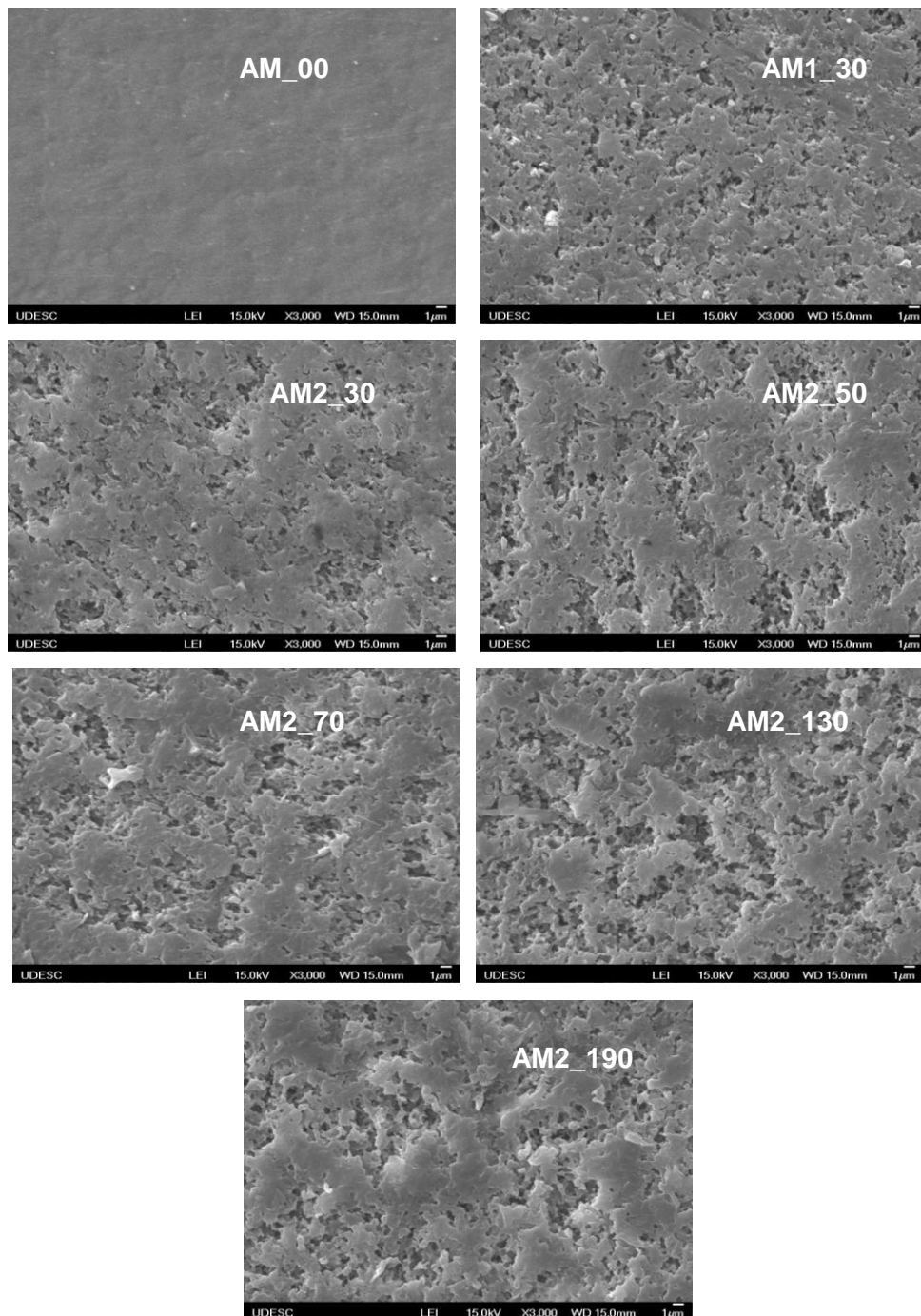
Conforme Klein (2009), que usou o ABS comercial GPM 5600, fabricado pela GE, em seu estudo sobre avaliação da degradação do ABS após envelhecimento térmico e fotooxidativo, as principais bandas e picos que compõem o ABS foram as mesmas que as obtidas neste trabalho, porém o autor observou uma redução da concentração de ligações C=C encontrada na fase elastomérica do ABS. Esta redução sugere a degradação do polímero, a partir da quebra de ligações duplas, podendo formar ligações cruzadas, elevando a rigidez do polímero

### 5.3.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Na Figura 15 estão apresentadas as micrografias de MEV da superfície das amostras de ABS virgem e das amostras cromadas e decapadas sob diferentes condições operacionais.

A microscopia eletrônica de varredura foi empregada com o objetivo de avaliar se a decapagem ácida, além de remover a camada metálica, ocasiona alterações na morfologia da superfície das amostras de ABS.

Figura 15 - MEV da superfície das amostras de ABS virgem e decapadas por diferentes condições operacionais.



Verifica-se das micrografias de MEV, Figura 15, que além da remoção da camada metálica, a decapagem proporciona alterações significativas na

morfologia da superfície das amostras. A amostra de ABS virgem (AM\_00), não cromada, apresenta uma superfície lisa e bastante uniforme, ausente de poros e cavidades. Observa-se apenas leves ondulações originadas em função das imperfeições devido ao tipo de polimento empregado na superfície do molde no qual a peça de ABS foi injetada. Quando comparada a amostra de ABS virgem (AM\_00) com a amostra decapada uma vez, por 30 minutos de imersão (AM1\_30), observa-se uma superfície rugosa com poros bem distribuídos e com formatos irregulares, evidenciada pela presença de cavidades, microvales e reentrâncias. Mantendo o tempo de decapagem em 30 minutos e aumentando o número de decapagem para duas vezes, verifica-se um aumento no tamanho dos poros. Verifica-se também, que quanto maior o tempo de imersão em ácido nítrico, mais intenso foi o ataque na superfície do material.

As amostras de ABS submetidas a duas decapagens foram cromadas três vezes e, antes de cada etapa de cromagem, foram imersas em solução sulfocrômica no pré-tratamento (banho condicionante), conforme fluxograma do processo galvânico apresentado na Figura 4. A solução sulfocrômica remove parte dos componentes do ABS, principalmente, do butadieno, causando a formação de poros, além de ocasionar oxidação da superfície (KUREK *et al*, 2015; KUREK *et al*, 2016). Esta modificação superficial foi mais intensificada com a decapagem ácida em condições operacionais mais severas (tempo de imersão em ácido nítrico e número de decapagens maiores), conforme observado por MEV.

Teixeira e Santini (2005) estudaram o condicionamento da superfície de peças em ABS substituindo a solução sulfocrômica (geralmente empregada pelas empresas galvânicas) por ácido nítrico (65%), com concentração de 200 ml/L e tempo de imersão de 20 minutos. Nas micrografias de MEV obtidas pelos autores, também foi verificada a presença de poros e reentrâncias na superfície do ABS, ou seja, o ácido nítrico promoveu a remoção de parte dos componentes do ABS, assim como a solução sulfocrômica. Neste estudo, também foram realizados testes de adesão após deposição das camadas metálicas, e conforme descrito pelos autores, a rugosidade formada foi suficiente para uma boa adesão metal-polímero.

### 5.3.3 Microscopia de força atômica (AFM)

Nas Figuras 16 e 17 estão apresentadas as imagens de AFM e os gráficos do perfil de rugosidade da superfície das amostras de ABS virgem e decapadas sob diferentes condições operacionais.

Figura 16 - Imagens de AFM da superfície das amostras (AM\_00), (AM1\_30), (AM2\_30), (AM2\_50), (AM2\_70), (AM2\_130) e (AM2\_190).

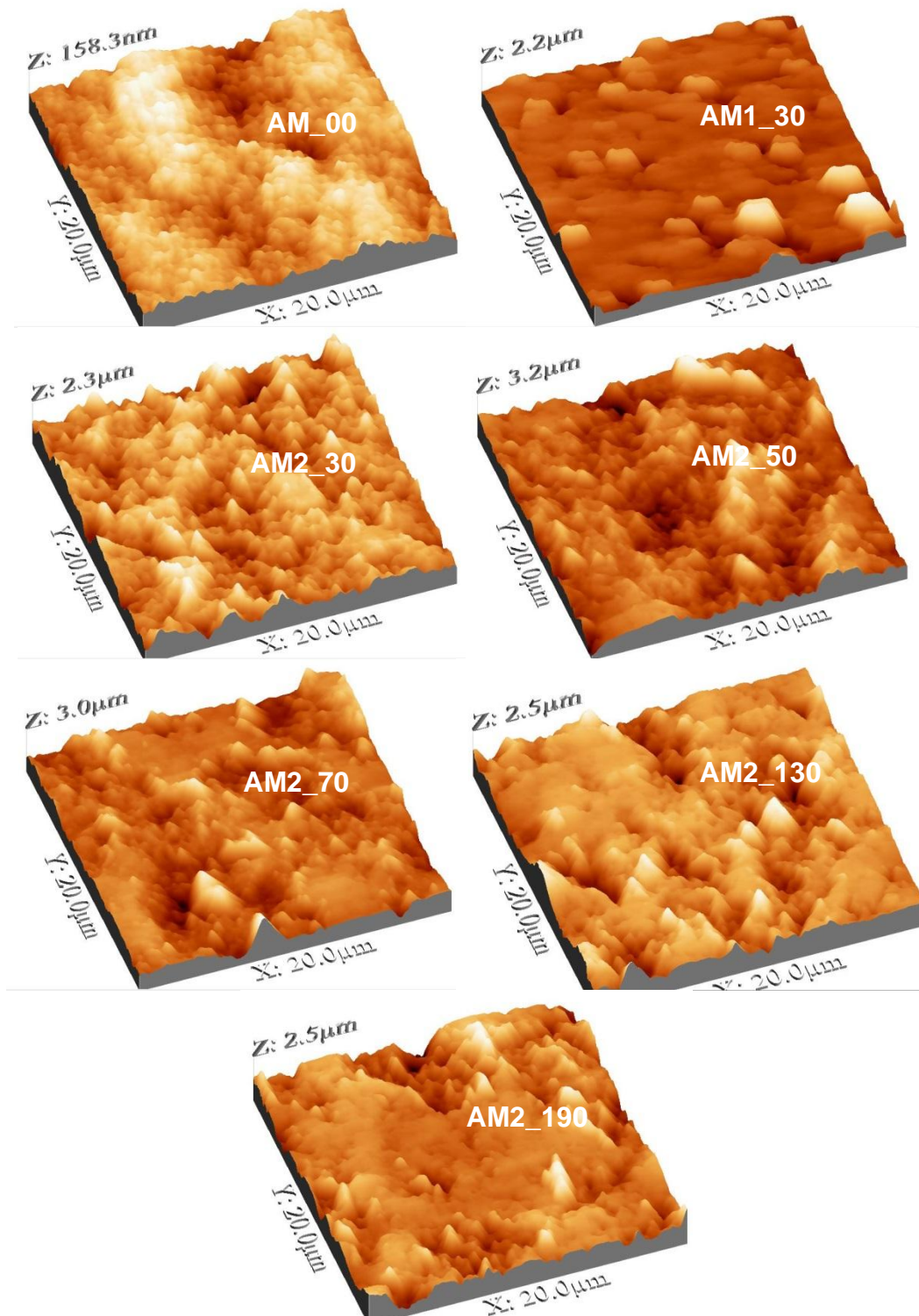
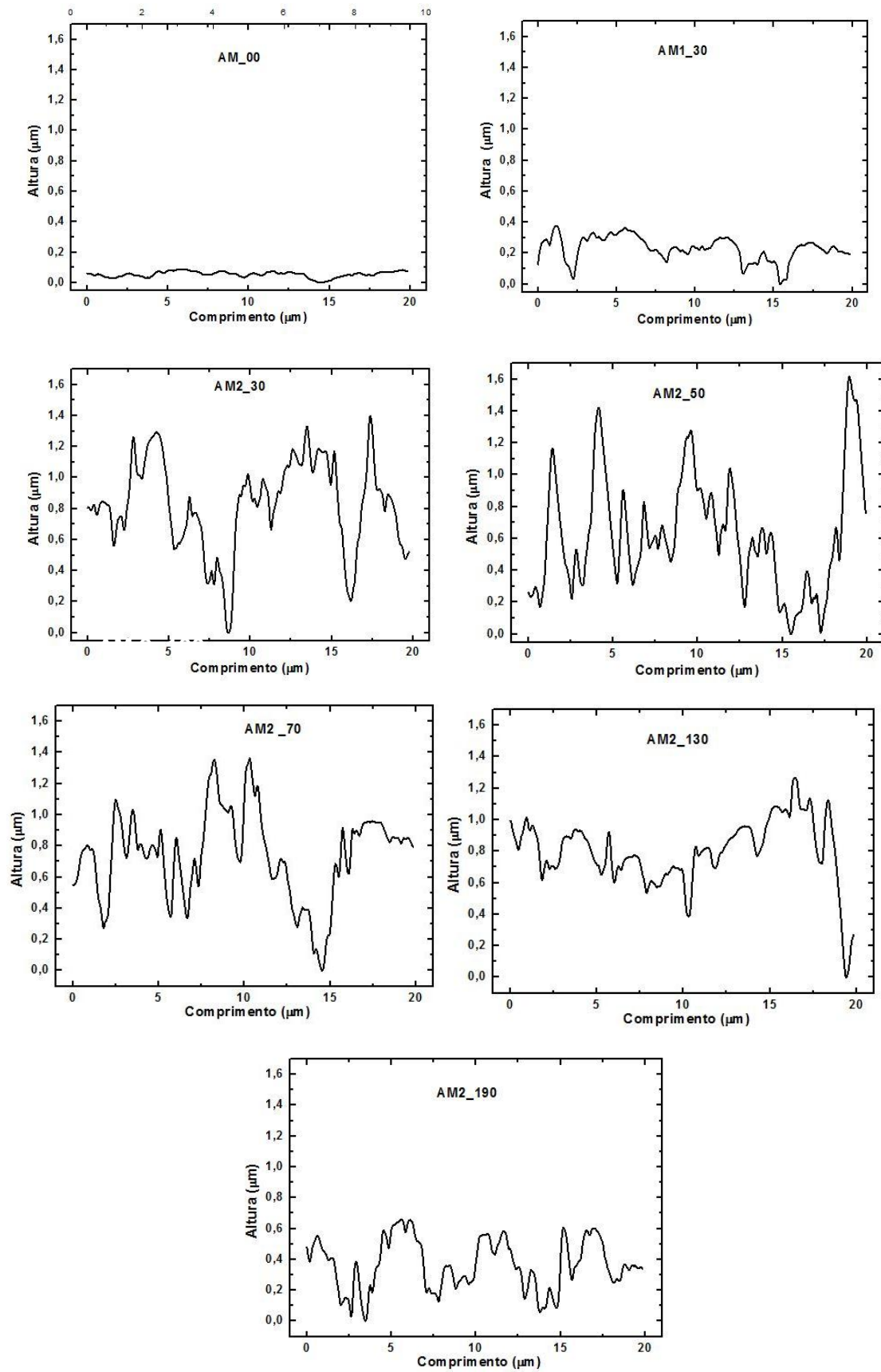


Figura 17 - Gráficos do perfil de rugosidade da superfície das amostras (AM\_00), (AM1\_30), (AM2\_30), (AM2\_50), (AM2\_70), (AM2\_130) e (AM2\_190).



Observa-se da imagem de AFM da amostra de ABS virgem (AM\_00), uma superfície pouco rugosa, sem a presença de picos, o que pode ser verificado também no gráfico do perfil de rugosidade (Figura 17) da mesma amostra. A amostra decapada por uma vez com tempo de imersão de 30 minutos (AM1\_30) apresenta alguns picos na superfície, com estruturas menos agudas, do tipo colinas. Com o aumento do número de decapagens para duas vezes e com tempo de imersão de 30 minutos (AM2\_30), os picos são mais acentuados e melhor distribuídos na superfície. Este comportamento é observado para até 50 minutos de imersão em ácidos (AM2\_50). Porém, a imersão das amostras por tempos maiores ocasiona redução do número e da intensidade dos picos na superfície. Conforme descrito anteriormente nos resultados das análises de MEV, o condicionamento em solução sulfocrômica por duas vezes e a exposição por maior tempo em ácido nítrico promovem remoção mais intensa dos componentes do ABS na superfície das amostras, fazendo com que o diâmetro dos poros aumente, com vales e reentrâncias e cavidades menos profundas, ou seja, com menor amplitude de rugosidade.

Na Tabela 6 estão apresentados os valores de rugosidade obtidos das imagens de AFM, das amostras de ABS virgem e decapadas por diferentes condições operacionais.

Tabela 6 - Rugosidade das amostras de ABS virgem e decapadas por diferentes condições operacionais, obtidas através de AFM.

Amostra	Rugosidade (nm)
AM 00	22,11 ±1,00
AM 1_30	221,2 ±16,3
AM 2_30	293,8 ±3,28
AM 2_50	399,5 ±1,34
AM 2_70	336,8 ±4,04
AM 2_130	281,2 ±13,0
AM 2_190	161,6 ±1,00

A amostra de ABS virgem (AM\_00), somente injetada, apresentou baixo valor de rugosidade, de 22,11 nm, quando comparada com as amostras cromadas e decapadas por diferentes condições operacionais. Após ser submetida a uma decapagem por 30 minutos de imersão, a amostra de ABS cromada apresentou rugosidade 90% maior que a da amostra de ABS virgem. Com o aumento do número de decapagens (duas vezes) e do tempo de imersão para até 50 minutos houve aumento na rugosidade das amostras. Tempos de imersão maiores ocasionaram diminuição da rugosidade na superfície das amostras, no entanto, a amostra AM2\_190, ainda apresentou rugosidade maior que a da amostra de ABS virgem.

Em estudo realizado por Kurek *et al* (2016), a amostra de ABS virgem apresentou superfície com rugosidade de 44,0 nm e após condicionamento em solução sulfocrômica por 15 minutos, houve aumento na rugosidade para 168,9 nm. Conforme descrito anteriormente e a partir deste resultado, verifica-se que a solução sulfocrômica usada no pré-tratamento químico já ocasiona um aumento significativo na rugosidade da superfície do ABS e que com a decapagem ácida da amostra cromada esse aumento é mais acentuado.

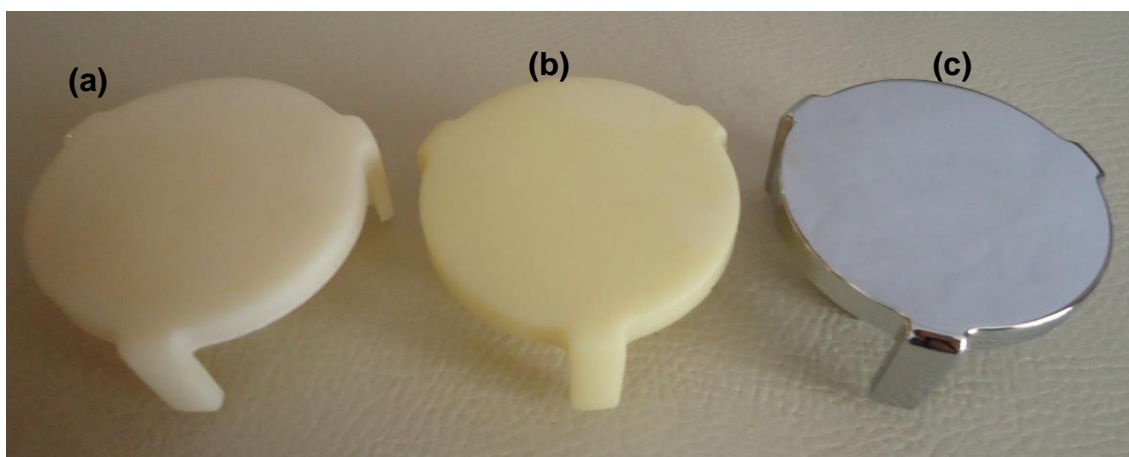
Em condições mais severas de decapagem ácida, a quantidade de material (componentes do ABS) removida da superfície é maior, formando poros com diâmetros maiores, porém menos profundos, conforme visualizado nas imagens de MEV e AFM e nos gráficos de perfil de rugosidade, diminuindo assim a rugosidade.

## **5.4 Avaliação da qualidade da camada metálica depositada nas amostras decapadas**

### **5.4.1. Inspeção visual**

Na Figura 18 estão apresentadas fotos das peças em ABS decapadas e submetidas a nova cromagem.

Figura 18 - Fotos das peças em ABS: (a) decapada uma vez, (b) decapada por duas vezes e (c) decapada por duas vezes e cromada.



Após a nova cromagem das amostras decapadas nas diferentes condições, as mesmas foram avaliadas por inspeção visual e verificou-se que não apresentaram defeitos oriundos do processo de cromagem, como aspereza, camada cromada incompleta, bolhas, entre outros, conforme mostrado na Figura 18. Todas as amostras avaliadas foram aprovadas neste teste.

#### 5.4.2 Adesão da camada metálica - Corte cruzado e choque térmico

Na Tabela 7 são mostrados os resultados dos testes de adesão da camada metálica (corte em grade e choque térmico) das peças decapadas após a nova cromagem.

Tabela 7 - Resultados do teste de adesão após a nova cromagem.

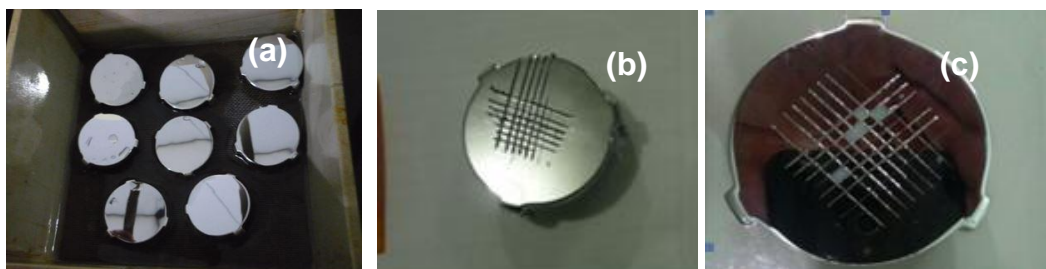
<b>Amostras</b>	<b>Resultado</b>	<b>Tipo de defeito</b>
<b>AM1_30</b>	Aprovado	-
<b>AM2_30</b>	Aprovado	-
<b>AM2_50</b>	Reprovado	Desplacamento
<b>AM2_70</b>	Reprovado	Desplacamento
<b>AM2_130</b>	Reprovado	Desplacamento
<b>AM2_190</b>	Reprovado	Desplacamento



Verifica-se dos resultados apresentados na Tabela 7, que as amostras cromadas foram refugadas após a segunda decapagem, quando aplicados tempos de imersão maiores que 30 minutos. O critério para aprovação no teste de adesão foi que as cinco peças testadas não poderiam apresentar deslocamento da camada metálica.

Na Figura 19 estão apresentadas fotos das peças após os ensaios de teste de adesão.

Figura 19 - Fotos das peças decapadas e cromadas após os testes de adesão, sendo aprovadas: (a) nos testes de choque térmico, e (b) corte em grade; e (c) refugada no teste de corte em grade.



O número de decapagens, o tempo de imersão nos ácidos e a rugosidade da superfície influenciaram diretamente na adesão metal-polímero. Aumentando o número de decapagens e o tempo de imersão das peças nos ácidos ficou comprovado a partir dos testes de adesão, que com tempo de imersão acima de 30 minutos na solução decapante ocorre deslocamento da camada cromada.

Devido às peças não apresentarem defeitos, a partir do controle do tempo de decapagem (30 minutos), torna-se possível o reprocessamento das mesmas na cromagem, não sendo necessário comercializá-las como sucata ou enviar as peças cromadas/decapadas para aterro industrial, gerando economia para a empresa e reduzindo a extração de novas matérias-primas do meio ambiente para produção do polímero ABS.

## 6 CONCLUSÃO

Neste trabalho, foi avaliada a influência da decapagem ácida de peças em ABS cromadas refugadas no reprocessamento por nova cromagem. Verificou-se que a decapagem com ácidos clorídrico e nítrico ocasionou a remoção da camada metálica da superfície das peças em ABS cromadas, e que o número de decapagens e o tempo de imersão interferem diretamente na adesão da camada metálica.

Por meio das análises de FTIR/ATR, notou-se que houve remoção de parte dos componentes que formam o ABS, verificado pela diminuição da intensidade dos picos relacionados a estes componentes. Esses resultados foram corroborados por MEV e AFM, observando-se a formação de microporos, reentrâncias e microvales.

Com a análise destes resultados, pode-se comprovar que com duas decapagens e tempos de imersão acima de 30 minutos influenciaram negativamente na qualidade da deposição metálica, ocasionando deslocamento. Portanto, visando o reprocesso das peças na cromagem, sugere-se que as mesmas devam ser submetidas a apenas uma decapagem e o tempo de imersão na solução decapante deve ser controlado, ou seja, o suficiente para a remoção da camada metálica. Embora com duas decapagens as peças tenham sido aprovadas, para segurança do processo o recomendado é que para o reprocessamento seja realizado somente uma decapagem.

O melhor tempo verificado nos testes para definição do reprocesso das peças cromadas foi de 10 minutos de imersão no ácido clorídrico e de 20 minutos de imersão no ácido nítrico.

Ainda não existem na literatura pesquisas sobre o reprocessamento de peças cromadas após a decapagem. Este trabalho demonstrou que é possível a produção de peças cromadas após a decapagem, mantendo os padrões de qualidade especificados pela empresa galvânica.

O emprego de tecnologias mais limpas a partir do reaproveitamento de peças em ABS que seriam destinadas para aterro industrial ou vendidas como sucata contribuirá para a preservação do meio ambiente por meio da minimização da geração de resíduos e do uso de matérias primas virgens.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABENOJAR, J.; COQUE, R. T.; MARTÍNEZ M, A.; MARTÍNEZ, J. M. M. *Surface modifications of polycarbonate (PC) and acrylonitrile butadiene styrene (ABS) copolymer by treatment with atmospheric plasma*. Surface and Coatings Technology, v. 203, n. 16, p. 2173-2180, 2009.

ABNT NBR10283: Revestimentos eletrolíticos de metais e plásticos sanitários – 2008.

ACTIVAS – Ficha técnica - <http://www.activas.com.br/fichas/abs-basf/GP-35.pdf>, acesso em 01/12/16.

AGARWAL N.; VOLKERS, A. Blendas de PC/ABS facilitam o processo de cromação. Revista Plástico Industrial, São Paulo, ano X, n.116, p.34-43, 2008.

ASTM B604-91 - Standard Specification for Decorative Electroplated coatings of Copper Plus Nickel Plus Chromium on Plastics, 2008.

ASTM D 3359 - Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test, 2015.

BAIFUS, J. Reutilização do ABS resultante de peças cromadas desmetalizadas quimicamente através de blenda binária ABS/BR. 2010. 87f. Bacharel em Engenharia de Plásticos, Unisociesc, IST, 2010.

BAZZAOUIA, M.; MARTINS, J. I.; BAZZAOUIA, E. A.; ALBOURINE, A. *Environmentally friendly process for nickel electroplating of ABS*. Applied Surface Science, v. 258, p. 7968-7975, 2012.

BRUYN, K.; STAPPEN M. V.; DEURWAEDER, H. D.; ROUXHET, L.; CELIS, J. P. *Study of pretreatment methods for vacuum metallization of plastics*. Surface and Coatings Technology, p. 710-715, 2013.

BRYDSON, J. A. *Plastics Materials*. 7 ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2000.

CHAN, C. M. *Polymer surface modification and characterization*. Munich: Hanser/Gardner Publications INC., 1994.

CLARKE, T. Tecnologia de metalização em plásticos. *Revista Tratamento de Superfície*, n. 172, p. 74-79, 2012.

DEYNA, A. Metalização de polímeros empregados no setor automotivo. 2015. 91f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Automotiva, Universidade Federal de Santa Catarina, Joinville, 2015.

DUGUET, T.; SENOCQ, F.; LAFFONT, L.; VAHLAS, C. *Metallization of polymer composites by metalorganic chemical vapor deposition of Cu: Surface functionalization driven films characteristics*. *Surface and Coatings Technology*, v. 230, p. 254-259, 2013.

ENGHAG, P. *Steel wire technology Applied Materials Technology*. Repro Örebro University, 2003.

FENG, J.; CARPANESE, C.; FINA, A. *Thermal decomposition investigation of ABS containing Lewis-acid type metal salts*. *Polymer Degradation and Stability*, v. 129, p. 319-327, 2016.

FERREIRA, B. Especificação do produto. *Boletim técnico*, Paraná, 2016.

FÖLDES, P. A.. *Galvanotécnica Prática*. v.2, São Paulo: Polígono, 1973.

GABRIEL, A. P.; GROCHAU, I. H.; SANTANA, R. M. C.; VEIT, H. M. Reciclagem de carcaças de monitores: propriedades mecânicas e morfológicas. *Polímeros Ciência e tecnologia*, v. 23, n. 6, p. 823-831, 2013.

GUEDES, B.; FILKAUSKAS, M. E. O plástico, 2 ed. v. 1. São Paulo: Érica, 1986.

HIRAYAMA, D. Reciclagem do copolímero acrilonitrila-butadieno-estireno e do poliestireno de alto impacto oriundos de rejeitos de equipamentos elétricos e eletrônicos na forma de blendas poliméricas. 2015. 215f. Tese de Doutorado, Escola de engenharia de Lorena. 2015.

JUNIOR, C. L. Tecnologia de metalização em plásticos. Revista Tratamento de Superfície, n. 176, p.52-57, 2012.

KLEIN, F. Estudo da degradação termomecânica e fotooxidativa de poli (acrilonitrilabutadieno- estireno) para fins de reciclagem primária. 2009. 56f. Dissertação - Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais Florianópolis, Universidade Federal de Santa Catarina, 2009.

KULICH, D. M.; WOLKOWICZ, M. D.; ABS. In: KIRK, O. (Eds.). Enciclopédia de Tecnologia Química. v. 1. Nova York: John Wiley & Sons, p. 391-411, 1993.

KUREK, A. P. Avaliação da redução e substituição do ácido crômico na etapa de condicionamento químico de peças em ABS. 2008. 110f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) – Universidade da Região de Joinville, Joinville/SC, 2008.

KUREK, A. P. Modificação da superfície de peças em PVC e blendas PVC/ABS para adesão de camadas metálicas. 2014. 110f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis/SC, 2014.

KUREK, A. P.; DOTTO, M. E. R.; SELLIN, N.; ARAÚJO, P. H. H. Tratamento químico superficial e metalização de ABS, PVC e blendas de PVC/ABS, Polimeros Ciência e Tecnologia, n. 2, v. 25, p. 212-218, São Paulo, 2015.

KUREK, A. P.; DOTTO, M. E. R.; ARAÚJO, P. H. H.; SELLIN, N. *Evaluation of the etching and chrome plating on the ABS, PVC and PVC/ABS blends surface*. Journal of Applied Polymer Science. v. 134, p. 44571-44581, 2016.

LI, G.; LU, S.; PANG, J.; BAI, Y.; ZHANG, L.; GUO, X. *Preparation, microstructure and properties of ABS resin with bimodal distribution of rubber particles*. Materials Letters, v. 66, p. 219–221, 2012.

MANO, E.; MENDES, L. C. *Introdução a Polímeros*, Edgard Blücher, 1999.

MAO; N. D.; THANH, T. D.; THUONG, N. T.; GRILLET, A. C.; KIM, N. H.; LEE, J. H. *Enhanced mechanical and thermal properties of recycled ABS/nitrile rubber/nanofil N15 nanocomposites*, Composites Part B: Engineering, v. 93, p. 280-288, 2016.

McCASKIE, J. E. *Plating on plastics: A survey of mechanisms for adhering metal films to plastic surfaces*. Metal Finishing, v. 104, n. 5, p. 31-39, 2006.

MOORE, J. D. *Acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) – a review*. Composites, v. 4, n. 3, p. 118-130, 1973.

PAOLI, M. A. *Degradação e Estabilização de Polímeros*, livro, 2ª versão *on line* (revisada) Chemkeys, Editado por João Carlos de Andrade, 2008.

RAHIMI, M.; ESFAHANIAN, M.; MORADI, M. *Effect of reprocessing on shrinkage and mechanical properties of ABS and investigating the proper blend of virgin and recycled ABS in injection molding*. Journal of Materials Processing Technology, n. 214, p. 2359-2365, 2014.

RASTOMJEE, C. S.; KEIL, M.; SOTOBAYASHI, H.; BRADSHAW, A. M.; LAMONT, C. L. A.; GADOR, D.; UMBACH, E. *Aluminium metallisation of argon and oxygen plasma-modified polycarbonate thin film surfaces*. Applied Surface Science, v. 136, p. 280-297, 1998.

RETO, M. A. S. ABS - Em ritmo de crescimento no mercado brasileiro, a resina só está disponível via importação. Revista Plástico Moderno, São Paulo, ano 34, n. 409, 2008.

SALCHER, A.; HOWARTH, J. L. L.; MOLINARI, E. J.; FOGGIATTO, J. A. Utilização de copolímero acrilonitrila butadieno estireno (ABS) reciclado no processo de modelagem por fusão e deposição (FDM). 7º Congresso Brasileiro de engenharia de fabricação. Penedo, Itatiaia, RJ, 2013.

SALMORIA, G. V.; KÜCHLER, M. M.; AHRENS, C. H.; LAFRATTA F. Deposição de filmes metálicos por *magnetron sputtering* em policarbonato: avaliação de ensaios para determinação e definição de qualidade. Anais do 9º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2009.

SANCHES, E. M. S.; FELISBERTI, M. I.; COSTA, C. A.; GALEMBECK, F. Avaliação da degradação térmica e fotooxidativa do ABS para fins de reciclagem. Polímeros – Ciência e Tecnologia, São Carlos, v.13, n.3, p. 166-172, 2003.

SANT'ANNA, J. P. Galvanoplastia - investimento em tecnologia avançada estimula a concentração de negócios. Revista Químicos e Derivados, São Paulo, ano 38, n. 456, 2006.

SANTINI, M. C. Condicionamento de superfícies de plástico ABS para metalização. 2000. 70f. Dissertação (Mestrado). Rio de Janeiro: PUC-RJ, 2000.

SILLOS, R. M. Manual Técnico de tratamento de superfícies Surtec, São Paulo: SurTec do Brasil, 2012.

SHIPWAY, P. H.; BROMLEY, J. P. D.; WESTON, D. P. *Removal of coatings from polymer substrates by solid particle blasting to enhance reuse or recycling.* Wear, v. 263, p. 309-317, 2007.

SOARES, E. Caracterização de componentes inorgânicos e tipos de polímeros em materiais plásticos metalizados. 2002. 63f. Dissertação de mestrado IPEN. SP, 2002.

STOECKHERT, K.; BURKART, W; IRMSCHER, P.; KÜHNE, G.; LENDLE, E.; MÜLLER, J.; OEBIUS, E.; ROTH, E.; SCHMIDT, P.; WALTER, H.; WINTERHALTER, H. *Tratamiento de las superficies de plástico*. Barcelona, 1977.

SUZUKI, M.; WILKIE, C. A. The *thermal degradation of acrylonitrile butadiene styrene terpolymer as studied by TGA/FTIR*. *Polymer Degradation and Stability*, p. 217-221, 1994.

TAKASCH, M., IKEDA, M., OKA, H. *Method of electroplating non-conductive materials*. Patente, Japão, n. 5, p. 543-908, jun., 1999.

TEIXEIRA, L. A.; SANTINI, M. C. *Surface conditioning of ABS for metallization without the use of chromium baths*. *Journal of Materials Processing Technology*, n. 170, p. 37-41, 2005.

TIGANIS, B. E.; BURN, L. S.; DAVIS, P.; HILL, A. J. *Thermal degradation of acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) blends*. *Polymer Degradation and Stability*, v. 76, p. 425-434, 2002.

XU, W.; ZHUANG, M.; ZHANG, C. *Environmentally friendly copper metallization of ABS by Cu-catalysed electroless process*. *Rare Metal Materials and Engineering*, v. 45, p. 1709-1713, 2016.

WANG, G.; LI, N.; LI, D. *Efectt of Pd ions in the chemical etching solution*. *Materials*, v. 14, n. 3, p. 286, 2007.

WIEBECK H.; HARADA J. *Plásticos de Engenharia – Tecnologia e Aplicações*. São Paulo: Artliber Editora, 2005.



# AUTORIZAÇÃO

Nome do autor:

RG:

Título da Dissertação:

Autorizo a Universidade da Região de Joinville – UNIVILLE, através da Biblioteca Universitária, disponibilizar cópias da dissertação de minha autoria.

Joinville, de de 2017.

---

Assinatura do aluno