

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

AVALIAÇÃO DA REDUÇÃO E SUBSTITUIÇÃO DO ÁCIDO CRÔMICO NA
ETAPA DE CONDICIONAMENTO QUÍMICO DE PEÇAS EM ABS

ANA PAULA KUREK

JOINVILLE - SC

2008

ANA PAULA KUREK

**AVALIAÇÃO DA REDUÇÃO E SUBSTITUIÇÃO DO ÁCIDO CRÔMICO NA
ETAPA DE CONDICONAMENTO QUÍMICO DE PEÇAS EM ABS**

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^a. Dr^a. Noeli Sellin

JOINVILLE - SC

2008

Termo de Aprovação

“ Avaliação da redução e substituição do ácido crômico na etapa de condicionamento químico de peças em ABS”

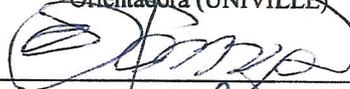
por

Ana Paula Kurek

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.

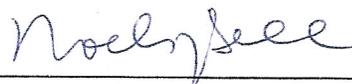


Profa. Dra. Noeli Sellin
Orientadora (UNIVILLE)



Prof. Dr. Ozair Souza
Coordenador do Programa de Mestrado em Engenharia de Processos (UNIVILLE)

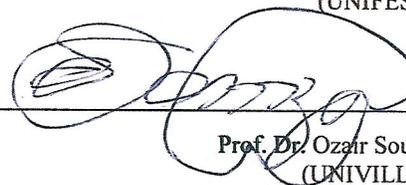
Banca Examinadora:



Profa. Dra. Noeli Sellin
Orientadora (UNIVILLE)



Profa. Dra. Cristiane Reis Martins
(UNIFESP)



Prof. Dr. Ozair Souza
(UNIVILLE)

Joinville, 08 de agosto de 2008.

DEDICATÓRIA

Aos Galvanizadores.

AGRADECIMENTOS

Ainda que o processo de execução de uma dissertação seja solitário, nunca faltam pessoas que de uma ou de outra forma estão dispostas a brindar um pouco de seu tempo fazendo menos difícil o caminho.

Por isso meu agradecimento em primeiro lugar é para o maior criador do universo e aquele que me deu a vida: Deus.

À minha orientadora Noeli Sellin, pela orientação cheia de clareza e entusiasmo.

À Eliane, pela dedicação e incentivo.

À todos os amigos pelo companheirismo. Em especial ao Marcos Holtz, Fabricio Borges, Edjalma Simões e a Tatiana Lopes.

À Cipla Indústria de Materiais de Construção pelo auxílio na realização deste trabalho. Em especial, aos funcionários do setor da cromagem, sempre contribuindo com seus conhecimentos práticos e principalmente agradeço à João Batista Marasch, Manoel Neves e Michael Gelsleichter.

À UNIVILLE, aos professores do curso de Mestrado em Engenharia de Processos.

Ao FAP - UNIVILLE pela bolsa concedida.

Meus sinceros agradecimentos àquelas pessoas que me acompanharam que me brindaram proteção e estiveram dispostas, além da sua responsabilidade, a prestar toda sua colaboração e sutileza ainda nos momentos mais críticos de seu trabalho.

EPÍGRAFE

“Ninguém pode voltar atrás e mudar o ontem,
mas, sem dúvida, todos podemos começar agora
a fazer um novo hoje e amanhã.”

Mari E. B. Seiffert

RESUMO: No processo de cromagem de peças em terpolímero acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS), o banho condicionador é uma das etapas que ocasiona modificações na sua superfície, sendo usualmente empregada solução sulfocrômica com alta concentração de ácido crômico. Embora esta solução seja eficiente tecnicamente, a presença de cromo hexavalente (Cr VI) traz problemas ambientais devido à sua toxicidade. Neste contexto, o objetivo deste trabalho consistiu em estudar o emprego de soluções químicas condicionantes, visando minimizar impactos ambientais. O condicionamento das amostras foi realizado em banhos contendo as seguintes soluções: ácido crômico e ácido sulfúrico; permanganato de potássio e ácido fosfórico; ácido nítrico; ácido nítrico e peróxido de hidrogênio; ácido sulfúrico, ácido fosfórico e dicromato de potássio; peróxido de hidrogênio e ácido sulfúrico; peróxido de hidrogênio; ácido fosfórico e persulfato de potássio, variando-se concentrações, tempos de imersão e temperaturas, buscando a melhor adesão metálica. Para estudo da modificação da superfície, as amostras de ABS foram caracterizadas antes e após o condicionamento por microscopia eletrônica de varredura (MEV), rugosidade e espectroscopia no infravermelho (FTIR/ATR). Testes de adesão e corrosão por exposição à névoa salina foram empregados na avaliação da qualidade do revestimento metálico após cromagem. As amostras submetidas às soluções condicionantes compostas por ácidos crômico e sulfúrico; permanganato de potássio e ácido fosfórico; e ácidos sulfúrico e fosfórico e dicromato de potássio obtiveram deposição do metal em toda sua superfície, apresentando os melhores resultados nos testes de adesão e corrosão. A rugosidade da superfície das amostras influenciou na deposição metálica, sendo corroborada pelas micrografias obtidas pelo MEV. Os espectros FTIR/ATR mostraram que ocorre remoção dos componentes do terpolímero na superfície das amostras. Observou-se também que se deve ter um ponto ótimo entre concentração, temperatura e tempo de imersão do banho condicionante para que se obtenha uma boa adesão metálica. O ácido crômico pode ser empregado em concentrações menores que 400 g/L e soluções isentas deste também se mostraram eficientes na modificação da superfície e adesão metálica.

Palavras-chave: ABS, banho condicionador, tecnologia mais limpa.

ABSTRACT: In the metallization process of acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS), the conditioning (etching) is the stage that causes modification on the polymer surface and it is generally conducted with sulfuric/chromic acid solutions. Although this solution is technically efficient, the presence of hexavalent chromium (Cr VI) imposes serious operating problems of an environmental nature due to its toxicity. The present work reports the results of a study of conditioning chemical solutions with lower chromic acid concentration and replacing the acid chromic to minimize environmental impacts. The samples conditioning were made in solutions contain the following reagents: chromic/sulfuric acid; potassium permanganate and phosphoric acid; nitric acid; nitric acid and hydrogen peroxide; sulfuric/phosphoric acid and potassium dichromate, hydrogen peroxide and sulfuric acid; hydrogen peroxide; acid phosphoric and potassium persulfate. The concentration, etching time and temperature were varied for the all conditioning test solutions evaluated to obtain the best metallic adhesion. The ABS surface changes were analyzed by scanning electronic microscopy (SEM), roughness and infrared expectroscopy (FTIR/ ATR). Adhesion tests and corrosion test by salt spray were used for evaluation of the metallic deposition. Samples submitted to conditioning solutions composed of sulfuric/chromic acid; potassium permanganate and phosphoric acid; and sulfuric/phosphoric acid, acquired metallic deposition on the surface reaching the best results in the adhesion and corrosion tests. The roughness of the samples surface influenced in the metallic deposition and this result was corroborated by SEM results. FTIR/ATR spectra show the removal of components of the ABS surface. The results show that it is necessary to have an optimum point between concentration, temperature and etching time to reach a good metallic adhesion. Chromic acid can be used in concentration smaller than 400 g/l and aggressive-less or non-polluting solutions shown to be effecting in changing the surface and promoting adhesion metallic.

Key words: ABS, conditioning bath, cleaner technology.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura dos monômeros do ABS.....	19
Figura 2: Estrutura do terpolímero ABS.....	20
Figura 3: Triângulo de propriedades dos três monômeros no ABS.....	21
Figura 4: Fluxograma do Processo Galvânico – pré-tratamento químico.....	27
Figura 5: Eletrodeposição – transferência de elétrons.....	32
Figura 6: Diagrama esquemático mostrando os principais componentes de um microscópio eletrônico de varredura.....	35
Figura 7: Rugosidade média (R_a).....	37
Figura 8: Média das amplitudes totais da rugosidade (R_z).....	38
Figura 9: Esquema óptico de um acessório ATR típico.....	39
Figura 10: Foto da peça em ABS	44
Figura 11: Teste de condicionamento das amostras.....	47
Figura 12: Posicionamento das peças na gancheira da etapa de pré-tratamento, mostra (a) na etapa de ativação e (b) níquel químico; e na gancheira da etapa eletrolítica: (c) cobre, (d) níquel e (e) cromo eletrolítico.....	47
Figura 13: Dispositivo empregado no teste de aderência.....	51
Figura 14: Foto de uma amostra aprovada nos testes de avaliação da qualidade do acabamento metálico.....	53
Figura 15: Fotos das amostras após a metalização indicando presença de defeitos: (a) deposição incompleta da camada metálica, (b) deslocamento da camada cromada no teste de corte com grade, (c) deslocamento no teste de corte com serra e (d) embolhamento no teste de ciclo térmico.....	54

Figura 16: Micrografias de MEV da superfície das amostras (a) sem condicionamento e (b) com o condicionamento padrão	56
Figura 17: Fotos das superfícies de amostras de ABS, (a) com esferas de butadieno tingidas para demonstrar sua distribuição na matriz SAN e (b) após condicionamento padrão.....	57
Figura 18: Espectros FTIR/ATR das amostras (—) sem condicionamento e (—) com condicionamento padrão.....	58
Figura 19: Resultado do teste de aderência. (a) amostra aprovada e (b) amostra reprovada.....	61
Figura 20: Micrografia de MEV da superfície das amostras condicionadas na solução 1 (200 g/L de ácido crômico e 400 g/L de ácido sulfúrico), amostra (a) a 70°C e 15 minutos e (b) a 60°C e 15 minutos.....	62
Figura 21: Espectro FTIR/ATR das amostras, (—) sem condicionamento; condicionadas com a solução 1 (200 g/L de ácido crômico e 400 g/L de ácido sulfúrico), a (—) 70°C e 15 minutos e (—) 60°C e 15 minutos; (—) com condicionamento padrão.....	64
Figura 22: Micrografias de MEV da superfície das amostras condicionadas na solução 2 (250 g/L de ácido crômico e 400 g/L de ácido sulfúrico), amostra (a) a 60°C e 15 minutos e (b) a 70°C e 15 minutos.....	66
Figura 23: Espectros FTIR/ATR das amostras, (—) sem condicionamento; condicionadas com a solução 2 (250 g/L de ácido crômico e 400 g/L de ácido sulfúrico), a (—) 70°C e 15 minutos e (—) 60°C e 15 minutos; (—) com condicionamento padrão.....	68
Figura 24: Micrografias de MEV da superfície das amostras condicionadas na solução 3 (300 g/L de ácido crômico e 400 g/L de ácido sulfúrico), amostra (a) a 70°C e 5	

minutos e (b) a 70°C e 15 minutos.....70

Figura 25: Espectros FTIR/ATR das amostras, (—) sem condicionamento; condicionadas com a solução 3 (300 g/L de ácido crômico e 400 g/L de ácido sulfúrico), a (—) 70°C e 5 minutos, (—) 70°C e 15 minutos; (—) com condicionamento padrão.....71

Figura 26: Micrografias de MEV da superfície das amostras condicionadas (a) na solução 7 (1512 g/L de ácido fosfórico e 15 g/L de permanganato de potássio) e (b) na solução 9 (1344 g/L de ácido fosfórico e 15 g/L de permanganato de potássio), ambas a 70°C e 10 minutos.....75

Figura 27: Espectros FTIR/ATR das amostras (—) sem condicionamento, condicionadas na solução 9 (1344 g/L de ácido fosfórico e 15 g/L de permanganato de potássio) (—) e solução 11 (1176 g/L de ácido fosfórico e 15 g/L de permanganato de potássio) (—) a 70°C e 10 minutos; e (—) com solução padrão.....77

Figura 28: Micrografias de MEV da superfície da amostra (a) submetida à solução 13 (755 g/L de ácido nítrico) a 15 minutos e 70°C e (b) solução 14 (393 g/L de ácido nítrico e 336 g/L de peróxido de hidrogênio), a 10 minutos e 50°C.....80

Figura 29: Espectros FTIR/ATR das amostras (—) sem condicionamento; condicionadas na solução 14 (393 g/L de ácido nítrico e 336 g/L de peróxido de hidrogênio) (—) a temperatura de 50°C, 10 minutos e (—) a temperatura de 70°C e tempo de 10 minutos; e (—) com solução padrão.....82

Figura 30: Foto da amostra cromada – efeito de encapsulamento.....83

Figura 31: Micrografias de MEV da superfície das amostras testadas (a) com a solução 17 (168 g/L de peróxido de hidrogênio e 368 g/L de ácido sulfúrico) e (b) soluçã^{ix}

(525 g/L de peróxido de hidrogênio e 230 g/L de ácido sulfúrico), ambas a 5 minutos e 50°C.....86

Figura 32: Espectros FTIR/ATR das amostras (—) sem condicionamento; testadas com (—) solução 18 (525 g/L de peróxido de hidrogênio e 230 g/L de ácido sulfúrico); (—) solução 17(168 g/L de peróxido de hidrogênio e 368 g/L de ácido sulfúrico), ambas a temperatura de 50°C e tempo de 5 minutos; e (—) com condicionamento padrão.....87

Figura 33: Micrografias de MEV da superfície das amostras condicionadas com a solução 21 (1344 g/L de ácido fosfórico e 135 g/L de persulfato de potássio) em (a) 70°C e 15 minutos e (b) 60°C e 10 minutos.... 90

Figura 34: Espectros FTIR/ATR das amostras, (—) sem condicionamento; condicionadas com a solução 21 (1344 g/L de ácido fosfórico e 135 g/L de persulfato de potássio) a (—) 70°C e 10 minutos, (—) 70°C e 15 minutos; (—) com condicionamento padrão.....92

Figura 35: Micrografia de MEV das superfícies das amostras condicionadas com a solução 25 (1472 g/L de ácido sulfúrico, 237 g/L de ácido fosfórico e 17,6 g/L de dicromato de potássio), em temperatura de 50°C (a) por 1 segundo e (b) por 5 segundos.....95

Figura 36: Espectros FTIR/ATR das amostras, (—) sem condicionamento; condicionadas com a solução 24 (1472 g/L de ácido sulfúrico, 237 g/L de ácido fosfórico e 17,6 g/L de dicromato de potássio) a (—) 50°C e 1 segundo, (—) 50°C e 5 segundos; (—) com condicionamento padrão.....96

LISTA DE TABELAS

x

Tabela 1: Seqüência das camadas eletrolíticas.....	33
Tabela 2: Composição dos banhos condicionantes.....	45
Tabela 3: Avaliação da metalização das amostras condicionadas em soluções de ácido crômico e ácido sulfúrico.....	60
Tabela 4: Avaliação da metalização das amostras condicionadas em soluções de ácido fosfórico e permanganato de potássio.....	73
Tabela 5: Avaliação da metalização das amostras condicionadas em soluções de ácido nítrico e peróxido de hidrogênio.....	79
Tabela 6: Avaliação da metalização das amostras condicionadas em soluções de peróxido de nitrogênio e ácido sulfúrico.....	84
Tabela 7: Avaliação da metalização das amostras condicionadas em soluções de ácido fosfórico e persulfato de potássio.....	89
Tabela 8: Avaliação da metalização das amostras condicionadas em soluções de ácido sulfúrico, ácido fosfórico e dicromato de potássio.....	93

SUMÁRIO

RESUMO

ABSTRACT

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE GRÁFICOS

LISTA DE TABELAS

1	INTRODUÇÃO.....	15
2	OBJETIVOS	18
3	REVISÃO DA LITERATURA.....	19
	3.1 Terpolímero ABS.....	19
	3.1.1 Estrutura e composição.....	19
	3.1.2 Propriedades.....	22
	3.1.3 Aplicações.....	22
	3.1.4 Processamento.....	23
	3.2 Deposição metálica em peças de ABS.....	25
	3.1.4 Etapas do processo de cromagem.....	26
	3.3 <i>Técnicas de caracterização de superfície de polímeros</i>	34
	3.4 Tecnologias mais limpas em cromagem de ABS.....	41
4	MATERIAIS	E
	MÉTODOS.....	44
	4.1 Obtenção das amostras.....	44
	4.2 Modificação da superfície das amostras de ABS.....	44
	4.3 Avaliação da modificação na superfície das amostras de ABS para todas as soluções testadas.....	48
	4.3.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	48
	4.3.2 Rugosidade	49

4.3.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier – Reflexão Total Atenuada (FTIR/ATR).....	49
	xii
4.4 Avaliação da qualidade final das peças.....	50
4.4.1 Inspeção Visual.....	50
4.4.2 Testes de adesão.....	50
4.4.3 Teste de corrosão por exposição à névoa salina.....	52
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	53
5.1 Avaliação da modificação da superfície com solução padrão.....	55
5.1.1 Morfologia e Rugosidade da superfície.....	55
5.1.2 Estrutura química da superfície.....	58
5.2 Avaliação da qualidade da peça cromada com solução de ácido crômico e ácido sulfúrico.....	59
5.2.1 Influência da temperatura da solução condicionante na modificação da superfície.....	62
5.2.2 Influência da concentração da solução condicionante na modificação da superfície.....	66
5.2.3 Influência do tempo de imersão na solução condicionante na modificação da superfície.....	69
5.3 Avaliação da qualidade da peça cromada com solução de ácido fosfórico e permanganato de potássio.....	73
5.3.1 Morfologia e Rugosidade da superfície.....	75
5.3.2 Estrutura química da superfície.....	76
5.4 Avaliação da qualidade da peça cromada na solução de ácido nítrico e peróxido de hidrogênio.....	79
5.4.1 Morfologia e Rugosidade da superfície.....	80
5.4.2 Estrutura química da superfície.....	81
5.5 Avaliação da qualidade cromada da peça em solução de peróxido de hidrogênio e ácido sulfúrico.....	84

5.5.1 Morfologia e Rugosidade da superfície.....	86
5.5.2 Estrutura química da superfície.....	87
5.6 Avaliação da qualidade da peça cromada em solução contendo ácido fosfórico e persulfato de potássio.....	xx
	xiii
5.6.1 Morfologia e Rugosidade da superfície.....	
5.6.2 Estrutura química da superfície.....	92
5.7 Avaliação da superfície da peça cromada com solução de ácido sulfúrico, ácido fosfórico e dicromato de potássio	93
5.7.1 Morfologia e Rugosidade da superfície.....	95
5.7.2 Estrutura química da superfície.....	96
6 CONCLUSÃO.....	98
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	100
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	101

1 INTRODUÇÃO

A galvanoplastia é um tipo de tratamento de superfície muito utilizado atualmente, principalmente na área automotiva. É definida como um processo pelo qual uma determinada peça metálica ou metalizada tem sua superfície recoberta por metais, com o intuito de torná-la mais resistente à corrosão, atritos e esforços, proporcionando-lhe maior durabilidade (BOSCO, 2003). O processo de cromagem em polímeros foi desenvolvido nos anos 60 e teve seu auge na década seguinte, sendo a indústria automobilística a principal fonte de negócios. Hoje, os polímeros ganham espaço sobre os metais nos mais diversos segmentos, como peças de sanitários, eletroeletrônicos, material de construção e embalagens para cosméticos e alimentos (ZAPORALLI, 2006).

Entre os polímeros existentes no mercado, o ABS (acrilonitrila-butadieno-estireno) é o mais usado na fabricação de peças cromadas. Conforme Owen e Harper (1998), isso é devido a suas excelentes propriedades mecânicas, boa resistência química e fácil processabilidade. O ABS é constituído de uma fase elastomérica (geralmente o polibutadieno ou um copolímero de butadieno) dispersa em uma matriz vítrea, denominada matriz SAN (um copolímero – polímero constituído por dois monômeros quimicamente distintos – de estireno e acrilonitrila), exibindo excelente tenacidade e boa estabilidade dimensional (TEIXEIRA e SANTINI, 2005; BOKRIA e SCHILCK, 2002).

Ao contrário do que ocorre com os metais, nos quais a camada metálica depositada tem uma utilidade anticorrosiva, no terpolímero ABS, por exemplo, possui finalidade estética e decorativa, e para uma adequada adesão desta camada, a superfície do polímero precisa ser modificada por processos químicos e/ou físicos tais

como: banho em soluções químicas, metalização à vácuo, plasma, fotodegradação, jateamento de areia, etc. (BROCHERIEUX *et al*, 1995; RAMANI e RANGANATHAIAH, 2000; BOKRIA e SCHILCK, 2002; BRUYN *et al*, 2003). Estes processos geralmente ocasionam alterações na morfologia e estrutura da superfície do terpolímero por meio de aquecimento local, quebra de ligações químicas e formação de microcavidades com aumento na rugosidade e aspereza, que proporcionam maior interação metal-polímero e favorecem à adesão da camada metálica (COURDUVELIS, 1983; SANTINI, 2000; WANG *et al*, 2007; TANG *et al*, 2008; KUPFER *et al*, 1999).

O processo mais empregado pelas indústrias galvânicas para a modificação da superfície do ABS é o banho condicionador (etapa do pré-tratamento), à base de ácido crômico e ácido sulfúrico (solução sulfocrômica), que por sua vez gera resíduos com diferentes composições químicas, resultando em uma indesejável poluição ambiental devido à toxicidade (KIM *et al*, 2006). O tratamento dos efluentes líquidos gerados consiste na redução do cromo hexavalente para trivalente, seguida por precipitação química na forma de hidróxido, e decantação do lodo (SIMAS, 2007). Geralmente, o lodo é classificado e destinado a aterro industrial, enquanto que a água de descarte após análise e avaliação de enquadramento nos limites estabelecidos pelo órgão ambiental é lançada em recurso hídrico.

Tecnologias mais limpas podem ser empregadas na etapa de condicionamento químico, usando soluções que visem à redução e/ou substituição do ácido crômico trazendo vantagens econômicas e ambientais às empresas do setor, diminuindo gastos com reagentes químicos e energia no tratamento dos resíduos gerados. Um estudo das alterações ocasionadas na superfície do ABS também se torna importante para

entender os mecanismos envolvidos e alcançar boa adesão metálica com o uso destas soluções menos impactantes ambientalmente.

2 OBJETIVOS

OBJETIVO GERAL

- ✓ Avaliar o emprego de novas formulações no banho de condicionador do pré-tratamento químico das peças em ABS no processo de cromagem, visando redução de resíduos tóxicos e impactos ao meio ambiente.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Modificar a superfície de amostras de terpolímero ABS por meio de soluções compostas por diferentes reagentes químicos, sob diferentes concentrações, temperaturas e tempos de imersão.
- ✓ Caracterizar a superfície das amostras de ABS antes e após a modificação química por meio de análises Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Rugosidade e Espectroscopia no Infravermelho (FTIR /ATR).
- ✓ Realizar Inspeção Visual, Testes de Adesão e Corrosão por Exposição em Névoa Salina nas amostras de ABS (modificadas quimicamente) após o processo de cromagem.

3 REVISÃO DA LITERATURA

Os métodos para a deposição metálica sobre a superfície de materiais não condutores já são conhecidos há muitos anos, porém, a falta de adesão foi uma barreira para o rápido desenvolvimento dessa tecnologia. Com o surgimento de tipos especiais de polímeros, como o terpolímero ABS (acrilonitrila, butadieno e estireno), houve uma mudança bastante significativa na adesão entre o terpolímero ABS e as camadas metálicas depositadas (ABTS, 1995).

3.1 Terpolímero ABS

3.1.1 Estrutura e composição

O ABS é um terpolímero nobre e de grande aplicação na indústria moderna. É um material composto, formado por três tipos de monômeros: acrilonitrila, butadieno e estireno, cujas estruturas dos monômeros são apresentadas na Figura 1.

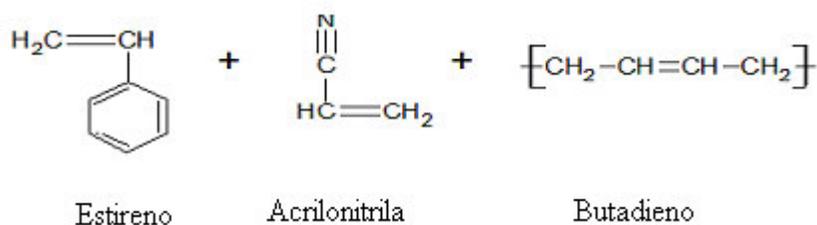


Figura 1: Estrutura dos monômeros do ABS

Fonte: CIPLA (2008)

O terpolímero ABS possui uma estrutura semelhante à da borracha rígida, contendo butadieno em suspensão, sob a forma de partículas dispersas em uma fase contínua de copolímero estireno-acrilonitrila. Pode-se visualizar a estrutura do terpolímero na Figura 2.

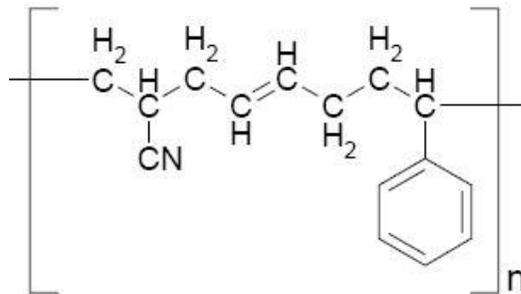


Figura 2: Estrutura do terpolímero ABS

Fonte: ABS (2008)

A funcionalidade dos monômeros nas propriedades do ABS pode ser representada por um triângulo de propriedades, conforme Figura 3, pode ser variada para se obter diferentes graus de flexibilidade, resistência ao calor e rigidez (GUEDES e FILKAUSKAS, 1986).

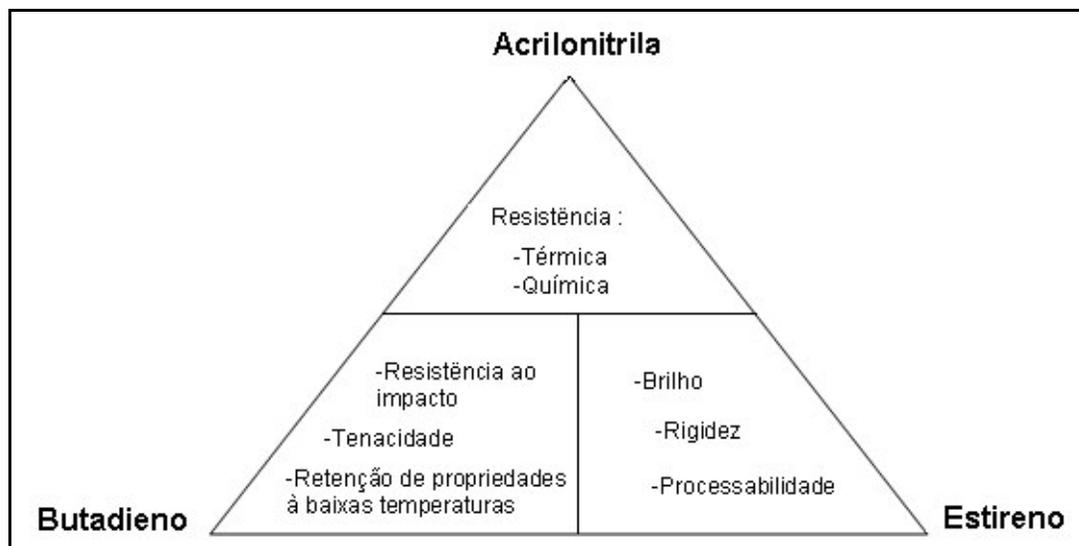


Figura 3: Triângulo de propriedades dos três monômeros no ABS.

Fonte: SIMIELLI (1994)

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 (apresentados na Figura 3) (PEI-CHI YEN, 1995).

Devido à elevada energia de coesão e do parâmetro de solubilidade da acrilonitrila, aumentando sua concentração haverá uma melhora nas propriedades térmicas e químicas do ABS resultante. Por outro lado, esta melhoria virá em detrimento da processabilidade. Assim, o teor de acrilonitrila nos polímeros comerciais fica entre 20 – 30%. A rigidez molecular do estireno proveniente do anel benzênico pendente à cadeia principal é responsável pelo módulo de flexão do ABS. Entretanto, o estireno sofre reações de cloração, nitração, hidrogenação e sulfonação com relativa facilidade, e os efeitos destas são a degradação e a descoloração, já o butadieno, exerce uma forte influência na resistência ao impacto do ABS (CYCOLAC, 2000).

3.1.2 Propriedades

O ABS possui uma combinação incomum de elevada rigidez e alta resistência à abrasão, tem aspecto opaco, sedoso e de alto brilho. É um terpolímero amorfo, e mesmo em baixas temperaturas oferece um bom equilíbrio entre dureza superficial, resistência ao calor e resistência química (ALBUQUERQUE, 1990).

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 Albuquerque (1990) e Brydson (1999), o ABS destinado ao uso geral pode ser adequado para determinados tipos de aplicações que resistam a intempéries (dependendo das exigências do projeto e do desempenho), porém uma prolongada exposição conduz à mudança de coloração e à redução de brilho, resistência ao impacto e ductibilidade. As características menos afetadas são as resistências à tração e flexão, a dureza e o módulo de elasticidade.

3.1.3 Aplicações

O ABS é principalmente usado em peças estruturais e de aparência estética em aparelhos e utensílios de pequeno porte. Seu uso é muito difundido, pois entre os termoplásticos é o que menos apresenta marcas de “rechupe”¹, podendo ser pintado e metalizado. Peças de ABS podem ser fixadas umas às outras por colagem com

¹ Rechupe: são defeitos identificados na peça como regiões em baixo relevo no moldado, ocasionados pelo encolhimento excessivo em uma determinada área (MANRICH, 2005).

adesivos apropriados, por meio de solventes e solda por ultrassom. Podem também ser fixadas pelos métodos convencionais, como a parafusagem e a rebitagem. O ABS é largamente utilizado nas indústrias automobilísticas e aeronáutica; em aparelhos eletrodomésticos, aparelhos eletroeletrônicos, equipamentos de telecomunicação, brinquedos, etc. (GUEDES e FILKAUSKAS, 1986).

4.1.4 Processamento

As formas de processamento mais usadas para o ABS são a moldagem por injeção e conformação a vácuo, sendo a injeção o processo mais empregado (BLASS, 1988).

Injeção de ABS

No processo de injeção, o material polimérico é fornecido em forma de grânulos sólidos e sob a ação da temperatura e da pressão é injetado para dentro do molde, transformando-se em peça. Do estado de grânulo duro de termoplástico passa por uma escala crescente de temperatura até alcançar o estado pastoso ou fundido (baixa viscosidade) e ao atingir o molde com baixa temperatura (50 – 70°C), solidifica novamente e dependendo de cada tipo de material, da forma e peso da peça, as condições de temperatura e pressão de injeção são modificadas. Os tempos de injeção são três: injeção, recalque e resfriamento. Consideram-se os tempos de injeção e recalque como tempo único, porém são separados devido à importância do recalque, pois se simplesmente aplicar a pressão de injeção e retirá-la de imediato, o material,

que ainda não se solidificou dentro da cavidade, tentará retornar e a peça sairá defeituosa, sem compactação e com “rechupe” (MANRICH, 2005).

Cabe ressaltar, que o processo de injeção do ABS tem sido a principal fonte de problemas na indústria de cromagem, fatores importantes para isto têm sido as limitações que são impostas pelo desenho de moldes existentes, de obsoletas máquinas injetoras ainda em operação e o fato de que até alguns anos atrás o processo de injeção não era muito bem compreendido (SILLOS, 2005).

O defeito mais freqüente ocasionado durante a injeção da peça, é conhecido como “bolha de ar”, que pode ser removido com aquecimento dos grânulos de ABS em estufa com ar circulante por um período de 2 a 4 horas, em temperatura de 80 a 90°C, a fim de remover a umidade. A umidade eventualmente contida no material é convertida em vapor e por sua vez é absorvida pela massa polimérica. Se, este vapor não for eliminado antes da injeção, ele será comprimido e projetado na peça durante o processo, formando caroços, fissuras, fendas, bolhas ou poros, geralmente em forma de gota (CIPLA, 2008).

As condições do processamento por injeção do ABS como temperatura de fusão dos grânulos de resina de ABS, velocidade de injeção, temperatura de injeção e outras, 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 uma ótima performance nas peças injetadas (SANTINI, 2000).

Tanto no setor de injeção como na cromagem, as peças injetadas devem ser manuseadas cuidadosamente, prevenindo assim marcas de impressões digitais e outras contaminações orgânicas causadas por óleo ou graxas. Elas devem ser embaladas quando estiverem frias e serem separadas entre si. Recomenda-se

também, usar papel, pano, caixas de plástico expandidas, ou sacos de polietileno a fim de diminuir a formação de riscos, escoriações ou marcas indesejáveis, evitando gerar refugos após cromadas, uma vez que a camada metálica depositada sobre a superfície da peça tende a ressaltar qualquer imperfeição ocasionada antes do processo de cromagem (ABTS, 1995).

3.2 Deposição metálica em peças de ABS

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). Por esses motivos, filmes, chapas e objetos fabricados com materiais poliméricos são tratados com técnicas específicas com o intuito de alterar suas propriedades de superfície favorecendo a interação e a adesão com outras substâncias. Os métodos usados para tratar superfícies de polímeros vão desde tratamentos convencionais, como abrasão mecânica, químico-solventes e elétricos, a tratamentos modernos como plasma e técnicas de irradiação por feixe de partículas (elétrons, íons, neutrons, fótons) (SELLIN, 2002).

No caso da deposição metálica em superfícies de terpolímeros ABS, é necessário, previamente a esse processo, modificar a superfície por meio do pré-tratamento químico para que haja adesão entre a camada metálica e o terpolímero.

A literatura apresenta controvérsias sobre o mecanismo de adesão. Pesquisas mostram que a superfície do polímero deve ser quimicamente modificada para que o metal seja ligado aos grupos polares e hidrofílicos da superfície modificada como as carbonilas (-C=O), as carboxilas (-COOH) (SANTINI, 2000). No entanto, encontram-se

também pesquisas sobre o mecanismo de encaixe, com a formação de uma superfície muito rugosa após a modificação pelo condicionamento, favorecendo a retenção do metal ao polímero. A adesão, neste caso, se dá pela mudança física da superfície proporcionando ancoramento mecânico do metal nas microcavidades formadas (MANDICH e KRULIK,1993). Estudos por Courduvelis (1983) e Kato (1967) mostram que a oxidação do elastômero (butadieno) causa uma mudança física na superfície e a textura áspera obtida é responsável pela ligação do metal ao termoplástico.

3.2.1 Etapas do processo de cromagem

O processo de cromagem em peças de ABS ocorre basicamente em duas etapas, o pré-tratamento químico e o tratamento eletrolítico.

- Pré-tratamento químico

A seqüência do pré-tratamento químico mais utilizada industrialmente é constituída pelas seguintes etapas: condicionador, neutralizador, reativador, paládio, acelerador e níquel químico, conforme Figura 4 (MANDICH e KRULIK, 1993).

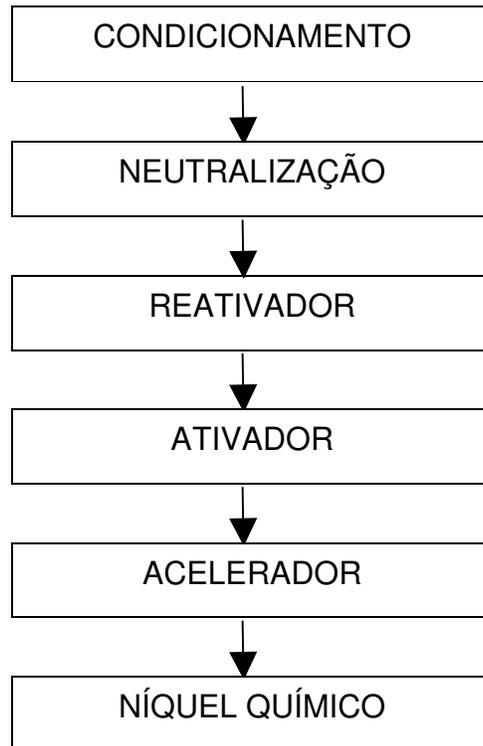


Figura 4 – Fluxograma do Processo Galvânico – pré-tratamento químico.

Banho Condicionador

Conforme Teixeira e Santini (2005), o condicionador de uso habitual é composto por soluções de ácido crômico e ácido sulfúrico, e o tempo de permanência das peças no banho condicionador depende das condições de injeção do ABS, geralmente se emprega tempo de reação de 10 a 15 minutos e temperatura de 60 a 65 °C, esta solução apresenta resultados ótimos de adesão e é até o momento a mais barata e a mais usada. Segundo estes autores, o copolímero acrilonitrila-estireno oxida mais lentamente que o butadieno, assim, a superfície fica porosa devido à remoção do butadieno.

Fatores como o tempo e a temperatura do banho são muito variados pelos autores que trabalham na área. Giu-Xiang *et al* (2006) e Naruskevicius *et al* (2004) utilizaram em suas pesquisas soluções contendo os mesmos reagentes que Teixeira e Santini (2005), porém os tempos de imersão foram de 3 e 7 minutos e temperatura de 70°C, obtendo resultados satisfatórios de adesão para estas condições.

O ataque à superfície do terpolímero pelo banho condicionador não pode ser muito profundo, isto é, ele deve cessar automaticamente, após alcançar uma profundidade de 1 µm através do consumo do oxidante (FÖLDES, 1973).

A faixa de tolerância do banho é definida por certa reação de mistura de ácido e certo teor de água. A água que se forma durante o condicionamento e a umidade do ar fazem com que a concentração do banho condicionador se afaste no sentido da linha de diluição, da faixa de tolerância. Com o afastamento crescente do ideal, a ação condicionante sobre a superfície do ABS piora: formam-se figuras de escorrimento, a influência das condições de tratamento aumenta, a adesão diminui e não é possível mais nenhuma operação.

Independentemente do tipo de solução a ser usada na modificação da superfície do ABS, devem ser controlados o tempo de imersão, temperatura, concentração e composição, a fim de se obter uma excelente adesão metal-polímero. O condicionador deverá ser o mesmo para tratar o terpolímero ABS obtido por diferentes condições no processo de moldagem, possibilitando um resultado ideal para cada processo.

Courduvelis (1986) em suas patentes alerta sobre o Cr (VI) como poluidor de águas e devido à sua elevada toxicidade torna-se ecologicamente indesejável. Informa também que o tratamento de resíduos de soluções condicionantes de ácido crômico é lento e caro, podendo ainda causar sérios danos à saúde do trabalhador exposto

durante o processo de metalização, como por exemplo, queimaduras graves, câncer, entre outros (Manual de Segurança e Saúde no Trabalho, 2007). Sellin (2002) descreve que embora o tratamento químico de superfície de polímeros usando reagentes químicos tem mostrado resultados satisfatórios no sentido de melhorar propriedades adesivas, seu uso é complicado pelo fato de que os solventes usados e resíduos formados são indesejados do ponto de vista ambiental.

Reagentes como permanganato de potássio e ácido nítrico foram testados na modificação da superfície do ABS, devido à facilidade no tratamento das soluções residuais, porém apresentaram dificuldades de processamento e algumas deficiências na adesão metal-polímero, provavelmente devido à formação de porosidade inadequada na superfície das amostras (NARUSKEVICIUS *et al*, 2004).

Banho de Neutralizador

Nesta fase, a quantidade residual de Cr (VI) que permanece na superfície do ABS é removida com um agente redutor como metabissulfito de sódio ou íons ferrosos. Sua remoção é importante, pois o Cr (VI) pode inibir o catalisador (etapa seguinte do pré-tratamento) impedindo completamente a deposição química de níquel (KRULIK, 1993).

Banho de Reativador

No banho de reativação, diversos produtos podem ser usados, sendo o ácido muriático o mais comum, usado em concentrações em torno de 25%. Este banho é responsável pela limpeza dos microporos, tendo também a mesma função do neutralizador, ou seja, remover o restante de cromo para evitar contaminações em banhos posteriores (TEIXEIRA e SANTINI, 2005).

Banho de Ativação

Segundo a Associação Brasileira de Tratamento de Superfície - ABTS (1995), após lavagens, o processo segue com a ativação, também conhecida como “sensibilização”. As soluções usadas nesta etapa são usualmente coloidais e deixam um filme catalítico sobre o ABS, penetrando nos poros abertos pelo condicionador. O ativador trabalha em geral à temperatura ambiente com tempos de 3 a 6 minutos, variando em função do tipo de peça. É nesse banho que a peça recebe uma camada de paládio e estanho, sendo completamente inativa à deposição do níquel químico (TAKASHI *et al*, 1999).

Banho de Acelerador

As peças são posteriormente imersas após lavagens, numa solução chamada “acelerador” ou “post ativador”, usualmente ácidos, que deixam a camada catalítica extremamente ativa para iniciar a reação de deposição de níquel químico. Isso ocorre

devido à remoção do estanho depositado na etapa anterior. Após imersão no acelerador, em temperatura ambiente ou até 40°C, com tempos de 1 a 3 minutos, seguem-se novamente lavagens (TEIXEIRA e SANTINI, 2005).

Banho de Níquel Químico

De acordo com Born *et al* (2000) e Ferreira (2004), a deposição química de níquel é feita por soluções contendo sais de níquel, além de agentes redutores e estabilizadores. Quando as peças entram no banho de deposição química, o ativador na superfície do ABS provoca o início da deposição de níquel. Uma vez iniciada a reação, o níquel age como catalisador e assim, a reação se mantém, cobrindo toda a superfície da peça, incluindo os pontos mais escondidos.

O banho de níquel químico deve ser constantemente analisado e controlado a fim de manter a característica uniforme do depósito. Pequenas alterações na temperatura, valor de pH, tempo e concentração do banho, podem alterar a qualidade da camada quimicamente depositada, comprometendo toda a preparação inicial da peça. Dependendo das dimensões do tanque e da produção envolvida, será necessária a filtração diária da solução (ABTS, 1995).

- *Tratamento eletrolítico*

No estágio seguido da deposição química, as peças recebem camadas eletrolíticas, de maneira similar às peças metálicas. Depois da troca de gancheira² da linha química para a linha eletrolítica (se necessário), a seqüência de eletrodeposição dependerá naturalmente das exigências feitas para cada tipo de aplicação. Esta etapa consiste em um tratamento eletroquímico onde um elemento metálico, como por exemplo, o níquel, cobre, cromo ou outros, se reduz sobre a superfície do plástico previamente metalizado mediante a aplicação de uma diferença de potencial elétrico externo (RUSSEL,1994).

Segundo Ponte (2007), uma reação eletrolítica é um processo químico heterogêneo (que envolve uma interface sólido/solução) envolvendo a transferência de cargas elétricas para ou de um eletrodo, geralmente um metal ou semicondutor. A transferência de carga pode ser um processo catódico no qual uma espécie é reduzida pela transferência de elétrons do eletrodo, conforme demonstrado na Figura 5.

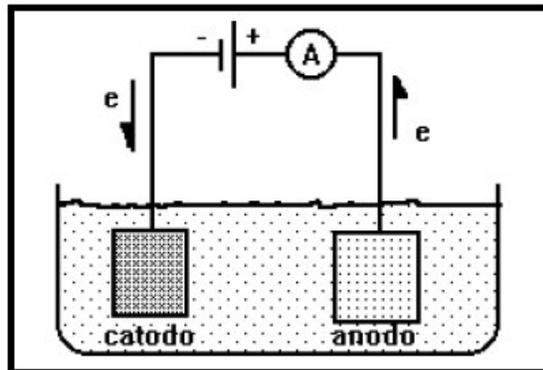


Figura 5: Eletrodeposição – transferência de elétrons.

Fonte: PONTE (2007).

² Gancheira: suporte utilizado para fixar as peças e distribuir a corrente elétrica nos banhos eletrolíticos (PRIMOR, 1998).

No caso de peças cromadas utilizadas em ambientes internos, em que a resistência à corrosão e ao choque térmico não são critérios específicos, pode-se utilizar a seqüência, indicada na Tabela 1, de acabamento e espessura alcançada em cada uma das camadas (SILLOS, 2005).

Tabela 1: Sequência das camadas eletrolíticas

Acabamento	Espessura
Níquel <i>Strike</i>	1 micron
Cobre ácido	20 microns
Níquel brilhante	10 microns
Cromo	0,25 microns

Fonte: SILLOS, 2005

Em virtude da fina camada depositada pela etapa química, o banho de níquel *strike* (imersão rápida) tem como finalidade reforçar a espessura da mesma, principalmente nas regiões de baixa densidade de corrente da peça, ou seja, ponto elétrico entre a gancheira e a peça. A deposição de cobre age como uma camada amortecedora de impactos ou de deflexões típicas de uma peça polimérica em uso, objetivando evitar trincas da camada subsequente de níquel indicada antes do cromo, tendo a finalidade de tornar o cromo microfissurado ou microporoso, aumentando muito a resistência à corrosão (SILLOS, 2005). Além da cromação, os plásticos podem receber diversos acabamentos, da mesma forma que as peças metálicas. Assim, após a primeira camada metálica sobre a superfície dos plásticos, eles podem ser dourados, niquelados, latonados, acetinados, entre outras, oferecendo a possibilidade de uma escolha muito diversificada de aparência (ABTS, 1995).

3.3 Técnicas de caracterização de superfície de polímeros

De acordo com Sellin (2002), para verificar a eficiência do tratamento da superfície dos polímeros existem diversas técnicas, as quais encontram-se bastante disponíveis atualmente. Dentre as mais indicadas têm-se, espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier equipada com acessório para reflexão total atenuada (FTIR/ATR), espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS), espectroscopia de massa iônica secundária (SIMS), espectroscopia eletrônica Auger (AES), microscopia de força atômica (AFM), microscopia eletrônica de varredura (MEV), e testes de força de adesão (teste de cisalhamento, descolagem, etc.).

Para a caracterização detalhada da superfície de polímeros, necessita-se da avaliação química da superfície (FTIR/ATR, XPS, SIMS e AES), da organização espacial dos átomos e moléculas na região superficial (morfologia), da topografia da superfície (rugosidade) (AFM e MEV) e força de adesão. Todos estes métodos de análises de superfície citados fornecem partes das informações sobre uma superfície e dependendo da informação desejada pode-se recorrer a vários destes para sua caracterização.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

De acordo com Canevarolo Junior (2003), o microscópio eletrônico de varredura é utilizado para estudo de estruturas superficiais ou subsuperficiais de amostras com dimensões relativamente grandes. As imagens têm alta profundidade de foco, o que

significa obter diferentes relevos da superfície da amostra simultaneamente em foco. São imagens tridimensionais e, portanto, mais fáceis de interpretar que as imagens de projeção de microscopia de transmissão.

Na figura 6 é apresentado um diagrama esquemático mostrando os componentes de um microscópio eletrônico de varredura.

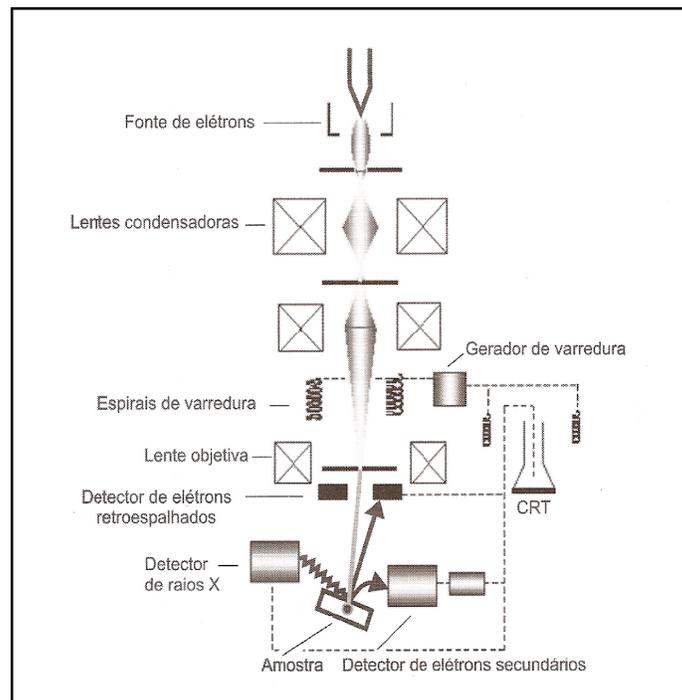


Figura 6: Diagrama esquemático mostrando os principais componentes de um microscópio eletrônico de varredura.

FONTE: CANEVAROLO JÚNIOR (2003).

Desta forma, no microscópio eletrônico de varredura (Figura 6), a imagem é formada coletando-se um sinal particular em função da posição do feixe sobre a amostra. No caso da detecção de elétrons secundários, que são os formadores mais comuns de imagem, é produzido um sinal elétrico a cada ponto varrido na superfície da amostra. Ao mesmo tempo, este sinal é varrido através da tela de um tubo de raios

catódicos (CRT), enquanto o brilho deste sinal é modulado por um amplificador de corrente do detector. A varredura do feixe de elétrons sobre a amostra é, portanto, sincronizada com a varredura do sinal intensificado no CRT, preservando assim a correspondência espacial entre a amostra e a imagem.

A detecção da ampliação da imagem é extremamente simples, uma vez que esta não envolve lentes. A ampliação linear é obtida pela razão entre o comprimento da varredura do sinal gerado na CRT e o comprimento da varredura do feixe sobre a amostra (CANEVAROLO JUNIOR, 2003).

Rugosidade Superficial

Segundo Rosa (2007), rugosidade é o conjunto de irregularidades, isto é, pequenas saliências e reentrâncias que caracterizam uma superfície. Essas irregularidades podem ser avaliadas com aparelhos eletrônicos e caracterizados por diferentes parâmetros de rugosidade. Cada parâmetro descreve uma característica, que é importante para uma função específica. Para as medidas de rugosidade pode-se destacar a rugosidade média (R_a) e a amplitude total da rugosidade (R_z). O equipamento, rugosímetro, possibilita a avaliação da rugosidade em micrômetros e é constituído de uma unidade de controle e registros de leitura e gráficos e, por uma unidade transversal acoplada a uma haste vertical, que posiciona essa unidade sobre os corpos-de-prova. O aparelho, durante a migração, realiza uma leitura a cada 0,25 mm e os dados são registrados no microprocessador, o qual fornece, no final, os valores obtidos.

Conforme Rosa (2007), a rugosidade desempenha um papel importante no comportamento dos componentes mecânicos. Ela influencia na qualidade de deslizamento, resistência ao desgaste, possibilidade de ajuste do acoplamento forçado, resistência oferecida pela superfície ao escoamento de fluídos e lubrificantes, qualidade de adesão que a estrutura oferece às camadas protetoras, resistência à corrosão e à fadiga, vedação e aparência. A rugosidade média (R_a) é a média aritmética dos valores absolutos das ordenadas de afastamento, dos pontos do perfil de rugosidade em relação à linha média, dentro do percurso de medição, conforme representado na Figura 7.

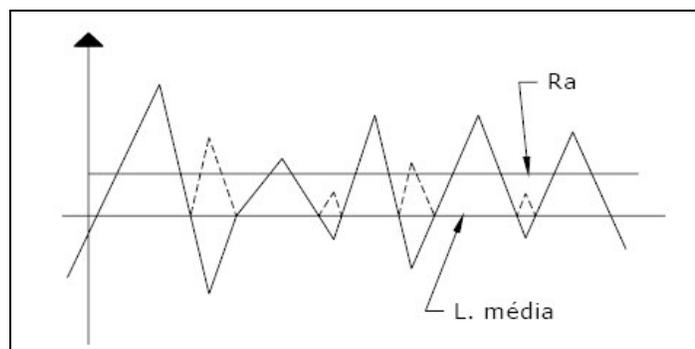


Figura 7: Rugosidade média (R_a)

Fonte: ROSA (2007)

A amplitude total da rugosidade (R_z) corresponde à média das amplitudes de cinco regiões, ou seja, para cada região é medida a distância vertical entre o pico mais alto e o vale mais profundo no comprimento de avaliação, independentemente dos valores de rugosidade parcial, conforme se pode visualizar na Figura 8.

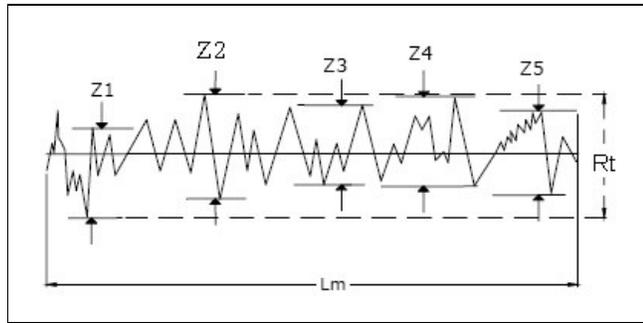


Figura 8: Média das amplitudes totais da rugosidade (R_z)

Fonte: ROSA (2007)

Espectroscopia na Região do Infravermelho com transformada de Fourier - Reflexão total atenuada (ATR)

A espectroscopia no infravermelho na forma de reflexão interna tem sido amplamente utilizada para verificar mudanças nas composições químicas da superfície de polímeros. Um tipo de espectroscopia de reflexão interna é a reflexão total atenuada (ATR), na qual a amostra deve estar em perfeito contato físico com a superfície de um cristal (ZnSe, ZnS, KRS-5, Si, Ge ou safira). O acessório é montado no compartimento de amostra do espectrômetro comercial. Além do cristal, o acessório possui dois espelhos planos, um que orienta o feixe infravermelho de incidência ao cristal e o outro que orienta o feixe que sai do cristal ao detector (CANEVAROLO JUNIOR, 2003).

Conforme Turchet e Felisberti (2006), a utilização da espectroscopia na região do infravermelho, é uma ferramenta prática e eficiente para a caracterização de grupos funcionais. A Figura 9 mostra o esquema óptico de um acessório ATR horizontal típico.

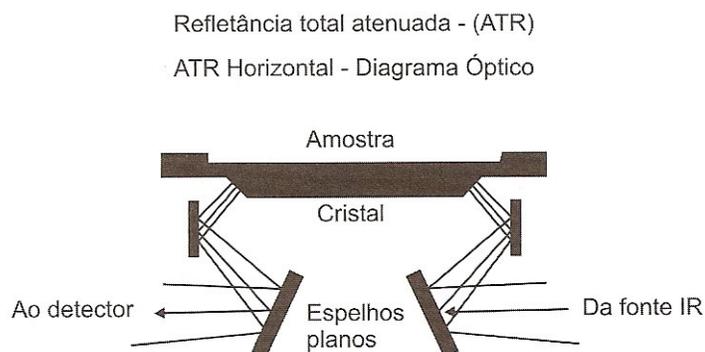


Figura 9: Esquema óptico de um acessório ATR típico

FONTE: CANEVAROLO JUNIOR, 2003

As múltiplas reflexões do esquema óptico (Figura 9) são necessárias para adequar a resolução da técnica e realizar uma medida da média dos fenômenos causados na superfície da amostra. O uso de ATR em espectroscopia baseia-se no fato de que embora reflexão interna completa ocorra na interface cristal/amostra e o ângulo de incidência ser menor do que o ângulo crítico, a radiação penetra uma curta distância dentro da amostra. Esta penetração é chamada de onda evanescente, e radiação de comprimentos de onda selecionados são absorvidas pela amostra, a qual está em contato com o cristal, em cada ponto de reflexão. O espectro de absorção resultante é semelhante a um espectro de transmissão direta da mesma amostra. Porém, o espectro dependerá de vários parâmetros, incluindo o ângulo de incidência para a radiação, o tamanho da amostra (espessura e área exposta), o comprimento de onda da radiação, o número de reflexões, e os índices de refração da amostra e do cristal (COLEMAN, 1993).

Existem vários métodos para medir o nível de adesão em sistemas como polímero/metalo, polímero/polímero e polímero/fibra. Os testes básicos para medir a adesão em polímeros são: teste “tape” ou corte em grade e corte com serra (sistema metal/polímero); testes de cisalhamento, descolagem, tração e tato (sistema polímero/adesivo); e testes de compressão, puxamento de fibra única e puxamento com gota (sistema fibra/polímero) (GARBASSI, 1994 *apud* SELLIN, 2002).

A grande maioria das técnicas de ensaios de adesão é destrutiva. Poucas técnicas não-destrutivas são usadas, como por exemplo, técnicas acústicas e ultrasônicas. Normas ASTM (American Society for Testing and materials) são usadas em todos os testes de adesão e a diferença básica entre elas concentra-se na geometria da junta adesiva.

Em processos que utilizam deposição metálica sobre uma determinada superfície, é necessário que se faça o controle de adesão do mesmo, tendo em vista que influencia diretamente na possibilidade de infiltrações de ar e água, deslocamentos, embolhamentos, entre outros.

Corrosão por Exposição em Névoa Salina

Numa camada metálica, a corrosão se dá pela sua deterioração por ação química do meio a qual está submetida. A partir de uma reação de oxi-redução, o metal

atua como redutor, cedendo elétrons que são recebidos por uma substância, o oxidante, que existe no meio corrosivo, levando a alterações prejudiciais e indesejáveis, tornando-o inadequado para o uso.

O ensaio de corrosão, também conhecido como teste acelerado de corrosão por névoa salina, consiste em uma atmosfera gerada com pulverização de solução de cloreto de sódio em determinadas condições de temperatura, pressão, concentração e pH, que se assemelha a climas marítimos. Tem como objetivo testar a corrosão em materiais revestidos e não revestidos, por exposição à névoa salina.

Após intervalos de tempo determinado por normas deste ensaio, as amostras são analisadas visualmente quanto à extensão da corrosão e de outras falhas (DAIMLERCHRYSLER – DBL: 8465, 2002).

3.4 Tecnologias mais limpas em cromagem de ABS

É sabido que todo processo produtivo está associado à geração de resíduos, constituídos de matéria-prima mal processada, à qual foi agregada energia, insumos e mão-de-obra. Algumas empresas que cumprem a legislação ambiental e até mesmo possuem certificação ISO 14001, ou seja, que assumiram o compromisso de cumprir a legislação ambiental e promover a melhoria contínua, perceberam que o aumento da produção implicava em uma elevação proporcional dos custos para tratar seus resíduos. Esses custos são difíceis de serem geridos, sobretudo, pelas micro, pequenas e médias empresas, que constituem a base da geração de recursos no Brasil (FISCHER, 2005). Baseada no princípio do desenvolvimento sustentável e na necessidade de buscar soluções definitivas para o problema da poluição ambiental sem

onerar a produção, nasceu uma nova estratégia de produção industrial, a Produção mais Limpa (P+L). A P+L tem como fundamento a não-geração, redução ou reciclagem de resíduos, reduzindo o desperdício de recursos naturais, energia e matéria-prima. No setor produtivo tradicional, são utilizadas as técnicas de proteção ambiental, comumente chamadas de técnicas de fim de tubo ou *end-of-pipe*, nas quais os resíduos são gerados, tratados e encaminhados para sua produção final. Já foi comprovado que o emprego desse tipo de técnica é caro e não resolve os problemas ambientais, na maioria das vezes, se trata simplesmente da transferência dos resíduos de um meio físico para outro (OLIVEIRA, 2004).

Na indústria de galvanoplastia, um dos principais focos de preocupações é a busca pela preservação do meio ambiente, os objetivos são de produzir com sistemas fechados para a minimização de efluentes, ou até mesmo a substituição de produtos tóxicos por produtos menos poluentes, evitando a geração de resíduos. Para os resíduos gerados em galvanoplastia existem dificuldades para encontrar uma destinação final adequada, sendo a maioria destes depositada em aterros industriais; a recuperação é cara e a incineração é custosa e poluente, além dos aterros industriais estarem esgotados e as empresas terem se tornado responsáveis pelo destino dos resíduos por um período de 99 anos (RABINOVITCH, 2001).

Ainda são poucas as tecnologias voltadas a processos industriais galvânicos mais limpos, com minimização de efluentes tóxicos e impactantes ao meio ambiente (TEIXEIRA e SANTINI, 2005). No entanto, com avanço em tecnologias na área de polímeros, por meio de novas técnicas de modificação de superfície (SELLIN, 2002), desenvolvimento de novos materiais, pode-se buscar alternativas que vêm de encontro às necessidades das empresas do setor de cromagem.

Santini (2000) pesquisou a formulação de uma solução para a etapa química do processo de cromagem, banho de condicionamento, utilizando reagentes oxidantes que proporcionassem adesão metal-polímero e provocassem menor impacto ambiental como, por exemplo, peróxido de hidrogênio e ácido nítrico. Para o autor estes reagentes resultaram em vantagens econômicas e ambientais, diminuindo gastos com reagentes no tratamento de efluentes e energia.

Kurek e Sellin (2006) descreveram sobre a avaliação da diminuição da concentração de sulfato de cobre no processo de cromagem de peças em ABS visando sua redução e perda por arraste. Dos resultados apresentados, observou-se uma diminuição na concentração de sulfato de cobre do banho de cobre em aproximadamente 50 g/L, obtendo-se a mesma eficiência do processo, e uma menor quantidade de resíduo gerado.

Conforme Endo (2006), na última década, a indústria de processos químicos para tratamento de superfície investiu no desenvolvimento do cromo trivalente, ecologicamente menos agressivo, como alternativa ao uso do cromo hexavalente nos banhos de cromo decorativo. Em galvânicas esta substituição já ocorre para cromação de diversos itens.

Outro processo novo é o Systocopper 2.000, para eletrodeposição de cobre alcalino semibrilhante, para substituir banhos de cobre cianídricos e assim eliminar a presença de cianeto no fim-de-tubo (AMARAL, 2003).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Obtenção de amostras

Para os ensaios foram utilizadas amostras de peças em ABS, conforme mostrado na Figura 10, fornecidas pela empresa Cipla Indústria de Materiais de Construção S.A. (Joinville – SC).



Figura 10: Foto da peça em ABS.

As amostras foram produzidas pelo processo de injeção da resina de ABS (comercializada pela BASF - lote 25002GP35), utilizando uma velocidade padrão de 90 peças/hora e temperatura do bico de injeção de 110°C. Foram injetadas 300 peças em ABS obtidas de um mesmo lote. As amostras permaneceram em repouso por 48 horas antes da realização dos testes, para evitar qualquer interferência nos resultados do processo de injeção e metalização.

4.2 Modificação da superfície das amostras de ABS

As soluções do banho condicionador (etapa química) foram preparadas variando-se o tipo de condicionante e também suas concentrações, e escolhidas baseando-se em estudos de Colom *et al.* (1997), Teixeira e Santini (2005) e Naruskevicius *et al.* (2007). Para cada ensaio (do banho condicionador), foram preparados 1000 mL de solução teste, sendo formulados com os reagentes e quantidades descritos na Tabela 2

e completados com água (todos os reagentes foram de grau comercial, com porcentagem indicada entre parênteses).

Tabela 2: Composição dos banhos condicionantes.

Solução	Componentes	Quantidade
1	Ácido Crômico (99%)	200 g/L
	Ácido Sulfúrico (96%)	400 g/L
2	Ácido Crômico (99%)	250 g/L
	Ácido Sulfúrico (96%)	400 g/L
3	Ácido Crômico (99%)	300 g/L
	Ácido Sulfúrico (96%)	400 g/L
4	Ácido Crômico (99%)	350 g/L
	Ácido Sulfúrico (96%)	400 g/L
5	Ácido Crômico (99%)	400 g/L
	Ácido Sulfúrico (96%)	400 g/L
6	Ácido Fosfórico (85%)	1512g/L
	Permanganato de Potássio (99%)	7 g/L
7	Ácido Fosfórico (85%)	1512 g/L
	Permanganato de Potássio (99%)	15 g/L
8	Ácido Fosfórico (85%)	1344 g/L
	Permanganato de Potássio (99%)	7 g/L
9	Ácido Fosfórico (85%)	1344 g/L
	Permanganato de Potássio (99%)	15 g/L
10	Ácido Fosfórico (85%)	1176 g/L
	Permanganato de Potássio (99%)	7 g/L
11	Ácido Fosfórico (85%)	1176 g/L
	Permanganato de Potássio (99%)	15 g/L
12	Ácido Nítrico (53%)	377 g/L
13	Ácido Nítrico (53%)	755 g/L
14	Ácido Nítrico (53%)	393g/L
	Peróxido de Hidrogênio (34%)	336 g/L
15	Ácido Sulfúrico (96%)	1623 g/L
	Ácido Fosfórico (85%)	99 g/L
	Dicromato de Potássio (99%)	17,6 g/L
16	Ácido Sulfúrico (96%)	1472 g/L
	Ácido Fosfórico (85%)	237 g/L
	Dicromato de Potássio (99%)	17,6 g/L
17	Ácido Sulfúrico (96%)	1288 g/L
	Ácido Fosfórico (85%)	405 g/L
	Dicromato de Potássio (99%)	17,6 g/L

Continuação da Tabela 2

Solução	Componentes	Quantidade
----------------	--------------------	-------------------

18	Peróxido de Hidrogênio (34%) Ácido Sulfúrico (96%)	336 g/L 368 g/L
19	Peróxido de Hidrogênio (34%) Ácido Sulfúrico (96%)	336 g/L 184 mL
20	Peróxido de Hidrogênio (34%) Ácido Sulfúrico (96%)	168 g/L 368 g/L
21	Peróxido de Hidrogênio (34%) Ácido Sulfúrico (96%)	525 g/L 230 g/L
22	Peróxido de Hidrogênio (34%) Ácido Sulfúrico (96%)	168 g/L 184 g/L
23	Peróxido de Hidrogênio (34%)	1400 g/L
24	Ácido Fosfórico (85%) Persulfato de potássio (99%)	1344 g/L 135 g/L
25	Ácido Fosfórico (85%) Persulfato de potássio (99%)	1176 g/L 135 g/L
26	Ácido Fosfórico (85%) Persulfato de potássio (99%)	1008 g/L 135 g/L

As soluções testes foram preparadas separadamente em béqueres de 2 litros. Para cada solução foram realizados os testes de condicionamento nas temperaturas de 50, 60 e 70°C, conforme mostra a Figura 11. Quando a temperatura desejada foi atingida, a amostra de ABS foi posicionada em um suporte e em seguida imersa no banho condicionador, sob agitação, por diferentes tempos, de 5, 10 e 15 minutos, com exceção dos banhos 15, 16 e 17, para os quais os tempos testados foram de 1, 3, 5 e 7 segundos, pois em ensaios preliminares com tempos maiores, foram observadas alterações na coloração da amostra (amarelecimento). Todos os testes foram realizados em triplicata, sendo que as peças foram condicionadas de forma individual para cada variável do processo testada.



Figura 11: Teste de condicionamento das amostras.

Após a etapa de condicionamento, as amostras foram enxaguadas vigorosamente em água corrente e submetidas às etapas convencionais empregadas no processo industrial de galvanização para a deposição da camada metálica (neutralização, ativação, aceleração, deposição química de níquel, deposição eletrolítica de cobre, níquel e cromo), conforme Figura 12.

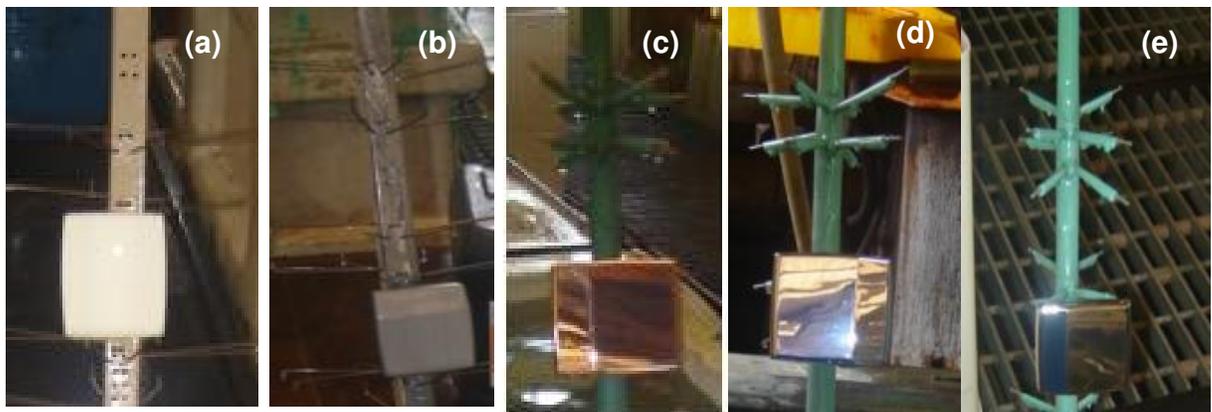


Figura 12: Posicionamento das peças na gancheira da etapa de pré-tratamento, amostra (a) na etapa de ativação e (b) níquel químico; e na gancheira da etapa eletrolítica: (c) cobre, (d) níquel e (e) cromo eletrolítico.

Para os testes da etapa de pré-tratamento até o início da deposição das camadas eletrolíticas as amostras foram posicionadas de forma individual em uma gancheira confeccionada para esta etapa. Após a etapa de pré-tratamento, a amostra foi posicionada em outra gancheira para receber as camadas metálicas, fixada por quatro pontos de contato, na parte interna da peça, mantendo sempre uma peça por gancheira, conforme mostrado na Figura 12.

A avaliação das alterações físicas e químicas causadas na superfície das amostras após o condicionamento com os banhos alternativos, foi realizada a partir da comparação da superfície de uma amostra tratada pelo processo de condicionamento mais usado atualmente pelas indústrias galvânicas, cujas condições são: solução composta por 400 g/L de ácido crômico e 400 g/L de ácido sulfúrico, tempo de imersão de 10 minutos e temperatura de 60°C. Essa solução e as amostras condicionadas nela foram definidas como padrão.

4.3 Avaliação da modificação na superfície das amostras de ABS

Os testes descritos a seguir foram realizados nas amostras submetidas a todas as soluções testadas, objetivando avaliar o comportamento da modificação da superfície em função das condições operacionais empregadas em cada solução condicionante.

4.3.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para avaliação das alterações na morfologia da estrutura da superfície, as amostras de ABS antes e após o condicionamento foram analisadas por MEV

utilizando-se um microanalisador de sonda eletrônica da marca Zeiss, modelo DSM 940A, pertencente ao Laboratório de Materiais da UDESC - Joinville / SC. As amostras foram previamente metalizadas com ouro a fim de se tornarem condutoras e posteriormente, suas superfícies foram registradas com ampliação de 1000 vezes, e tensão de 5 KV.

4.3.2 Rugosidade

Para a avaliação da rugosidade da superfície das amostras antes e após o condicionamento, foi utilizado um rugosímetro da marca Mitutoyo, SurfTest 211, série 178, pertencente ao Laboratório de Materiais da UDESC – Joinville / SC. A amostra foi posicionada no suporte apropriado do rugosímetro e em seguida a extremidade sensível do dispositivo que realiza a leitura percorreu parte da superfície da amostra e registrou o valor da rugosidade média (R_a) e da amplitude da rugosidade (R_z) no visor do equipamento. Os valores obtidos são uma média de três leituras por amostras (erro = $\pm 0,02 \mu\text{m}$).

4.3.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier – Reflexão Total Atenuada (FTIR/ATR)

Para avaliação dos grupos químicos presentes nas amostras antes e após o condicionamento, foram obtidos espectros FTIR/ATR por um espectrofotômetro SPECTRUM 2000 (Perkin Elmer) equipado com acessório ATR, com cristal de seleneto de zinco (ZnSe) com ângulo de incidência de 45° , pertencente à Faculdade de

Engenharia Química da UNICAMP - Campinas / SP. A faixa de análise foi de 4000 à 400 cm^{-1} , resolução de 4 cm^{-1} e um total de 10 varreduras por amostra.

4.4 Avaliação da qualidade final das peças

4.4.1 Inspeção visual

A avaliação da deposição da camada metálica foi realizada por inspeção visual em todas as amostras cromadas, conforme norma interna da empresa CIPLA (Plano de Inspeção de Peças Cromadas). Foram analisados somente defeitos provenientes da etapa do condicionamento, como a presença de bolhas, deposição incompleta da camada de níquel químico e camada metálica e peças danificadas. As amostras foram consideradas aprovadas quando não apresentaram esses defeitos.

4.4.2 Testes de adesão

Os três testes de adesão foram realizados somente nas amostras cromadas e que foram aprovadas na inspeção visual.

O teste por corte com serra foi realizado segundo a norma DBL 8465 (DAIMLERCHRYSLER, 2002). A peça foi fixada em um dispositivo e serrada manualmente, a partir do verso em direção ao revestimento, tomando-se cuidado para não ocorrer deslocamento nas superfícies de corte por repuxo do revestimento, conforme Figura 13.



Figura 13: Dispositivo empregado no teste de aderência

As amostras foram consideradas aprovadas quando não houve deslocamento da camada metálica.

O teste de corte em grade foi realizado segundo a norma NBR 10283 (1988). Com a amostra fixa e um dispositivo próprio para a execução deste teste, foram realizados cortes com incisões cruzadas na superfície da amostra, formando uma grade de 25 quadrados. Uma fita adesiva com força de adesão de 15 Newton (TESA 4122), específica para este ensaio, foi aderida e pressionada sobre os cortes e então foi removida. Após isso, observou-se a ocorrência ou não de deslocamento no revestimento metálico na região dos cortes. As amostras foram consideradas aprovadas quando não apresentaram deslocamento.

O teste de ciclo térmico foi realizado segundo a norma DIN 53496 (1984). As amostras cromadas foram posicionadas dentro da estufa (Microtest 4200B), a uma temperatura de 80°C, durante um período de 1 hora. Após o aquecimento em estufa, foram colocadas num freezer (INDREL CPH 45-D), à temperatura de - 40°C, sob o mesmo período. O ciclo foi repetido três vezes. As amostras foram consideradas

aprovadas quando não apresentaram embolhamentos e nenhum deslocamento do revestimento metálico.

4.4.3 Teste de corrosão por exposição à névoa salina

As peças cromadas foram expostas em névoa de solução aquosa, com aproximadamente 5% de cloreto de sódio, por um período de 72 horas, temperatura de 35 °C, pH igual a 7,00 e pressão nanométrica de 0,7 kgf/cm², em uma câmara *salt spray* (marca DIGMACT), permanecendo em uma posição que permitia o escoamento da solução. Ao final do ensaio as peças foram lavadas em água corrente para remoção de resíduos da solução. A avaliação foi feita por inspeção visual, a uma distância de 30 cm da peça, os defeitos podem ser observados através do aparecimento de manchas, com coloração esverdeada, característica de corrosão por oxidação da camada metálica na superfície. Este teste foi realizado utilizando a norma NBR 8094 (1983), e somente nas amostras que foram aprovadas nos testes de adesão.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na análise da modificação da superfície das peças em ABS submetidas às diferentes soluções condicionantes foram avaliadas tanto as alterações químicas como físicas da superfície do terpolímero, juntamente com a qualidade do acabamento cromado ocasionado pelas soluções testadas.

Para avaliação da qualidade do acabamento cromado, foram consideradas aprovadas as amostras que apresentaram resultado positivo em todos os testes realizados (inspeção visual; adesão por corte com serra, corte com grade e ciclo térmico; e corrosão³) após a deposição metálica. A Figura 14 apresenta foto de uma amostra aprovada em todos os testes citados anteriormente, sem a presença de defeitos.



Figura 14: Foto de uma amostra aprovada nos testes de avaliação da qualidade do acabamento metálico.

A Figura 15 apresenta como exemplo fotos de peças em ABS metalizadas e reprovadas neste trabalho, mostrando a presença de defeitos provenientes do mau condicionamento, como: deposição incompleta da camada metálica e falta de adesão das camadas metálicas nos testes de corte com grade, corte com serra e ciclo térmico.

³ O teste de corrosão foi realizado somente nas amostras aprovadas nos testes de adesão; não foi reprovada nenhuma amostra no teste de corrosão, impossibilitando mostrar o defeito por meio de foto.

Os defeitos mostrados nestas fotos foram a base de discussão dos resultados apresentados adiante.

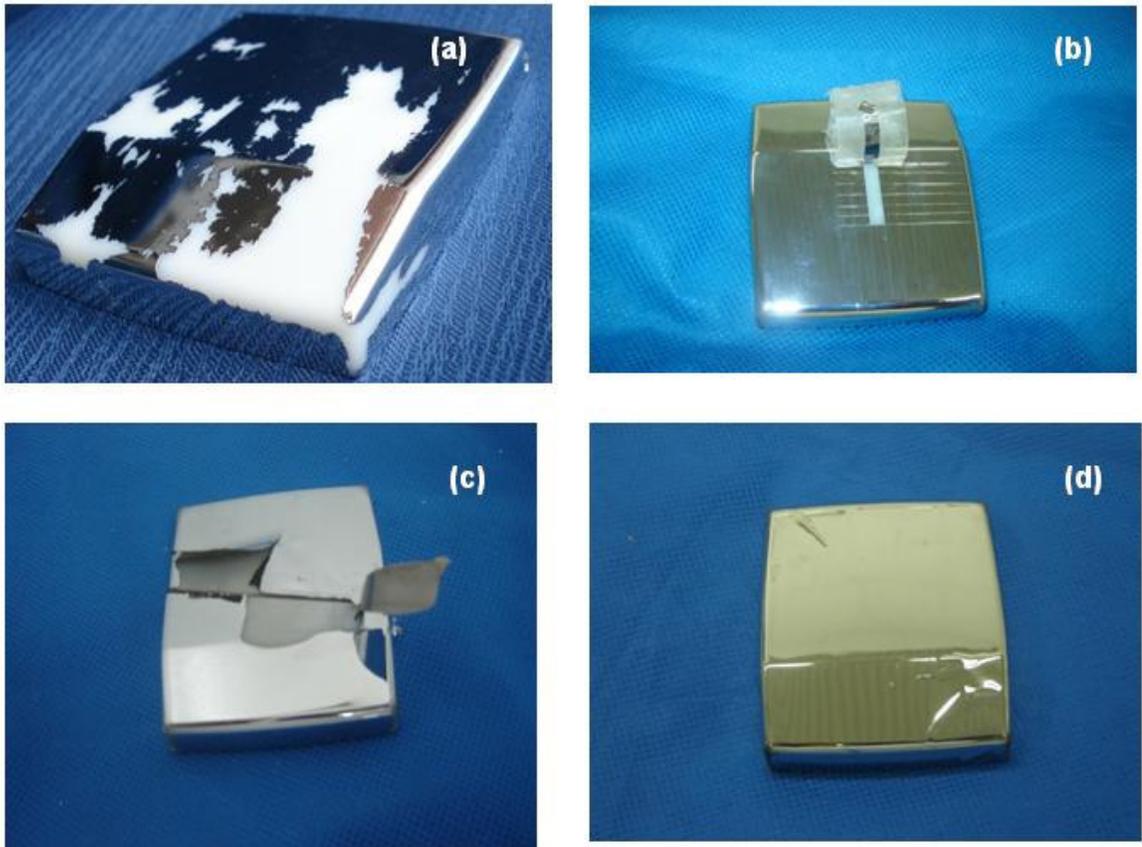


Figura 15: Fotos das amostras após a metalização indicando presença de defeitos: (a) deposição incompleta da camada metálica, (b) deslocamento da camada cromada no teste de corte com grade, (c) deslocamento no teste de corte com serra e (d) embolamento no teste de ciclo térmico.

Observa-se pela Figura 15 (a) um defeito ocorrido devido à má deposição da camada de níquel químico proveniente do mau condicionamento da amostra.

Nas Figuras 15 (b), (c) e (d), observa-se pelos testes de adesão, a remoção de parte da camada metálica da superfície da peça, mostrando que a mesma não possui interação com a superfície do ABS, defeito também causado pelo condicionamento

inadequado. Essa remoção, apesar de não ser em toda a superfície da amostra testada, foi suficiente para que fosse considerada reprovada.

5.1 Avaliação da modificação da superfície com solução padrão

Para comparação das alterações da morfologia e estrutura causadas na superfície das amostras após o condicionamento com as soluções testadas, avaliou-se a superfície da amostra de ABS sem condicionamento, logo após a retirada do molde de injeção, e também a superfície de peças em ABS tratadas pelo processo de condicionamento padrão (concentração de 400 g/L de ácido crômico, 400 g/L de ácido sulfúrico, tempo de imersão de 10 minutos e temperatura de 60 °C).

5.1.1 Morfologia e Rugosidade da superfície

A Figura 16 apresenta as micrografias de MEV da superfície das amostras de ABS , sem condicionamento e com condicionamento padrão.

Na amostra sem condicionamento, Figura 16 (a), observa-se uma superfície relativamente lisa, apresentando algumas linhas na superfície, provavelmente devido às imperfeições do molde de injeção das peças. Na Figura 16 (b), amostra condicionada pela solução padrão, observa-se uma superfície significativamente alterada quando comparada com a da amostra sem condicionamento, Figura 16 (a), apresentando uma superfície com microporos, microvales e reentrâncias.

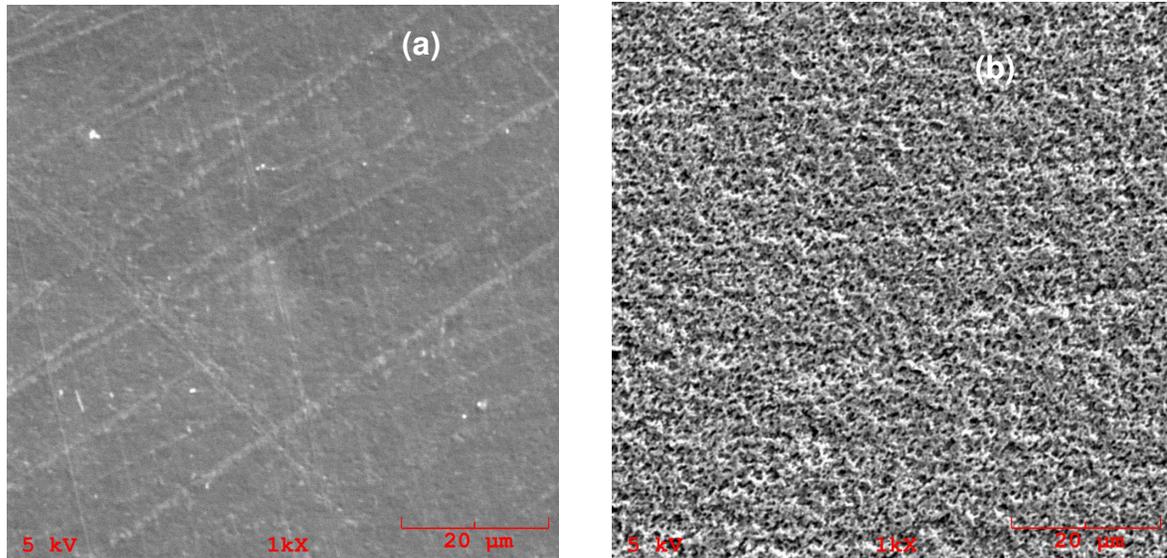


Figura 16: Micrografias de MEV da superfície das amostras (a) sem condicionamento e (b) com o condicionamento padrão.

Estas características observadas nas micrografias de MEV da Figura 16, podem ser comprovadas pela análise da rugosidade superficial, onde a amostra (a) obteve uma baixa rugosidade, apresentando R_a de $0,05 \mu\text{m}$ e R_z de $0,67 \mu\text{m}$, e a amostra (b) R_a de $0,13 \mu\text{m}$ e R_z de $1,20 \mu\text{m}$.

Pesquisadores como Bucknall *et al* (1974) e Rudder (2007) afirmam que soluções ácidas usadas em banhos condicionantes para ABS, como a solução sulfocrômica, agem de forma seletiva na sua superfície, removendo preferencialmente as partículas de butadieno presentes, deixando a matriz SAN (estireno-acrilonitrila) intacta e promovendo rugosidade que favorece a adesão da camada metálica.

A Figura 17 apresenta fotos da superfície de amostras de ABS, apresentadas por Rudder (2007), evidenciando as esferas de butadieno tingidas (pontos escuros) para demonstrar sua distribuição típica na matriz de acrilonitrila-estireno, e a superfície da amostra após condicionamento padrão.

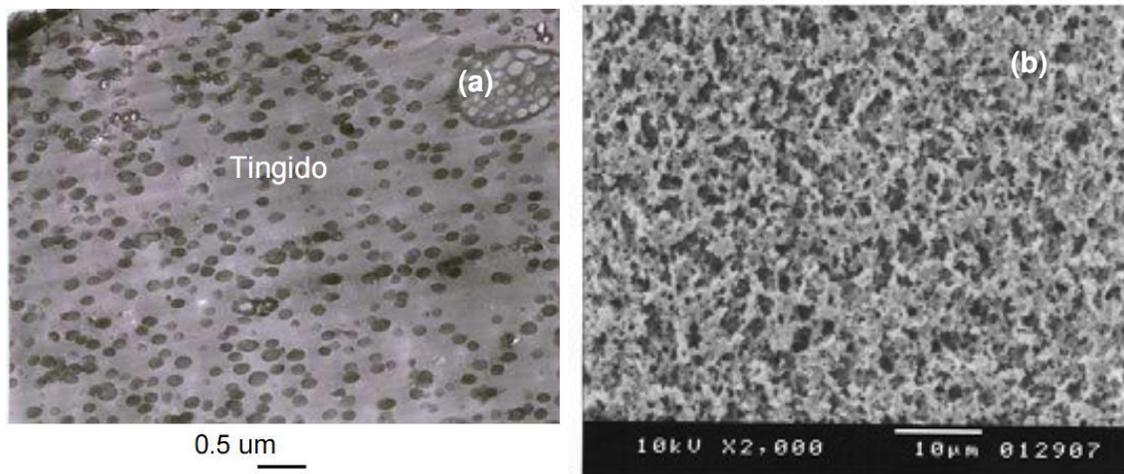


Figura 17: Fotos das superfícies de amostras de ABS, (a) com esferas de butadieno tingidas para demonstrar sua distribuição na matriz SAN e (b) após condicionamento padrão.

Fonte: RUDDER, 2007.

De acordo com Rudder (2007), neste caso as partículas de butadieno apresentam diâmetro de aproximadamente $0,1 \mu\text{m}$, distribuídas na superfície da amostra, antes do condicionamento (Figura 17 a). Após o condicionamento, passam a ter uma superfície com microporos de aproximadamente $0,3 \mu\text{m}$, com microvales e reentrâncias distribuídos uniformemente em toda sua extensão (Figura 17 b).

Segundo Rudder (2007), a remoção preferencial do butadieno localizado na superfície do ABS, tem a finalidade de promover rugosidade à superfície do ABS, proporcionando o aparecimento de inúmeros microporos, servindo posteriormente de ancoragem para a camada metálica depositada sobre a mesma. Porém, observa-se na Figura 17, que após o condicionamento, a amostra apresentou uma superfície com tamanho e quantidade de microporos relativamente maiores que os apresentados na superfície da amostra de ABS contendo butadieno tingido (sem condicionamento), mostrando que os outros componentes, acrilonitrila e estireno, também sofrem

alterações durante o condicionamento, e provavelmente são removidos juntamente com o butadieno pela ação do banho condicionador. Na microscopia da superfície da amostra após condicionamento padrão, apresentada na Figura 16 (b), observam-se alterações semelhantes às da amostra da Figura 17 (b), como poros bem definidos e distribuídos de forma homogênea na superfície da amostra, comprovados pelos valores de rugosidade Ra e Rz. A amostra testada apresentou adesão da camada metálica satisfatória sendo aprovada em todos os testes realizados.

5.1.2 Estrutura química da superfície

A Figura 18 apresenta os espectros FTIR/ATR da superfície das amostras sem condicionamento e com condicionamento padrão.

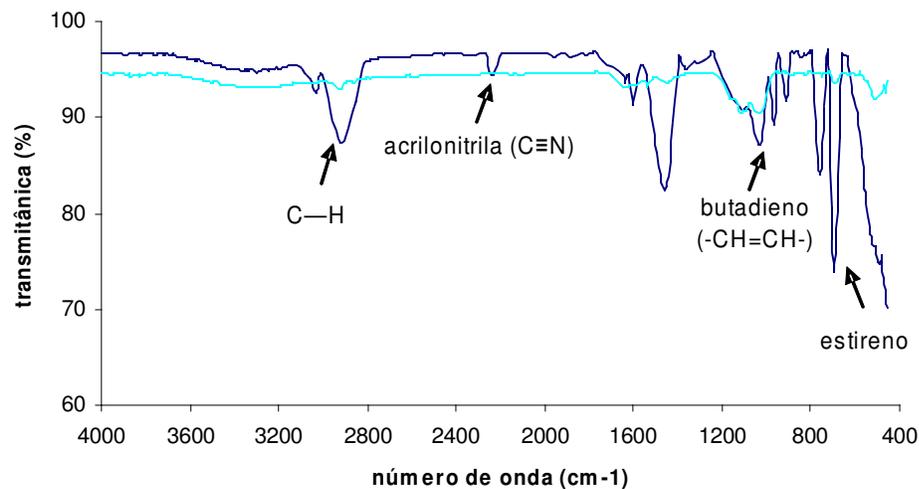


Figura 18: Espectros FTIR/ATR das amostras (—) sem condicionamento e (—) com condicionamento padrão.

Observa-se no espectro da Figura 18 para a amostra sem condicionamento, a presença de um pico de absorção em 2264 cm^{-1} característico de ligações $\text{-C}\equiv\text{N-}$, referente à acrilonitrila; outro pico entre 900 e 1000 cm^{-1} referente ao butadieno, com ligações -CH=CH- ; e em 697 cm^{-1} uma banda característica do estireno com ligações $\text{-CH-(C}_6\text{H}_5\text{)}$. No espectro FTIR/ATR da amostra condicionada pela solução padrão, observa-se que a intensidade dos picos referentes aos componentes do ABS, descritos anteriormente, diminui evidenciando a remoção dos mesmos pela ação do banho condicionador.

Kaisha (1992) avaliou o mecanismo de condicionamento de resinas porosas de ABS tratadas com soluções de sais metálicos na etapa de ativação e observou-se que quando a resina foi condicionada em uma solução sulfo-crômica de alta concentração, a ligação insaturada do butadieno e da matriz SAN foi atacada formando grupos funcionais como: carboxilas (-COOH), carbonilas (-C=O), hidroxilas (-OH), sulfônicos ($\text{-SO}_3\text{H}$), nitrilas (-CN), produzidos por reações de desidrogenação, oxidação, hidrólise e ruptura das ligações da estrutura da resina. Segundo o autor, esses grupos funcionais formados no substrato do ABS se ligam aos íons metálicos, formando uma camada metálica com alta aderência.

5.2 Avaliação da qualidade da peça cromada com solução de ácido crômico e ácido sulfúrico

Na Tabela 3, estão apresentados os resultados da avaliação dos testes de inspeção visual, adesão (corte com serra, corte com grade e ciclo térmico) e corrosão, realizados com soluções sulfocrômicas contendo diferentes concentrações de ácido

crômico no banho condicionador, que variaram de 200 g/L a 400 g/L, sob diferentes condições de tempo de imersão e temperatura.

Tabela 3: Avaliação da metalização das amostras condicionadas em soluções de ácido crômico e ácido sulfúrico.

Solução	Tempo (min)	Temp. (C°)	Inspeção Visual	Adesão	Corrosão	Resultado Final
Ácido Crômico 200g/L Ácido Sulfúrico 400 g/L (solução 1)	5	70	A	R	NR	R
	10	70	A	R	NR	R
	15	70	A	R	NR	R
	5	60	R	NR	NR	R
	10	60	R	NR	NR	R
	15	60	A	R	NR	R
	5	50	R	NR	NR	R
	10	50	R	NR	NR	R
	15	50	R	NR	NR	R
Ácido Crômico 250g/L Ácido Sulfúrico 400g/L (solução 2)	5	70	A	R	NR	R
	10	70	A	R	NR	R
	15	70	R	R	NR	R
	5	60	R	NR	NR	R
	10	60	R	NR	NR	R
	15	60	A	A	A	A
	5	50	R	NR	NR	R
	10	50	R	NR	NR	R
	15	50	R	NR	NR	R
Ácido Crômico 300g/L Ácido Sulfúrico 400g/L (solução 3)	5	70	A	A	A	A
	10	70	A	A	A	A
	15	70	R	NR	NR	R
	5	60	A	A	A	A
	10	60	A	A	A	A
	15	60	A	A	A	A
	5	50	R	NR	NR	R
	10	50	A	A	A	A
	15	50	A	A	A	A
Ácido Crômico 350g/L Ácido Sulfúrico 400g/L (solução 4)	5	70	A	A	A	A
	10	70	A	A	A	A
	15	70	R	NR	NR	R
	5	60	A	A	A	A
	10	60	A	A	A	A
	15	60	A	A	A	A
	5	50	R	NR	NR	R
	10	50	A	A	A	A
	15	50	A	A	A	A
Ácido Crômico 400g/L Ácido Sulfúrico 400g/L (solução 5)*	5	70	A	A	A	A
	10	70	A	A	A	A
	15	70	R	NR	NR	R
	5	60	A	A	A	A
	10*	60*	A	A	A	A
	15	60	A	A	A	A
	5	50	R	NR	NR	R
	10	50	A	A	A	A
	15	50	A	A	A	A

Legenda - A: Aprovado; R: Reprovado; NR: Não realizado

* Parâmetros usados industrialmente

O emprego das soluções 1, 2, 3 e 4, visando reduzir a concentração do ácido crômico na etapa condicionante, apresentou os seguintes resultados: na solução contendo 200 g/L de ácido crômico e 400 g/L de ácido sulfúrico, todas as amostras foram reprovadas nos testes de adesão, e observou-se que em algumas amostras não houve deposição uniforme da camada metálica na sua superfície. Os principais defeitos observados (deposição incompleta da camada metálica e falta de adesão) podem ser visualizados na Figura 15, apresentados anteriormente.

Concentrações de ácido crômico na solução condicionante a partir de 250 g/L resultaram em amostras com melhores resultados nos testes de inspeção visual, adesão e corrosão,. Em condições extremas (mais baixas e mais altas) de tempos de imersão e temperatura da solução (5 minutos e 50°C; 15 minutos e 70°C), analisadas neste trabalho, as amostras foram reprovadas, independente da concentração de ácido crômico na solução. As amostras aprovadas tiveram sua deposição metálica semelhante à da Figura 19a, sendo aprovadas no teste de adesão, conforme demonstra a Figura 19, que apresenta também uma amostra reprovada no mesmo teste.

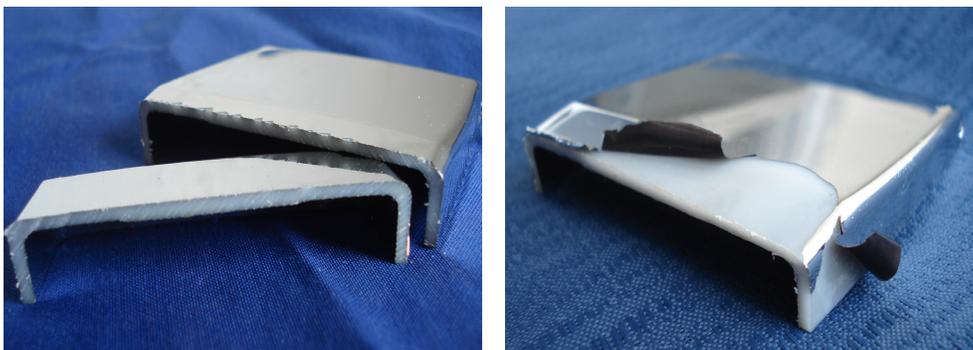


Figura 19: Resultado do teste de aderência. (a) amostra aprovada e (b) amostra reprovada.

5.2.1 Influência da temperatura da solução condicionante na modificação da superfície

- *Morfologia e Rugosidade da superfície*

A Figura 20 apresenta as micrografias de MEV da superfície das amostras condicionadas na solução 1 sob temperaturas diferentes e mesmo tempo de imersão.

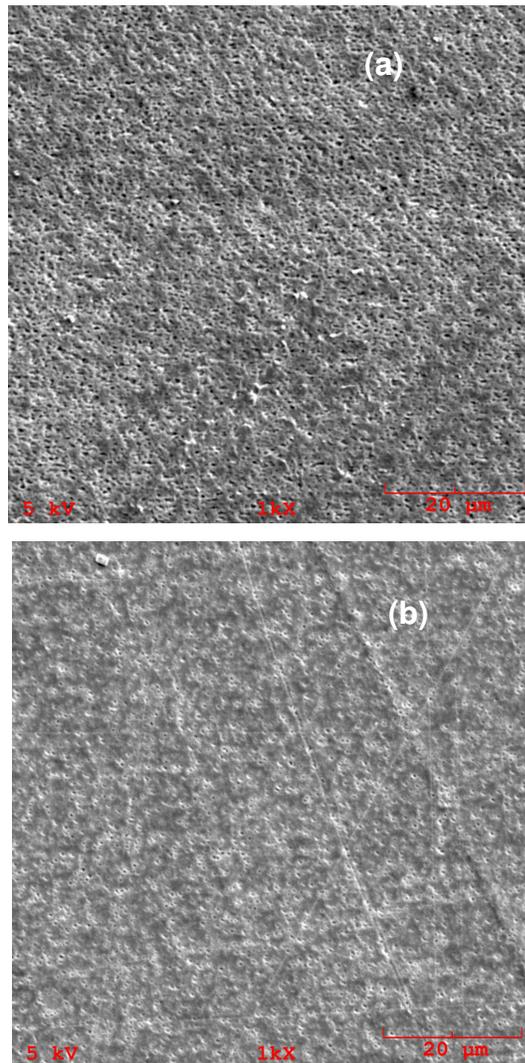


Figura 20: Micrografia de MEV da superfície das amostras condicionadas na solução 1 (200 g/L de ácido crômico e 400 g/L de ácido sulfúrico), amostra (a) a 70°C e 15 minutos e (b) a 60°C e 15 minutos.

Observa-se na Figura 20 que quando submetida à 70°C / 15 min, a superfície da amostra (a) sofreu um ataque mais agressivo, se comparada com a da amostra (b) a 60°C/ 15 min. Avaliando o efeito da temperatura de condicionamento da peça pode-se observar que a mesma concentração da solução e tempo de imersão, este parâmetro possui grande influência na rugosidade. Os microporos da superfície da amostra (b) não estão bem definidos quando comparados com os da amostra condicionada pela solução padrão, Figura 16 (b). A quantidade e profundidade dos poros são menores, nota-se ainda as linhas ocasionadas pelo molde durante o processo de injeção.

Begun *et al* (2004), em estudos de metalização de ABS submetido a soluções sulfocrômicas, observaram alterações na rugosidade superficial e adesão satisfatória da camada metálica para amostras submetidas a temperaturas que variaram de 20 a 70°C. Porém, conforme mostrado na Tabela 3, para os testes realizados com ácido crômico, verifica-se que sob temperaturas baixas, de 50°C, as amostras foram aprovadas somente quando submetidas aos banhos com concentrações maiores que 250 g/L. Nestes casos, provavelmente não ocorreu alteração significativa da morfologia da superfície.

Tiganis *et al* (2002) estudaram a degradação térmica acelerada do ABS sem condicionamento a temperaturas maiores que 80°C e observaram que nestas condições ocorre a formação de microporos na superfície da amostra devido à degradação ocasionada. Para os autores, a fase menos significativa do terpolímero, a matriz SAN (acrilonitrila-estireno), também apresentou uma redução em suas propriedades, mostrando que todos os componentes do ABS sofrem degradação.

Conforme a Figura 20, os resultados de rugosidade da superfície das amostras corroboram a diferença na formação de poros com o aumento da temperatura, nesta

concentração de ácido crômico. A uma temperatura de 70°C e tempo de 15 minutos, as amostras apresentaram valores de Ra 0,11 µm e Rz de 0,87 µm e as amostras testadas em temperatura de 60°C, com o mesmo tempo de imersão e concentração da solução, apresentaram rugosidade menor, com Ra de 0,07 µm e Rz de 0,53 µm.

- Estrutura química da superfície

Na figura 21 são mostrados os espectros FTIR/ATR das amostras sem condicionamento, submetidas à solução 1 sob mesmo tempo de imersão e diferentes temperaturas e submetida ao condicionamento padrão.

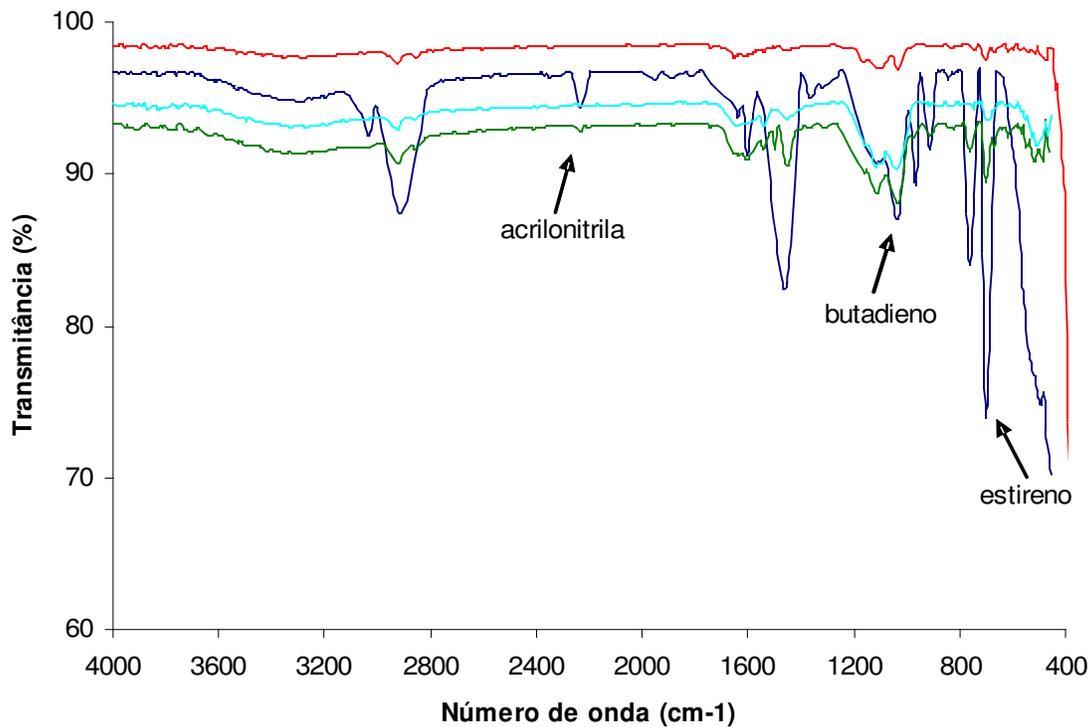


Figura 21: Espectro FTIR/ATR das amostras, (—) sem condicionamento; condicionadas com a solução 1 (200 g/L de ácido crômico e 400 g/L de ácido sulfúrico), a (—) 70°C e 15 minutos e (—) 60°C e 15 minutos; (—) com condicionamento padrão.

Nos espectros da Figura 21, observa-se que em relação ao espectro da amostra sem condicionamento, as amostras submetidas à solução 1 apresentaram diminuição da intensidade dos picos referentes aos componentes do ABS, sendo mais acentuada para a amostra submetida à 70°C e 15 minutos.

Durante os testes com as soluções contendo ácido crômico e ácido sulfúrico, observou-se que a superfície da amostra adquiria uma coloração escura. Conforme explica Sillos (2005), soluções mais concentradas de ácido sulfúrico têm mais efeito sobre o sistema estireno/acrilonitrila, ocasionando mudança na coloração. Para Santini (2000), a rigidez molecular do estireno proveniente do anel benzênico pendente à cadeia principal é responsável pelo módulo de flexão do ABS. Entretanto, o estireno sofre reação de cloração, nitração, hidrogenação com relativa facilidade, os efeitos destas reações são a degradação e a descoloração característica do ABS, promovendo escurecimento. Pelo espectro da amostra submetida à solução 1, a 70°C e 15 minutos, pode-se observar que ocorre uma redução considerável do pico referente ao estireno (677 cm^{-1}) após o condicionamento na solução 1, indicando possível degradação.

Nos estudos de fotodegradação ($\lambda = 290 - 300\text{ nm}$) do ABS sem condicionamento realizados por Bokria e Schlick (2002), os autores observaram pelos espectros FTIR que em temperaturas acima de 100 °C, os picos na região de 967 a 911 cm^{-1} referentes ao butadieno são mais suscetíveis à degradação do que os picos relacionados à matriz SAN. Porém, analisando o espectro da Figura 21, observa-se que em temperaturas de 60 e 70 °C ocorre diminuição de todos os picos dos componentes do ABS, uma vez que as amostras foram submetidas também ao condicionamento em solução sulfocrômica.

5.2.2 Influência da concentração da solução condicionante na modificação da superfície

- *Morfologia e Rugosidade da superfície*

A Figura 22 apresenta as micrografias de MEV da superfície das amostras condicionadas na solução 2, sob temperaturas diferentes e mesmo tempo de imersão.

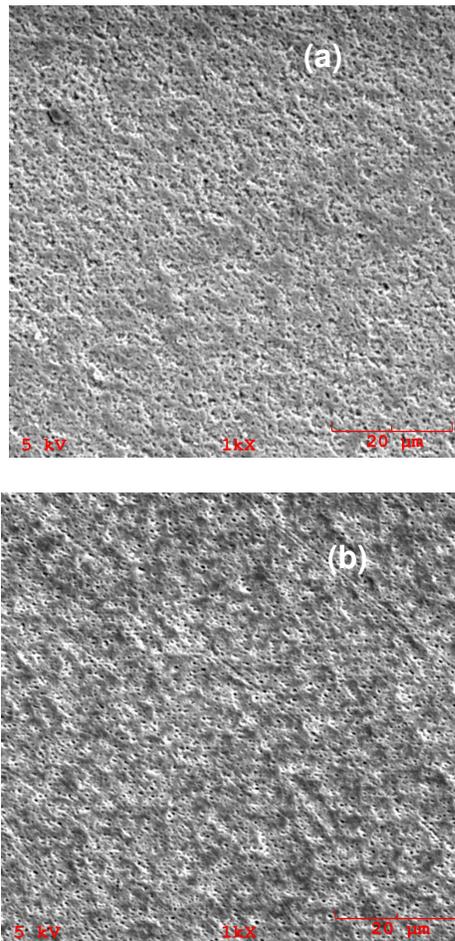


Figura 22: Micrografias de MEV da superfície das amostras condicionadas na solução 2 (250 g/L de ácido crômico e 400 g/L de ácido sulfúrico), amostra (a) a 60°C e 15 minutos e (b) a 70°C e 15 minutos.

Nas Figuras 22 (a) e (b), observa-se em ambas as amostras alterações com formação de microporosidades. Porém, as modificações no relevo da amostra da Figura 22 (a) foram menores, ocasionando uma superfície com Ra de 0,07 μm e Rz de 0,97 μm , enquanto que a da Figura 22 (b) apresentou Ra de 0,11 μm e Rz de 1,07 μm , correspondendo a uma maior amplitude de rugosidade. Apesar da rugosidade ser menor para a amostra da Figura 22 (a), ela foi suficiente para contribuir na adesão da camada metálica e conseqüente aprovação da amostra nos testes realizados. Comparando a superfície das amostras da Figura 22 com as da Figura 20, verifica-se que a uma temperatura mais elevada, ocorrem maiores alterações na superfície, provocando maior rugosidade.

Para Villamizar (1981), além do aumento da rugosidade, o ataque químico pode aumentar a hidrofiliçidade pela introdução de grupos polares resultantes da oxidação do butadieno na cadeia polimérica. A ligação dupla presente no butadieno facilita o ataque de oxigênio, levando à formação de grupos contendo carbonilas e hidroxilas que facilitam a subseqüente deposição química.

- Estrutura química da superfície

Na figura 23 são mostrados os espectros FTIR/ATR das amostras sem condicionamento; submetidas à solução 2 (250 g/L de ácido crômico e 400 g/L de ácido sulfúrico) sob diferentes condições de tempo de imersão e temperatura; e submetida ao condicionamento padrão.

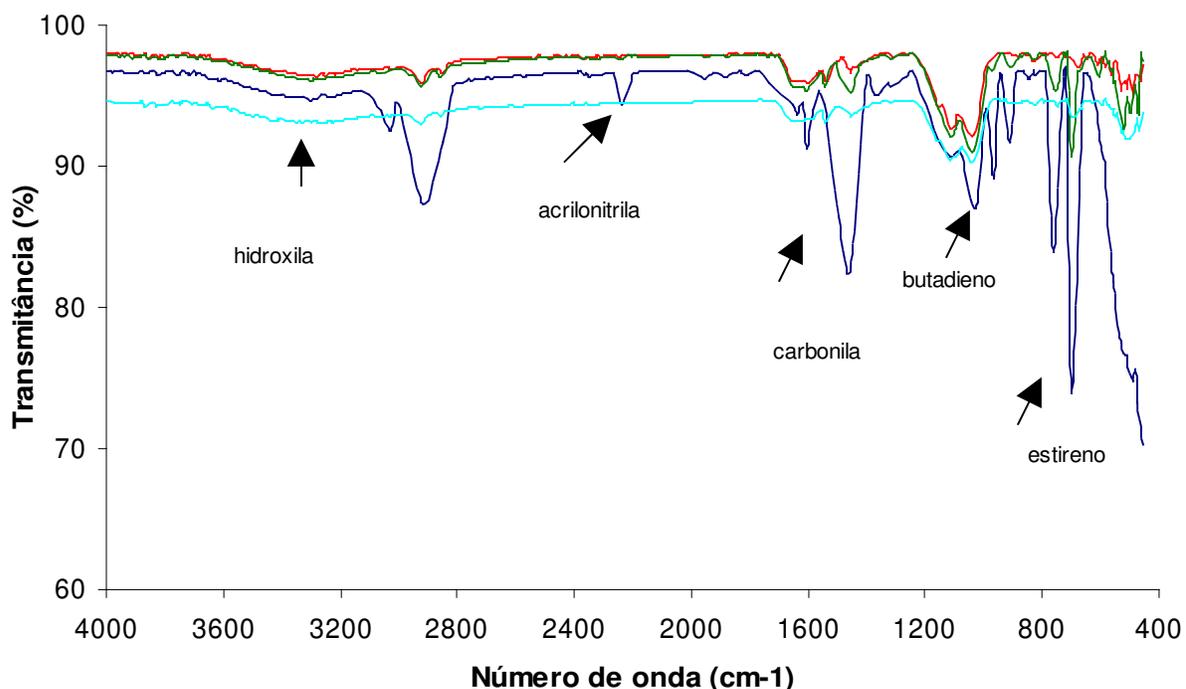


Figura 23: Espectros FTIR/ATR das amostras, (—) sem condicionamento; condicionadas com a solução 2 (250 g/L de ácido crômico e 400 g/L de ácido sulfúrico), a (—) 70°C e 15 minutos e (—) 60°C e 15 minutos; (—) com condicionamento padrão.

Nos espectros da Figura 23, observa-se que a superfície das amostras submetidas à solução 2, sob tempo de imersão de 15 minutos e variação de temperatura de 60 e 70°C apresentam diminuição da intensidade dos picos referentes aos componentes do ABS e no pico referente a ligações C-H (3000 cm^{-1}) se comparada com a amostra sem condicionamento.

Mandich e Krulik (1994 apud SANTINI, 2000) afirmam que no início da metalização de polímeros, o processo utilizava jateamento de areia para provocar rugosidade mecânica à superfície e assim obter uma boa adesão, envolvendo efeitos de fricção e aquecimento local, que podem modificar a superfície. Por outro lado, alguns polímeros modelo foram tratados quimicamente para que a superfície se

tornasse hidrofílica, proporcionando rugosidade, e observou-se que neste caso a adesão metal-polímero aumentava. Com isso pode-se concluir que em ambos os casos de modificação da superfície, seja química ou fisicamente, os efeitos proporcionam o aumento da adesão.

Observando os espectros da Figura 23, nota-se picos e bandas nas regiões das carbonilas ($1500 - 1900 \text{ cm}^{-1}$) e hidroxilas ($3000 - 3600 \text{ cm}^{-1}$), que podem ser provenientes de aditivos da composição do terpolímero, como estabilizantes e lubrificantes, entre outros. Estes picos permaneceram inalterados após o condicionamento, não sendo possível concluir, neste caso, se ocorre alguma mudança na superfície que propicie a adesão por formação de grupos hidrofílicos, porém observa-se que a presença da rugosidade tem grande influência sobre a adesão adquirida entre metal-polímero. Ao mesmo tempo que ocorre formação destes grupos, pode ocorrer a remoção deles.

5.2.3 Influência do tempo de imersão na solução condicionante na modificação da superfície

- Morfologia e Rugosidade da superfície

A Figura 24 mostra as micrografias de MEV da superfície das amostras submetidas à solução 3, sob mesma temperatura e diferentes tempos de imersão.

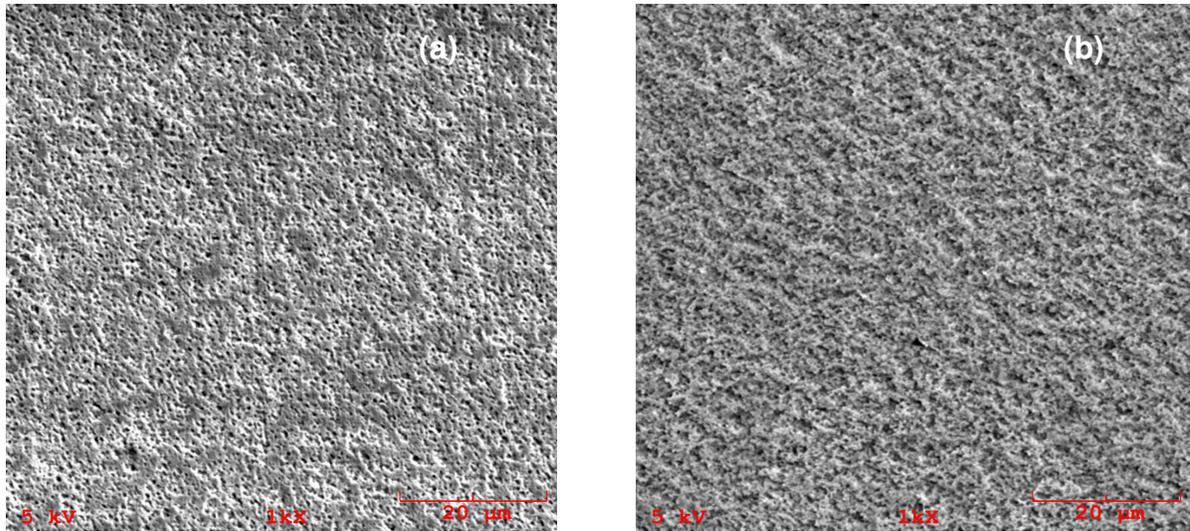


Figura 24: Micrografias de MEV da superfície das amostras condicionadas na solução 3 (300 g/L de ácido crômico e 400 g/L de ácido sulfúrico), amostra (a) a 70°C e 5 minutos e (b) a 70°C e 15 minutos.

Na Figura 24, observa-se que a superfície das amostras foram consideravelmente alteradas pelas condições as quais foram submetidas, apresentando microporos e reentrâncias significativas, se comparadas com a amostra sem condicionamento, apresentada na Figura 16 (a).

Analisando as amostras da Figura 24, observa-se que a amostra (a) apresentou Ra de 0,10 μm e Rz de 1,03 μm , sendo aprovada no teste de adesão, enquanto que a amostra (b) com Ra de 0,11 μm e Rz de 0,93 μm foi reprovada, corroborando que o ataque da solução condicionante deve propiciar à superfície da amostra alterações irregulares (picos altos e vales profundos), dificultando a remoção da camada depositada pelos testes de adesão, ou seja, a rugosidade média (Ra) é menos significativa no teste de adesão que a amplitude de rugosidade (Rz).

- Estrutura química da superfície

Na figura 25 são mostrados os espectros FTIR/ATR das amostras sem condicionamento; submetidas à solução 3 (300 g/L de ácido crômico e 400 g/L de ácido sulfúrico) sob diferentes tempos de imersão, mantendo a mesma temperatura; e submetida ao condicionamento padrão.

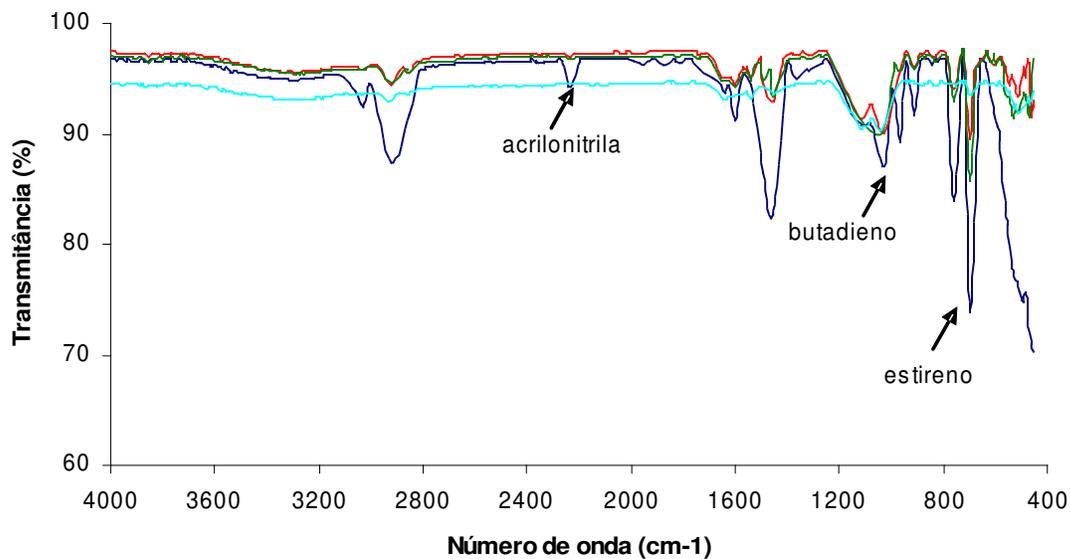


Figura 25: Espectros FTIR/ATR das amostras, (—) sem condicionamento; condicionadas com a solução 3 (300 g/L de ácido crômico e 400 g/L de ácido sulfúrico), a (—) 70°C e 5 minutos, (—) 70°C e 15 minutos; (—) com condicionamento padrão.

Observa-se nos espectros da Figura 25, que na amostra submetida ao tempo de 15 minutos houve maior remoção dos componentes da superfície do ABS em relação ao espectro da amostra submetida à 5 minutos. Isso mostra que o banho condicionante a tempos de imersão maiores, nessa concentração e temperatura específica, ocasiona uma remoção quase que uniforme dos componentes na superfície do ABS. O tempo de imersão no condicionamento é bastante significativo no grau de ataque à superfície do

ABS, geralmente varia de 5 a 15 minutos, necessário para formar um grande número de pequenas cavidades na superfície da peça. Se o tempo for muito prolongado, em alguns casos, a quantidade de poros formados pode ultrapassar a profundidade de 1 a 2 μm na superfície da amostra e prejudicar a adesão (Kato, 1967; Courduvelis, 1983; Tang *et al*, 2008).

As amostras submetidas às soluções 4 e 5 obtiveram os mesmos resultados nos testes de inspeção visual, teste de adesão (corte com serra, corte com grade e ciclo térmico) e teste de corrosão obtidos para as amostras submetidas à solução 3 (300 g/L de ácido crômico e 400 g/L de ácido sulfúrico),

Destes resultados, verifica-se que a morfologia alcançada na superfície da amostra após o condicionamento deve atingir um aspecto adequado para que possa haver deposição metálica satisfatória, ou seja, são necessários um tamanho e formato de poro e cavidades críticos. Para os banhos condicionantes com ácido crômico e ácido sulfúrico, condições extremas de tempo, temperatura e juntamente com concentração elevada, não foram adequadas à deposição metal-polímero. Superfícies com maior Rz, poros definidos e bem distribuídos apresentaram resultados mais satisfatórios.

A aplicabilidade em escala industrial das soluções contendo ácido crômico, é possível, pois as amostras foram condicionadas em soluções contendo este reagente com concentrações menores que as já usadas pelas indústrias de cromagem e com resultados positivos em relação à adesão metálica. Porém, mesmo reduzindo a concentração de ácido crômico nos banhos, deve-se atentar para as mesmas precauções no descarte, que consiste na redução do cromo hexavalente para trivalente, em seguida precipitação, sempre respeitando os limites estabelecidos pelos órgãos ambientais. O manuseio desta solução exige cuidados, como equipamentos de

proteção individuais (EPI's) adequados e exaustores, pois os efeitos tóxicos em indivíduos expostos a elevadas concentrações de cromo, particularmente o hexavalente, incluem ulceração e perfuração de septo nasal, irritação do trato respiratório, entre outras enfermidades. Considera-se que o cromo na sua forma hexavalente é entre 100 e 1000 vezes mais tóxico que no estado de oxidação trivalente (BAYER, 2005).

5.3 Avaliação da qualidade da peça cromada com solução de ácido fosfórico e permanganato de potássio

Na Tabela 4, estão apresentados os resultados da avaliação dos testes de inspeção visual, adesão (corte com serra, corte com grade e ciclo térmico) e corrosão, realizados com soluções contendo diferentes concentrações de ácido fosfórico e permanganato de potássio no banho condicionador.

Tabela 4: Avaliação da metalização das amostras condicionadas em soluções de ácido fosfórico e permanganato de potássio.

Solução	Tempo (min)	Temp. (°C)	Inspeção Visual	Adesão	Corrosão	Resultado Final
Ácido Fosfórico 1512 g/L Permanganato de Potássio 7g/L (solução 6)	5	70	R	NR	NR	R
	10	70	R	NR	NR	R
	15	70	R	NR	NR	R
	5	60	R	NR	NR	R
	10	60	R	NR	NR	R
	15	60	R	NR	NR	R
	5	50	R	NR	NR	R
	10	50	R	NR	NR	R
	15	50	R	NR	NR	R
Ácido Fosfórico 1512 g/L Permanganato de Potássio 15g/L (solução 7)	5	70	R	NR	NR	R
	10	70	R	NR	NR	R
	15	70	R	NR	NR	R
	5	60	R	NR	NR	R
	10	60	R	NR	NR	R
	15	60	R	NR	NR	R
	5	50	R	NR	NR	R
	10	50	R	NR	NR	R
	15	50	R	NR	NR	R

Continuação da Tabela 4:

Solução	Tempo (min)	Temp (°C)	Inspeção Visual	Adesão	Corrosão	Resultado Final
Ácido Fosfórico 1344 g/L Permanganato de Potássio 7g/L (solução 8)	5	70	R	NR	NR	R
	10	70	R	NR	NR	R
	15	70	R	NR	NR	R
	5	60	R	NR	NR	R
	10	60	R	NR	NR	R
	15	60	R	NR	NR	R
	5	50	R	NR	NR	R
	10	50	R	NR	NR	R
	15	50	R	NR	NR	R
Ácido Fosfórico 1344 g/L Permanganato de Potássio 15g/L (solução 9)	5	70	R	NR	NR	R
	10	70	A	A	A	A
	15	70	A	R	NR	R
	5	60	R	NR	NR	R
	10	60	A	R	NR	R
	15	60	A	R	NR	R
	5	50	R	NR	NR	R
	10	50	R	NR	NR	R
	15	50	R	NR	NR	R
Ácido Fosfórico 1176 g/L Permanganato de Potássio 7g/L (solução 10)	5	70	R	NR	NR	R
	10	70	R	NR	NR	R
	15	70	R	NR	NR	R
	5	60	R	NR	NR	R
	10	60	R	NR	NR	R
	15	60	R	NR	NR	R
	5	50	R	NR	NR	R
	10	50	R	NR	NR	R
	15	50	R	NR	NR	R
Ácido Fosfórico 1176 g/L Permanganato de Potássio 15g/L (solução 11)	5	70	R	NR	NR	R
	10	70	R	NR	NR	R
	15	70	R	NR	NR	R
	5	60	R	NR	NR	R
	10	60	R	NR	NR	R
	15	60	R	NR	NR	R
	5	50	R	NR	NR	R
	10	50	R	NR	NR	R
	15	50	R	NR	NR	R

Legenda - A: Aprovado; R: Reprovado; NR: Não realizado

Observa-se da Tabela 4 que de todos os testes realizados com soluções contendo ácido fosfórico e permanganato de potássio em diferentes concentrações, tempos e temperaturas, apenas uma amostra foi aprovada, nas seguintes condições: concentração de 1344 g/L de ácido fosfórico e 15 g de permanato de potássio, temperatura de 70°C e tempo de 10 minutos.

5.3.1 Morfologia e Rugosidade da superfície

A Figura 26 apresenta as micrografias de MEV da superfície das amostras condicionadas em soluções com mesma concentração de permanganato de potássio e diferente concentraçã de ácido fosfórico, sob mesma temperatura e tempo de imersão.

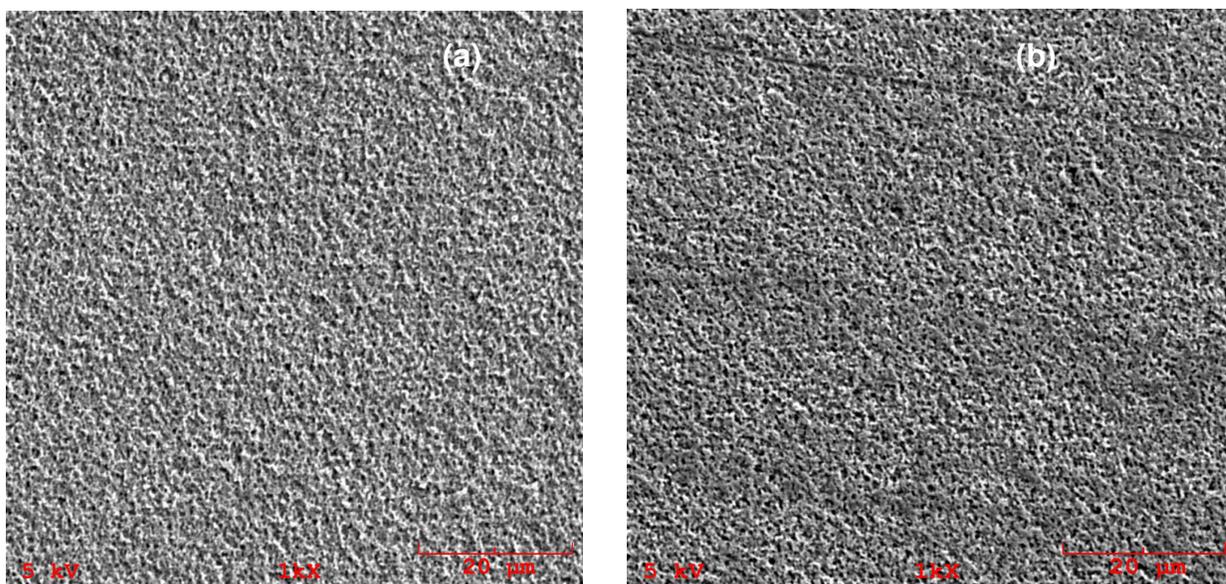


Figura 26: Micrografias de MEV da superfície das amostras condicionadas (a) na solução 7 (1512 g/L de ácido fosfórico e 15 g/L de permanganato de potássio) e (b) na solução 9 (1344 g/L de ácido fosfórico e 15 g/L de permanganato de potássio), ambas a 70 °C e 10 minutos.

Analisando as Figuras 26 (a) e (b), é possível verificar que a amostra (b) apresenta superfície com alterações semelhantes à da amostra condicionada na solução padrão (Figura 16 (b)). A amostra (a) apresenta uma superfície com alterações mais superficiais, menos significativas que a amostra (b).

A amostra (a) da Figura 26, apresenta rugosidade Ra de 0,18 µm e Rz de 0,87 µm, sendo reprovada nos testes de adesão, apresentando deslocamento da camada metálica, defeito este mostrado na Figura 15. Já a amostra (b) apresentou rugosidade

Ra de 0,12 μm e Rz de 1,00 μm , sendo aprovada na inspeção visual e nos testes de adesão e corrosão. Se comparada a rugosidade da amostra (a) submetida à solução contendo ácido fosfórico e permanganato de potássio, com a da amostra submetida à solução contendo ácido crômico (solução padrão, Ra = 0,13 μm e Rz = 1,20 μm), observa-se que a amplitude da rugosidade foi mais significativa que a rugosidade média, obtendo uma superfície com porosidade regular, sem reentrâncias significativas para uma boa adesão da camada metálica, sendo as amostras reprovadas.

5.3.2 Estrutura química da superfície

A Figura 27 apresenta os espectros FTIR/ATR das amostras sem condicionamento; submetidas à diferentes soluções, sob mesmas condições de temperatura e tempo de imersão; e submetida ao condicionamento padrão.

Analisando os espectros FTIR/ATR da Figura 27, observa-se que a amostra condicionada na solução 9 (1344 g/L de ácido fosfórico e 15 g/L de permanganato de potássio), em temperatura de 70°C e 10 minutos, aprovada nos testes de adesão e inspeção visual, teve uma remoção considerável dos componentes do ABS na sua superfície quando comparada com a amostra sem condicionamento. Nota-se que a intensidade dos picos das amostras de ABS diminuiu consideravelmente quando submetidas às soluções 9 e 11. O espectro da amostra submetida à solução 9, sob temperatura de 70°C e tempo de 10 minutos, se assemelha mais com o da amostra padrão, sendo aprovada nos testes de adesão.

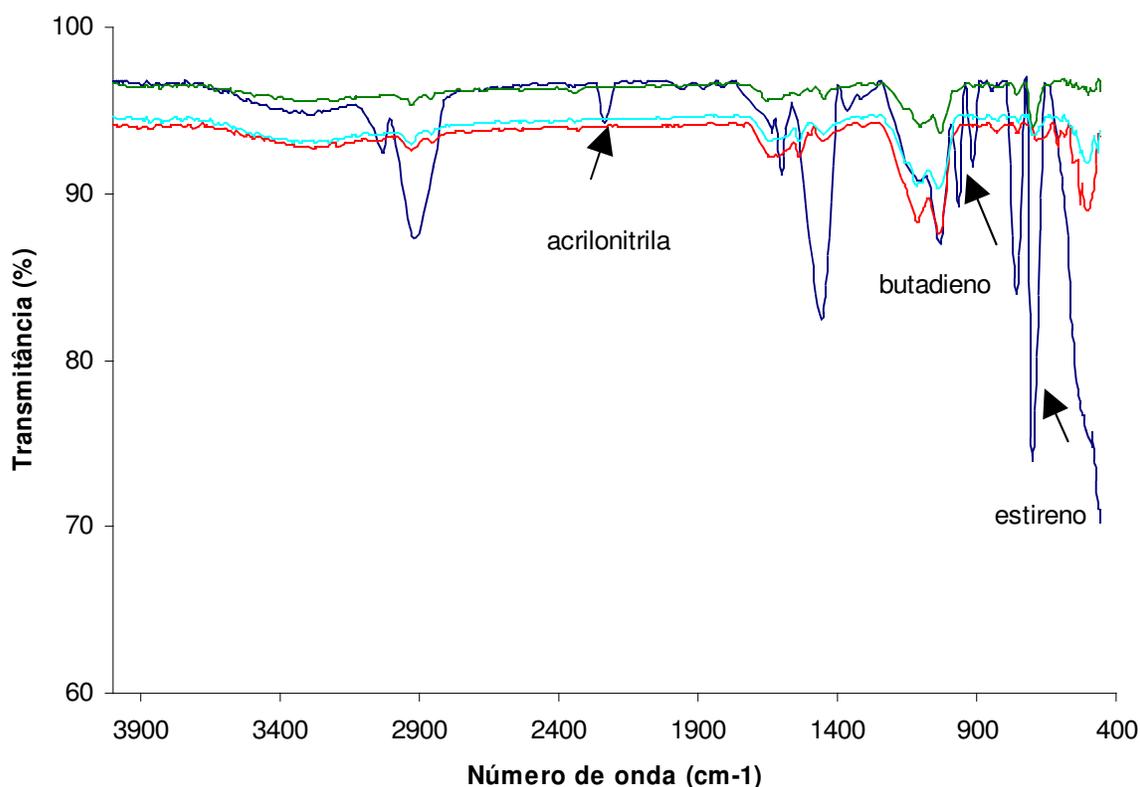


Figura 27: Espectros FTIR/ATR das amostras (—) sem condicionamento, condicionadas na solução 9 (1344 g/L de ácido fosfórico e 15 g/L de permanganato de potássio) (—) e solução 11 (1176 g/L de ácido fosfórico e 15 g/L de permanganato de potássio) (—) a 70°C e 10 minutos; e (—) com solução padrão.

Nessas condições de concentração, temperatura de 70°C e tempo de 10 minutos, as amostras apresentaram maiores alterações nos picos do estireno, na região de 697 e 758 cm^{-1} . Os picos que se referem ao butadieno, também se apresentam menores, podendo ser observados na região de 910 e 966 cm^{-1} e 1000 e 1700 cm^{-1} (SANCHES *et al*, 2007).

A amostra submetida à solução 9 (1344 g/L de ácido fosfórico e 15 g/L de permanganato de potássio), a 70°C e 10 minutos, sofreu mais alterações na superfície que a amostra condicionada na solução 11, a 70°C e 10 minutos, pois foi submetida a

uma solução mais concentrada de ácido fosfórico. Na solução 11 (1176 g/L de ácido fosfórico e 15 g/L de permanganato de potássio), os picos respectivos ao butadieno se comparam com os picos da amostra sem condicionamento, enquanto a amostra da solução 9 apresenta uma diminuição nestes picos relativamente maior que a ocasionada pela solução padrão.

Nos testes que visaram à substituição do ácido crômico e do ácido sulfúrico na solução condicionante pelo ácido fosfórico e permanganato de potássio foi constatado que a solução 9 ocasionou a melhor deposição metálica, quando empregada a uma temperatura de 70°C e tempo de imersão de 10 minutos. As amostras testadas sob as demais condições (soluções 6, 7, 8, 10 e 11) foram reprovadas nos testes aplicados, por não alcançar superfície com características adequadas para adesão metálica no terpolímero conforme discutido anteriormente.

Durante a realização dos testes, observou-se que as soluções contendo permanganato de potássio, mesmo aquecidas à 70°C, apresentaram resíduos precipitados de difícil dissolução, e após condicionadas, as amostras apresentaram superfície com coloração marrom, que somente era removida após a etapa de neutralização. Courduvelis (*et al* 1983) em suas patentes explica que o uso de soluções ácidas de permanganato de potássio são instáveis, tendo um curto período de vida e se decompõem rapidamente em dióxido de manganês, e que após o condicionamento da superfície, as amostras devem ser neutralizadas com um agente redutor que solubilize os resíduos de manganês presentes na superfície da amostra.

5.4 Avaliação da qualidade da peça cromada na solução de ácido nítrico e peróxido de hidrogênio

Os resultados da avaliação do condicionamento da superfície das amostras com solução de ácido nítrico e de ácido nítrico e da mistura de peróxido de hidrogênio estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5: Avaliação da metalização das amostras condicionadas em soluções de ácido nítrico e peróxido de hidrogênio.

Solução	Tempo (min)	Temp. (°C)	Inspeção Visual	Adesão	Corrosão	Resultado Final
Ácido Nítrico 377 g/L (solução 12)	5	70	R	NR	NR	R
	10	70	R	NR	NR	R
	15	70	R	NR	NR	R
	5	60	R	NR	NR	R
	10	60	R	NR	NR	R
	15	60	R	NR	NR	R
	5	50	R	NR	NR	R
	10	50	R	NR	NR	R
	15	50	R	NR	NR	R
Ácido Nítrico 755 g/L (solução 13)	5	70	R	NR	NR	R
	10	70	R	NR	NR	R
	15	70	R	NR	NR	R
	5	60	R	NR	NR	R
	10	60	R	NR	NR	R
	15	60	R	NR	NR	R
	5	50	R	NR	NR	R
	10	50	R	NR	NR	R
	15	50	R	NR	NR	R
Ácido Nítrico 393 g/L Peróxido de hidrogênio 336 g/L (solução 14)	5	70	R	NR	NR	R
	10	70	R	NR	NR	R
	15	70	R	NR	NR	R
	5	60	R	NR	NR	R
	10	60	R	NR	NR	R
	15	60	R	NR	NR	R
	5	50	R	NR	NR	R
	10	50	R	NR	NR	R
	15	50	R	NR	NR	R

Legenda - A: Aprovado; R: Reprovado; NR: Não realizado

Da análise dos resultados da Tabela 5, observa-se que as amostras após testes em soluções com diferentes concentrações, temperaturas e tempos foram reprovadas

na inspeção visual, pois apresentaram pouca ou nenhuma deposição da camada de níquel químico, defeito este mostrado na Figura 15 (a), impossibilitando a deposição das camadas posteriores (cobre, níquel e cromo).

5.4.1 Morfologia e Rugosidade da superfície

A Figura 28 apresenta as micrografias de MEV da superfície das amostras condicionadas sob diferentes soluções, temperaturas e tempos de imersão.

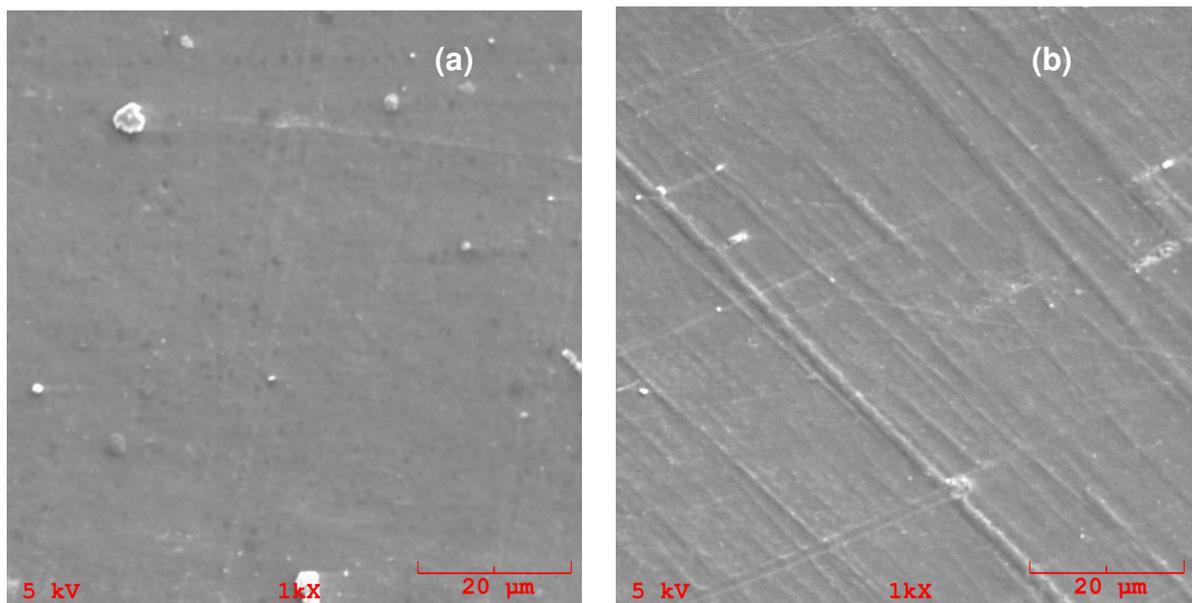


Figura 28: Micrografias de MEV da superfície da amostra (a) submetida à solução 13 (755 g/L de ácido nítrico) a 15 minutos e 70°C e (b) solução 14 (393 g/L de ácido nítrico e 336 g/L de peróxido de hidrogênio), a 10 minutos e 50°C.

Observa-se das micrografias de MEV da Figura 28, que as superfícies das amostras apresentam características semelhantes às da superfície da amostra sem condicionamento, Figura 16 (a), sem alterações significativas pela solução condicionante testada, podendo ser visualizada uma limpeza da superfície. Os valores

de rugosidade para a amostra (a), condicionada com ácido nítrico, foram Ra de 0,06 μm e Rz de 0,75 μm , e para a amostra (b), submetida à solução condicionante contendo ácido nítrico e peróxido de hidrogênio, foram Ra de 0,07 μm e Rz de 1,10 μm .

Resultados obtidos por Santini (2000), aplicando as mesmas condições que os apresentados na Tabela 5 se mostraram diferentes, devido à utilização de uma etapa de lixamento antes de condicionar as amostras em soluções contendo ácido nítrico. O autor descreve que as amostras, após o lixamento e o condicionamento em soluções contendo ácido nítrico, tiveram alterações na sua superfície, embora estas alterações fossem menores que as ocorridas, quando condicionadas em solução sulfocrômica, porém foram suficientes para garantir a adesão metal-polímero.

Os melhores resultados para uma solução contendo 400 mL de ácido nítrico (65%) com 400 mL de água foram obtidos quando o teste foi realizado sob tempo de imersão de 10 minutos e temperatura de 65°C.

5.4.2 Estrutura química da superfície

Na figura 29 são mostrados os espectros FTIR/ATR da superfície das amostras sem condicionamento; submetida à solução 14 sob diferentes condições de tempo de imersão; e submetida ao condicionamento padrão.

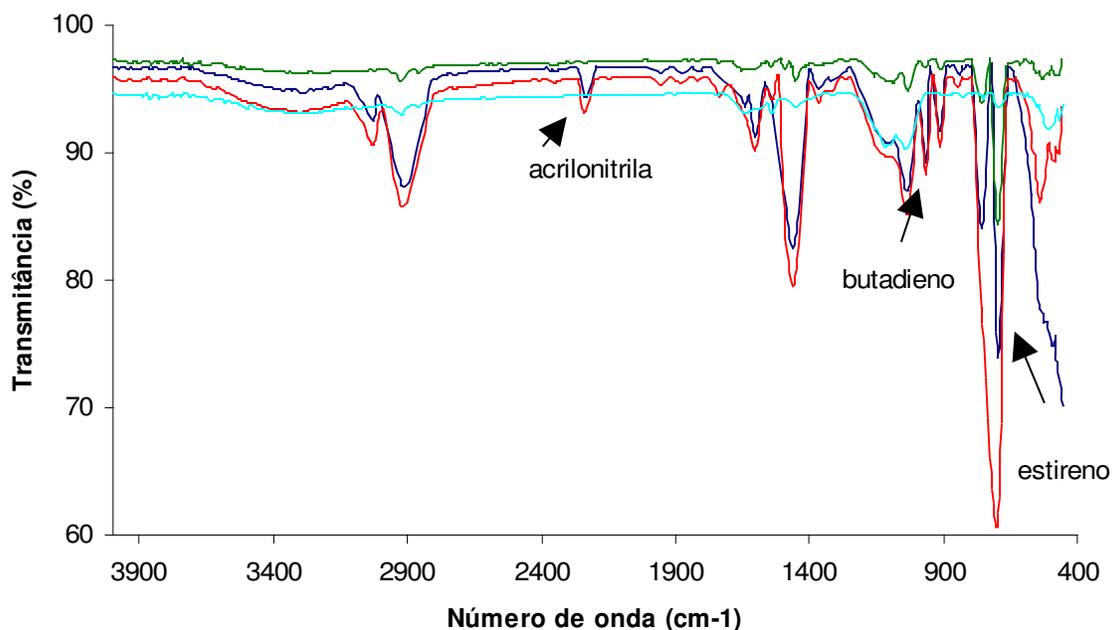


Figura 29: Espectros FTIR/ATR das amostras (—) sem condicionamento; condicionadas na solução 14 (393 g/L de ácido nítrico e 336 g/L de peróxido de hidrogênio) (—) a temperatura de 50°C, 10 minutos e (—) a temperatura de 70°C e tempo de 10 minutos; e (—) com solução padrão.

Na Figura 29, as amostras condicionadas na solução 14, sob temperaturas de 70 e 50°C e tempo de imersão de 10 minutos, apresentaram alterações nos picos dos componentes do ABS, sendo mais significativas no pico referente ao butadieno para a amostra submetida à temperatura mais elevada.

Colon *et al* (1997), no estudo de otimização da etapa de condicionamento em peças em ABS, também testaram o uso de ácido nítrico em diferentes concentrações, temperaturas e tempos de imersão, porém seus resultados não foram satisfatórios, descrevendo que para concentrações por volta de 60% em peso de ácido nítrico ocorre um ataque muito intenso à superfície sendo observadas em escala macroscópica, cavidades e rugosidades formadas na superfície e ocorre também uma deformação

com o aparecimento de uma coloração amarela. Em concentrações menores, 30%, o ataque na superfície não foi tão agressivo, porém a deposição metálica diminuiu consideravelmente.

As soluções contendo ácido nítrico não apresentaram dificuldades durante a realização dos ensaios, como liberação excessiva de vapores, odor, formação de espuma, entre outros; os tempos de imersão e temperaturas testadas se aproximam da utilizada com a solução padrão, porém os resultados obtidos se mostraram negativos a uma aplicabilidade industrial, pois as amostras não mostraram características desejadas para uma boa adesão da camada metálica, como mostrado na Tabela 5.

Em alguns casos pode ocorrer revestimento da superfície com camada metálica, porém sem adesão, conhecido como efeito de encapsulamento, conforme mostra a Figura 30, em que a camada pode ser removida com facilidade, ou seja, com uma mínima torção da peça, a camada metálica pode ser retirada sem qualquer esforço mecânico da superfície.



Figura 30: Foto da amostra cromada – efeito de encapsulamento

Geralmente, este defeito somente é observado após término do processo, pois a camada de níquel químico depositada sobre toda a extensão da amostra permite a

deposição das camadas metálicas, e após os testes de adesão é que se verifica o mau condicionamento, podendo ser observado no verso da camada metálica que é retirada da superfície da amostra com coloração característica do níquel químico.

5.5 Avaliação da qualidade cromada da peça em solução de peróxido de hidrogênio e ácido sulfúrico

Na Tabela 6, estão apresentados os resultados da avaliação dos testes de inspeção visual, adesão (corte com serra, corte com grade e ciclo térmico) e corrosão, realizados com soluções contendo diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio e ácido sulfúrico como banho condicionador.

Tabela 6: Avaliação da metalização das amostras condicionadas em soluções de peróxido de hidrogênio e ácido sulfúrico.

Solução	Tempo (min)	Temp. (°C)	Inspeção Visual	Adesão	Corrosão	Resultado Final
Peróxido de hidrogênio 336 g/L Ácido Sulfúrico 368 g/L (Solução 15)	5	70	R	NR	NR	R
	10	70	R	NR	NR	R
	15	70	R	NR	NR	R
	5	60	R	NR	NR	R
	10	60	R	NR	NR	R
	15	60	R	NR	NR	R
	5	50	R	NR	NR	R
	10	50	R	NR	NR	R
	15	50	R	NR	NR	R
	Peróxido de hidrogênio 226 g/L Ácido Sulfúrico 184 g/L (Solução 16)	5	70	R	NR	NR
10		70	R	NR	NR	R
15		70	R	NR	NR	R
5		60	R	NR	NR	R
10		60	R	NR	NR	R
15		60	R	NR	NR	R
5		50	R	NR	NR	R
10		50	R	NR	NR	R
15		50	R	NR	NR	R

Continuação da Tabela 6

Solução	Tempo (min)	Temp. (°C)	Inspeção Visual	Adesão	Corrosão	Resultado Final
Peróxido de hidrogênio 168 g/L Ácido Sulfúrico 368 g/L (Solução 17)	5	70	R	NR	NR	R
	10	70	R	NR	NR	R
	15	70	R	NR	NR	R
	5	60	R	NR	NR	R
	10	60	R	NR	NR	R
	15	60	R	NR	NR	R
	5	50	R	NR	NR	R
	10	50	R	NR	NR	R
	15	50	R	NR	NR	R
Peróxido de hidrogênio 525 g/L Ácido Sulfúrico 230 g/L (Solução 18)	5	70	R	NR	NR	R
	10	70	R	NR	NR	R
	15	70	R	NR	NR	R
	5	60	R	NR	NR	R
	10	60	R	NR	NR	R
	15	60	R	NR	NR	R
	5	50	R	NR	NR	R
	10	50	R	NR	NR	R
	15	50	R	NR	NR	R
Peróxido de hidrogênio 168 g/L Ácido Sulfúrico 184 g/L (Solução 19)	5	70	R	NR	NR	R
	10	70	R	NR	NR	R
	15	70	R	NR	NR	R
	5	60	R	NR	NR	R
	10	60	R	NR	NR	R
	15	60	R	NR	NR	R
	5	50	R	NR	NR	R
	10	50	R	NR	NR	R
	15	50	R	NR	NR	R
Peróxido de hidrogênio 1400 g/L (Solução 20)	5	70	R	NR	NR	R
	10	70	R	NR	NR	R
	15	70	R	NR	NR	R
	5	60	R	NR	NR	R
	10	60	R	NR	NR	R
	15	60	R	NR	NR	R
	5	50	R	NR	NR	R
	10	50	R	NR	NR	R
	15	50	R	NR	NR	R

Legenda - A: Aprovado; R: Reprovado; NR: Não realizado

Os testes realizados nas amostras de ABS submetidas às soluções nas condições apresentadas na Tabela 6 tiveram os mesmos resultados obtidos para as soluções 12 (377 g/L de ácido nítrico), 13 (755 g/L de ácido nítrico) e 14 (393 g/L de ácido nítrico e 336 g/L de peróxido de hidrogênio), discutidas anteriormente, sendo todas as amostras reprovadas.

5.5.1 Morfologia e Rugosidade da superfície

A Figura 31 apresenta as micrografias da superfície das amostras submetidas a diferentes soluções, sob mesmo tempo de imersão e temperatura.

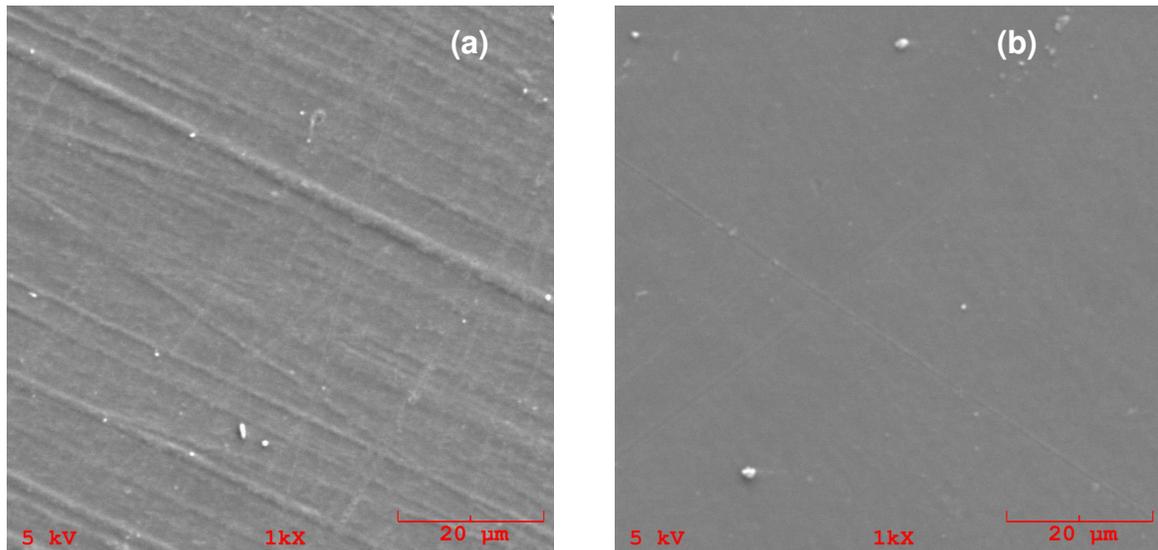


Figura 31: Micrografias de MEV da superfície das amostras testadas (a) com a solução 17 (168 g/L de peróxido de hidrogênio e 368 g/L de ácido sulfúrico) e (b) solução 18 (525 g/L de peróxido de hidrogênio e 230 g/L de ácido sulfúrico), ambas a 5 minutos e 50 °C.

As micrografias de MEV apresentadas na Figura 31 se assemelham com a micrografia da solução 13 (755 g/L de ácido nítrico), mostrada na Figura 28. Somente se visualiza alguns riscos na superfície da amostra provenientes do molde, obtidos durante o processo de injeção. As superfícies não apresentam nenhuma mudança física ocasionada pela solução testada, tendo assim, uma superfície muito lisa, com Ra de 0,14 μm e 0,11 μm e Rz de 1,13 μm e 0,73 μm , para as soluções 17 e 18, respectivamente.

5.5.2 Estrutura química da superfície

Na figura 32 são mostrados os espectros FTIR/ATR das amostras sem condicionamento; submetida a diferentes concentrações, ambas sob mesma temperatura e tempo de imersão; e com condicionamento padrão.

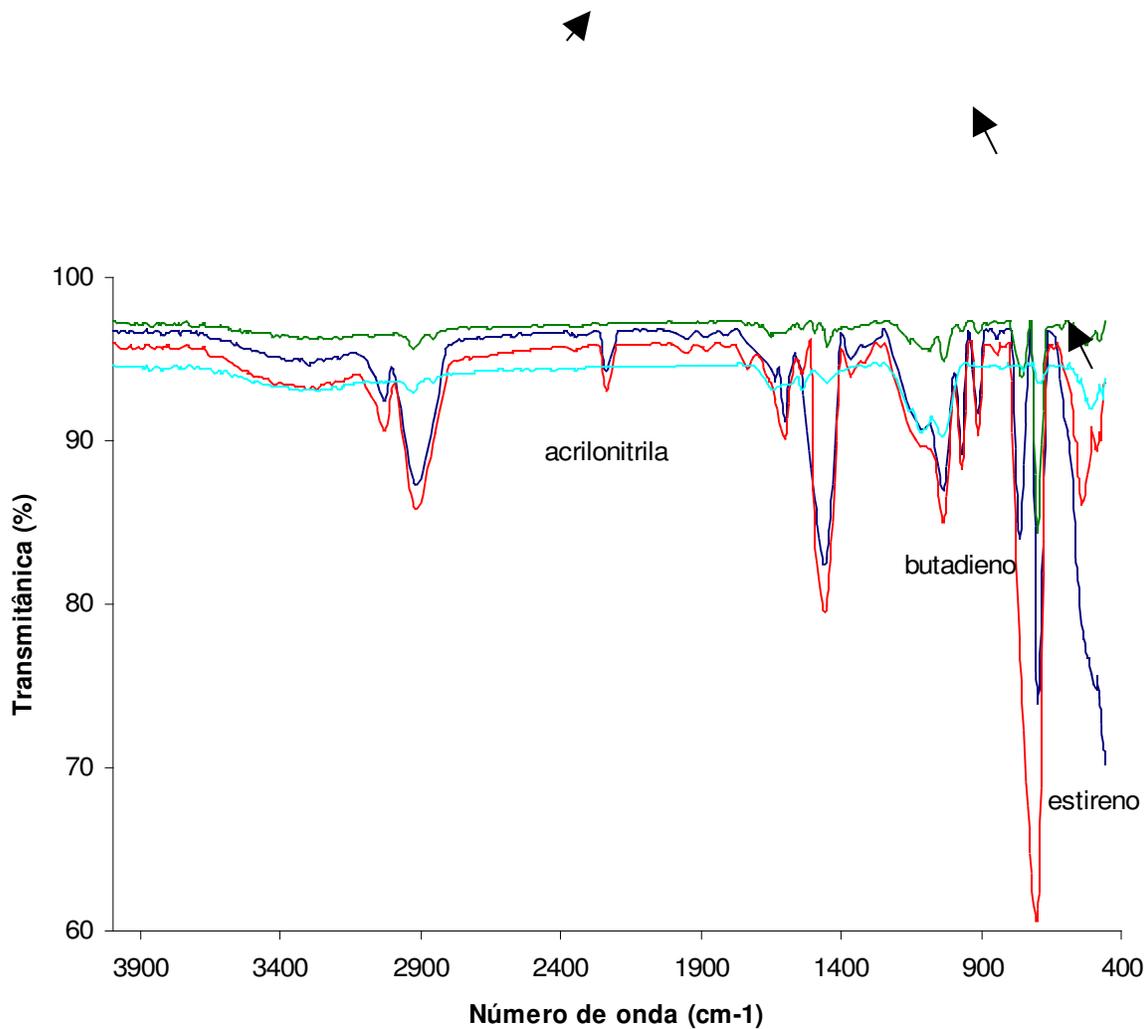


Figura 32: Espectros FTIR/ATR das amostras (—) sem condicionamento; testadas com (—) solução 18 (525 g/L de peróxido de hidrogênio e 230 g/L de ácido sulfúrico); (—)

solução 17(168 g/L de peróxido de hidrogênio e 368 g/L de ácido sulfúrico), ambas a temperatura de 50°C e tempo de 5 minutos; e (—) com condicionamento padrão.

Verifica-se na Figura 32 que não houve mudança significativa no espectro FTIR/ATR das amostras testadas com a solução 17 se comparada com a amostra sem condicionamento. Este resultado mostra que as alterações na estrutura química após o tratamento com esta solução condicionante são pequenas, obtendo amostras reprovadas, pois não foi possível depositar as camadas metálicas.

Santini (2000) também analisou o uso de soluções condicionantes com peróxido de hidrogênio e ácido sulfúrico em amostras de ABS previamente lixadas, observando que durante a realização dos testes, houve grande formação de espuma, mesmo com a adição de antiespumante e algumas concentrações não puderam ser analisadas. O autor obteve resultados satisfatórios de adesão das camadas metálicas submetidas à concentração de 571 g/L de peróxido de hidrogênio com tempos de imersão superiores a 2 minutos e temperatura de 60 a 65°C, porém neste caso, as amostras foram lixadas previamente.

Embora o peróxido de hidrogênio seja um oxidante ambientalmente limpo cuja decomposição libera água e oxigênio que não causam dano algum ao meio ambiente, sendo ideal para substituição do ácido crômico, os resultados dos testes não apresentaram adesão da camada metálica na superfície das amostras testadas.

5.6 Avaliação da qualidade da peça cromada em solução contendo ácido fosfórico e persulfato de potássio

Na Tabela 7, estão apresentados os resultados da avaliação dos testes de inspeção visual, adesão (corte com serra, corte com grade e ciclo térmico) e corrosão, realizados com soluções contendo diferentes concentrações de ácido fosfórico e persulfato de potássio no banho condicionador.

Tabela 7: Avaliação da metalização das amostras condicionadas em soluções de ácido fosfórico e persulfato de potássio.

Solução	Tempo (min)	Temp. (°C)	Inspeção Visual	Adesão	Corrosão	Resultado Final
Ácido Fosfórico 1344 g/L Persulfato de Potássio 135 g/L (Solução 21)	5	70	R	NR	NR	R
	10	70	R	NR	NR	R
	15	70	R	NR	NR	R
	5	60	R	NR	NR	R
	10	60	R	NR	NR	R
	15	60	R	NR	NR	R
	5	50	R	NR	NR	R
	10	50	R	NR	NR	R
	15	50	R	NR	NR	R
Ácido Fosfórico 1176 g/L Persulfato de Potássio 135g/L (Solução 22)	5	70	R	NR	NR	R
	10	70	R	NR	NR	R
	15	70	R	NR	NR	R
	5	60	R	NR	NR	R
	10	60	R	NR	NR	R
	15	60	R	NR	NR	R
	5	50	R	NR	NR	R
	10	50	R	NR	NR	R
Ácido Fosfórico 1008 g/L Persulfato de Potássio 135g/L (Solução 23)	5	70	R	NR	NR	R
	10	70	R	NR	NR	R
	15	70	R	NR	NR	R
	5	60	R	NR	NR	R
	10	60	R	NR	NR	R
	15	60	R	NR	NR	R
	5	50	R	NR	NR	R
	10	50	R	NR	NR	R
15	50	R	NR	NR	R	

Legenda - A: Aprovado; R: Reprovado; NR: Não realizado

Com as soluções apresentadas na Tabela 7, as amostras foram reprovadas em todos os testes aplicados, obtendo pouca deposição da camada de níquel químico na etapa de pré-tratamento químico, com defeitos similares aos mostrados na Figura 15.

Estudos referentes à oxidação do ABS, foram realizados por Naruskevicius e seus colaboradores (2004), os quais obtiveram resultados positivos relacionados à deposição da camada metálica usando soluções contendo ácido fosfórico e persulfato de potássio. Deve-se considerar que em alguns casos, pode-se obter resultados diferentes devido à qualidade de injeção, composição do ABS, entre outros fatores que são provenientes da obtenção das amostras.

5.6.1 Morfologia e Rugosidade da superfície

A Figura 33 mostra as micrografias de MEV da superfície das amostras após o condicionamento com solução contendo ácido fosfórico e persulfato de potássio, sob diferentes condições.

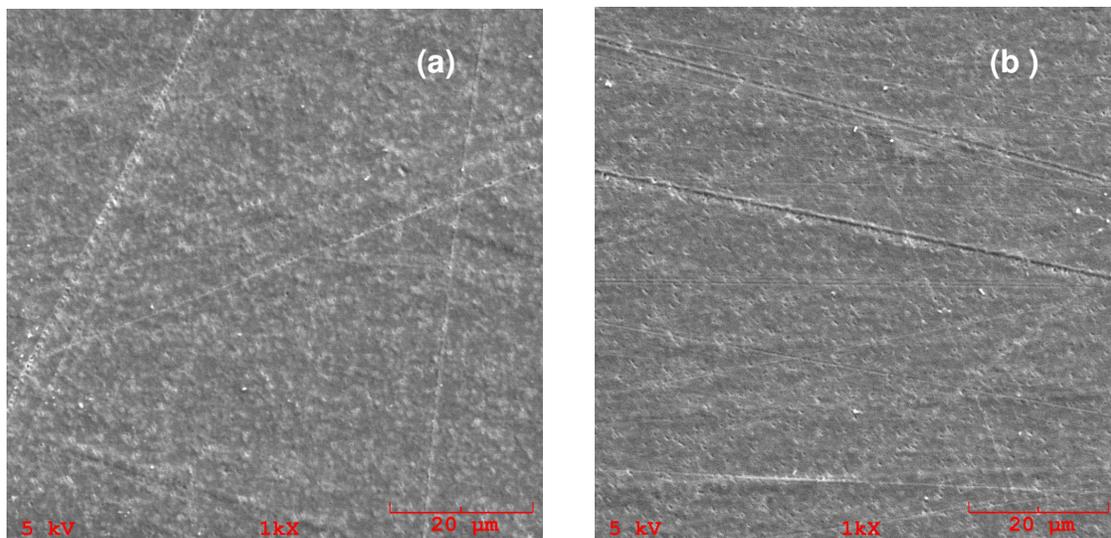


Figura 33: Micrografias de MEV da superfície das amostras condicionadas com a solução 21 (1344 g/L de ácido fosfórico e 135 g/L de persulfato de potássio) em (a) 70°C e 15 minutos e (b) 60°C e 10 minutos.

Observa-se na Figura 33 que quando submetidas à solução 21, a superfície da amostra (a) sofre um ataque mais agressivo, se comparada com a da amostra (b). Mantendo a mesma concentração da solução, variando a temperatura em 10°C, e tempo de imersão em 5 minutos para cada amostra, observa-se que o parâmetro temperatura possui grande influência na rugosidade.

Os microporos da superfície das amostras na Figura 33, não estão bem definidos quando comparadas com os da amostra condicionada pela solução padrão, Figura 16 (b); nota-se ainda as linhas ocasionadas pelo molde durante o processo de injeção.

A amostra (a) apresentou Ra de 0,12 µm e Rz de 1,20 µm e a (b) Ra de 0,06 µm e Rz de 1,40 µm, sendo o valor de Rz da amostra (a) próximo ao da amostra condicionada pela solução padrão.

As temperaturas de todas as soluções testadas foram mantidas entre 50 e 70°C, visto que alguns dos testes investigados na literatura são realizados nestas faixas de temperaturas, precisamente entre 60 e 65°C (BRUYN *et al*, 2003; YANG *et al*, 1998). Uma temperatura maior que a utilizada pode alterar as propriedades físicas do ABS, principalmente se a peça possuir uma espessura muito fina. Para Rudder (2007), a espessura da peça deve ser de 0,5 a 4 mm, caso contrário a amostra pode sofrer deformações como empenamento, durante a etapa de condicionamento.

Como descrito anteriormente, o tempo de imersão também é um fator bastante significativo na formação dos microporos na superfície do ABS. Matsunami *et al* (1999), Cassat *et al* (1992) e Charbonnier *et al* (2006) usaram para esses banhos, tempos que variaram de 3 a 120 minutos, porém os tempos usados para as soluções condicionantes testadas, apresentadas na Tabela 7, foram de 5 a 15 minutos. Tempos maiores que 15 minutos de condicionamento pode interferir na viabilidade econômica

do processo quando aplicado em escala industrial (tamanho do tanque, tempo de produção).

5.6.2 Estrutura química da superfície

Na figura 34 são mostrados os espectros FTIR/ATR das amostras sem condicionamento; submetidas à solução 21 (1344 g/L de ácido fosfórico e 135 g/L de persulfato de potássio) sob diferentes tempos de imersão, mantendo a mesma temperatura; e submetida ao condicionamento padrão.

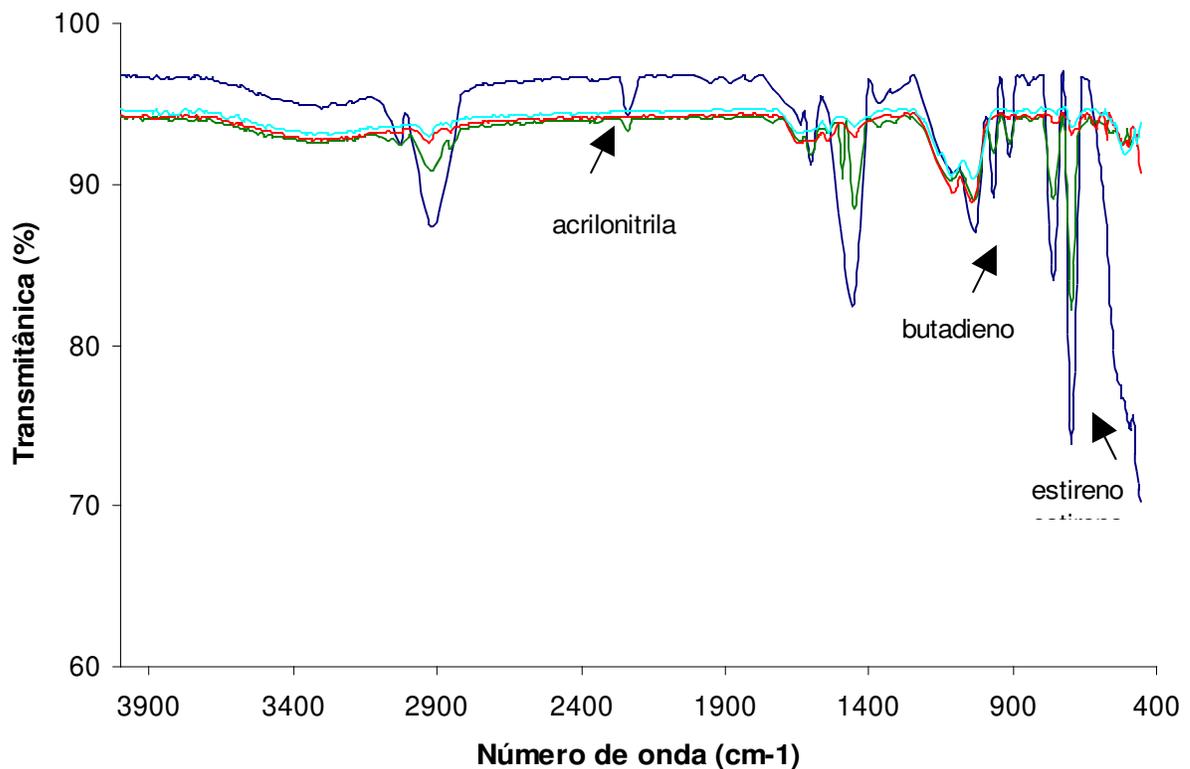


Figura 34: Espectros FTIR/ATR das amostras, (—) sem condicionamento; condicionadas com a solução 21 (1344 g/L de ácido fosfórico e 135 g/L de persulfato de potássio) a (—) 70°C e 10 minutos, (—) 70°C e 15 minutos; (—) com condicionamento padrão.

Nos espectros da Figura 34, observa-se que em relação ao espectro da amostra sem condicionamento, as amostras submetidas à solução 21, apresentaram diminuição da intensidade dos picos referentes aos componentes do ABS. Os valores de rugosidade e o espectro da amostra (a) são muito semelhantes aos da amostra condicionada pela solução padrão, porém a micrografia, Figura 33, apresenta uma superfície muito diferente daquela da amostra testada na solução padrão.

5.7 Avaliação da superfície da peça cromada com solução de ácido sulfúrico, ácido fosfórico e dicromato de potássio

Na Tabela 8, estão apresentados os resultados da avaliação dos testes de inspeção visual, adesão (corte com serra, corte com grade e ciclo térmico) e corrosão, realizados com soluções contendo diferentes concentrações de ácido sulfúrico, ácido fosfórico e dicromato de potássio.

Tabela 8: Avaliação da metalização das amostras condicionadas em soluções de ácido sulfúrico, ácido fosfórico e dicromato de potássio.

Solução	Tempo (s)	Temp. (°C)	Inspeção Visual	Adesão	Corrosão	Resultado Final
---------	-----------	------------	-----------------	--------	----------	-----------------

Ácido Sulfúrico 1623 g/L Ácido Fosfórico 99 g/L Dicromato de potássio 17,6 g/L (Solução 24)	1	70	R	NR	NR	R
	3	70	R	NR	NR	R
	5	70	R	NR	NR	R
	7	70	R	NR	NR	R
	1	60	A	R	NR	R
	3	60	A	R	NR	R
	5	60	A	R	NR	R
	7	60	R	NR	NR	R
	1	50	A	A	A	A
	3	50	A	A	A	A
	5	50	A	A	A	A
	7	50	A	A	A	A

Continuação da Tabela 8:

Solução	Tempo (s)	Temp. (°C)	Inspeção Visual	Adesão	Corrosão	Resultado Final	
Ácido Sulfúrico 1472 g/L Ácido Fosfórico 237 g/L Dicromato de potássio 17,6 g/L (Solução 25)	1	70	R	NR	NR	R	
	3	70	R	NR	NR	R	
	5	70	R	NR	NR	R	
	7	70	R	NR	NR	R	
	1	60	A	A	A	A	
	3	60	A	R	NR	R	
	5	60	A	R	NR	R	
	7	60	R	NR	NR	R	
	1	50	A	A	A	A	
	3	50	A	R	NR	R	
	5	50	A	R	NR	R	
	7	50	A	R	NR	R	
	Ácido Sulfúrico 1288 g/L Ácido Fosfórico 405 g/L Dicromato de potássio 17,6 g/L (Solução 26)	1	70	A	A	A	A
		3	70	A	A	A	A
5		70	A	R	NR	NR	
7		70	A	R	NR	NR	
1		60	A	R	NR	NR	
3		60	A	R	NR	NR	
5		60	A	R	NR	NR	
7		60	A	R	NR	NR	
1		50	A	R	NR	NR	
3		50	A	R	NR	NR	
5		50	A	R	NR	NR	
7		50	A	R	NR	NR	

Legenda - A: Aprovado; R: Reprovado; NR: Não realizado

Nessas soluções, as amostras apresentaram bons resultados no teste de inspeção visual, porém quando submetidas ao teste de adesão ocorreu o deslocamento da camada metálica em grande parte das amostras, defeito de encapsulamento, como mostrado na Figura 30. Neste caso, a degradação da superfície

da amostra ocorre com uma velocidade quase que instantânea, necessitando apenas alguns segundos. Nota-se que com o aumento da concentração de ácido sulfúrico, as amostras foram aprovadas em temperaturas menores.

5.7.1 Morfologia e Rugosidade da superfície

A Figura 35 apresenta as micrografias da superfície das amostras condicionadas com soluções da Tabela 8.

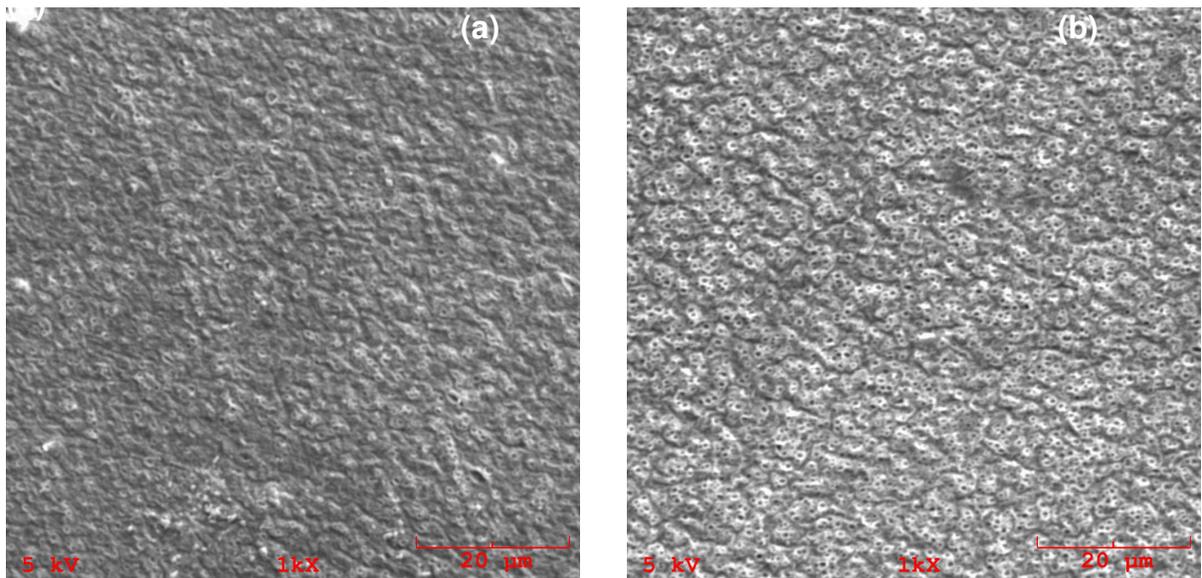


Figura 35: Micrografia de MEV das superfícies das amostras condicionadas com a solução 25 (1472 g/L de ácido sulfúrico, 237 g/L de ácido fosfórico e 17,6 g/L de dicromato de potássio), em temperatura de 50°C (a) por 1 segundo e (b) por 5 segundos.

Nas micrografias da Figura 35, observa-se a presença de ondulações na superfície das amostras (a) e (b), com maior intensidade para a amostra (b). Ocorreu maior formação de microporos nas amostras que permaneceram mais tempo na solução condicionante. As superfícies das amostras apresentadas pelas Figuras 35 (a) e (b) apresentaram Ra de 0,13 e 0,12 μm e Rz de 1,43 e 1,47 μm , respectivamente.

5.7.2 Estrutura química da superfície

Na figura 36 são mostrados os espectros FTIR/ATR das amostras sem condicionamento; submetidas à solução 24, sob diferentes tempos de imersão, mantendo a mesma temperatura; e submetida ao condicionamento padrão.

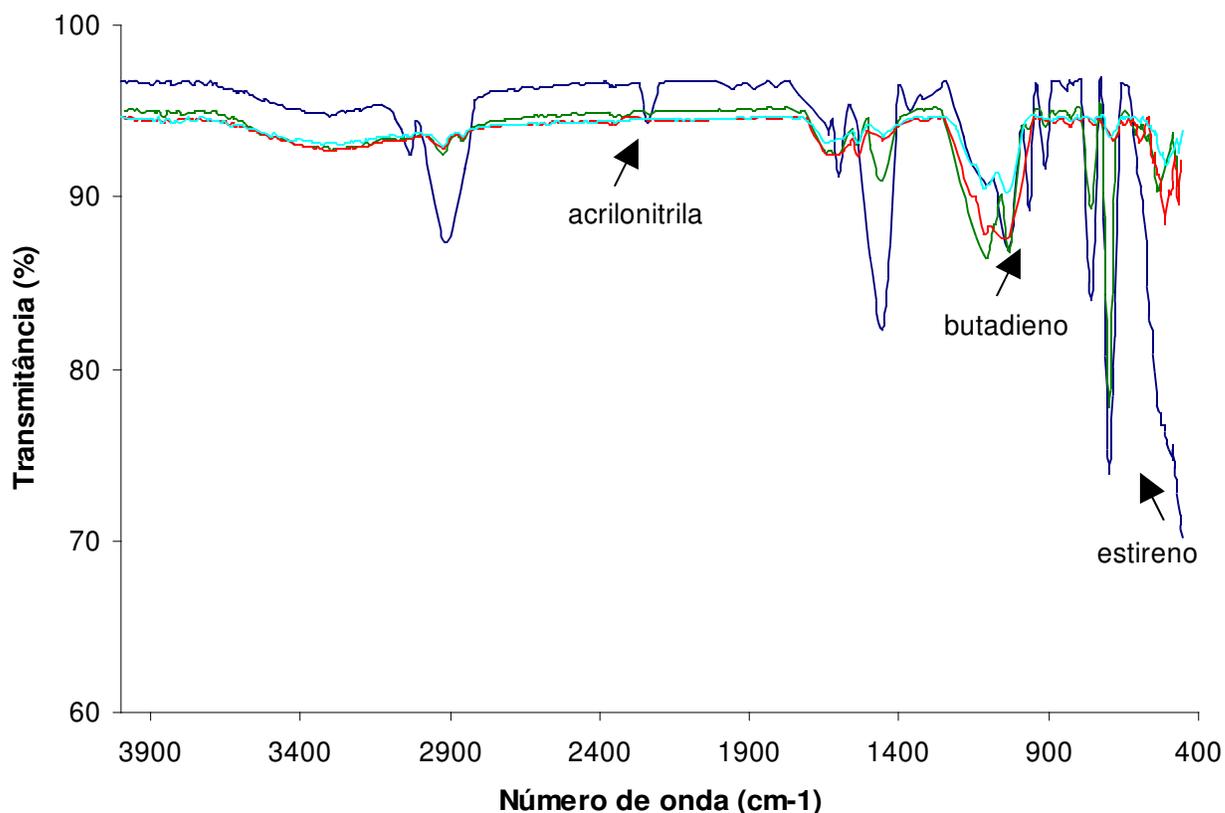


Figura 36: Espectros FTIR/ATR das amostras, (—) sem condicionamento; condicionadas com a solução 24 (1472 g/L de ácido sulfúrico, 237 g/L de ácido fosfórico e 17,6 g/L de dicromato de potássio) a (—) 50°C e 1 segundo, (—) 50°C e 5 segundos; (—) com condicionamento padrão.

Nos espectros da Figura 36, observa-se que em relação ao espectro da amostra sem condicionamento, as amostras submetidas à solução 24, apresentaram diminuição da intensidade dos picos referentes aos componentes do ABS.

As amostras quando imersas por maiores tempos na solução condicionante contendo ácido sulfúrico, ácido fosfórico e dicromato de potássio apresentaram coloração escura. Conforme descrito por Sillos (2005), as soluções mais concentradas de ácido sulfúrico têm mais efeito sobre a matriz SAN, preferencialmente sobre estireno

proveniente do anel benzênico pendente à cadeia principal. Para Albuquerque (1990) e Brydson (1999), o ABS quando exposto por tempos prolongados sofre mudança de coloração e redução de brilho, com conseqüente diminuição da resistência a impactos e ductibilidade, propriedades características do butadieno e estireno, respectivamente, influenciando nas propriedades do produto acabado.

É importante ressaltar que os banhos 24, 25 e 26 também apresentam Cr (VI), neste caso na forma de dicromato, porém, a concentração utilizada do mesmo é bem inferior ao banho condicionante padrão das empresas galvânicas (400 g/L de ácido crômico). As soluções condicionantes contendo ácido sulfúrico, ácido fosfórico e dicromato de potássio, necessitam de tempos muito pequenos para um ataque a superfície das amostras, podendo ser prejudicial quando aplicado em um processo produtivo, pois se torna impossível controlar um tempo de imersão de um segundo.

Acredita-se que com tempos de imersão mais prolongados, acima de 5 segundos, seja possível uma aplicabilidade em grande escala, porém em um processo manual, para processos automatizados são necessários tempos maiores.

6 CONCLUSÃO

Das soluções condicionantes testadas as que ocasionaram amostras com resultados positivos nos testes de adesão e corrosão foram as compostas por ácidos crômico e sulfúrico; permanganato de potássio e ácido fosfórico; e ácidos sulfúrico e fosfórico e dicromato de potássio.

No caso de soluções sulfocrômicas, é possível reduzir a concentração de 400 g/L de ácido crômico, normalmente empregada pelas indústrias galvanicas, até uma concentração de 250 g/L (temperatura de 60°C e tempo de imersão de 15 minutos), sem ocasionar perda da qualidade do produto final em relação à inspeção visual, testes de adesão e teste de corrosão.

Para as soluções contendo permanganato de potássio e ácido fosfórico a melhor deposição metálica na peça ocorreu quando a amostra foi submetida a uma concentração de 15 g/L de permanganato de potássio e 1344 g/L de ácido fosfórico, sob tempo de imersão de 10 minutos a uma temperatura de 70 °C, nestas condições a solução se mostrou-se tecnicamente possível, sem reduzir a qualidade da metalização.

As soluções contendo ácidos sulfúrico e fosfórico e dicromato de potássio, também apresentam Cr (VI), neste caso na forma de dicromato, porém, a concentração utilizada do mesmo é bem inferior ao banho condicionante padrão das empresas galvanicas (400 g/L de ácido crômico, ocasionando também alterações na superfície favoráveis à adesão metálica, numa concentração de 17 g/L, para condições de temperatura de 50°C e tempo de imersão da ordem de 1 a 5 segundos.

As soluções com menor grau de toxicidade como peróxido de hidrogênio e ácido nítrico se mostraram ineficientes à adesão da camada metálica. Porém, outras soluções foram aprovadas, mostrando a possibilidade da substituição do ácido crômico.

As micrografias de MEV mostraram alterações na morfologia da superfície das amostras (formação de poros, microvales e reentrâncias), corroboradas pelos valores de rugosidade (Ra e Rz) e pelos espectros FTIR/ATR, os quais indicaram a remoção dos componentes presentes na estrutura do ABS. Estas alterações influenciaram diretamente na deposição metálica e mostraram ser dependentes da solução condicionante e condições operacionais (concentração, temperatura e tempo) empregadas para cada uma.

Das soluções aprovadas concluiu-se que as soluções contendo ácidos sulfúrico e fosfórico e dicromato de potássio são mais indicadas para a substituição da solução atualmente usada pelas empresas de cromagem (contendo 400 g/L de ácido crômico), devido ao grau de toxicidade ser menor, com possibilidade de redução no tempo de imersão e temperatura da solução.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Testar as soluções condicionantes aprovadas em peças com geometria diferente da amostra testada, objetivando visualizar a qualidade da deposição metálica em diferentes zonas de densidade elétrica da peça.
- Determinar o rendimento das soluções condicionantes testadas (número de peças / soluções) ou período máximo de uso.
- Testar a redução da concentração de ácido sulfúrico na solução de ácidos sulfúrico e fosfórico e dicromato de potássio visando menor “ataque” na peça, com objetivo de aumentar o tempo de condicionamento.
- Avaliar o impacto ambiental destas soluções mais criteriosamente.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

____ **NBR 8094**: Material metálico revestido e não-revestido - Corrosão por exposição à névoa salina. Rio de Janeiro, 1983.

____ **DIN 53 496**: Prufung von galvanisierten kunststoffteilen - Berlin, 1984.

ABS, Chapter Three - structure – property relationships the nanoscale; Disponível em: <http://mrsec.wisc.edu/Edetc/LEGO/PDFfiles/bookchap3.PDF>, acesso em 01/07/08.

ABTS. **ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE. Apostila do Curso de galvanoplastia**. São Paulo: 1995.

ALBUQUERQUE, J. A. C., **O plástico na prática**, Porto Alegre – RS, Sagra, 1990.

AMARAL, C.A., Recessão faz setor vender fórmulas para reduzir custos – Tratamento de Superfície – **Revista Química e Derivados** – número 416. 2003.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10283**: revestimento eletrolítico de metais e plásticos sanitários. Rio de Janeiro, 1983.

BAYER, V. **Estudo da extração de cromo hexavalente, pela técnica de membranas líquidas surfatantes, visando o tratamento de efluentes líquidos de curtumes**. 2005. 126f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

BLASS. A.; **Processamento de polímeros**, 2ª ed., Santa Catarina, UFSC, 1988.

BEGUN Z., GOOSEY T. M., GRAVEZ E. J., POOLE A., SINGH A., **Combined adhesion promotion and direct metallization process**, USA, United States Patent n.6,790,334 B2, sep. 2004.

BOKRIA, J. G. ; SHULAMITH S. ; Spatial effects the photodegradation of poly (acrilonitrile-butadiene-styrene): a study by ATR-FTIR, **Polymer** , número 43, p 3239 - 3246, Fevereiro, Estados Unidos, 2002.

BORN, R.; HEYDECKE, J.; RICHTERING, W.r; Eletrodiálise para níquel químico, um novo conceito para prolongar a vida do banho. **Revista Tratamento de Superfície**; número 103, p 30-35, Setembro/Outubro. São Paulo: Edinter, 2000.

BOSCO, A. A. **Efluentes derivados dos processos de galvanoplastia**. III Fórum de Estudos Contábeis. Rio Claro, 2003.

BROCHERIEUX A. , DESSAUX O., GOUDMAND P., GENGEMBRE L., GRIMBLOT J., BRUNEL M., LAZZARONI R., Characterization of nickel filmes deposited by cold remote nitrogen plasma on acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer – **Applied surface science** – número 90 – p. 47 – 58, França – 1995.

BRUYN K., STAPPEN M.V., DEURWAERDER H., ROUXHET L., CELIS J. P., Study of pretreatment methods for vacuum metallization of plastics – **Surface and Coatings technology** – p. 710-715 - 2003

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

BUCKNALL C. B., DRINKWATER, I. C., KEAST, W.E., An improved etch method or electron microscopy of ABS Polymers, **Polymer**, número 13, p. 254-255, 1995.

CHARBONNIER M., ROMAND M., GOEPFERT Y., LÉONARD D., BOUADI M., Copper metallization of polymers by a palladium-free electroless process – *Surface & Coatings Technology*, 200, p. 5478-5486, 2006.

CANEVAROLO JUNIOR, S.; **Técnicas de caracterização de polímeros**, São Paulo, Artliber Editora Ltda, 2003.

CASSAT R., LOGEL J., Process for coating plastics articles, USA, United States Patent n. 5, 110, 633, may. 1992.

CIPLA. **Galvanoplastia. Procedimento Interno**, Joinville, Santa Catarina, 2008.

COLEMAN, P.B., *Practical Sampling Techniques for Infrared Analysis*, Florida: CRC Press, Inc. , 1993, 301 p.

COLOM X., MASSANEDA A. L., CAÑAVATE F. J., NOGUES ., Optimización de la etapa de mordentado en el proceso de electrodeposición de cobre sobre piezas de ABS (Acrinolitriilo Butadieno Estireno), *AFINIDAD*, p. 377-381 , Oct. 1997.

COURDUVELIS, C. I., **Plating on Plastics**, *Plastics products design hand-book*, Part B, p 212 – 227, 1983.

COURDUVELIS, C I., **Composition and Process for treating Plastics with alkaline permanganate solutions**, WO 86/00085 – 1986

CYCOLAC, GE Plastics, 2000.

DAIMLERCHRYSLER - NORMA DBL - 8465; **Especificações para Fornecimento de peças de plástico com revestimentos metálicos eletrodepositados** - (MERCEDES

BENZ DO BRASIL); São Paulo. Outubro /2002;

ENDO R. , Galvanoplastia, um mercado reluzente, **Revista Química e Derivados**. Disponível em: <http://www.plastico.com.br/revista/pm370/galvanoplastia1.html> acesso em 13/07/06

FERREIRA , B., **Especificação do Produto**, Boletim técnico , Paraná , 2004;

FISCHER, R.; **Levantamento de aspectos e impactos ambientais na fundição da Docol**; Santa Catarina – UNIVILLE – 2005.

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

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

GUI-XIANG W., NING L., HUI-LI H., YUAN-CHUN Y., Process of direct copper plating on ABS plastics – **Applied surface science** – ScienceDirect – 253, p. 480-484 – 2006.

KAISHA N., **A metal coated porous resin membrane**, GB 2254340 – 1992.

KATO, K., ABS mouldings for electroplating – an electron microscope study, **Polymer**, 8 ed, p 33 – 38, 1967.

KIM. G. G.; KANG. J.A.; KIM. J. H.; KIM. J. S.; LEE. H. N.; KIM. J. S.; Metallization of polymer though a novel surface modification applying a photocatalytic reaction – **Surface Coatings e tecnologia** - 2006

KRULIK, G. A., **Electroless Plating**, Encyclopedia of Chemical Technology, vol. 9, p 206–218 , New York, 1993.

KUPFER, H. ; HECHT, G.; OSTWALD, R.; Ecologically important metallization processes for high-performace polymers, **Surface and Coatings Technology**, n° 112, pag 379 – 383, 1999.

KUREK. A. P.; SELLIN. N.; Estudo da diminuição da concentração de sulfato de cobre no processo de cromagem de peças em ABS visando reduzir sua perda por arraste. **Revista Tratamento de Superfície**. Ano XXV, número 138, p. 24 - 30, julho/agosto, São Paulo, 2006. ISSN.1980 - 9204

MANDICH, N.V., KRULIK, G.A., On the Mechanisms of Plastics, **Plating and Surface Finish**, Dec. 1993

MANRICH S., Processamento de termoplásticos: rosca única, extrusão e matrizes, injeção e moldes, São Paulo: editora Artliber, 2005.

MANUAL DE SEGURANÇA E SAÚDE NO TRABALHO - Indústria Galvânica, SESI, 2007.

MATSUNAMI T., IKEDA M., OKA H., **Method of electroplating non-conductive materials** - USA, United States Patent n. 5,908,543, jun. 1999.

NARUSKEVICIUS L. *et al.* **Process for metallizing a plastic surface.** USA, United States Patent n.6,712,948 B1, mar. 2004.

OLIVIERA. D. M. de, Produção Mais Limpa e Capacitação, **Revista SEBRAE**, número. 13, p 40 - 42, maio/junho/julho, Santa Catarina, 2004.

OWEN, S.R.; HARPER, J. F., Mechanical, microscopical and fire retardant studies of ABS polymers, **Polymer degradation and stability**, número 64, p 449-455, 1998.

PEY-CHI GEN - Polymer Communications – **Polymer** , volume 36, número 17, p 3399 - 4000, Taiwan, 1995.

PONTE. H. de A., **Fundamentos da Eletrodeposição Introdução**; Disciplina: Eletroquímica Aplicada e Corrosão Tq - 417. Disponível em <http://www.gea.ufpr.br/Lea/Material/Fundamentos%20da%20Eletrodeposicao.pdf> acesso em 12/02/07.

PRIMOR: Sempre acompanhando as tendências. **Revista Tratamento de Superfície.** Ano XIX, número 91, p. 51, setembro/outubro, São Paulo, 1998.

RABINOVITCH, M.; - Tratamento de Superfície - Passivador sem cromo inova a luta contra a corrosão - **Revista Química e Derivados**, número 399, p 42 - 46, novembro, São Paulo, 2001.

RANGANATHAIAH C., RAMANI R., Degradation of acrylonitrile-butadiene-styrene and polycarbonate by UV irradiation – **Polymer degradation and stability** – número 69, p. 347 – 354, India - 2000.

ROSA, L. C.; **Acabamento de superfícies – Rugosidade Superficial** – OMA - Oficina Mecânica para Automação; UNESP - São Paulo, disponível em http://www.sorocaba.unesp.br/professor/luizrosa/index_arquivos/OMA_RUGOSIDADE.pdf; acesso em 19/02/07

RUDDER D. M., Efeito da geometria da peça nos processos de injeção e metalização de plásticos, Atotech GMF Worldwide, 2007.

RUSSEL, J. B., **QUÍMICA GERAL**, 2 ed. Vol. 2, São Paulo, editora Makron Books, 1994.

- SANCHEZ, E. M. S., FERREIRA, M. M. C. e FEISBERTI, M. I.I., Avaliação da degradação térmica e fotooxidativa do ABS automotivo. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, Campinas, dezembro 1999.
- SANTINI, M. C.. **Condicionamento de superfícies de plástico ABS para metalização**. 2000 70f Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica) Pontifca Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- SELLIN, N. **Análise da superfície de polímeros pós-tratamento corona**. Tese (doutorado). Campinas: Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 2002.
- SILLOS, R. M. – **Curso de injeção e cromação de plásticos** – SurTec do Brasil, São Paulo, 2005.
- SIMAS, R. – **Levantamento da geração de resíduos galvânicos e minimização de efluentes contendo cianeto**. Dissertação (mestrado). Curitiba: Universidade federal do Paraná, 2007.
- SIMIELLI, E.; **Associação Brasileira de Polímeros – curso sobre plástico de engenharia**, São Paulo, 1994.
- SPE, W. M.; **Inyección de plásticos** - 3. ed. México, 1981.
- TAKASCH M., IKEDA M., OKA H., Method of electroplating non-conductive materials – **Patente** n. 5,908,543– Japão – jun. 1999
- TANG X., CAO M., BI C., YAN L., ZHANG B., Research on a new surface activation process for electroless plating on ABS plastic – **Materials letters** – Science Direct – número 62 – p. 1089 – 1091, China, 2008.
- TEIXEIRA, L. A., SANTINI, M. C. Surface conditioning of ABS for metallization without the use of chromium baths, **Journal of Materials Processing Technology**, número 170, p 37-41, 2005
- TIGANIS B. E., BURN L.S., DAVIS P., HILL A. J., Thermal degradation o acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) blends, **Polymer Degradation and Stability**, número 76, p. 425-434, 2002.
- TOCHETTO, M. R. L.; **Implantação de Gestão Ambiental em grandes Empresas com Atividade Galvânica no Rio Grande do Sul**, XII Encontro E Exposição Brasileira de tratamento de Superfície; Maio, São Paulo, 2006.
- TURCHET, R.; FELISBERTI, M. I. – Caracterização composicional do AES – um copolímero de enxertia de Poli (estireno-co-acrinolitrila) em Poli(etileno-co-propileno-co-dieno) – **Polímeros: Ciência e tecnologia**, vol. 16, n° 2, p. 158-164, 2006.
- VILLAMIZAR, C. A., *et al.* **Metal Fishing**, 27-33, mar., 1981.

ZAPORALLI, D., **Galvanoplastia, um mercado reluzente**, Revista química e Derivados. Disponível em: <http://www.plastico.com.br/revista/pm370/galvanoplastia1.html> acesso em 13/07/06

WANG G., LI N., LI D., Efect of Pd ions in the chemical etching solution - **Materials** – volume 14, número 3, p. 286, junho, 2007.

YANG C; WAN C.; WANG Y.; Process of directly electroplating onto a nonconductive substrate, **Patente** n. 5,762,777 – Japão – jun. 1998.

Catálogo na publicação pela Biblioteca Universitária da Univille

Kurek, Ana Paula
K96a Avaliação da redução e substituição do ácido crômico na
etapa de condicionamento químicos de peças em ABS / Ana
Paula Kurek ; orientador Noeli Sellin. – Joinville: UNIVILLE,
2008.

106 p. : il.

Orientador: Noeli Sellin
Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos –
Universidade da Região de Joinville)

1. Terpolímero ABS. 2. Processo de cromagem - Metais. 3. Ciclos
alternados. 4. Soluções químicas condicionantes – Impactos
ambientais. 5. Engenharia de Processos - Dissertação - Mestrado. I.
Orient. Sellin, Noeli. II. Título.

CDD 661