

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA**

**MODIFICAÇÃO DA SUPERFÍCIE DE PEÇAS EM PVC E
BLENDAS PVC/ABS PARA ADESÃO DE CAMADAS
METÁLICAS**

ANA PAULA KUREK

**FLORIANÓPOLIS/SC
2014**

ANA PAULA KUREK

**MODIFICAÇÃO DA SUPERFÍCIE DE PEÇAS EM PVC E
BLENDAS PVC/ABS PARA ADESÃO DE CAMADAS
METÁLICAS**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do grau de Doutora em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Pedro H. H. Araújo
Coorientadora: Profa. Dra. Noeli Sellin

FLORIANÓPOLIS/SC
2014

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do
Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Kurek, Ana Paula

Modificação da Superfície de Peças em PVC e Blendas PVC/ABS para Adesão de Camadas Metálicas / Ana Paula Kurek; orientador, Pedro Henrique Hermes de Araújo, coorientadora, Noeli Sellin – Florianópolis, SC, 2014.

121 p.

Tese (doutorado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Inclui referências

1. Engenharia Química. 2. Cromagem. 3. Tratamento químico. 4. ABS. 5. PVC. 6. Blendas. I. De Araújo, Pedro Henrique Hermes. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. III. Título.

Ana Paula Kurek

**MODIFICAÇÃO DA SUPERFÍCIE DE PEÇAS EM PVC E
BLENDAS PVC/ABS PARA ADESÃO DE CAMADAS
METÁLICAS**

Esta tese foi julgada adequada para obtenção do Título de “Doutora em Engenharia Química”, e aprovada pelo programa de Pós Graduação em Engenharia Química.

Florianópolis, 02 de Julho de 2014.

Prof. Dr. Pedro Henrique Hermes Araújo
Orientador

Prof.^a Dr.^a Noeli Sellin
Coorientadora

Prof. Dr. Ricardo Antonio Francisco Machado
Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Ozair Souza
Universidade da Região de Joinville

Prof.^a Dr.^a Claudia Sayer
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dr. Guilherme Mariz de Oliveira Barra
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof.^a Dr.^a Cristiane Reis Martins
Universidade Federal de São Paulo

Prof.^a Dr.^a Marta E. R. Dotto
Universidade Federal de Santa Catarina

Dedico este trabalho as pessoas que
mais amo: as minhas irmãs Eliane,
Andréia e Tânia e aos meus sobrinhos
João Henrique e Carolina.

AGRADECIMENTOS

Ainda que o processo de execução de uma tese 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. Agradeço a todos que contribuíram.

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

Ao meu orientador Dr. Pedro H. H. de Araújo pela orientação cheia de novas ideias e entusiasmo.

A minha coorientadora Dra. Noeli Sellin, sempre me ajudando com muita, muita paciência desde a graduação.

A Professora Dra. Marta Elisa Rosso Dotto, ao Professor Dr. Guilherme Barra, a Cristiane Nunes Lopes, a Claudia Hack Gumz Correia, ao Jair Fiori Junior, a Taís e Nilva pelo auxílio nas análises.

A todos os amigos pelo companheirismo. Em especial a Dra. Jaqueline Suave a quem devo muito, e Arlinne Franciele de Liz Camargo, sempre dizendo: Aninha, se precisar de ajuda!

As empresas Braskem, Durin e Sigmacrom pelo auxílio na realização deste trabalho. Em especial agradeço à Ederson Schmoeller e Ivan E. B. Oviedo que me liberavam do trabalho para estudar, até mesmo nos momentos mais críticos de produção, auditorias e visitas de Clientes. Ao Robson Nelci Moraes e Kleber de Andrade Lobo que diziam: Ah Ana, cromar essas pecinhas de novo? Identificou bem certinho? Sempre faziam com o maior cuidado. Ao Mário Sérgio Pazetto que me perguntava se já poderia descartar os meus reagentes para manter o laboratório organizado (mas só em época de auditoria) e a Alevina Paula Fontana (Nina) minha assistente particular em informática. Ao Sr. Orlando, sempre me dando ideias de como cortar e preparar as amostras, além de emprestar as ferramentas.

Em especial agradeço ao Fabiano Severino por compreender a importância dessa conquista e aceitar a minha ausência quando necessário.

Aos professores da banca examinadora pela disponibilidade, dedicação e contribuição na melhoria da presente tese.

À UFSC e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PosENQ) pela oportunidade e infraestrutura oferecida.

Aos professores do PosENQ pelo compartilhamento de seus valiosos conhecimentos.

Ao Edevilson, secretário do PosENQ, sempre tão calmo e atencioso.

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

“Em tudo o que fazemos,
temos em vista alguma
outra coisa.”
(Aristóteles)

“O que menos gosto é de
monotonia. Na galvânica
nenhum dia é igual
ao outro.”
José Francisco Cesta

RESUMO

Visando a substituição do terpolímero ABS (acrilonitrila-butadieno-estireno) no processo de cromagem, neste trabalho, foi avaliada a modificação química da superfície de peças injetadas de PVC (policloreto de vinila) puro e blendas de PVC/ABS nas proporções de 20/80, 40/60 e 60/40. As peças foram previamente caracterizadas por ensaios térmicos e mecânicos, como termogravimetria (TGA), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e ensaio de tração e submetidas ao pré-tratamento químico sob diferentes condições operacionais, variando-se os reagentes, concentração, temperatura e tempo de tratamento. Para avaliação da modificação ocasionada pelo pré-tratamento na superfície, as peças de PVC puro e das blendas foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia no infravermelho (FTIR/ATR), microscopia de força atômica (AFM), ângulo de contato e rugosidade. As amostras também foram cromadas e foi avaliada a qualidade da adesão das camadas metálicas, por inspeção visual, adesão e corrosão por névoa salina (*salt spray*) e os resultados foram comparados com os obtidos para peças em ABS. As alterações ocasionadas na superfície das amostras mostraram ser dependentes da composição do material e das condições operacionais empregadas no pré-tratamento. O PVC apresentou maior resistência química às soluções testadas do que o ABS, necessitando de condições de processo mais agressivas, como temperatura, tempo de imersão e concentração dos reagentes. Blendas com menores concentrações de PVC foram mais susceptíveis ao ataque químico. Superfícies com maior rugosidade e presença de poros, cavidades e reentrâncias distribuídos de forma homogênea, apresentaram melhor adesão da camada metálica. De todas as soluções testadas, a solução condicionante sulfocrômica, quando aplicada no tratamento das amostras de PVC e blendas PVC/ABS de 20/80 e 40/60, em concentração de 350 g/L de ácido crômico e 400 g/L de ácido sulfúrico, temperatura de 70 °C e tempo de imersão de 15 minutos, ocasionou deposição do metal em toda a superfície da amostras, as quais foram aprovadas nos testes de adesão e corrosão.

Palavras chave: cromagem, tratamento químico, ABS, PVC, blendas.

ABSTRACT

Aiming to replace the terpolymer ABS (acrylonitrile butadiene styrene) in the process of plating, in this work, the chemical modification of the surface of molded pieces of pure PVC (polyvinyl chloride) and blends of PVC/ABS in the proportions of 20/80, 40/60 and 60/40 was evaluated. The pieces were previously characterized by thermal and mechanical tests, such as thermogravimetry (TGA), differential scanning calorimetry (DSC) and tensile test and subjected to chemical pre-treatment under different operating conditions, varying the reagent concentration, temperature and treatment time. To evaluate the modification caused by the pre-treatment on the surface, the pure PVC and blends pieces were analyzed by scanning electron microscopy (SEM), infrared spectroscopy (FTIR/ATR), atomic force microscopy (AFM), contact angle and roughness. The samples were also plated and the quality of the adhesion of metallic layers was evaluated by visual inspection, adhesion and corrosion by salt spray and the results were compared with those obtained for ABS pieces. The alterations on the surface of the samples shown to be dependent on the material composition and operating conditions employed in the pre-treatment. PVC showed higher chemical resistance to the tested solutions than ABS, requiring more aggressive process conditions such as temperature, immersion time and concentration of reactants. Blends with lower PVC concentrations were more susceptible to chemical attack. Surfaces with higher roughness and presence of pores, cavities and recesses distributed homogeneously showed better adhesion of the metal layer. Of all solutions tested, the conditioning sulfochromic solution when applied to the treatment of samples of PVC and 20/80 and 40/60 PVC/ABS blends at the concentration of 350 g/L of chromic acid and 400 g/L of sulfuric acid, temperature of 70°C and immersion time of 15 minutes caused the deposition of metal on the entire surface of the samples, which were approved in adhesion and corrosion tests.

Keywords: plating, ABS, PVC, blends.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fórmula estrutural dos monômeros do ABS.....	31
Figura 2 - Triângulo de propriedades dos três monômeros do ABS.....	32
Figura 3 - Estrutura química do terpolímero ABS.....	32
Figura 4 - Estrutura do monômero do PVC.....	34
Figura 5 - Estrutura química do PVC.....	34
Figura 6 - Micrografia eletrônica de varredura (MEV) de uma resina de PVC obtida pelo processo de polimerização em suspensão. Ampliação de 150x.....	35
Figura 7 - Fluxograma do Processo Galvânico – pré-tratamento químico.....	38
Figura 8 - Micrografias de MEV da superfície das amostras (a) sem condicionamento e (b) com o condicionamento em solução sulfocrômica padrão.....	43
Figura 9 - Micrografias de MEV de superfícies de peças em ABS, (a) com esferas de butadieno tingidas para demonstrar sua distribuição na matriz SAN e (b) após condicionamento padrão....	44
Figura 10 - Espectros FTIR/ATR das amostras em ABS (—) sem condicionamento e (—) com condicionamento padrão (solução sulfocrômica).....	45
Figura 11 - Curva termogravimétrica do PVC	49
Figura 12 - Curva de DSC obtida para o PVC puro (10 °C/min)...	50
Figura 13 - Diagrama esquemático mostrando os principais componentes de um microscópio eletrônico de varredura.....	53
Figura 14 - Esquema do princípio de funcionamento do AFM.....	54
Figura 15 - Esquema óptico de um acessório ATR típico.....	55
Figura 16 - Ângulo de contato (θ) entre uma gota líquida e uma superfície plana e horizontal.....	57
Figura 17 - Fluxograma representativo das etapas empregadas no trabalho.....	59
Figura 18 - Imagens das amostras injetadas (a) em PVC; (b) e da blenda PVC/ABS 40/60.....	61
Figura 19 - Termograma de DSC para as amostras de PVC, blendas de PVC/ABS e ABS puro.....	69
Figura 20 - Termogramas de TGA para as amostras de PVC, blendas de PVC/ABS e ABS.....	70
Figura 21 - Resistência máxima a tensão das amostras em função da concentração de PVC nas blendas PVC/ABS.....	71
Figura 22 - Fotografia de uma amostra aprovada nos testes de	

avaliação da qualidade do acabamento cromado.....	72
Figura 23 - Fotografias das amostras após a metalização indicando presença de defeitos: (a) deposição incompleta da camada metálica e (b) deslocamento no teste de corte com serra.	73
Figura 24 - Imagens das amostras (a) de PVC; (b) da blenda PVC/ABS, após etapa de condicionamento pela solução de ácido nítrico com concentração de 399 g/L, sob temperatura de 70 °C e tempo de imersão de 15 minutos.....	84
Figura 25 - Micrografia de MEV da superfície das amostras de PVC puro (a) sem condicionamento, (b) com tempo de imersão de 5 min e (c) com tempo de imersão de 15 min, em solução sulfocrômica com concentração de 350 g/L de ácido crômico e 400 g/L de ácido sulfúrico e temperatura de 70 °C.....	87
Figura 26 - Imagens de AFM e gráficos do perfil da rugosidade da superfície das amostras de PVC puro (a) sem condicionamento, (b) com tempo de imersão de 5 min e (c) com tempo de imersão de 15 min, em solução sulfocrômica com concentração de 350 g/L de ácido crômico e 400 g/L de ácido sulfúrico e temperatura de 70 °C.....	88
Figura 27 - Espectros FTIR/ATR das amostras de PVC puro (___) sem condicionamento, (___) com tempo de imersão de 5 min e (___) com tempo de imersão de 15 min, em solução contendo 350 g/L de ácido crômico e 400 g/L de ácido sulfúrico, sob temperatura de 70 °C.....	89
Figura 28 - Micrografia de MEV da superfície das amostras da blenda de PVC/ABS 20/80 (a) sem condicionamento, (b) com tempo de imersão de 5 min e (c) com tempo de imersão de 15 min, em solução sulfocrômica com concentração de 350 g/L de ácido crômico e 400 g/L de ácido sulfúrico e temperatura de 70 °C.....	93
Figura 29 - Imagens de AFM e gráficos do perfil da rugosidade da superfície das amostras da blenda PVC/ABS 20/80 (a) sem condicionamento, (b) com tempo de imersão de 5 min e (c) com tempo de imersão de 15 min, em solução sulfocrômica com concentração de 350 g/L de ácido crômico e 400 g/L de ácido sulfúrico e temperatura de 70 °C.....	94
Figura 30 - Espectros FTIR/ATR das amostras da blenda de PVC/ABS 20/80 (___) sem condicionamento, (___) com tempo de imersão de 5 min e (___) com tempo de imersão de 15 min,	

em solução sulfocrômica com concentração de 350 g/L de ácido crômico e 400 g/L de ácido sulfúrico e temperatura de 70 °C.....	95
Figura 31 - Micrografia de MEV da superfície das amostras da blenda de PVC/ABS 40/60 (a) sem condicionamento, (b) com tempo de imersão de 5 min e (c) com tempo de imersão de 15 min, em solução sulfocrômica com concentração de 350 g/L de ácido crômico e 400 g/L de ácido sulfúrico e temperatura de 70 °C.....	98
Figura 32 - Imagens de AFM e gráficos do perfil da rugosidade da superfície das amostras da blenda PVC/ABS 40/60 (a) sem condicionamento, (b) com tempo de imersão de 5 min e (c) com tempo de imersão de 15 min, em solução sulfocrômica com concentração de 350 g/L de ácido crômico e 400 g/L de ácido sulfúrico e temperatura de 70 °C.....	99
Figura 33 - Espectros FTIR/ATR das amostras da blenda de PVC/ABS 40/60 () sem condicionamento, () com tempo de imersão de 5 min e () com tempo de imersão de 15 min, em solução sulfocrômica com concentração de 350 g/L de ácido crômico e 400 g/L de ácido sulfúrico e temperatura de 70 °C.....	100
Figura 34 - Micrografia de MEV da superfície das amostras da blenda de PVC/ABS 60/40 (a) sem condicionamento, (b) com tempo de imersão de 5 min e (c) com tempo de imersão de 15 min, em solução sulfocrômica com concentração de 350 g/L de ácido crômico e 400 g/L de ácido sulfúrico e temperatura de 70 °C.....	104
Figura 35 - Imagens de AFM e gráficos de perfil da rugosidade da superfície das amostras da blenda PVC/ABS 60/40 (a) sem condicionamento, (b) com tempo de imersão de 5 min e (c) com tempo de imersão de 15 min, em solução sulfocrômica com concentração de 350 g/L de ácido crômico e 400 g/L de ácido sulfúrico e temperatura de 70 °C.....	105
Figura 36 - Espectros FTIR/ATR das amostras da blenda de PVC/ABS 60/40 () sem condicionamento, () com tempo de imersão de 5 min e () com tempo de imersão de 15 min, em solução sulfocrômica com concentração de 350 g/L de ácido crômico e 400 g/L de ácido sulfúrico e temperatura de 70 °C.....	107

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Resistência química do PVC em relação a diferentes agentes químicos e condições operacionais.....	47
Tabela 2 - Formulação do composto de PVC.....	60
Tabela 3 - Preparação das blendas PVC/ABS.....	61
Tabela 4 - Composição dos banhos condicionantes.....	64
Tabela 5- Avaliação da qualidade da deposição metálica nas amostras de PVC puro condicionadas em soluções de ácido clorídrico.....	74
Tabela 6 - Avaliação da qualidade da deposição metálica nas amostras da blenda PVC/ABS 40/60 condicionadas em soluções de ácido clorídrico.....	76
Tabela 7 - Avaliação da qualidade da deposição metálica nas amostras de PVC puro condicionadas em soluções de ácido sulfúrico.....	77
Tabela 8 - Avaliação da qualidade da deposição metálica nas amostras da blenda PVC/ABS 40/60 condicionadas em soluções de ácido sulfúrico.....	78
Tabela 9 - Avaliação da qualidade da deposição metálica nas amostras de PVC puro condicionadas em soluções de água régia..	79
Tabela 10 - Avaliação da qualidade da deposição metálica nas amostras da blenda PVC/ABS 40/60 condicionadas em soluções de água régia.....	80
Tabela 11 - Avaliação da qualidade da deposição metálica nas amostras de PVC puro condicionadas em soluções de ácido nítrico.....	81
Tabela 12 - Avaliação da qualidade da deposição metálica nas amostras da blenda PVC/ABS 40/60 condicionadas em soluções de ácido nítrico.....	82
Tabela 13 - Avaliação da qualidade da deposição metálica nas amostras de PVC puro condicionadas em soluções de ácido sulfúrico e ácido crômico.....	85
Tabela 14 - Avaliação da qualidade da deposição metálica nas amostras da blenda PVC/ABS 20/80 condicionadas em solução de ácido sulfúrico e ácido crômico.....	90
Tabela 15 - Avaliação da qualidade da deposição metálica nas amostras da blenda PVC/ABS 40/60 condicionadas em soluções de ácido sulfúrico e ácido crômico.....	95
Tabela 16 - Avaliação da qualidade da deposição metálica nas amostras da blenda PVC/ABS 60/40 condicionadas em solução	

de ácido sulfúrico e ácido crômico.....	101
Tabela 17 - Ângulo de contato médio (θ) entre a água e a superfície das amostras em temperatura ambiente.....	108

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	27
1.1 OBJETIVOS.....	28
1.1.1 Objetivo Geral	28
1.1.2 Objetivos Específicos.....	28
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	31
2.1 TERPOLÍMERO ACRILONITRILA-BUTADIENO-ESTIRENO (ABS).....	31
2.2 POLICLORETO DE VINILA – PVC.....	33
2.3 PROCESSO DE OBTENÇÃO DE BLENDA.....	35
2.3.1 Blendas de PVC com ABS	36
2.4 CROMAGEM DE POLÍMEROS.....	37
2.4.1 Etapas do Processo de Cromagem de Polímeros	38
2.4.1.1 Pré-tratamento Químico	38
2.4.1.2 Tratamento Eletrolítico	40
2.5 TÉCNICAS DE MODIFICAÇÃO DE SUPERFÍCIE DE POLÍMEROS.....	41
2.5.1 Tratamento por Reagentes Químicos	42
2.6 PROPRIEDADES TÉRMICAS E MECÂNICAS DE POLÍMEROS.....	48
2.6.1 Análise Termogravimétrica (TGA – <i>termogravimetric analysis</i>)	48
2.6.2 Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC – <i>Differential Scanning Calorimetry</i>).....	49
2.6.3 Ensaio de Tração	511
2.7 AVALIAÇÃO DAS CARACTERÍSTICAS E PROPRIEDADES DE SUPERFÍCIES POLIMÉRICAS.....	512
2.7.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	52
2.7.2 Microscopia de Força Atômica (AFM) e Rugosidade.....	53
2.7.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho - Reflexão Total Atenuada (FTIR/ATR)	55
2.7.4 Ângulo de Contato.....	56
2.8 AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DA DEPOSIÇÃO METÁLICA.....	57
2.8.1 Inspeção Visual.....	57
2.8.2 Adesão	57
2.8.3 Corrosão por Exposição em Névoa Salina	58

3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	59
3.1 PREPARAÇÃO DO COMPOSTO DE PVC E BLENDA DE PVC/ABS.....	60
3.2 CARACTERIZAÇÃO DAS BLENDA PVC/ABS.....	62
3.2.1 Análise Termogravimétrica (TGA)	62
3.2.2 Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)	62
3.2.3 Ensaios de Tração.....	62
3.3 MODIFICAÇÃO DA SUPERFÍCIE DE PVC E/OU BLENDA DE PVC/ABS.....	63
3.4 AVALIAÇÃO DAS MODIFICAÇÕES NA SUPERFÍCIE DAS AMOSTRAS.....	65
3.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	65
3.4.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho - Reflexão Total Atenuada (FTIR/ATR)	65
3.4.3 Microscopia de Força Atômica e Rugosidade.....	65
3.4.4 Ângulo de Contato.....	66
3.5 AVALIAÇÃO DA DEPOSIÇÃO METÁLICA APÓS O PROCESSO DE CROMAGEM.....	66
3.5.1 Inspeção Visual.....	66
3.5.2 Testes de Adesão.....	66
3.5.3 Teste de Corrosão por Exposição à Névoa Salina	66
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	69
4.1 AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES TÉRMICAS E MECÂNICAS DAS AMOSTRAS.....	69
4.1.1 Calorimetria Diferencial Exploratória – DSC	69
4.1.2 Análise Termogravimétrica – TGA	70
4.1.3 Resistência à Tração.....	71
4.2 AVALIAÇÃO DA MODIFICAÇÃO DA SUPERFÍCIE DAS PEÇAS EM PVC PURO E BLENDA PVC/ABS.....	72
4.2.1 Solução Condicionante Contendo Ácido Clorídrico.....	74
4.2.2 Solução Condicionante Contendo Ácido Sulfúrico.....	76
4.2.3 Solução Condicionante Contendo Água Régia	79
4.2.4 Solução Condicionante Contendo Ácido Nítrico	81
4.2.5 Solução Condicionante Sulfocrômica	84
4.3 ÂNGULO DE CONTATO E MOLHABILIDADE.....	108

5 CONCLUSÕES.....	109
6 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....	111
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	113
APÊNDICE A – Publicações.....	121

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 superfície é recoberta por metais, com o intuito de torná-la mais resistente à corrosão, atritos e esforços, proporcionando-lhe mais durabilidade, ou melhorando seu aspecto estético. O processo de cromagem em polímeros foi desenvolvido nos anos 60 e teve seu auge na década seguinte. Hoje, o polímero ganha espaço sobre o aço nos mais diversos segmentos, como peças de sanitários, eletroeletrônicos, de material de construção e embalagens para cosméticos (ZAPORALLI, 2012, web).

Ao contrário do que ocorre com os metais, nos quais a camada metálica depositada tem uma utilidade anticorrosiva, em polímeros, 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 (KUREK *et al*, 2009), metalização sob vácuo (BRUYN *et al*, 2003), plasma (BROCHERIEUX *et al*, 1995), fotodegradação (RAMANI e RANGANATHAIAH, 2000), jateamento de areia, etc. (BOKRIA e SCHILCK, 2002). Estes processos geralmente ocasionam alterações na morfologia e estrutura da superfície do polímero 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 a adesão da camada metálica (COURDUVELIS, 1983; SANTINI, 2000; WANG *et al*, 2007; TANG *et al*, 2008; KUPFER *et al*, 1999).

Além do terpolímero acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS), tradicionalmente usado na fabricação de peças cromadas, representando 50% do consumo total, outros tipos de polímeros podem ser cromados, seguindo o processo semelhante ao do ABS. Os mais conhecidos, e já em uso, são o polipropileno, policarbonato e poliacetal (DALBIN e POMMIER, 2012).

Conforme Borgo (2012, web), rápidas mudanças vêm exigindo das empresas maior racionalização, competitividade e modernização, tudo em busca de produtos com qualidade, menor custo e ecologicamente corretos. No processo de galvanoplastia, no qual o ABS tem uma contribuição significativa, o policloreto de vinila (PVC) ou blendas de PVC/ABS podem ser uma alternativa viável, pois dentre os polímeros, o PVC é um dos mais versáteis. Devido à necessidade da resina ser formulada mediante a incorporação de aditivos, o PVC pode

ter suas características alteradas dentro de um amplo espectro de propriedades em função da aplicação final, variando sua forma desde rígido à extremamente flexível, passando por aplicações que vão desde tubos e perfis rígidos para uso na construção civil até brinquedos e laminados flexíveis para acondicionamento de sangue e plasma. A grande versatilidade do PVC deve-se, em parte, também à sua adequação aos mais variados processos de moldagem, podendo ser injetado, extrudado, entre outros (NUNES, 2006).

No entanto, da mesma forma que para o ABS, para que peças em PVC e blendas PVC/ABS possam ser metalizadas, deve-se realizar modificações físicas e/ou químicas por meio de tratamentos de superfície que favoreçam a adesão das camadas metálicas depositadas no processo de cromagem. Porém, devido às características físico-químicas do PVC, o mesmo tratamento aplicado ao ABS pode não ser eficaz para metalização do PVC. Este ainda é um desafio, e cabe ressaltar que não existem trabalhos na literatura, que descrevam a metalização de peças de PVC ou blendas de PVC. Portanto, este estudo apresenta um caráter inédito e de interesse técnico e científico.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Avaliar o processo de modificação química da superfície de amostras de PVC e blendas PVC/ABS para adesão de camadas metálicas.

1.1.2 Objetivos Específicos

- a) Produzir pellets de PVC puro e blendas PVC/ABS (20/80; 40/60 e 60/40) pelo processo de extrusão e peças a partir destes pelo processo de injeção.
- b) Caracterizar e avaliar propriedades térmicas e mecânicas das peças injetadas, por ensaios de termogravimetria (TGA), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e ensaio de tração.
- c) Avaliar a modificação da superfície de amostras de PVC puro e blendas PVC/ABS (20/80; 40/60 e 60/40) por meio de soluções com

diferentes reagentes químicos (ácido clorídrico, ácido sulfúrico, água régia, ácido nítrico, ácido crômico e ácido sulfúrico), com diferentes concentrações, tempos de imersão de 5 a 15 minutos e temperaturas de 50, 60 e 70 °C.

d) Submeter as peças modificadas ao processo de cromagem e avaliar a qualidade da deposição metálica por inspeção visual e testes de aderência (corte com serra) e corrosão por exposição em névoa salina.

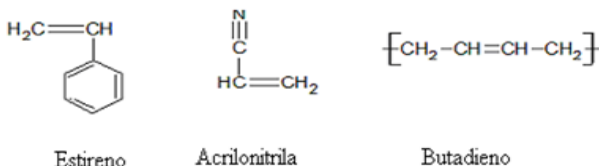
e) Estudar o efeito da modificação química na superfície das amostras por análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia no infravermelho (FTIR/ATR), microscopia de força atômica (AFM), rugosidade e ângulo de contato.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 TERPOLÍMERO ACRILONITRILA-BUTADIENO-ESTIRENO (ABS)

O ABS é um terpolímero nobre e de grande aplicação na indústria automotiva (grades, maçanetas, puxadores, etc.), na indústria moveleira, em eletrodomésticos, artigos de moda, embalagens para perfumaria e cosméticos, lustres, entre outros. É um material composto, formado por três tipos de monômeros: acrilonitrila, butadieno e estireno, cujas estruturas são apresentadas na Figura 1.

Figura 1 - Fórmula estrutural dos monômeros do ABS.



Fonte: Primária (2014)

A funcionalidade dos monômeros nas propriedades do ABS, representada por um triângulo de propriedades (conforme mostrado na Figura 2), pode ser variada para se obter diferentes graus de flexibilidade, resistência ao calor e rigidez (WIEBECK e HARADA, 2005).

Geralmente, as concentrações dos monômeros do ABS, na proporção de 22 % de acrilonitrila, 15 % de butadieno e 63 % de estireno são usadas para fabricação de peças de ABS cromadas (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 melhora 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).

Figura 2 - Triângulo de propriedades dos três monômeros do ABS.

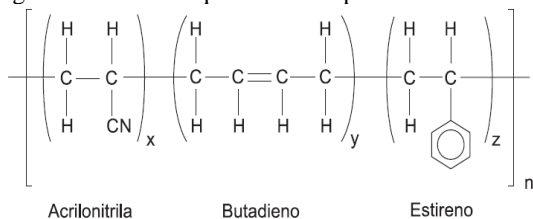


Fonte: Simielli (1994).

No entanto, esta configuração não está inteiramente correta, pois o ABS é obtido industrialmente (~85 %) por polimerização em emulsão, sendo formadas partículas poliméricas submicrométricas cujo núcleo é formado preponderantemente pelo copolímero de estireno e butadieno e o exterior da partícula é formado pelo copolímero de acrilonitrila e estireno. Isto significa que o ABS é formado por duas fases distintas, uma fase borrachosa rica em butadieno e outra fase rígida rica em acrilonitrila. Ambas as fases são compatibilizadas pela enxertia de copolímeros de acrilonitrila e estireno em copolímeros de estireno e butadieno (BOUQUET, 2003).

Na Figura 3 é mostrada a estrutura química do terpolímero ABS.

Figura 3 - Estrutura química do terpolímero ABS.



Fonte: Soares (2002).

O ABS possui uma combinação incomum de elevada rigidez e alta resistência à abrasão, tem aspecto opaco 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 (2000), 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.

Com o objetivo de melhorar algumas propriedades do ABS, diversos trabalhos foram realizados na criação de blendas, nos quais outros termoplásticos foram misturados com o ABS. As misturas mais bem sucedidas são: ABS/PVC rígido, ABS/PC (policarbonato), ABS/PA (poliamida) e outros (WIEBECK, HARADA, 2005).

2.2 POLICLORETO DE VINILA - PVC

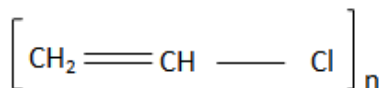
Conforme Grizzo (2011), o policloreto de vinila, ou PVC, é atualmente o segundo termoplástico mais consumido mundialmente (o polipropileno ocupa o primeiro lugar), apresentando grande importância, principalmente nas áreas ligadas à construção civil, ao mercado calçadista e aos laminados técnicos.

Uma vez que a resina de PVC é totalmente atóxica e inerte, a escolha de aditivos com essas mesmas características permite a fabricação de filmes, lacres e laminados para embalagens, brinquedos e acessórios médico-hospitalares, tais como mangueiras para sorologia e cateteres (NUNES, 2006).

O PVC apresenta como principais características: versatilidade, isolamentos térmico, elétrico e acústico, resistência à propagação de chama, resistência química e a intempéries, reciclabilidade, boa processabilidade, boa relação custo/benefício, entre outras. Porém, seu baixo desempenho termo-mecânico e sua baixa rigidez em relação aos materiais tradicionais, o torna inadequado para o uso em peças técnicas para aplicações de engenharia, quando utilizado isoladamente

(GRIZZO, 2011). Na Figura 4 está apresentada a estrutura do monômero.

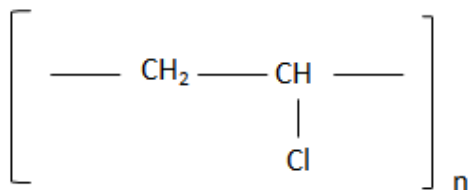
Figura 4 - Estrutura do monômero do PVC.



Fonte: Endo (2001).

A maior parte do PVC consumido no mundo é produzida por meio da polimerização do monômero cloreto de vinila, em suspensão (NUNES, 2006). Devido ao fato do uso de solvente ser economicamente desinteressante muitas vezes recorre-se a essa técnica de polimerização, na qual se emprega água como meio de transferência de calor, mantendo o sistema com uma temperatura controlada. Nesse processo, o iniciador é previamente dissolvido no monômero. À mistura adiciona-se um agente de suspensão, normalmente poli (álcool vinílico) - PVA, que irá localizar-se preferencialmente na interface monômero-água reduzindo a tensão interfacial do sistema. As gotas de monômero são formadas pela agitação do meio reacional, mantendo-se estáveis pela ação do agente de suspensão que minimiza o processo de coalescência das gotas. Com o aumento da temperatura, tem-se o início da polimerização de modo individualizado em cada uma das gotas. O produto final consiste de pérolas de PVC, usualmente na dimensão de 50 a 200 μm que são separadas por filtração, lavadas, secas e empregadas (CANEVAROLLO JÚNIOR, 2003). Na Figura 5 é mostrada a estrutura química do PVC.

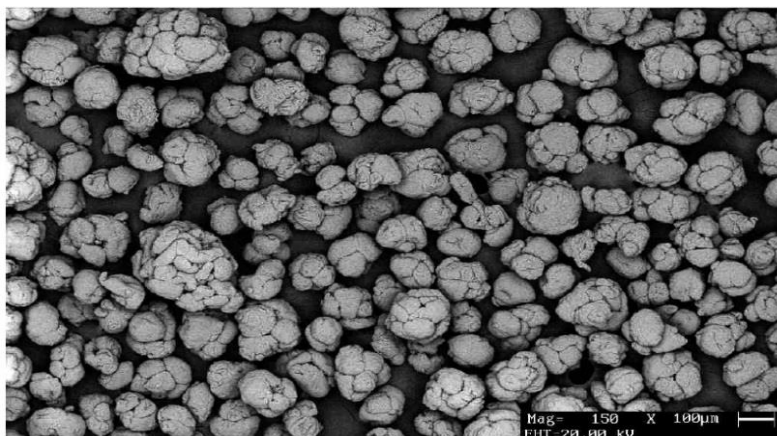
Figura 5 - Estrutura química do PVC.



Fonte: Lucas (2001).

As resinas de PVC obtidas pelos processos de polimerização em suspensão consistem de partículas de estrutura interna bastante complexa, conforme mostrado na Figura 6.

Figura 6 - Micrografia eletrônica de varredura (MEV) de uma resina de PVC obtida pelo processo de polimerização em suspensão. Ampliação de 150x.



Fonte: Nunes (2006).

O PVC é considerado um polímero amorfo ou de baixa cristalinidade, sendo que essa propriedade varia conforme as condições de polimerização. Polímeros comerciais possuem cristalinidade da ordem de 8 a 10 %, mas, em condições especiais, é possível aumentar significativamente esse valor. Polímeros obtidos a 5 °C apresentam cristalinidade da ordem de 15 %, ao passo que, se a polimerização for realizada a -75 °C, a cristalinidade é de cerca de 30 %. Os cristalitos do PVC são pequenos, em média com 0,7 nm com três unidades repetitivas na direção da cadeia, e são empacotados lateralmente em dimensões relativamente maiores, da ordem de 4,1 nm (SOUZA, 2009).

2.3 PROCESSO DE OBTENÇÃO DE BLENDA

Nas últimas décadas, a busca de novos materiais com propriedades específicas para cada aplicação e comercialmente viáveis tem despertado grande interesse de pesquisadores. As blendas poliméricas têm se mostrado uma excelente alternativa, uma vez que as propriedades físicas e químicas podem ser alteradas possibilitando a

obtenção de materiais poliméricos para uma ampla gama de aplicações (UTRACKI, 2003).

O custo é outro aspecto frequentemente considerado no desenvolvimento de blendas poliméricas. A escolha adequada dos componentes da blenda polimérica pode proporcionar uma redução de custo do composto final e/ou do produto a ser moldado com esse composto (FARIA, 2008).

As blendas poliméricas são desenvolvidas misturando-se componentes poliméricos em uma determinada composição, em que o segundo componente da mistura não é considerado aditivo, uma vez que sua concentração é significativa. Definições acadêmicas estabelecem que a adição de um polímero a outro só é considerada uma blenda polimérica quando a concentração mínima dos componentes é superior a 2% em massa (NUNES, 2006).

O processo mais utilizado tecnologicamente é a mistura dos polímeros no estado fundido/amolecido, utilizando-se uma extrusora ou qualquer outro equipamento com boa eficiência de mistura. O principal desafio no processo de desenvolvimento de blendas poliméricas é encontrar as condições de mistura que satisfaçam os requisitos para processamento de cada um dos polímeros constituintes da blenda. As condições de temperatura e pressão e as características de ferramentas (roscas, matrizes, moldes, dentre outras) utilizadas na preparação e na moldagem da blenda muitas vezes são diferentes daquelas usadas quando cada componente da blenda é processado isoladamente. Encontrar as melhores condições que satisfaçam simultaneamente cada componente na preparação da blenda torna-se, assim, uma tarefa de difícil execução (NUNES, 2006).

Os fenômenos de compatibilidade e de miscibilidade entre os polímeros usados para a formação da blenda ocorrem no desenvolvimento, devendo ser analisados de forma distinta. A compatibilidade pode ocorrer independentemente do estado de miscibilidade, pois a primeira só está relacionada com a propriedade desejada e obtida por meio do desenvolvimento da blenda (MORONA, 2006).

2.3.1 Blendas de PVC com ABS

O terpolímero de acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS) é utilizado tanto como modificador de impacto de formulações de PVC

rígido, quanto em blendas com resinas de PVC, na forma de compostos rígidos e semi-rígidos (NUNES, 2006).

Sharma (1988) estudou a compatibilidade de blendas PVC/ABS e concluiu que são potencialmente compatíveis. Tais blendas se destacam pelas propriedades individuais de cada um dos constituintes; enquanto o PVC contribui com baixo custo, rigidez e resistência mecânica, o ABS confere flexibilidade, resistência ao impacto e tenacidade ao sistema. Blendas PVC/ABS, quando comparadas com compostos de PVC, apresentam maior temperatura de distorção ao calor, baixíssima emissão de voláteis e migração, além de excelente resistência mecânica. Atenção especial deve ser dada à baixa resistência do PVC à radiação ultravioleta (UV), especialmente em aplicações de uso externo (NUNES, 2006). A principal aplicação das blendas PVC/ABS se dá na calandragem de laminados rígidos e semi-rígidos destinados à termoformagem de produtos profundos, para os quais compostos tradicionais de PVC não apresentam elasticidade e extensibilidade suficientes durante a conformação, como por exemplo, carcaças para ar condicionado, computadores, consoles, grades, utensílios domésticos, entre outros.

2.4 CROMAGEM DE POLÍMEROS

Conforme Zaporalli (2012, web), vários tipos de polímeros podem ser cromados, porém nem todos apresentam condições de proporcionar boa aderência do metal. A falta de aderência foi durante muito tempo, uma barreira para o maior desenvolvimento dessa tecnologia, era conseguido apenas um encapsulamento (recobrimento) destes materiais. Portanto, o mercado está limitado para os polímeros que apresentam certo grau de adesão, sendo os mais utilizados ABS, blendas ABS/PC, polipropileno (PP) e poliamidas (PA). Destes, o ABS sempre teve maior aceitação comercial em virtude de sua propriedade de combinar uma boa qualidade visual, com a facilidade de fabricação, alto nível de adesão e estabilidade dimensional (KULICH, 1993).

Na literatura existe uma grande controvérsia sobre o mecanismo de adesão metal-polímero. Alguns autores argumentam 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 ($-COOH$) e outros. A adesão se dá pela alteração química da superfície que favorece a ligação química entre o metal e os grupos polares da superfície polimérica (SANTINI, 2000). Outros argumentam que um mecanismo de encaixe, como uma

superfície muito rugosa, retém o metal ao polímero. A adesão, neste caso, se dá pela mudança física da superfície, proporcionando a ancoragem mecânica do metal nas micro-cavidades formadas (MANDICH e KRULIK, 1993).

2.4.1 Etapas do Processo de Cromagem de Polímeros

O processo de cromagem em polímeros ocorre basicamente em duas etapas, o pré-tratamento químico e o tratamento eletrolítico. Essas etapas são aplicadas a diversos polímeros como ABS, ABS/PC e PP (CLARKE, 2012).

2.4.1.1 Pré-tratamento Químico

A sequência do pré-tratamento químico mais usualmente empregada em galvânicas é constituída pelas seguintes etapas (banhos): condicionador, neutralizador, reativador, ativador, acelerador e níquel químico, conforme mostrado no fluxograma da Figura 7 e descritas posteriormente (MANDICH e KRULIK, 1993).

Figura 7 - Fluxograma do Processo Galvânico – pré-tratamento químico.



Fonte: Mandich e Krulik (1993).

Banho Condicionador

O banho de condicionador tem como função tornar a superfície da amostra rugosa, favorecendo a posterior deposição de camadas metálicas, ou seja, a união entre o polímero e o metal. No caso do ABS, os componentes são removidos da superfície da peça com uma solução de ácido crômico e ácido sulfúrico (solução sulfocrômica), sendo esta uma das principais etapas do processo de cromagem. A solução sulfocrômica geralmente é composta por 400 g/L de ácido sulfúrico e 400 g/L de ácido crômico, na qual a peça necessita permanecer por um determinado tempo e a uma temperatura cuidadosamente controlada, para que não ocorram problemas de aderência após o processo de cromagem (KUREK, 2008).

Banho Neutralizador

Nesta fase, a quantidade residual proveniente do banho condicionador que permanece na superfície do polímero é removida com um agente redutor como metabissulfito de sódio ou íons ferrosos. Sua remoção é importante, pois qualquer contaminação pode impedir completamente a deposição química de níquel (KULICH, 1993).

Banho Reativador

No banho de reativação, diversos produtos podem ser usados, sendo o ácido clorídrico 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 Ativador

Após lavagens, o processo segue com a ativação, também conhecido como “sensibilização”. As soluções usadas nesta etapa são usualmente coloidais e deixam um filme catalítico sobre a superfície do polímero, 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 (TAKASHI *et al*, 1999).

Banho Acelerador

As peças são imersas após lavagens, numa solução chamada acelerador ou pós-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 novas lavagens (TEIXEIRA e SANTINI, 2005).

Banho Níquel Químico

De acordo com Ferreira (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 provoca, na superfície do polímero, 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, 2009).

2.4.1.2 Tratamento Eletrolítico

Segundo Ponte (2012, web), uma reação eletrolítica é um processo químico heterogêneo (que envolve uma interface sólido/solução) envolvendo a transferência de cargas 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. No caso de peças cromadas utilizadas em ambiente externo, no qual a resistência à corrosão e ao choque térmico não são critérios específicos, pode-se utilizar camadas de

cobre, níquel e cromo, com espessura de 20, 10 e 0,25 microns respectivamente (SILLOS, 2005).

Esses acabamentos proporcionam ótima aparência que será mantida por muito tempo, como em maçanetas e adornos de automóveis. Além da cromação, os polímeros podem receber diversos acabamentos, da mesma forma que as peças metálicas. Assim, após a primeira camada metálica sobre sua superfície, eles podem ser dourados, niquelados, latonados, acetinados, etc, oferecendo a possibilidade de uma escolha muito diversificada de aparência (ABTS, 2009).

Conforme Rocha (2009), as condições ideais de operação nos banhos eletrolíticos geralmente são determinadas experimentalmente e devem ser seguidas rigorosamente. Pois existe uma forte interdependência entre elas, sendo necessário avaliar qualquer alteração dos parâmetros de processo, para que não se torne inadequado. Por exemplo, se os ânodos eletrolíticos forem na forma de barras, eles podem ser pendurados diretamente nos barramentos, porém, se estiverem no formato de pedaços, devem ser dispostos em cestos específicos.

2.5 TÉCNICAS DE MODIFICAÇÃO DE SUPERFÍCIE DE POLÍMEROS

Os polímeros são conhecidos por serem flexíveis, terem baixa densidade e facilidade de fabricação, mas suas propriedades superficiais não são apropriadas para algumas aplicações específicas, como por exemplo, a 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 (oxidação por ácido crômico, permanganato de potássio e outros reagentes) e chama, a tratamentos modernos como exposição a plasmas e técnicas de irradiação por feixe de partículas (elétrons, íons, nêutrons, fótons) (SELLIN, 2002).

Todos os métodos químicos oxidativos modificam a superfície, mas a profundidade da modificação varia muito de método para método. Exposição a plasmas, flambagem e descargas corona são métodos muito rápidos, muito adequados à produção em massa de superfícies aderentes, em produtos de baixo valor unitário. Infelizmente, estes métodos produzem camadas oxidadas pouco espessas, cujo envelhecimento é

mais rápido do que o das camadas espessas formadas por oxidação prolongada com reagentes fortemente oxidantes (GALEMBECK, 1991).

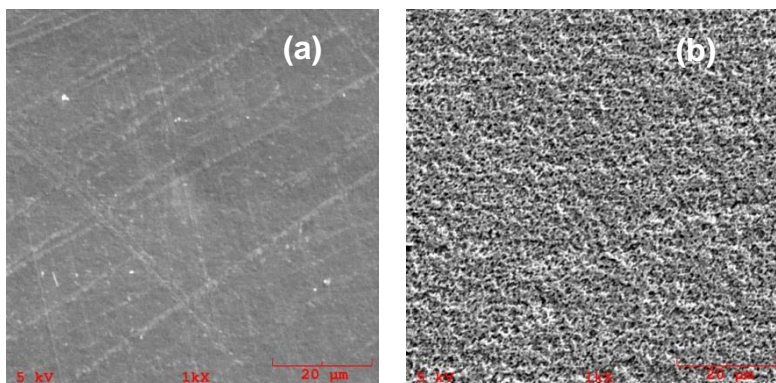
2.5.1 Tratamento por Reagentes Químicos

O tratamento químico tem sido utilizado na indústria para tratar objetos de grandes dimensões. Neste tratamento, reagentes químicos, convertem superfícies poliméricas hidrofóbicas e lisas em superfícies hidrofílicas e rugosas, por meio de oxidação superficial. Tal tratamento permite a obtenção de uma superfície com pontos de ancoramentos físicos e químicos receptíveis aos revestimentos (CHAN, 1994).

Conforme Teixeira e Santini (2005), no pré-tratamento de peças em ABS, 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 concentrações de 400 g/L de ácido crômico e 400 g/L de ácido sulfúrico, 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. Conforme Bos e Fels (2012), a solução sulfocrômica também é usada como banho condicionante, na etapa de pré-tratamento, de peças em ABS/PC.

Estudos realizados por Kurek (2008) mostram alterações na morfologia da superfície de amostras de ABS após tratamento da superfície com agentes químicos. Na Figura 8 são apresentadas as micrografias de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície das amostras de ABS, sem condicionamento e com condicionamento utilizando solução sulfocrômica padrão (400 g/L de ácido sulfúrico, 400 g/L de ácido crômico a 70 °C e com tempo de imersão de 10 minutos).

Figura 8 - Micrografias de MEV da superfície das amostras (a) sem condicionamento e (b) com o condicionamento em solução sulfocrômica padrão.

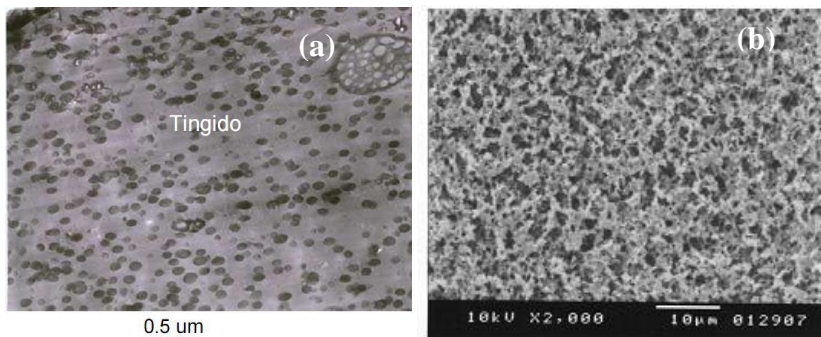


Fonte: Kurek (2008).

Conforme Kurek (2008), após o condicionamento ocorre formação de poros, microvales e reentrâncias, que estão relacionadas com a remoção dos componentes da estrutura do ABS. Estas alterações, mostradas na Figura 8, influenciaram diretamente na deposição metálica e mostraram ser dependentes da solução condicionante e condições operacionais (concentração, temperatura e tempo) empregadas. Estas características observadas nas micrografias de MEV foram comprovadas pela análise da rugosidade superficial, na qual a amostra da Figura 8a obteve uma baixa rugosidade, apresentando rugosidade média (R_a) de $0,05 \mu\text{m}$ e amplitude total da rugosidade (R_z) de $0,67 \mu\text{m}$ e a amostra da Figura 8b, R_a de $0,13 \mu\text{m}$ e R_z de $1,20 \mu\text{m}$.

Pesquisadores como Bucknall *et al* (1995) 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 (acrilonitrila-estireno) intacta e promovendo rugosidade que favorece a adesão da camada metálica. Na Figura 9 estão apresentadas 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 com solução sulfocrômica padrão.

Figura 9 - Micrografias de MEV de superfícies de peças em ABS, (a) com esferas de butadieno tingidas para demonstrar sua distribuição na matriz SAN e (b) após condicionamento padrão.

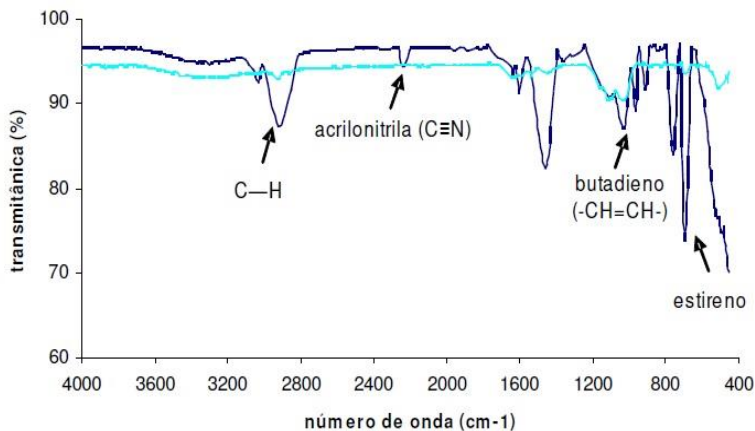


Fonte: Rudder (2007).

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 9 (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 9 (b)). Segundo o autor, 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 10, que após o condicionamento, a amostra apresenta 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. Conforme Teixeira e Santini (2005), o copolímero acrilonitrila-estireno em solução sulfocrômica, oxida mais lentamente que o butadieno, tornando a superfície porosa devido à remoção deste.

A Figura 10 apresenta os espectros FTIR/ATR da superfície das amostras em ABS sem condicionamento e com condicionamento padrão.

Figura 10 - Espectros FTIR/ATR das amostras em ABS (—) sem condicionamento e (—) com condicionamento padrão (solução sulfocrômica).



Fonte: Kurek (2008).

Observa-se no espectro da Figura 10 para a amostra sem condicionamento, a presença de uma banda de absorção em 2264 cm^{-1} característico de ligações $\text{-C}\equiv\text{N-}$, referente à acrilonitrila; outra banda 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 -CH- (C_6H_5). No espectro FTIR/ATR da amostra condicionada pela solução padrão, observa-se que a intensidade das bandas referentes aos componentes do ABS, descritos anteriormente, diminuem evidenciando a remoção dos mesmos pela ação do banho condicionador (KUREK, 2008).

Fatores como o tempo de imersão e a temperatura do banho são muito variados no processo. Gui-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 $70\text{ }^\circ\text{C}$ e obtiveram resultados satisfatórios de adesão para estas condições. Visando usar solução com concentrações mais baixas que a solução sulfocrômica, Kurek (2008) concluiu que não é necessária uma concentração de 400 g/L de ácido crômico e que a redução de ácido crômico é possível até uma

concentração de 250 g/L, sem ocasionar perda na qualidade da adesão. Kurek também testou soluções condicionantes compostas por ácidos sulfúrico/fosfórico e dicromato de potássio e observou deposição do metal em toda a superfície polimérica exposta. O uso desta solução condicionante apresentou os melhores resultados nos testes de adesão e corrosão se comparados com as amostras submetidas a soluções de permanganato de potássio e ácido fosfórico.

Independentemente do tipo de solução a ser usada na modificação da superfície de polímeros, devem ser controlados o tempo de imersão, temperatura, concentração e composição, a fim de se obter uma excelente adesão metal-polímero. Assim, para tratar peças poliméricas obtidas por diferentes condições no processo de moldagem, o condicionador a ser utilizado poderia ser o mesmo, possibilitando um resultado ideal para cada processo (FÖLDES, 1973).

O ataque químico que o PVC sofre é diferente do que ocorre em metais. Enquanto nos metais o ataque químico normalmente se limita à superfície, com eventual perda de massa, no PVC o ataque geralmente envolve absorção do reagente químico com posterior amolecimento ou inchamento do material, podendo até mesmo ocorrer ganho de massa. Por outro lado, a perda de massa pode ocorrer em casos em que ocorra a dissolução do PVC pelo reagente químico (NUNES, 2006).

A avaliação da resistência química de um composto de PVC deve levar em conta que o mesmo consiste na mistura homogênea de resinas e aditivos diversos (estabilizantes, lubrificantes, cargas, modificadores, pigmentos e, no caso dos flexíveis, plastificantes). Cada componente presente na formulação do composto apresenta um comportamento diferente diante de cada reagente químico; portanto, a resistência química deve considerar as particularidades de cada formulação (BRASKEM, 2002). Na Tabela 1 é mostrada a resistência química do PVC em relação a diferentes agentes químicos.

O PVC rígido adsorve água em temperaturas elevadas, sofrendo pequeno inchamento, este efeito é reduzido se a água apresentar alguma substância dissolvida. Esta discreta absorção de água não é considerada ataque químico e nenhuma falha em tubos de PVC, por exemplo, tem sido observada devido ao contato com a água ou soluções diluídas. É ainda altamente resistente a ácidos fortes, apesar de sofrer ataque por alguns ácidos oxidantes em altas concentrações, para álcalis a resistência química do PVC é satisfatória em todas as concentrações, em temperaturas de até 60 °C (BRASKEM, 2002).

Tabela 1 - Resistência química do PVC em relação a diferentes agentes químicos e condições operacionais.

Agente Químico	Concentração	Composto de PVC			
		Rígido		Flexível	
		20°C	60°C	20°C	60°C
Ácido acético	10% em sol. Aquosa	S	S	S	
	60% em sol. Aquosa	S	S	S	P
	Glacial	P	I	I	I
Ácido clorídrico	10% em água	S	S	S	S
	22% em água	S	S	S	S
	100%	S	S	S	S
Ácido crômico	Solução de galvanização	S	S	I	I
Ácido nítrico	5% em água	S		S	S
	10% em água	S	P	S	
	50% em água	S	P	S	P
	70% em água		P	P	I*
	95% em água	I	I	I*	I*
Ácido sulfúrico	10% em água	S	S	S	S
	40% em água	S	S	S	S
	50% em água	S	S	S	P
	70% em água	S	S	P	
	90% em água	S	P		
	98% em água	P	P	I	I
	Fumegante	I*	I*	I	I
Metil etilcetona (MEK)		I	I	I*	I*

S: Satisfatória; P: Parcial; I: Insatisfatória; I*: orientação adicional, prevista através de substâncias similares.

Fonte: Nunes (2006).

2.6 PROPRIEDADES TÉRMICAS E MECÂNICAS DE POLÍMEROS

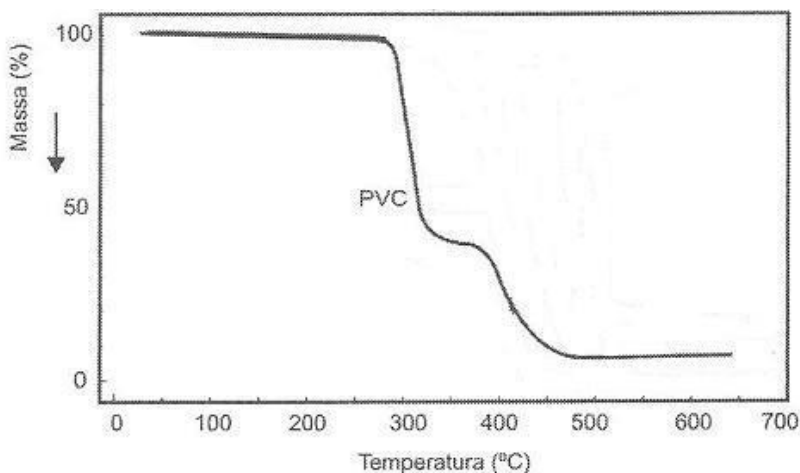
As propriedades mecânicas dos materiais poliméricos são avaliadas para ajudar a selecionar materiais traçando comparativos das propriedades desejadas em relação às fornecidas. Enquanto que as análises térmicas são efetivamente capazes de definir as limitações térmicas dos materiais poliméricos, bem como compatibilidade térmica entre polímeros na confecção de blendas, entre polímeros e aditivos, auxílio na identificação de materiais, entre outras possibilidades. Dentre as análises térmicas estão o DSC (calorimetria exploratória diferencial), DTA (análise térmica diferencial), TGA (análise termogravimétrica), TMA (análise termomecânica) e DMA (análise mecânica dinâmica).

2.6.1 Análise Termogravimétrica (TGA – *termogravimetric analysis*)

A análise de TGA permite acompanhar as variações de massa que ocorrem em uma amostra com a elevação da temperatura em função do tempo. Estas variações na massa ocorrem devido a transformações químicas ou físicas, como perda de material por volatilização, decomposição, vaporização ou oxidação (SPIER, 2005). Conforme Bockorny *et al.* (2013) o polímero de PVC rígido pode apresentar de dois a três estágios de degradação térmica, quando submetido ao ensaio de termogravimétrica. Temperaturas em torno de 200 °C a 300 °C para a primeira perda de massa do PVC, proveniente da decomposição do HCl (desidro-halogenação), a segunda decomposição no intervalo de 300 °C a 500 °C, gerada a partir da maior porcentagem de desidro-halogenação da cadeia do PVC e, uma terceira na faixa de temperatura de 500 °C a 800 °C, gerada pela decomposição da estrutura da cadeia do composto de PVC.

Na Figura 11 mostra o gráfico de TGA do PVC e podem ser observados os estágios descritos anteriormente.

Figura 11 – Curva termogravimétrica do PVC.



Fonte: Bockorny (2013).

2.6.2 Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC – *Differential Scanning Calorimetry*)

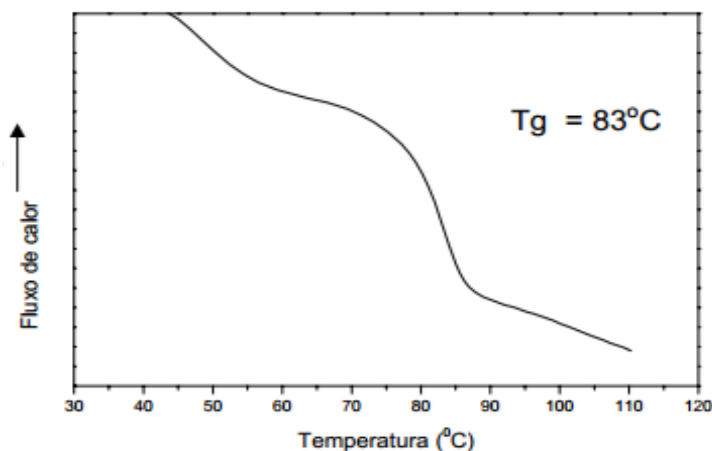
A técnica de DSC mede o fluxo de calor quando a amostra é submetida a uma variação de temperatura, ou seja, submetida a aquecimento ou resfriamento. O calor absorvido (endotérmico) ou liberado (exotérmico) pela amostra é registrado através de um termograma. As transições térmicas decorrentes de alterações físicas e químicas que ocorrem durante o aquecimento ou o resfriamento da amostra estão relacionadas com a perda ou ganho de energia ou com mudanças na capacidade calorífica específica da amostra. As transições são, geralmente, observadas através de picos ou degraus na curva do termograma obtido. A integração do pico, ou seja, a área sob o pico fornece a energia necessária para a transição (ALVES, 2006). Sendo frequentemente utilizada devido à sua capacidade para fornecer informações detalhadas sobre as propriedades física e energética de uma substância. Nessa análise, os comportamentos térmicos que as substâncias podem exibir se dividem em transições de primeira e de segunda ordem. As transições de primeira ordem apresentam variações de entalpia e dão origem a picos na curva, como por exemplo, eventos endotérmicos como fusão. Eventos exotérmicos são observados na

cristalização e adsorção. Transições de segunda ordem são caracterizadas pela variação de capacidade calorífica, sem variação na entalpia e sem formação de picos e sim um deslocamento da linha de base em forma de S como, por exemplo, a temperatura de transição vítrea (T_g) (CANEVAROLO JUNIOR, 2003).

Na técnica de DSC, o corpo de prova é colocado em um pequeno cadinho específico. Uma única fonte de calor aquece o cadinho com a amostra e o cadinho vazio, sendo medida a variação da temperatura entre os materiais. Quando ocorrem mudanças ou transições na amostra, é detectada a diferença de energia entre a amostra e a referência (MANRICH, 2005).

A análise térmica do PVC puro, bem como de seus produtos de substituição, pode ser realizada através desta técnica, com o objetivo de determinar a T_g , que constitui um dos parâmetros importantes para a caracterização de polímeros, principalmente para avaliar efeitos de plastificação interna ou externa de sistemas poliméricos. De posse da curva obtida, as transições de interesse podem ser observadas. A Figura 12 apresenta o termograma de DSC obtido para o PVC, podendo determinar a sua T_g , sendo igual a aproximadamente $83\text{ }^\circ\text{C}$.

Figura 12 – Curva de DSC obtida para o PVC puro ($10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$).



Fonte: Lucas (2001).

2.6.3 Ensaio de Tração

Consiste na aplicação de carga de tração uniaxial crescente em um corpo de prova específico até a ruptura. Com esse tipo de ensaio, pode-se afirmar que praticamente as deformações promovidas no material são uniformemente distribuídas em todo o seu corpo, pelo menos até ser atingida uma carga máxima próxima do final do ensaio e, como é possível fazer com que a carga cresça numa velocidade razoavelmente lenta durante todo o teste, o ensaio de tração permite medir satisfatoriamente a resistência do material. A uniformidade termina no momento em que é atingida a carga máxima suportada pelo material, quando começa a aparecer o fenômeno da estricção. A ruptura sempre se dá na região mais estreita do material, a menos que um defeito interno no material, fora dessa região, promova a ruptura do mesmo, o que raramente acontece.

A precisão de um ensaio de tração depende, evidentemente, da precisão dos aparelhos de medida que se dispõe. Com pequenas deformações, pode-se conseguir uma precisão maior na avaliação da tensão ao invés de detectar grandes variações de deformação, causando maior imprecisão da avaliação da tensão (DALCIN, 2007).

2.7 AVALIAÇÃO DAS CARACTERÍSTICAS E PROPRIEDADES DE SUPERFÍCIES POLIMÉRICAS

A caracterização detalhada da superfície de polímeros necessita de um entendimento da química da superfície, da organização espacial dos átomos e moléculas na região superficial (morfologia) e da topografia da superfície (rugosidade). Todos os métodos de análises de superfície fornecem parte das informações e dependendo da informação desejada pode-se recorrer a vários destes para caracterização da superfície.

De acordo com Sellin (2002), para verificar a eficiência do tratamento da superfície dos polímeros, existem diversas técnicas, as quais se encontram 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), ângulo de contato, microscopia de força atômica (AFM) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

2.7.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

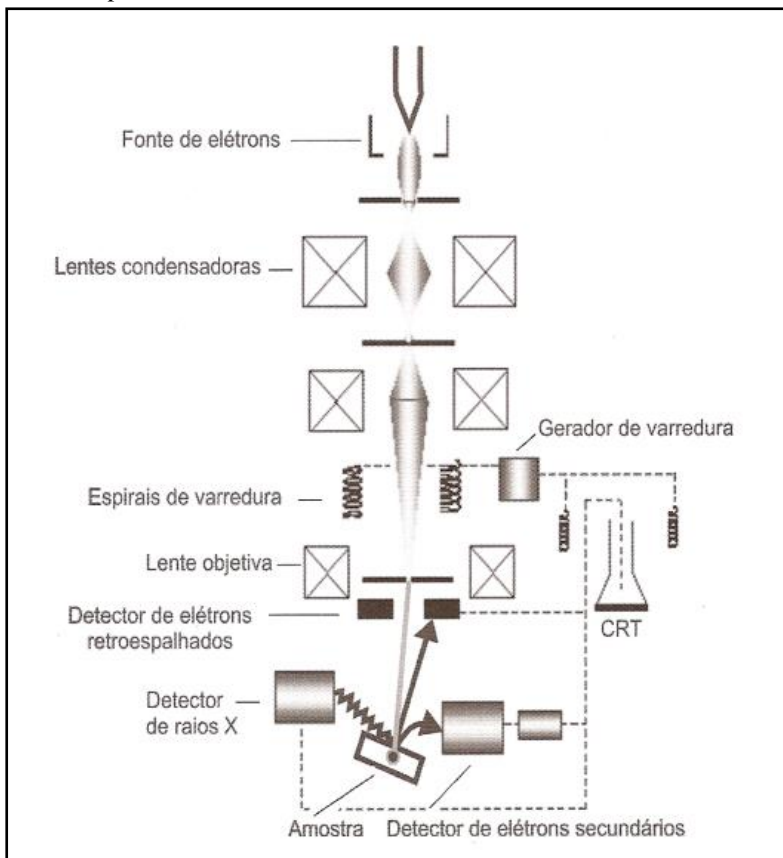
O microscópio eletrônico de varredura é um equipamento versátil que permite a obtenção de informações estruturais e químicas de amostras diversas. De acordo com Canevarolo Junior (2003), o microscópio eletrônico de varredura é utilizado para estudo de estruturas superficiais ou subsuperficiais de amostras 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 bidimensionais com profundidade de foco e, portanto, mais fáceis de interpretar que as imagens de projeção de microscopia de transmissão.

No microscópio eletrônico de varredura, 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 (ESQUIVEL, 2001).

O microscópio eletrônico de varredura é frequentemente, o primeiro instrumento analítico usado quando se deseja uma “rápida olhada” de uma amostra. 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).

Na Figura 13 é apresentado um diagrama esquemático mostrando os componentes de um microscópio eletrônico de varredura.

Figura 13 - Diagrama esquemático mostrando os principais componentes de um microscópio eletrônico de varredura.



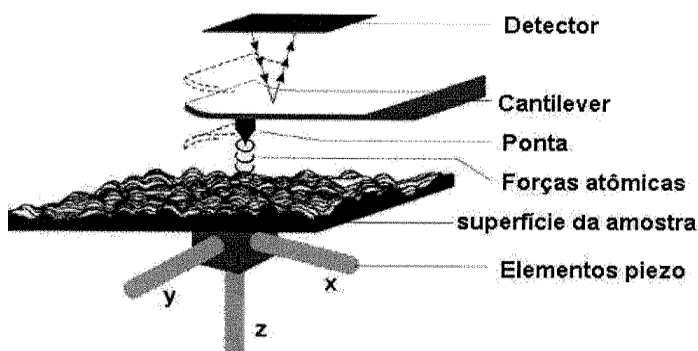
Fonte: Canevarolo Júnior (2003).

2.7.2 Microscopia de Força Atômica (AFM) e Rugosidade

A microscopia de força atômica (AFM) também conhecida como microscopia de varredura de força, tem sido utilizada largamente no estudo de polímeros despertando grande interesse, devido às

vantagens que possui quando comparada às microscopias eletrônicas de varredura e de transmissão. A AFM permite maior resolução; imagens em três dimensões; estudar amostras isolantes, semicondutoras e condutoras de eletricidade; não existe necessidade de recobrimento condutivo; permite medida de espessura de filmes ultrafinos sobre substratos; determinação direta da rugosidade da amostra; medida de propriedades mecânicas dos materiais em escala nanométrica; pode diferenciar fases com diferentes viscoelasticidades; análise de amostras imersas em meio líquido; medidas de força de adesão e outras (JANDT, 1998; SELLIN, 2002). Na Figura 14 é mostrado um esquema do princípio de funcionamento do AFM.

Figura 14 - Esquema do princípio de funcionamento do AFM.



Fonte: Sellin (2002).

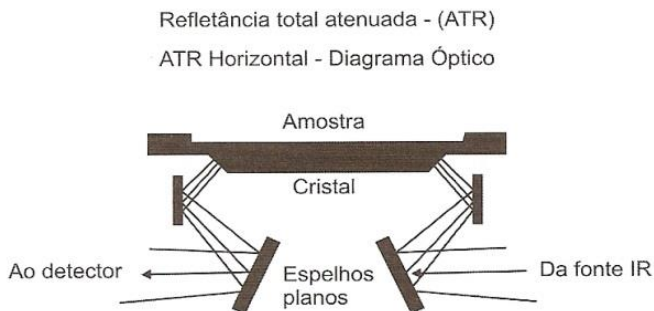
As imagens são geradas através da medida das forças de atração ou repulsão entre a superfície da amostra e uma ponta ou agulha bem fina que percorre a superfície da amostra de forma a se obter uma imagem. É utilizado um sistema de posicionamento que utiliza uma cerâmica piezoelétrica, capazes de realizar movimentos nas três direções (xyz), com precisão de Angstroms (\AA). Durante esta varredura, o sistema de alinhamento, no qual um feixe de laser incide sobre o cantilever e reflete em um sensor de quatro quadrantes, fornece informação de posição para o sistema de realimentação e controle. Este corrige a posição do laser refletido no centro do diodo fotodetector de forma a

manter o contato com a amostra, durante a varredura, e permite a obtenção da imagem (SELLIN, 2002). O software analisador de imagem da AFM permite calcular a rugosidade através de uma varredura da superfície de cada amostra.

2.7.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho - Reflexão Total Atenuada (FTIR/ATR)

Espectroscopia no infravermelho na forma de reflexão interna tem sido amplamente utilizada para verificar mudanças nas composições químicas da superfície de polímeros. Reflexão total atenuada (ATR) é um tipo de espectroscopia de reflexão interna, na qual a amostra deve estar em perfeito contato físico com a superfície do cristal (ZnSe, ZnS, KRS-5, Si, Ge ou safira). O acessório é montado no compartimento de amostra do espectrômetro. 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 JÚNIOR, 2003). Na Figura 15 é mostrado o esquema óptico de um acessório ATR horizontal típico.

Figura 15 - Esquema óptico de um acessório ATR típico



Fonte: Canevarolo Júnior (2003).

As múltiplas reflexões 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).

2.7.4 Ângulo de Contato

O modo como o volume de uma gota de água se acomoda sobre uma superfície depende das interações entre a água e a superfície do material em que foi depositada. É, portanto, possível medir o ângulo entre uma gota de líquido e a superfície e com isto avaliar propriedades dessa superfície.

Conforme Buzeto (2008), o valor do ângulo de contato (θ) pode variar entre 0° e 180° . A forma como o líquido se espalha sobre a superfície, determina a molhabilidade da mesma. Uma modificação química na superfície pode ser usada para aumentar ou diminuir o ângulo de contato, de acordo com a necessidade, influenciando assim na molhabilidade do sólido pelo líquido. Quando θ for igual a zero, indica que o líquido molha completamente a superfície do sólido e espalha-se livremente sobre esta a uma taxa dependente da viscosidade do líquido e da rugosidade da superfície. Quando o ângulo de contato for maior que zero e menor que 180° ($0^\circ < \theta < 180^\circ$), o líquido molha parcialmente a superfície do sólido. Quando o ângulo de contato é igual a 180° , a molhabilidade da superfície do sólido pelo líquido é praticamente desprezível, sendo considerado como molhabilidade nula. Desta forma, a tendência para um líquido se espalhar ou molhar a superfície de um sólido aumenta quando o ângulo de contato diminui, assim, o ângulo de contato representa uma medida inversa do espalhamento ou molhabilidade da superfície.

Quando se considera mais explicitamente duas fases, seja dois líquidos ou um líquido e um sólido, é também necessário considerar a tensão interfacial, que mede a energia necessária para que uma fase se espalhe sobre a outra. No caso específico de um líquido em repouso sobre um sólido, a forma assumida pelo líquido é dependente da sua densidade,

volume, tensões superficiais do líquido e do sólido e tensão interfacial entre ambos. Entretanto, o ângulo de contato, definido tal como está na Figura 16, onde, γ_S e γ_{LV} são a energia de superfície do sólido e a tensão superficial do líquido em equilíbrio com o vapor, respectivamente; γ_{SL} é a energia da interface sólido – líquido.

Figura 16 – Ângulo de contato (θ) entre uma gota líquida e uma superfície plana e horizontal.



Fonte: Galembeck (1991).

2.8 AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DA DEPOSIÇÃO METÁLICA

2.8.1 Inspeção Visual

A avaliação da deposição da camada metálica, parte estética, é realizada por inspeção visual, geralmente se empregam normas, conforme a norma ABNT NBR 10283 (2008) ou procedimentos internos usando parâmetros de acabamento, nos quais fabricante e cliente entram em um consenso determinando defeitos aceitáveis, como regiões que podem apresentar deposição incompleta do metal, porosidades, *pitting* (aspereza), manchas (fosca, névoa), falta ou excesso de brilho, entre outros.

2.8.2 Adesão

Existem vários métodos para medir o nível de adesão em sistemas como polímero/metal. Os testes básicos para medir a adesão em polímeros são: teste “tape” ou corte em grade, ciclo térmico e corte com serra (sistema metal/polímero); testes de cisalhamento, descolagem, tração e tato (sistema polímero/adetivo); e testes de compressão e puxamento de fibra única (GARBASSI, 1994 *apud* SELLIN, 2002). Destes os mais usados são: corte em grade, também conhecido como corte cruzado, no qual são feitas seis incisões cruzadas em ângulo reto, formando uma grade de 25 quadrados, e corte com serra, no qual a peça

deve ser serrada manualmente, a partir do verso em direção ao revestimento. Como resultado dos testes, não deve ocorrer descascamento nas superfícies de corte por repuxo do revestimento (DAIMLERCHRYSLER – DBL: 8465, 2002). A grande maioria das técnicas de ensaios de adesão é destrutiva.

2.8.3 Corrosão por Exposição em Névoa Salina

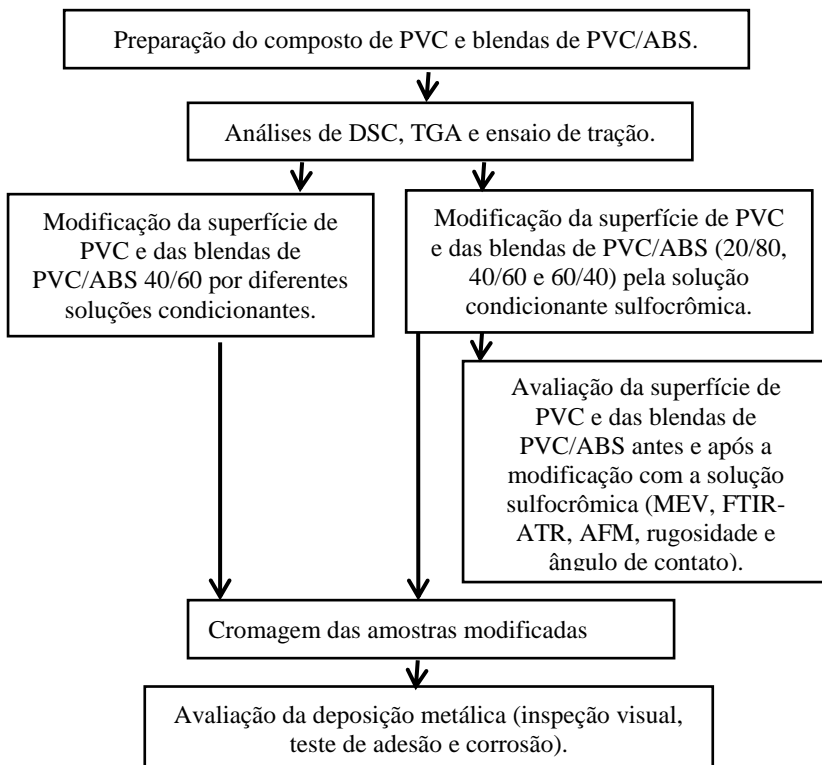
O ensaio de corrosão, conhecido como teste acelerado de corrosão por névoa salina, consiste em uma atmosfera gerada com pulverização de solução de cloreto de sódio em determinadas condições de temperatura, pressão, concentração e pH, que se assemelha a climas marítimos. Tem como objetivo avaliar visualmente a corrosão em materiais revestidos e não revestidos, após intervalos de tempo, conforme norma NBR 8094 de 1983 (KUREK, 2008).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Primeiramente foram feitos testes preliminares no PVC e nas blendas PVC/ABS 40/60 visando verificar a modificação da superfície empregando diferentes soluções condicionantes (ácido clorídrico, ácido sulfúrico, água régia, ácido nítrico e solução sulfocrômica) em diferentes tempos de imersão, temperaturas e concentração da solução. A partir dos resultados destes testes verificou-se que dentre as soluções testadas, a solução sulfocrômica foi a que ocasionou melhor adesão da camada metálica, a qual foi utilizada também para outras composições de blenda de PVC/ABS 20/80 e 60/40. Os resultados foram comparados com os obtidos para peças em ABS.

As etapas para a realização deste trabalho seguiram conforme fluxograma apresentado na Figura 17.

Figura 17 – Fluxograma representativo das etapas empregadas no trabalho.



Fonte: Primária (2014)

3.1 PREPARAÇÃO DO COMPOSTO DE PVC E BLENDA DE PVC/ABS

O composto de PVC foi preparado em um misturador da marca Intensivo Mecanoplast ML-9, conforme formulação típica, descrita na Tabela 2. Todos os aditivos foram homogeneizados até uma temperatura de aproximadamente 120 °C.

Tabela 2 - Formulação do composto de PVC

<i>Matéria-prima</i>	<i>Função</i>	<i>Concentração (%)(m/m)</i>
Norvic SP 700 RA	Resina de PVC K57	83,8
Maftosa FE CZ 5023	Estabilizante Térmico Ca/Zn	4
Paraloid K1120 ND	Modificador de Fluxo	1
Paraloid KM 334	Modificador de Impacto	6
CaCO ₃ Precipitado	Carga Orgânica	5
Acido Esteárico	Lubrificante Externo	0,2

Fonte: Primária (2014)

Resina ABS (marca BASF – GP35) desumidificada por 2 h a 60 °C foi misturada com o composto de PVC nas proporções 20/80, 40/60 e 60/40 de PVC/ABS, visando à obtenção das blendas. Para todas as composições de blendas, a mistura, foi alimentada em uma extrusora, marca Miotto, com 30 mm de diâmetro de rosca, nas condições descritas na Tabela 3.

Essas blendas foram produzidas pela Empresa Braskem (Brasil), no centro de Tecnologia e Inovação (CTI) na linha de extrusão Busano – MD 52. A resina de PVC e blendas de PVC/ABS foram obtidas em *pellets* e transformadas em peças pelo processo de injeção, realizado na Empresa Durin Ltda (Brasil).

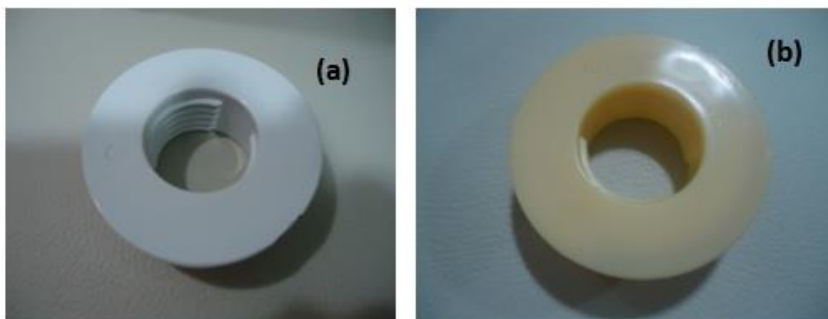
Tabela 3 - Preparação das blendas PVC/ABS

Rosca (RPM)	100	
Alimentador (RPM)	-	
Cortador (RPM)	384	
Pressão Água (bar)	0,6	
Pressão Matriz (bar)	123	
Motor (Ampéres)	11,9	
Temp. Zonas Cilindro	Progr.	Real
1	140	148
2	150	167
Matriz	145	146

Fonte: Primária (2014)

Na Figura 18 são mostradas peças em PVC e blenda de PVC/ABS 40/60 utilizadas neste trabalho. Estas peças são denominadas canoplas, geralmente utilizadas em acabamentos de torneiras.

Figura 18 - Imagens das amostras injetadas (a) em PVC; (b) e da blenda PVC/ABS 40/60.



Fonte: Primária (2014)

3.2 CARACTERIZAÇÃO DAS BLENDDAS PVC/ABS

3.2.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica foi realizada para avaliar a variação da massa de uma amostra em função da temperatura. Para a análise de TGA as amostras foram analisadas no equipamento da marca *TA Instruments*, modelo Q50 e submetidas a um gradiente de temperatura de 25 °C a 800 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, em atmosfera inerte de N₂ a 50 mL/min. Esta análise foi realizada no Laboratório de Materiais da Universidade da Região de Joinville – UNIVILLE.

3.2.2 Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)

As curvas DSC foram obtidas em um módulo calorimétrico exploratório diferencial de marca *TA Instruments*, modelo Q20, equipado com um sistema de resfriamento tipo LNCA (resfriamento com nitrogênio líquido). A taxa de aquecimento foi de 10 °C/min em atmosfera inerte de N₂ a 50 mL/min. Foi utilizado um gradiente de temperatura de 25 a 125 °C, com isoterma de 1 minuto, seguido de resfriamento a -40 °C com isoterma de 1 min e reaquecimento a 125 °C. Esta análise foi realizada no Laboratório de Materiais da Universidade da Região de Joinville – UNIVILLE.

3.2.3 Ensaios de Tração

Os corpos de prova e os dados para os ensaios de tração foram obtidos de acordo com a norma ASTM D-1822/13, utilizando a máquina de tensão da marca *Tinius Olsen*, no qual uma extremidade da amostra é fixada no pêndulo, a outra extremidade da amostra é fixada por uma cruzeta que se desloca com o pêndulo até ao instante de impacto (instante de máxima energia cinética do pêndulo). A energia para fraturar uma amostra, por choque de tensão, é determinada pela energia cinética extraída a partir do pêndulo da máquina de impacto no processo de ruptura da amostra. Os ensaios mecânicos foram realizados no equipamento cedido pelo Laboratório de Ensaios Mecânicos (IDT) da Universidade do Extremo Sul Catarinense (UNESC).

3.3 MODIFICAÇÃO DA SUPERFÍCIE DE PVC E/OU BLENDA DE PVC/ABS

As peças de PVC e blendas de PVC/ABS foram submetidas ao pré-tratamento em diferentes soluções e condições de tempo de imersão e temperatura. As soluções do banho condicionante (etapa química) foram preparadas variando-se o tipo de agente oxidante e também suas concentrações, e foram escolhidas com base nos estudos de Kurek (2008).

Para cada ensaio do banho condicionante, foram preparados 1000 mL de solução teste, sendo formulada com os reagentes e quantidades descritos na Tabela 4. As amostras foram imersas em cada um dos condicionantes mantidos sob agitação constante, em diferentes temperaturas (50, 60 e 70 °C) e com diferentes tempos de imersão (5, 10 e 15 min). Todos os testes foram realizados em duplicata. Tempos, concentrações e temperatura maiores que as descritas acima não foram usadas, porque conforme dados de literatura (TEIXEIRA e SANTINI, 2005; NARUSKEVICIUS *et al.*, 2004), a faixa de temperatura geralmente empregada no banho condicionador varia de 60 a 65 °C. Temperaturas maiores podem ocasionar deformações nas amostras usadas, se a peça possuir espessura muito fina. Além disso, altas temperaturas podem ocasionar e/ou acelerar processos de degradação química e térmica do material (COLOM *et al.*, 1997).

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). A espessura da camada metálica depositada não foi medida.

Todos os reagentes utilizados nos ensaios realizados foram descartados e tratados na estação de tratamento de efluentes da empresa Sigmacrom.

Tabela 4 – Composição dos banhos condicionantes.

<i>Solução</i>	<i>Componentes</i>	<i>Quantidade</i>
Ácido Clorídrico	Ácido Clorídrico (55%)	118 g/L
Ácido Clorídrico	Ácido Clorídrico (55%)	354 g/L
Ácido Sulfúrico	Ácido Sulfúrico (96%)	184 g/L
Ácido Sulfúrico	Ácido Sulfúrico (96%)	552 g/L
Água Régia*	Ácido Clorídrico (55%)	100 g/L
	Ácido Nítrico (53%)	
Água Régia*	Ácido Clorídrico (55%)	300 g/L
	Ácido Nítrico (53%)	
Ácido Nítrico	Ácido Nítrico (53%)	133 g/L
Ácido Nítrico	Ácido Nítrico (53%)	399 g/L
Sulfocrômica	Ácido Crômico (99%)	200 g/L
	Ácido Sulfúrico (96%)	400 g/L
Sulfocrômica	Ácido Crômico (99%)	250 g/L
	Ácido Sulfúrico (96%)	400 g/L
Sulfocrômica	Ácido Crômico (99%)	300 g/L
	Ácido Sulfúrico (96%)	400 g/L
Sulfocrômica	Ácido Crômico (99%)	350 g/L
	Ácido Sulfúrico (96%)	400 g/L
Sulfocrômica	Ácido Crômico (99%)	400 g/L
	Ácido Sulfúrico (96%)	400 g/L

*Água Régia é uma mistura de ácido nítrico com ácido clorídrico na proporção de 1:3.

Fonte: Primária (2014)

3.4 AVALIAÇÃO DAS MODIFICAÇÕES NA SUPERFÍCIE DAS AMOSTRAS

3.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A MEV foi empregada para analisar a morfologia da superfície das amostras antes e após condicionamento, visando verificar a influência das condições operacionais do banho condicionador. Para isto, foram selecionadas as amostras aprovadas e reprovadas nos testes de qualidade da metalização, testados na solução condicionante sulfocrômica.

No Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da UFSC as amostras foram cortadas em pedaços pequenos, metalizadas com ouro para tornarem-se eletricamente condutoras e então analisadas em microscópio eletrônico de varredura convencional (Jeol JSM-6390LV *Scanning Electron Microscope*) com filamento de tungstênio, voltagem de aceleração de 15 kV e magnificação de 3000 vezes.

3.4.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho - 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 equipado com acessório ATR, com cristal de seleneto de zinco (ZnSe), marca Bruker, modelo Tensor 27. A faixa de análise foi de 4000 a 400 cm^{-1} , ângulo de incidência de 45°, resolução de 4 cm^{-1} e um total de 32 varreduras por amostra. O uso do equipamento foi cedido pelo Laboratório de Materiais da UFSC.

3.4.3 Microscopia de Força Atômica e Rugosidade

Para avaliação da superfície por AFM, as amostras foram posicionadas no equipamento do Laboratório de Sistemas Anisotrópicos - Departamento de Física - CFM / UFSC, modelo *Nanosurf Flex AFM* da *Nanosurf*, operando em modo intermitente (*Tapping Mode*), ponta modelo TAP 190, raio da ponta menor que 10 nm, frequência de ressonância igual a 190 kHz, constante de mola igual a 48 N/m e velocidade de varredura de 1 linha/s. As imagens obtidas foram tratadas usando o programa WSxM e a partir deste foram gerados os perfis de

rugosidade RMS (ROOT MEAN SQUARE). O tempo de análise para cada amostra foi de aproximadamente 30 minutos.

3.4.4 Ângulo de Contato

Após o tratamento com a solução condicionante, foi medido o ângulo de contato (θ) das amostras em goniômetro (marca *Romé-Hart*, modelo 250-F1) do Laboratório de Controle de Processos (LCP) da UFSC. Para a formação da gota, foi utilizado um volume de 10 μ L de água destilada. Após os ajustes da gota na imagem do software, o ângulo de contato entre a gota e a superfície da amostra foi medido e a amostra descartada. O tempo de cada medida foi de aproximadamente 10 segundos.

3.5 AVALIAÇÃO DA DEPOSIÇÃO METÁLICA APÓS O PROCESSO DE CROMAGEM

3.5.1 Inspeção Visual

A avaliação da deposição da camada metálica das amostras cromadas foi realizada por inspeção visual, na empresa Sigmacrom, nas amostras de PVC e das blendas PVC/ABS, conforme a norma ABNT NBR 10283 (2008), analisando-se a presença de defeitos, como deposição incompleta do metal e peças danificadas.

3.5.2 Testes de Adesão

Os testes de adesão da camada metálica depositada foram realizados segundo a norma DBL 8465 (2002). A peça cromada foi fixada em um dispositivo e serrada manualmente, a partir do verso da peça revestida, evitando descascamento nas superfícies de corte. Este teste foi realizado somente nas amostras aprovadas na inspeção visual. Os equipamentos para a realização deste ensaio foram cedidos pela empresa Sigmacrom.

3.5.3 Teste de Corrosão por Exposição à Névoa Salina

Para os testes de corrosão por exposição à névoa salina, as amostras cromadas foram expostas em névoa de solução aquosa com

aproximadamente 5% de cloreto de sódio, por um período de 72 h (35 °C, pH 7 e pressão de 0,7 kgf/cm²), conforme a norma NBR 8094 (1983) em uma câmara “*salt spray*”, marca Digmact, do laboratório químico da empresa Sigmacrom. As amostras foram posicionadas de maneira que a solução escoasse e, ao final do ensaio foram lavadas em água para remoção de resíduos da solução e avaliadas por inspeção visual. Este teste foi realizado nas amostras aprovadas no teste de adesão.

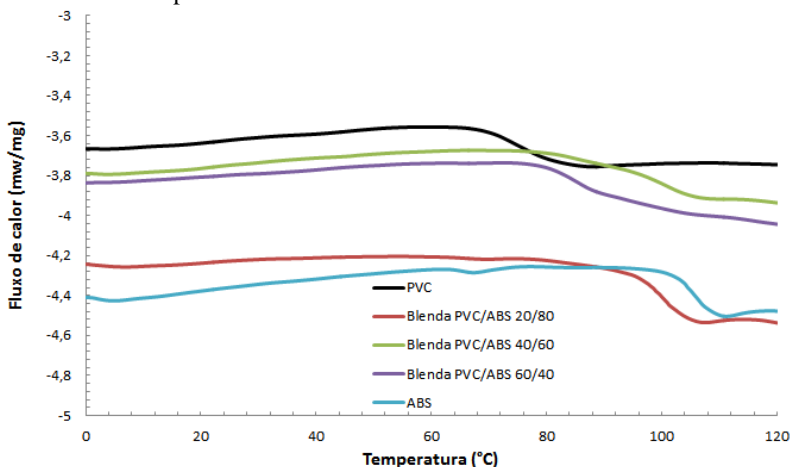
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES TÉRMICAS E MECÂNICAS DAS AMOSTRAS

4.1.1 Calorimetria Diferencial Exploratório – DSC

Na Figura 19 estão mostrados os termogramas do DSC para as amostras de PVC puro, blendas PVC/ABS e ABS puro.

Figura 19 - Termograma de DSC para as amostras de PVC, blendas de PVC/ABS e ABS puro.



Fonte: Primária (2014).

No termograma do PVC puro e das blendas de PVC/ABS 40/60 e 60/40, observa-se que a temperatura de transição vítrea (T_g) foi de 88 °C, entre 100 e 105 °C e 100 °C, respectivamente. Observou-se também no termograma que para o ABS a T_g foi de 105 °C e para a blenda PVC/ABS 20/80, a temperatura de transição vítrea T_g foi de 110 °C.

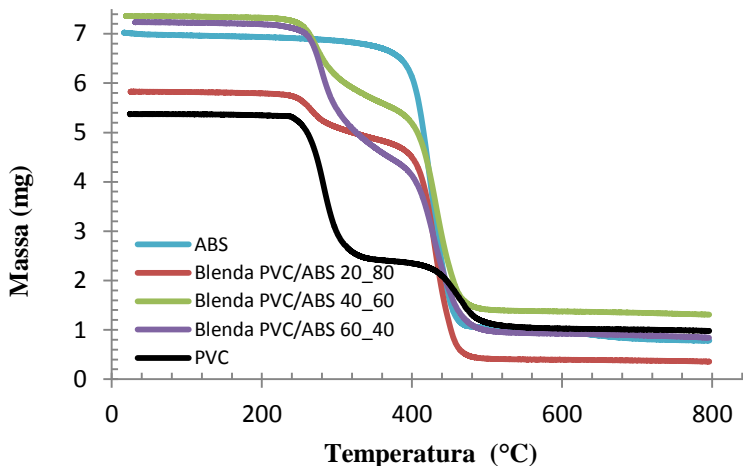
Avaliando a composição da mistura de PVC com o ABS, pode-se observar que houve uma mistura compatível das composições testadas. A adição de ABS no PVC provoca um deslocamento de T_g de ambos os componentes. Segundo Kulshreshtha *et al.* (1988), o ABS e o PVC são compatíveis e a compatibilidade diminui com o aumento do PVC na composição, a T_g da fase SAN (104 °C) do ABS sofre uma redução de 10-15 °C, quando misturado com PVC. No caso de blendas

imiscíveis, nas quais ocorre separação de fases, observam-se transições vítreas a temperaturas idênticas àquelas dos componentes puros correspondentes. Há polímeros que são parcialmente miscíveis, apresentando então transições vítreas que ocorrem a temperaturas deslocadas em relação à Tg dos componentes puros. Este deslocamento é tanto maior quanto mais favoráveis forem as interações entre os componentes (PAUL *et al.*, 1988).

4.1.2 Análise Termogravimétrica – TGA

No ensaio de TGA foi possível verificar entre as amostras que houve variações no teor dos componentes, que podem estar influenciando na maior estabilidade térmica, conforme mostrado na Figura 20.

Figura 20 - Termogramas de TGA para as amostras de PVC, blendas de PVC/ABS e ABS.



Fonte: Primária (2014).

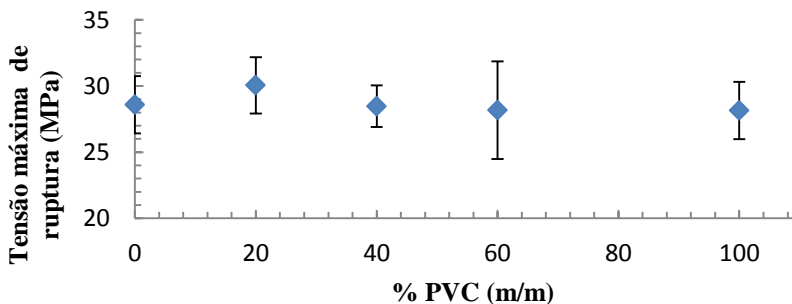
Nos resultados obtidos neste trabalho, pode-se perceber que o primeiro pico de degradação do ABS inicia em 400 °C. A degradação do ABS pode ser considerada essencialmente a mesma que a dos seus constituintes que começa na região de butadieno do polímero em seguida, procede a parcela acrilonitrila-estireno. As blendas se

comportaram de forma similar a proporção dos componentes ABS e PVC. Na curva termogravimétrica do PVC, foi possível observar dois eventos de perda de massa. No primeiro a máxima velocidade de perda foi observada na temperatura de 310 °C e no segundo evento em 500 °C. Conforme Grisa (2011), a primeira etapa de perda de massa é atribuída a desidrocloração do polímero, processo que ocorre entre 250 e 300 °C. A segunda etapa é denominada fragmentação e condensação, processo de volatilização, atribuído à degradação das estruturas, e o processo que ocorre entre 350 e 500 °C.

4.1.3 Resistência à Tração

Na Figura 21 é mostrado o comportamento da tensão máxima sob tração em função da composição das blendas. Esta propriedade quantifica a tensão em resistência máxima do material quando solicitado sob tração.

Figura 21 - Resistência máxima a tensão das amostras em função da concentração de PVC nas blendas PVC/ABS.



Fonte: Primária (2014).

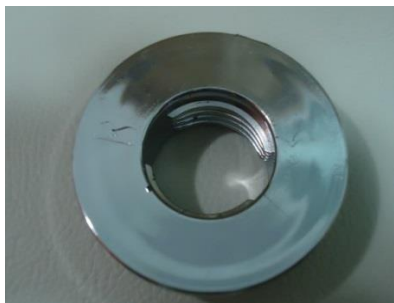
Pode-se observar um aumento da resistência à tração na ruptura, à medida que a concentração de PVC diminui, porém os valores continuam próximos dos obtidos para o ABS e PVC. Para a maioria das composições, os valores de tensão na ruptura são intermediários aos dos componentes puros. Valores muito inferiores aos dos componentes individuais indicaria um estado de incompatibilidade devido à baixa miscibilidade da blenda. Não existe uma tendência à incompatibilidade para as blendas com relação a esta propriedade. Comparando estes comportamentos, observa-se que todas as composições, incluindo os

componentes puros, apresentam baixa deformação plástica antes da ruptura (FERREIRA, 1997).

4.2 AVALIAÇÃO DA MODIFICAÇÃO DA SUPERFÍCIE DAS PEÇAS EM PVC PURO E BLENDA PVC/ABS.

Em ensaios preliminares, foram modificadas pelas diferentes soluções condicionantes as amostras de PVC puro e da blenda de PVC/ABS 40/60. Posteriormente foram modificadas somente pela solução condicionante sulfocrômica as amostras de PVC puro e as blendas de PVC/ABS nas concentrações de 20/80; 40/60 e 60/40. Após as modificações, as amostras foram submetidas ao processo de cromagem. Para esta avaliação, tanto para as amostras de PVC puro como para todas as concentrações da blenda PVC/ABS, foram consideradas aprovadas as que apresentaram resultado positivo em todos os testes de qualidade realizados (inspeção visual, adesão por corte com serra e corrosão¹) após a deposição metálica. Na Figura 22 está apresentada a fotografia de uma amostra aprovada em todos os testes citados anteriormente, ou seja, uma amostra sem a presença de defeitos.

Figura 22 - Fotografia de uma amostra aprovada nos testes de avaliação da qualidade do acabamento cromado.

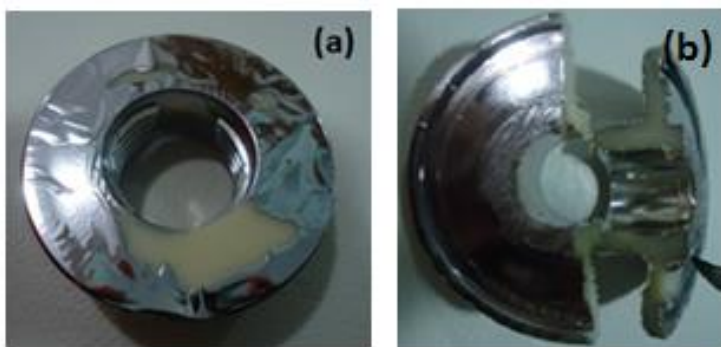


Fonte: Primária (2014).

¹ 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 (a superfície reprovada apresenta camada metálica corroída, com corrosão branca).

Na Figura 23 estão apresentadas algumas fotografias de peças metalizadas e reprovadas nos ensaios realizados neste trabalho, mostrando a presença de defeitos provenientes do mau condicionamento, como: deposição incompleta da camada metálica e falta de adesão das camadas metálicas no teste de corte com serra. Os defeitos mostrados nestas imagens foram a base de discussão dos resultados apresentados adiante.

Figura 23 - Fotografias das amostras após a metalização indicando presença de defeitos: (a) deposição incompleta da camada metálica e (b) deslocamento no teste de corte com serra.



Fonte: Primária (2014).

Observa-se pela Figura 23 (a) um defeito ocorrido devido à má deposição da camada de níquel químico proveniente do mau condicionamento da amostra na etapa de pré-tratamento. Na Figura 23 (b), observa-se pelo teste de adesão, a remoção de parte da camada metálica da superfície da peça, mostrando que a mesma não possui interação com a superfície do polímero, defeito também causado pelo condicionamento inadequado. Esta remoção, apesar de não ocorrer em toda a superfície da amostra testada, foi suficiente para que a peça fosse considerada reprovada.

A modificação da superfície das peças em PVC puro e blendas de PVC/ABS nas concentrações de 20/80, 40/60 e 60/40 submetidas à solução condicionante sulfocrômica foram avaliadas, pela qualidade do acabamento cromado e também por análises de microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia no infravermelho (FTIR/ATR), microscopia de força atômica, rugosidade e ângulo de contato.

Para os resultados apresentados a seguir, foram consideradas soluções baseadas na literatura, sendo que a solução condicionante sulfocrômica é a mais empregada na indústria, (somente para esta solução foram realizadas as análises de caracterização da superfície após ataque pela solução condicionante).

4.2.1 Solução Condicionante Contendo Ácido Clorídrico.

Na Tabela 5 estão apresentados os resultados da avaliação dos testes de inspeção visual, adesão e corrosão realizados nas amostras de PVC puro com soluções contendo diferentes concentrações de ácido clorídrico (HCl) no banho condicionador.

Tabela 5 – Avaliação da qualidade da deposição metálica nas amostras de PVC puro condicionadas em soluções de ácido clorídrico.

<i>Solução</i>	<i>Tempo (min)</i>	<i>Temp. (°C)</i>	<i>Inspeção Visual</i>	<i>Adesão</i>	<i>Corrosão</i>	<i>Resultado Final</i>
Ácido Clorídrico 118 g/L	5	70	R	–	–	R
	10	70	R	–	–	R
	15	70	R	–	–	R
	5	60	R	–	–	R
	10	60	R	–	–	R
	15	60	R	–	–	R
	5	50	R	–	–	R
	10	50	R	–	–	R
	15	50	R	–	–	R
Ácido Clorídrico 354 g/L	5	70	R	–	–	R
	10	70	R	–	–	R
	15	70	A	R	–	R
	5	60	R	–	–	R
	10	60	R	–	–	R
	15	60	R	–	–	R
	5	50	R	–	–	R
10	50	R	–	–	R	
15	50	R	–	–	R	

Legenda - A: Aprovado; R: Reprovado; –: Não realizado.

Fonte: Primária (2014).

De todos os testes realizados com a solução condicionante contendo ácido clorídrico em diferentes concentrações, tempos e temperaturas, apenas uma amostra foi aprovada na inspeção visual, nas condições de 354 g/L de ácido clorídrico, temperatura de 70 °C e tempo de 15 minutos. Porém, foi reprovada no teste de adesão. As demais amostras testadas apresentaram pouca ou nenhuma deposição da camada de níquel químico, defeito este mostrado na Figura 23 (a), impossibilitando a deposição das camadas posteriores (cobre, níquel e cromo).

Estes resultados confirmam os dados apresentados na Tabela 1, mostrando que o PVC tem resistência satisfatória ao ácido clorídrico. No entanto, em concentração de ácido, tempo e temperaturas mais altos do banho condicionante alterações na superfície do material foram ocasionadas. Embora, o ataque químico normalmente se limite à superfície, com eventual perda de massa, no PVC, o ataque geralmente envolve adsorção do reagente químico com posterior amolecimento ou inchamento do material, podendo até mesmo haver ganho de massa. Por outro lado, a perda de massa pode ocorrer em casos em que ocorre a dissolução do PVC pelo reagente químico, o que era esperado já que a temperatura de 70 °C foi maior que a usada por Nunes (2006) de 60 °C.

Na Tabela 6 estão apresentados os resultados da avaliação das amostras da blenda PVC/ABS 40/60 com solução de ácido clorídrico.

Algumas amostras da blenda de PVC/ABS 40/60 submetidas à solução contendo 118 g/L de ácido clorídrico foram aprovadas no teste de inspeção visual, apresentando deposição da camada metálica em toda a superfície, porém estas foram reprovadas no teste de adesão. Algumas amostras tiveram falhas no depósito da camada de níquel químico que não permitiram a continuidade no processo de cromagem, possivelmente ocasionadas devido a menor ação química do reagente.

Para a solução contendo 354 g/L, três amostras foram aprovadas com tempos de 10 e 15 minutos e temperaturas de 60 e 70 °C, evidenciando que a aplicação de tempos de imersão, concentração e temperaturas mais elevados favorecem o ataque superficial.

Tabela 6 - Avaliação da qualidade da deposição metálica nas amostras da blenda PVC/ABS 40/60 condicionadas em soluções de ácido clorídrico.

<i>Solução</i>	<i>Tempo (min)</i>	<i>Temp. (°C)</i>	<i>Inspecção Visual</i>	<i>Adesão</i>	<i>Corrosão</i>	<i>Resultado Final</i>
Ácido Clorídrico 118 g/L	5	70	A	R	–	R
	10	70	A	R	–	R
	15	70	A	R	–	R
	5	60	R		–	R
	10	60	R		–	R
	15	60	A	R	–	R
	5	50	R		–	R
	10	50	R		–	R
	15	50	R		–	R
Ácido Clorídrico 354 g/L	5	70	A	R	–	R
	10	70	A	A	–	A
	15	70	A	A	–	A
	5	60	R		–	R
	10	60	R		–	R
	15	60	A	A	A	A
	5	50	R		–	R
	10	50	R		–	R
	15	50	R		–	R

Legenda - A: Aprovado; R: Reprovado; –: Não realizado.

Fonte: Primária (2014).

Mesmo com a aprovação de algumas amostras, avaliando esta solução, visando aplicação industrial, verificou-se que será necessária uma exaustão eficiente, pois durante os ensaios foi constatada liberação de gases, devendo também ser avaliado o tempo de uso da solução, já que a efervescência foi considerada excessiva, dificultando o controle de concentração da solução em volumes maiores que os testados em escala laboratorial.

4.2.2 Solução Condicionante Contendo Ácido Sulfúrico

Na Tabela 7 estão apresentados os resultados dos testes realizados nas amostras de PVC puro com soluções contendo ácido

sulfúrico (H_2SO_4) no banho condicionador, sob diferentes tempos e temperaturas.

Tabela 7 - Avaliação da qualidade da deposição metálica nas amostras de PVC puro condicionadas em soluções de ácido sulfúrico.

<i>Solução</i>	<i>Tempo (min)</i>	<i>Temp. (°C)</i>	<i>Inspecção Visual</i>	<i>Adesão</i>	<i>Corrosão</i>	<i>Resultado Final</i>
Ácido Sulfúrico 184 g/L	5	70	R	-	-	R
	10	70	R	-	-	R
	15	70	R	-	-	R
	5	60	R	-	-	R
	10	60	R	-	-	R
	15	60	R	-	-	R
	5	50	R	-	-	R
	10	50	R	-	-	R
	15	50	R	-	-	R
Ácido Sulfúrico 552 g/L	5	70	R	-	-	R
	10	70	R	-	-	R
	15	70	R	-	-	R
	5	60	R	-	-	R
	10	60	R	-	-	R
	15	60	R	-	-	R
	5	50	R	-	-	R
	10	50	R	-	-	R
	15	50	R	-	-	R

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

Fonte: Primária (2014).

Conforme análise da Tabela 7, observa-se que nenhuma das amostras obteve deposição de níquel químico em toda a superfície, sendo reprovadas na inspeção visual, para todas as temperaturas, tempos de imersão e concentrações usadas de ácido sulfúrico. Devido à cobertura superficial, sem aderência, ocorre o encapsulamento, da camada metálica depositada, que é removida com muita facilidade. Com uma mínima torção da peça, essa camada pode ser removida sem qualquer esforço mecânico de toda a superfície, como mostrado na Figura 23 (a).

Na Tabela 8 estão apresentados os resultados da avaliação dos testes de inspeção visual, adesão e corrosão realizadas nas amostras da blenda PVC/ABS 40/60 com soluções contendo diferentes

concentrações de ácido sulfúrico no banho condicionador, sob diferentes tempos e temperatura.

Tabela 8 - Avaliação da qualidade da deposição metálica nas amostras da blenda PVC/ABS 40/60 condicionadas em soluções de ácido sulfúrico.

<i>Solução</i>	<i>Tempo (min)</i>	<i>Temp. (°C)</i>	<i>Inspeção Visual</i>	<i>Adesão</i>	<i>Corrosão</i>	<i>Resultado Final</i>
Ácido Sulfúrico 184 g/L	5	70	R	-	-	R
	10	70	A	-	-	R
	15	70	A	-	-	R
	5	60	R	-	-	R
	10	60	R	-	-	R
	15	60	A	R	-	R
	5	50	R	-	-	R
	10	50	R	-	-	R
	15	50	R	-	-	R
Ácido Sulfúrico 552 g/L	5	70	R	-	-	R
	10	70	A	R	-	R
	15	70	A	A	A	A
	5	60	R	-	-	R
	10	60	R	-	-	R
	15	60	A	A	A	A
	5	50	R	-	-	R
	10	50	R	-	-	R
	15	50	R	-	-	R

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

Fonte: Primária (2014).

Para a blenda PVC/ABS 40/60, duas amostras foram aprovadas, na temperatura de 60 e 70 °C com tempo de imersão de 15 minutos, na concentração de 552 g/L. Novamente, foi evidenciado que a aderência é favorecida quando aplicados tempos e temperaturas maiores. Estudos realizados por Teixeira e Santini (2005) apresentaram resultados positivos quando condicionaram o ABS puro em solução contendo ácido sulfúrico, no entanto, explicam que apesar das soluções contendo ácido sulfúrico não produzirem um ataque intenso na superfície, a qualidade da camada cromada depositada na superfície da amostra foi adequada

(com aderência e uniformidade), mesmo sem a presença de um agente oxidante como o ácido crômico.

4.2.3 Solução Condicionante Contendo Água Régia

Na Tabela 9 estão apresentados os resultados da avaliação dos testes de inspeção visual, adesão e corrosão realizados nas amostras de PVC puro condicionadas em solução de água régia (ácido clorídrico e ácido nítrico).

Tabela 9 - Avaliação da qualidade da deposição metálica nas amostras de PVC puro condicionadas em soluções de água régia.

<i>Solução</i>	<i>Tempo (min)</i>	<i>Temp. (°C)</i>	<i>Inspeção Visual</i>	<i>Adesão</i>	<i>Corrosão</i>	<i>Resultado Final</i>
Água Régia 100 g/L	5	70	R	-	-	R
	10	70	R	-	-	R
	15	70	R	-	-	R
	5	60	R	-	-	R
	10	60	R	-	-	R
	15	60	R	-	-	R
	5	50	R	-	-	R
	10	50	R	-	-	R
	15	50	R	-	-	R
Água Régia 300 g/L	5	70	R	-	-	R
	10	70	R	-	-	R
	15	70	R	-	-	R
	5	60	R	-	-	R
	10	60	R	-	-	R
	15	60	A	A	A	A
	5	50	R	-	-	R
	10	50	R	-	-	R
	15	50	R	-	-	R

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

Fonte: Primária (2014).

Para os testes com água régia, somente uma amostra de PVC puro foi aprovada, conforme mostrado na Tabela 9, sendo nas condições de 300 g/L, tempo de 15 minutos e temperatura de 60 °C. As peças quando imersas na solução condicionante contendo água régia,

apresentaram alteração de coloração marrom escuro na superfície, aumentando significativamente com o aumento do tempo de imersão.

Os resultados dos ensaios das amostras da blenda PVC/ABS 40/60 com soluções contendo diferentes concentrações de água régia no banho condicionador são mostrados na Tabela 10.

Tabela 10 - Avaliação da qualidade da deposição metálica nas amostras da blenda PVC/ABS 40/60 condicionadas em soluções de água régia.

<i>Solução</i>	<i>Tempo (min)</i>	<i>Temp. (°C)</i>	<i>Inspeção Visual</i>	<i>Adesão</i>	<i>Corrosão</i>	<i>Resultado Final</i>
Água Régia 100 g/L	5	70	A	R	-	R
	10	70	A	R	-	R
	15	70	A	R	-	R
	5	60	R		-	R
	10	60	R		-	R
	15	60	A	R	-	R
	5	50	R		-	R
	10	50	R		-	R
	15	50	R		-	R
	5	70	A	R	-	R
	10	70	A	R	-	R
	15	70	A	A	A	A
	5	60	R		-	R
	10	60	R		-	R
	15	60	A	A	A	A
5	50	R		-	R	
10	50	R		-	R	
15	50	R		-	R	

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

Fonte: Primária (2014).

Quando aplicada a solução de água régia para condicionamento das amostras de blenda PVC/ABS 40/60, sob condições extremas de tempos e temperaturas testadas, os resultados foram melhores, tendo todas as amostras aprovadas na inspeção visual. Para temperaturas de 70 °C e 60 °C e tempo de imersão de 15 minutos, as amostras foram

aprovadas em todos os testes aplicados, ou seja, inspeção visual, adesão e corrosão, quando utilizada a concentração de 300 g/L.

A solução de água régia ao ser preparada apresenta coloração transparente e após alguns minutos a coloração passa a ser amarelada, perdendo a sua força rapidamente, por isso deve ser utilizada imediatamente após o preparo. Segundo Rodolfo Júnior (2007), isto ocorre devido à liberação de cloreto de hidrogênio (HCl), que resulta em um rápido processo de degradação do polímero, revelado normalmente pela mudança de coloração para amarelo, até o marrom escuro.

Caso seja aplicada esta solução em larga escala no processo galvânico, deve ser verificado o tempo máximo para condicionamento das amostras.

4.2.4 Solução Condicionante Contendo Ácido Nítrico

Na Tabela 11 estão apresentados os resultados da avaliação dos testes de inspeção visual, adesão e corrosão realizados nas amostras de PVC puro com soluções contendo diferentes concentrações de ácido nítrico (HNO_3) no banho condicionador, sob diferentes tempos e temperaturas.

Tabela 11 - Avaliação da qualidade da deposição metálica nas amostras de PVC puro condicionadas em soluções de ácido nítrico.

<i>Solução</i>	<i>Tempo (min)</i>	<i>Temp. (°C)</i>	<i>Inspeção Visual</i>	<i>Adesão</i>	<i>Corrosão</i>	<i>Resultado Final</i>
Ácido Nítrico 133 g/L	5	70	R	–	–	R
	10	70	R	–	–	R
	15	70	R	–	–	R
	5	60	R	–	–	R
	10	60	R	–	–	R
	15	60	R	–	–	R
	5	50	R	–	–	R
	10	50	R	–	–	R
	15	50	R	–	–	R

Continua...

Continuação da Tabela 11...

Ácido Nítrico 399 g/L	5	70	R	-	-	R
	10	70	R	-	-	R
	15	70	R	-	-	R
	5	60	R	-	-	R
	10	60	R	-	-	R
	15	60	R	-	-	R
	5	50	R	-	-	R
	10	50	R	-	-	R
	15	50	R	-	-	R

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

Fonte: Primária (2014).

Com a solução de ácido nítrico, conforme mostrado na Tabela 11, as amostras foram reprovadas em todos os testes aplicados, não obtendo deposição química (nenhum recobrimento) na superfície das amostras.

Na Tabela 12 estão apresentados os resultados da avaliação realizadas nas amostras da blenda PVC/ABS 40/60 com soluções contendo diferentes concentrações de ácido nítrico (HNO_3) no banho condicionador.

Tabela 12 - Avaliação da qualidade da deposição metálica nas amostras da blenda PVC/ABS 40/60 condicionadas em soluções de ácido nítrico.

<i>Solução</i>	<i>Tempo (min)</i>	<i>Temp. (°C)</i>	<i>Inspeção Visual</i>	<i>Adesão</i>	<i>Corrosão</i>	<i>Resultado Final</i>
Ácido Nítrico 133 g/L	5	70	A	R	-	R
	10	70	A	R	-	R
	15	70	A	R	-	R
	5	60	R		-	R
	10	60	R		-	R
	15	60	A	R	-	R
	5	50	R		-	R
	10	50	R		-	R
	15	50	R		-	R

Continua...

Continuação da Tabela 12...

Ácido Nítrico 399 g/L	5	70	A	R	–	R
	10	70	A	R	–	R
	15	70	A	A	A	A
	5	60	R	–	–	R
	10	60	R	–	–	R
	15	60	A	A	A	A
	5	50	R	–	–	R
	10	50	R	–	–	R
	15	50	A	R	–	R

Legenda - A: Aprovado; R: Reprovado; – : Não realizado.

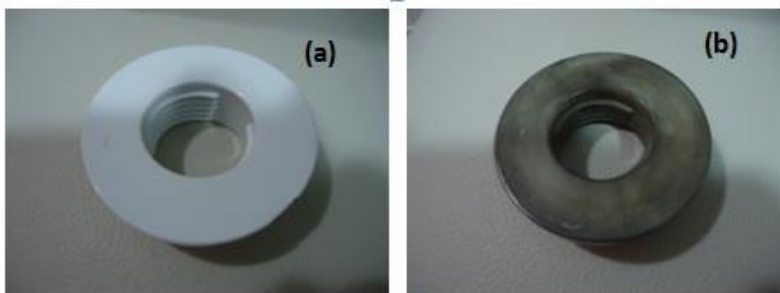
Fonte: Primária (2014).

Conforme Tabela 12, para a blenda PVC/ABS 40/60, nessa solução, as amostras apresentaram bons resultados no teste de inspeção visual em todas as temperaturas, porém quando submetidas aos demais testes ocorreu o deslocamento da camada metálica em grande parte delas, sendo aprovadas as amostras que foram submetidas à concentração de 399 g/L, tempos de imersão de 15 minutos e temperaturas de 60 e 70 °C.

Analisando os resultados apresentados anteriormente, empregando o banho condicionador com diferentes soluções, para o PVC puro e as blendas de PVC/ABS 40/60, observou-se que os resultados foram melhores para as blendas, obtendo-se mais amostras aprovadas nos testes de qualidade. Isto evidencia a resistência do PVC ao ataque das soluções utilizadas na etapa do banho condicionador, logo a modificação da superfície do PVC por essas soluções condicionantes deve ser pequena ou inexistente. No entanto, na blenda de PVC/ABS 40/60, por conter uma quantidade considerável de ABS, mostra-se favorável à aplicação de camadas metálicas, uma vez que o ABS é mais susceptível ao ataque químico pelas soluções condicionantes (KUREK, 2008).

Na Figura 24 estão apresentadas as imagens de uma peça em PVC puro e uma peça da blenda PVC/ABS 40/60 testadas na solução de ácido nítrico com concentração de 399 g/L, sob temperatura de 70 °C e tempo de imersão de 15 minutos e submetidas ao banho de níquel químico.

Figura 24 - Imagens das amostras (a) de PVC; (b) da blenda PVC/ABS, após etapa de condicionamento pela solução de ácido nítrico com concentração de 399 g/L, sob temperatura de 70 °C e tempo de imersão de 15 minutos.



Fonte: Primária (2014).

Analisando por inspeção visual o acabamento estético da Figura 24, observa-se que na amostra (a) não houve deposição da camada de níquel químico, camada necessária para posterior aplicação de cobre, níquel e cromo, enquanto que na amostra (b) esta deposição é visível.

Todas as soluções testadas anteriormente ocasionaram pouca adesão nas amostras de PVC puro, ou seja, as amostras apresentaram boa resistência química quando imersas em solução condicionante contendo ácido clorídrico, ácido nítrico e ácido sulfúrico, mesmo sob temperaturas de imersão maiores que as indicadas na Tabela 1. A única exceção foi para amostras testadas na solução condicionante de água régia (60 °C, 15 minutos e 300 g/L).

4.2.5 Solução Condicionante Sulfocrômica

A solução sulfocrômica (ácido crômico e ácido sulfúrico) é largamente utilizada para modificação da superfície de peças de ABS, no processo de cromagem, sendo assim, esta solução foi testada para as amostras de PVC puro e blendas de PVC/ABS (20/80, 40/60 e 60/40). Conforme Kurek (2008), essa solução ocasiona alterações na superfície da amostra de ABS, que favorecem a adesão da camada metálica.

Os resultados da avaliação dos testes de inspeção visual, adesão e corrosão realizados nas amostras de PVC puro com soluções contendo diferentes concentrações de ácido crômico no banho condicionador, que variaram de 200 g/L a 400 g/L, sob diferentes tempos de imersão e temperaturas, estão apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 - Avaliação da qualidade da deposição metálica nas amostras de PVC puro condicionadas em soluções de ácido sulfúrico e ácido crômico.

<i>Solução</i>	<i>Tempo (min)</i>	<i>Temp. (°C)</i>	<i>Inspecção Visual</i>	<i>Adesão</i>	<i>Corrosão</i>	<i>Resultado Final</i>
Ácido Crômico 200 g/L Ácido Sulfúrico 400 g/L	5	70	R	–	–	R
	10	70	R	–	–	R
	15	70	R	–	–	R
	5	60	R	–	–	R
	10	60	R	–	–	R
	15	60	R	–	–	R
	5	50	R	–	–	R
	10	50	R	–	–	R
	15	50	R	–	–	R
Ácido Crômico 250 g/L Ácido Sulfúrico 400 g/L	5	70	R	–	–	R
	10	70	R	–	–	R
	15	70	R	–	–	R
	5	60	R	–	–	R
	10	60	R	–	–	R
	15	60	R	–	–	R
	5	50	R	–	–	R
	10	50	R	–	–	R
	15	50	R	–	–	R
Ácido Crômico 300 g/L Ácido Sulfúrico 400 g/L	5	70	R	–	–	R
	10	70	R	–	–	R
	15	70	R	–	–	R
	5	60	R	–	–	R
	10	60	R	–	–	R
	15	60	R	–	–	R
	5	50	R	–	–	R
	10	50	R	–	–	R
	15	50	R	–	–	R

Continua...

Continuação da Tabela 13...

	5	70	R	-	-	R
	10	70	R	-	-	R
Ácido	15	70	A	A	A	A
Crômico	5	60	R	-	-	R
350 g/L	10	60	R	-	-	R
Ácido	15	60	R	-	-	R
Sulfúrico	5	50	R	-	-	R
400 g/L	10	50	R	-	-	R
	15	50	R	-	-	R
	5	70	R	-	-	R
	10	70	R	-	-	R
Ácido	15	70	A	A	A	A
Crômico	5	60	R	-	-	R
400 g/L	10	60	R	-	-	R
Ácido	15	60	R	-	-	R
Sulfúrico	5	50	R	-	-	R
400 g/L	10	50	R	-	-	R
	15	50	A	R	-	R

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

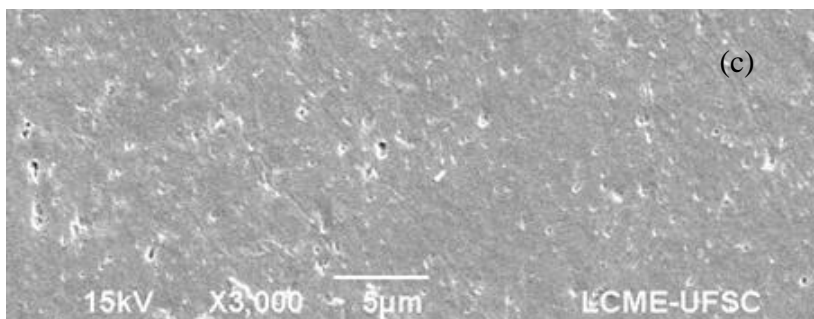
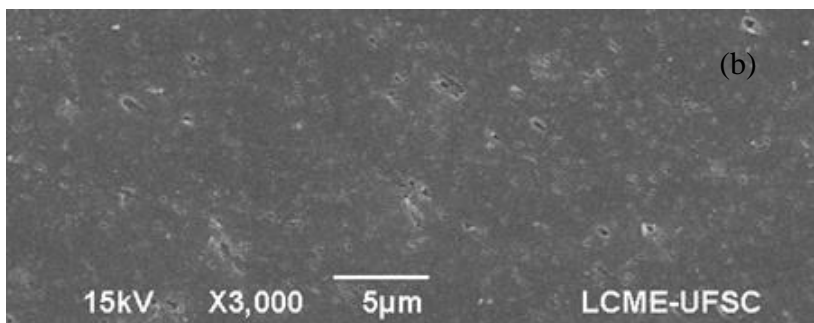
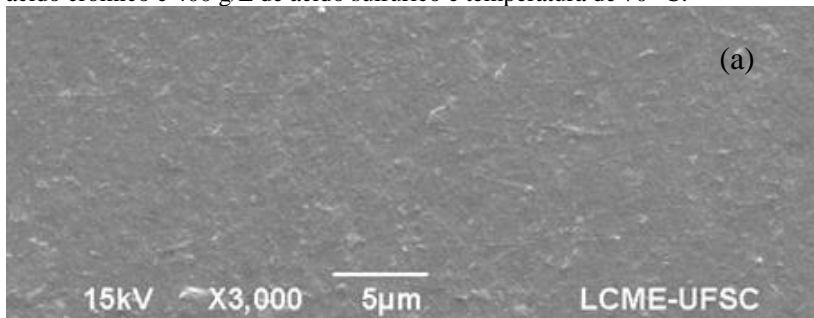
Fonte: Primária (2014).

Nas soluções contendo 200, 250 e 300 g/L de ácido crômico, todas as amostras em PVC puro foram reprovadas no teste de aderência, e em algumas amostras houve falha já na deposição da primeira camada, ou seja, camada de níquel químico. As amostras testadas em temperatura de 70 °C, com tempo de imersão de 15 minutos com concentração de 350 g/L e 400 g/L foram as únicas amostras aprovadas. Analisando os resultados, observa-se que as concentrações utilizadas de ácido crômico apresentaram resultados positivos a partir de 350 g/L, valor próximo ao da concentração padrão empregada industrialmente para peças em ABS puro (400 g/L).

Na Figura 25 estão apresentadas as micrografias de MEV e na Figura 26 as imagens de AFM e os gráficos do perfil de rugosidade para

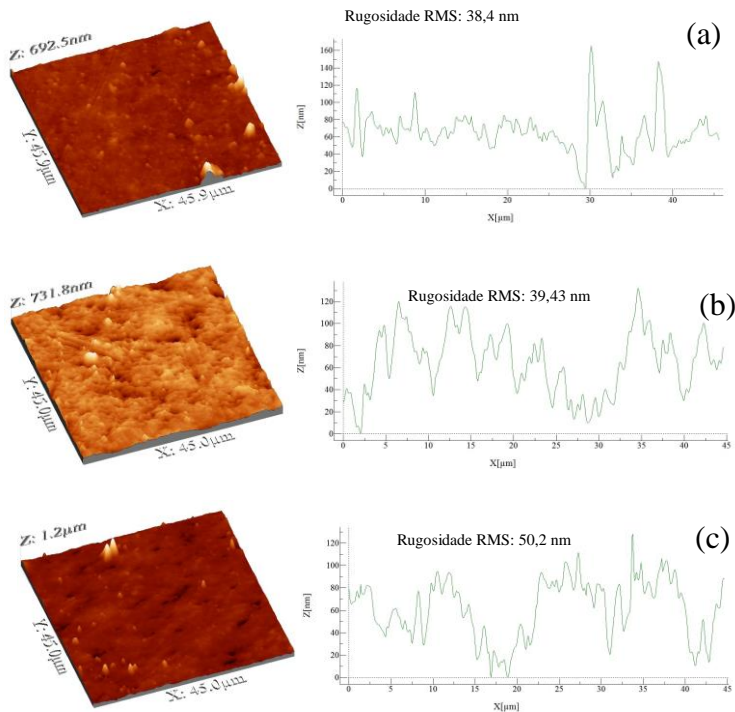
a superfície das amostras de PVC puro (a) sem condicionamento, (b) com tempo de imersão de 5 minutos e (c) com tempo de imersão de 15 minutos, em solução contendo 350 g/L de ácido crômico e 400 g/L de ácido sulfúrico, sob temperatura de 70 °C.

Figura 25 - Micrografia de MEV da superfície das amostras de PVC puro (a) sem condicionamento, (b) com tempo de imersão de 5 min e (c) com tempo de imersão de 15 min, em solução sulfocrômica com concentração de 350 g/L de ácido crômico e 400 g/L de ácido sulfúrico e temperatura de 70 °C.



Fonte: Primária (2014).

Figura 26 – Imagens de AFM e gráficos do perfil da rugosidade da superfície das amostras de PVC puro (a) sem condicionamento, (b) com tempo de imersão de 5 min e (c) com tempo de imersão de 15 min, em solução sulfocrômica com concentração de 350 g/L de ácido crômico e 400 g/L de ácido sulfúrico e temperatura de 70 °C.



Fonte: Primária (2014).

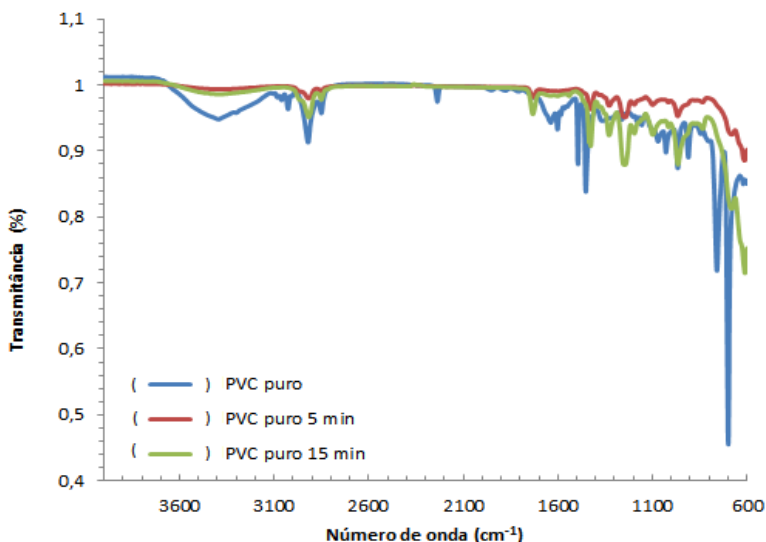
A análise morfológica foi empregada com o objetivo de avaliar o ataque ocasionado na superfície das amostras de PVC puro após imersão em solução condicionante, visto que, a aderência da camada metálica na superfície da amostra é proporcional ao tipo de rugosidade formada. Nota-se nas micrografias da Figura 25 pouca diferença na porosidade formada, mesmo para a amostra tratada com maior tempo de imersão.

Observa-se na imagem de AFM da Figura 26 (a) que a amostra sem tratamento apresenta superfície apresenta picos agudos, com

rugosidade RMS de 38,4 nm. Para o tempo de 5 minutos de tratamento, a superfície deixa de apresentar picos e passa a apresentar estruturas menos agudas, ou seja, estruturas tipo colinas, corroborado pelo aumento da rugosidade RMS, de 39,43 nm. Percebe-se que para o tempo de 15 minutos, a morfologia apresenta uma estrutura com poucos picos, porém com vales mais profundos que a amostra sem tratamento, com um aumento da rugosidade RMS de 38,4 nm para 50,2 nm. O aumento da rugosidade, ocasionado pelo ataque da solução condicionante usada com concentração de 350 g/L, 70 °C e tempo de imersão de 15 minutos, foi suficiente para a adesão da camada metálica. Aditivos usados no processamento do PVC migram para a superfície com o tempo e o condicionamento ocasiona a remoção desses materiais, e uma limpeza na superfície.

Na Figura 27 estão apresentados os espectros FTIR/ATR da superfície das amostras de PVC puro, sem condicionamento, e condicionadas na solução sulfocrômica por 5 e 15 minutos, sob temperatura de 70 °C.

Figura 27 - Espectros FTIR/ATR das amostras de PVC puro (—) sem condicionamento, (—) com tempo de imersão de 5 min e (—) com tempo de imersão de 15 min, em solução contendo 350 g/L de ácido crômico e 400 g/L de ácido sulfúrico, sob temperatura de 70 °C.



Fonte: Primária (2014).

A análise por FTIR do PVC revelou as bandas características do polímero e uma banda na região de 3500 cm^{-1} que está relacionada à presença de água no polímero testado. Nos espectros da Figura 27, observa-se que em relação ao espectro da amostra sem condicionamento, as amostras apresentaram diminuição da intensidade dos picos referentes aos componentes do PVC para a amostra submetida à 5 minutos. Conforme Silverstein (1994), o espectro FTIR do PVC apresenta bandas em 1250 cm^{-1} , referente a $\text{CH}_2\text{-Cl}$ e duas bandas, uma em 695 cm^{-1} e outra em 624 cm^{-1} , referente as ligações C-Cl. Também pode ser observada uma banda referente a ligações C-H em aproximadamente 2900 cm^{-1} .

Na Tabela 14 estão apresentados os resultados da avaliação dos testes de inspeção visual, adesão e corrosão realizados nas amostras da blenda PVC/ABS 20/80 em solução contendo diferentes concentrações de ácido crômico e 400 g/L de ácido sulfúrico no banho condicionador, sob diferentes tempos de imersão e temperatura de $70\text{ }^\circ\text{C}$.

Tabela 14 - Avaliação da qualidade da deposição metálica nas amostras da blenda PVC/ABS 20/80 condicionadas em solução de ácido sulfúrico e ácido crômico.

<i>Solução</i>	<i>Tempo (min)</i>	<i>Temp. ($^\circ\text{C}$)</i>	<i>Inspeção Visual</i>	<i>Adesão</i>	<i>Corrosão</i>	<i>Resultado Final</i>
	5	70	R		–	– R
	10	70	R		–	– R
	15	70	R		–	– R
Ácido Crômico	5	60	R		–	– R
	10	60	R		–	– R
	15	60	R		–	– R
Ácido Sulfúrico	5	50	R		–	– R
	10	50	R		–	– R
	15	50	R		–	– R

Continua...

Continuação da Tabela 14...

	5	70	R	–	–	R
	10	70	R	–	–	R
	15	70	R	–	–	R
Ácido Crômico	5	60	R	–	–	R
250 g/L	10	60	R	–	–	R
Ácido Sulfúrico	15	60	R	–	–	R
400 g/L	5	50	R	–	–	R
	10	50	R	–	–	R
	15	50	R	–	–	R
	5	70	R	–	–	R
	10	70	R	–	–	R
	15	70	R	–	–	R
Ácido Crômico	5	60	R	–	–	R
300 g/L	10	60	R	–	–	R
Ácido Sulfúrico	15	60	R	–	–	R
400 g/L	5	50	R	–	–	R
	10	50	R	–	–	R
	15	50	R	–	–	R
	5	70	A	R	–	R
	10	70	A	R	–	R
	15	70	A	A	A	A
Ácido Crômico	5	60	R	–	–	R
350 g/L	10	60	R	–	–	R
Ácido Sulfúrico	15	60	R	–	–	R
400 g/L	5	50	R	–	–	R
	10	50	R	–	–	R
	15	50	R	–	–	R

Continua...

Continuação da Tabela 14...

	5	70	A	A	A	A
	10	70	A	A	A	A
	15	70	A	A	A	A
Ácido Crômico	5	60	R	-	-	R
400 g/L	10	60	R	-	-	R
Ácido Sulfúrico	15	60	A	A	A	A
400 g/L	5	50	R	-	-	R
	10	50	R	-	-	R
	15	50	A	R	-	R

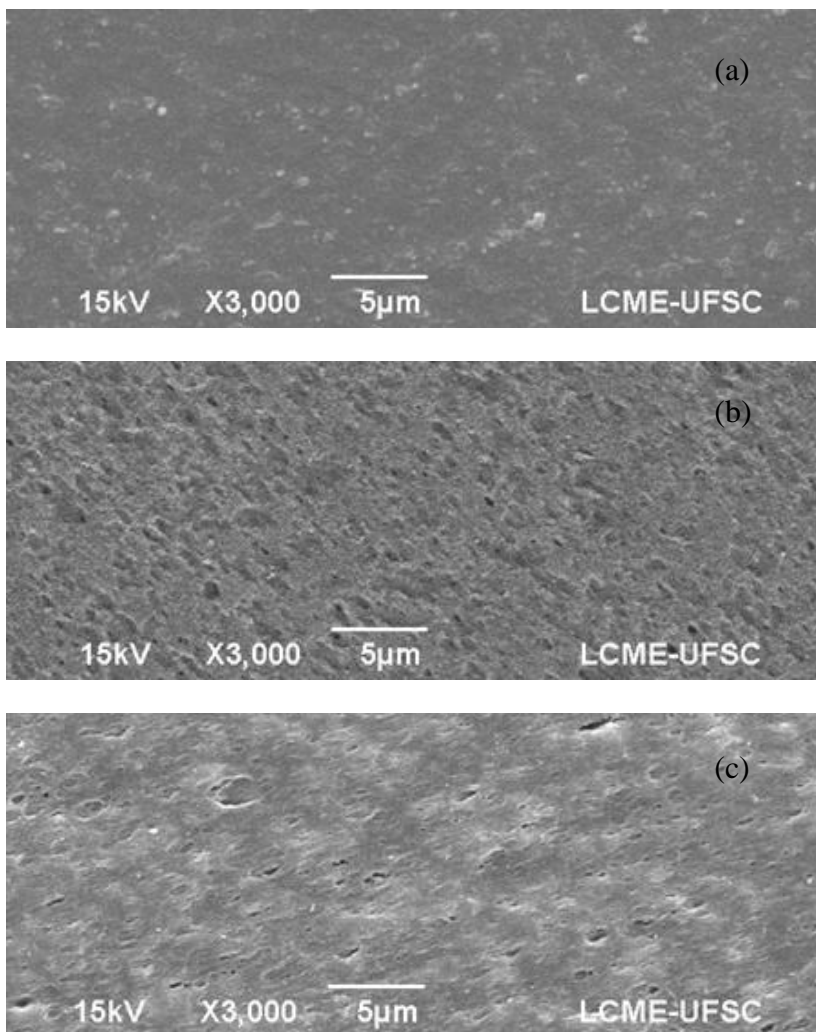
Legenda - A: Aprovado; R: Reprovado; -: Não realizado.

Fonte: Primária (2014).

Para as blendas de PVC/ABS 20/80, as amostras foram aprovadas quando submetidas a tempos, temperaturas e concentração mais elevadas, conforme mostrado na Tabela 14. Neste caso, verificou-se que a temperatura tem grande influência sobre o ataque químico ocasionado, pois as amostras imersas em temperaturas de 70 °C apresentaram resultados positivos. A temperatura usada nestes experimentos não ocasionou deformação na peça testada, porém quando aplicado em amostras de espessuras mais finas, deve-se verificar a posição da peça na gancheira, evitando esforços ocasionados pelos arames que prendem as peças ao transporta-las pelos banhos galvânicos.

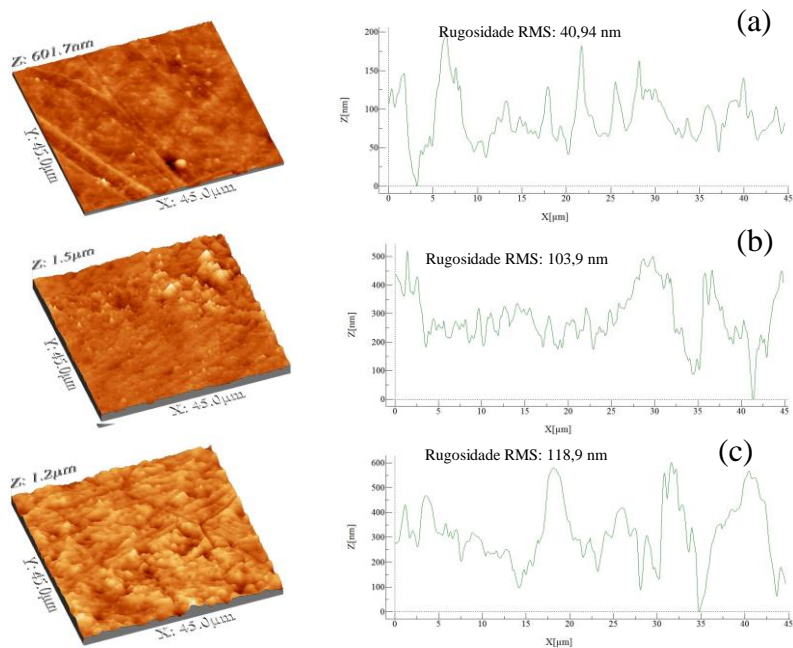
Na Figura 28 estão apresentadas as micrografias de MEV e na Figura 29 as imagens de AFM e os gráficos do perfil de rugosidade para a superfície das amostras da blenda de PVC/ABS 20/80 (a) sem condicionamento, (b) com tempo de imersão de 5 minutos e (c) com tempo de imersão de 15 minutos, em solução contendo 350 g/L de ácido crômico e 400 g/L de ácido sulfúrico, sob temperatura de 70 °C.

Figura 28 - Micrografia de MEV da superfície das amostras da blenda de PVC/ABS 20/80 (a) sem condicionamento, (b) com tempo de imersão de 5 min e (c) com tempo de imersão de 15 min, em solução sulfocrômica com concentração de 350 g/L de ácido crômico e 400 g/L de ácido sulfúrico e temperatura de 70 °C.



Fonte: Primária (2014).

Figura 29 – Imagens de AFM e gráficos do perfil da rugosidade da superfície das amostras da blenda PVC/ABS 20/80 (a) sem condicionamento, (b) com tempo de imersão de 5 min e (c) com tempo de imersão de 15 min, em solução sulfocrômica com concentração de 350 g/L de ácido crômico e 400 g/L de ácido sulfúrico e temperatura de 70 °C.



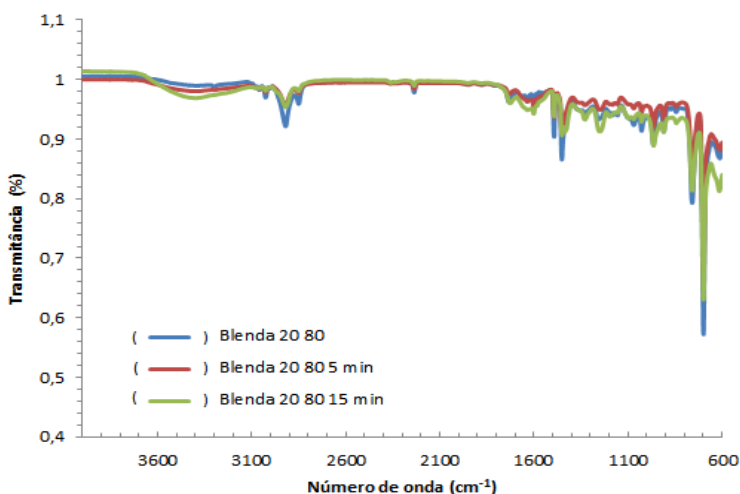
Fonte: Primária (2014).

Observa-se pelas Figuras 28(b) e (c), que o ataque foi relativamente satisfatório. A amostra tratada com 5 minutos apresentou picos somente em uma parte da amostra, neste caso, o polímero pode conter defeitos estruturais resultantes do processo de polimerização, que incluem, entre outros fatores, extremidades de cadeia, que são pontos de maior volume livre, vulneráveis ao ataque, mesmo apresentando porosidade, com rugosidade RMS de 103,9 nm, a amostra não foi aprovada no teste de adesão, acredita-se que o ataque tenha sido agressivo a ponto de remover parte da superfície. A amostra tratada com 15 minutos apresenta uma superfície mais uniforme, com grau de ataque relativamente maior, ou seja, picos em toda a extensão, o que explica

um ataque homogêneo da superfície favorecendo a adesão da camada metálica.

Na Figura 30 estão apresentados os espectros FTIR/ATR da superfície das amostras da blenda de PVC/ABS 20/80, sem condicionamento e condicionadas na solução sulfocrômica por 5 e 15 minutos, sob temperatura de 70 °C.

Figura 30 - Espectros FTIR/ATR das amostras da blenda de PVC/ABS 20/80 (—) sem condicionamento, (—) com tempo de imersão de 5 min e (—) com tempo de imersão de 15 min, em solução sulfocrômica com concentração de 350 g/L de ácido crômico e 400 g/L de ácido sulfúrico e temperatura de 70 °C.



Fonte: Primária (2014).

Observa-se dos espectros mostrados que houve diminuição dos picos devido ao tempo de condicionamento aplicado. No caso da blenda PVC/ABS 20/80, por conter uma quantidade significativa de ABS, os picos são característicos ao deste componente. Conforme Cristovan (2009), o espectro do ABS apresenta uma forte absorção em aproximadamente 2240 cm^{-1} proveniente da deformação axial da nitrila do grupamento acrilonitrila, a absorção 758 cm^{-1} é proveniente do estiramento do plano das ligações C-H do anel aromático do estireno do ABS, em 990 e 910 cm^{-1} atribui-se aos agrupamentos 1,4 trans-butadieno e 1,2 butadieno, respectivamente, a forte absorção próxima a 700 cm^{-1} é referente ao estiramento no plano dos grupos 1,4 cis-butadieno presentes no ABS.

Os resultados da avaliação da qualidade da deposição metálica nas amostras da blenda PVC/ABS 40/60 com soluções contendo concentrações de ácido crômico de 200, 250, 300, 350 e 400 g/L são apresentados na Tabela 15.

Tabela 15 - Avaliação da qualidade da deposição metálica nas amostras da blenda PVC/ABS 40/60 condicionadas em soluções de ácido sulfúrico e ácido crômico.

<i>Solução</i>	<i>Tempo (min)</i>	<i>Temp. (°C)</i>	<i>Inspeção Visual</i>	<i>Adesão</i>	<i>Corrosão</i>	<i>Resultado Final</i>
Ácido Crômico 200 g/L Ácido Sulfúrico 400 g/L	5	70	R	–	–	R
	10	70	R	–	–	R
	15	70	R	–	–	R
	5	60	R	–	–	R
	10	60	R	–	–	R
	15	60	R	–	–	R
	5	50	R	–	–	R
	10	50	R	–	–	R
	15	50	R	–	–	R
Ácido Crômico 250 g/L Ácido Sulfúrico 400 g/L	5	70	R	–	–	R
	10	70	R	–	–	R
	15	70	R	–	–	R
	5	60	R	–	–	R
	10	60	R	–	–	R
	15	60	R	–	–	R
	5	50	R	–	–	R
	10	50	R	–	–	R
	15	50	R	–	–	R
Ácido Crômico 300 g/L Ácido Sulfúrico 400 g/L	5	70	R	–	–	R
	10	70	R	–	–	R
	15	70	R	–	–	R
	5	60	R	–	–	R
	10	60	R	–	–	R
	15	60	R	–	–	R
	5	50	R	–	–	R
	10	50	R	–	–	R
	15	50	R	–	–	R

Continua...

Continuação da Tabela 15...

	5	70	A	R	–	R
	10	70	A	A	A	A
Ácido	15	70	A	A	A	A
Crômico	5	60	R	–	–	R
350 g/L	10	60	A	A	A	A
Ácido	15	60	A	A	A	A
Sulfúrico	5	50	R	–	–	R
400 g/L	10	50	R	–	–	R
	15	50	A	A	A	A
	5	70	A	A	A	A
	10	70	A	A	A	A
Ácido	15	70	R	–	–	R
Crômico	5	60	A	A	A	A
400g/L	10	60	A	A	A	A
Ácido	15	60	A	A	A	A
Sulfúrico	5	50	R	–	–	R
400 g/L	10	50	A	A	A	A
	15	50	A	A	A	A

Legenda - A: Aprovado; R: Reprovado; –: Não realizado.

Fonte: Primária (2014).

Na solução com concentração igual e superior a 350 g/L de ácido crômico, obteve-se peças de blendas em PVC/ABS 40/60 com melhores resultados de aderência, que para as amostras submetidas a concentrações menores de ácido crômico.

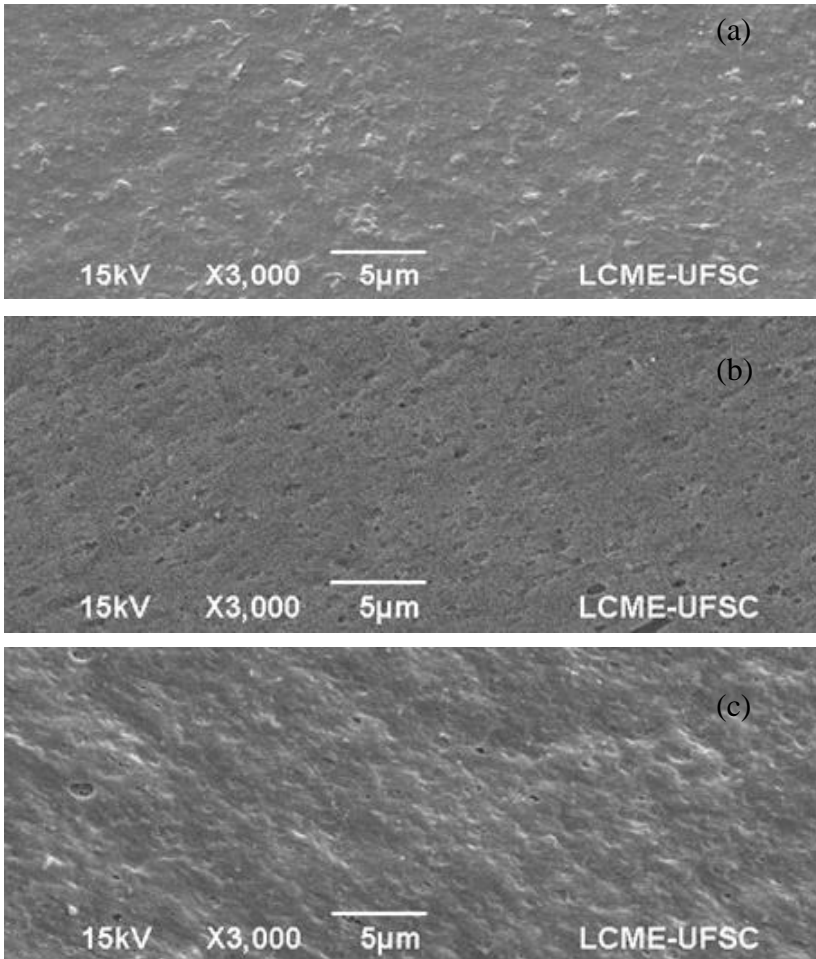
Tempo de imersão e temperatura mais baixos também influenciaram na reprovação das amostras, mostrando que concentração, temperatura e tempo relativamente baixos interferem na obtenção de uma boa adesão da camada metálica na superfície da blenda, e que também não são necessárias concentrações de 400 g/L de ácido crômico para a modificação da superfície ser eficiente.

Comparando as amostras da blenda de PVC/ABS 40/60 com as amostras de PVC puro, observou-se melhores resultados da solução condicionante sulfocrômica para a blenda, resultado este já esperado, pois conforme descrito anteriormente, a solução sulfocrômica promove ataque químico na superfície do ABS, devido a remoção dos componentes do ABS, favorecendo a adesão da camada metálica.

Na Figura 31 estão apresentadas as micrografias de MEV e na Figura 32 as imagens de AFM e gráficos do perfil da rugosidade da

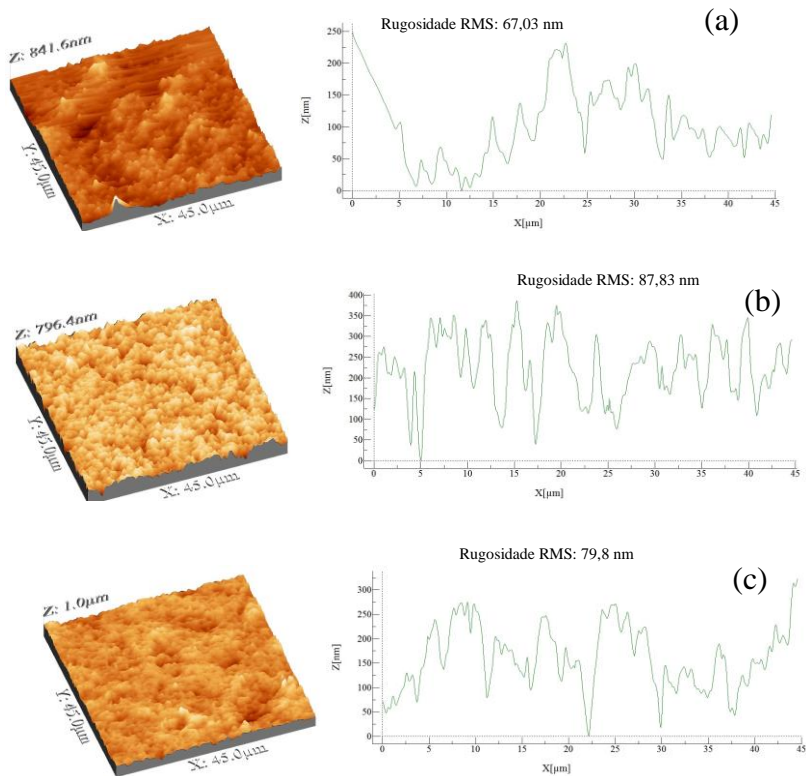
superfície das amostras da blenda de PVC/ABS 40/60 (a) condicionadas em solução sulfocrômica.

Figura 31 - Micrografia de MEV da superfície das amostras da blenda de PVC/ABS 40/60 (a) sem condicionamento, (b) com tempo de imersão de 5 min e (c) com tempo de imersão de 15 min, em solução sulfocrômica com concentração de 350 g/L de ácido crômico e 400 g/L de ácido sulfúrico e temperatura de 70 °C.



Fonte: Primária (2014).

Figura 32 – Imagens de AFM e gráficos do perfil da rugosidade da superfície das amostras da blenda PVC/ABS 40/60 (a) sem condicionamento, (b) com tempo de imersão de 5 min e (c) com tempo de imersão de 15 min, em solução sulfocrômica com concentração de 350 g/L de ácido crômico e 400 g/L de ácido sulfúrico e temperatura de 70 °C.



Fonte: Primária (2014).

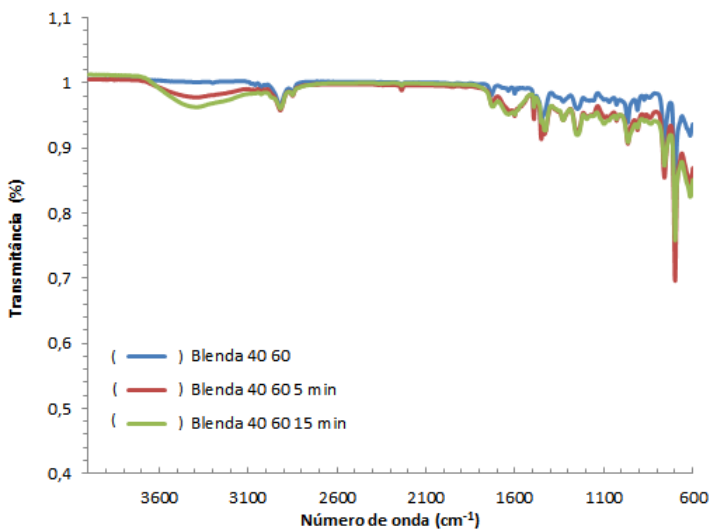
Comparando as micrografias da Figura 31 (b) com a Figura 31 (c) pode-se observar uma maior formação de poros, na amostra com menor tempo de imersão, 5 minutos, porém, foi aprovada somente no teste de inspeção visual. A amostra imersa por 15 minutos na solução condicionante foi aprovada em todos os testes aplicados (inspeção visual, adesão e corrosão), conforme Tabela 15. Na Figura 31 (c)

observa-se que, o ataque foi muito agressivo removendo parte da superfície.

Analisando as imagens de AFM, observou-se na Figura 32 (b), que a superfície apresentou picos maiores quando comparada com a da Figura 32 (c). Esta diferença na superfície das amostras da blenda PVC/ABS 40/60, em relação ao tempo de imersão aplicado, corroboram com as micrografias de MEV, nas quais se verifica um ataque superficial maior para a amostra submetida ao tempo de 5 minutos, que comparando também com os valores de rugosidade RMS houve maior rugosidade para a amostra submetida a menor tempo de imersão, sendo 87,83 nm para a amostra submetida a 5 minutos e 79,8 nm para o tempo de 15 minutos.

Na Figura 33 estão apresentados os espectros FTIR/ATR da superfície das amostras da blenda de PVC/ABS 40/60, sem condicionamento e condicionadas na solução sulfocrômica por 5 e 15 minutos, sob temperatura de 70 °C.

Figura 33 - Espectros FTIR/ATR das amostras da blenda de PVC/ABS 40/60 (—) sem condicionamento, (—) com tempo de imersão de 5 min e (—) com tempo de imersão de 15 min, em solução sulfocrômica com concentração de 350 g/L de ácido crômico e 400 g/L de ácido sulfúrico e temperatura de 70 °C.



Fonte: Primária (2014).

Em todos os espectros são observados picos entre 600 e 3000 cm^{-1} , atribuídas as ligações H–C–H e C–H presente em todos os materiais analisados, com intervalo entre 1800 e 2700 cm^{-1} . A presença de picos confirma a estrutura química do PVC, além disso, a ausência de picos na região entre 1800 e 1600 cm^{-1} podem ser atribuídos ao grupo carbonila (C=O), características para o PVC rígido. Nos estudos de fotodegradação do ABS realizados por Bokria e Schlick (2002), explicam que a uma temperatura mais elevada os picos referentes ao butadieno são mais suscetíveis a degradação que a matriz SAN.

Na Tabela 16 estão apresentados os resultados da avaliação dos testes de inspeção visual, adesão e corrosão realizados nas amostras da blenda PVC/ABS 60/40 com soluções contendo concentração de 200, 250, 300, 350 e 400 g/L de ácido crômico e 400 g/L de ácido sulfúrico no banho condicionador, sob diferentes tempos de imersão e temperatura.

Tabela 16 - Avaliação da qualidade da deposição metálica nas amostras da blenda PVC/ABS 60/40 condicionadas em solução de ácido sulfúrico e ácido crômico.

<i>Solução</i>	<i>Tempo (min)</i>	<i>Temp. (°C)</i>	<i>Inspeção Visual</i>	<i>Adesão</i>	<i>Corrosão</i>	<i>Resultado Final</i>
Ácido Crômico 200 g/L Ácido Sulfúrico 400 g/L	5	70	R	–	–	R
	10	70	R	–	–	R
	15	70	R	–	–	R
	5	60	R	–	–	R
	10	60	R	–	–	R
	15	60	R	–	–	R
	5	50	R	–	–	R
	10	50	R	–	–	R
	15	50	R	–	–	R

Continua...

Continuação da Tabela 16

	5	70	R	-	-	R
	10	70	R	-	-	R
Ácido	15	70	R	-	-	R
Crômico	5	60	R	-	-	R
250 g/L	10	60	R	-	-	R
Ácido	15	60	R	-	-	R
Sulfúrico	5	50	R	-	-	R
400 g/L	10	50	R	-	-	R
	15	50	R	-	-	R
	5	70	R	-	-	R
	10	70	R	-	-	R
	15	70	R	-	-	R
Ácido	5	60	R	-	-	R
Crômico	10	60	R	-	-	R
300 g/L	15	60	R	-	-	R
Ácido	5	50	R	-	-	R
Sulfúrico	10	50	R	-	-	R
400 g/L	15	50	R	-	-	R
	5	70	R	-	-	R
	10	70	R	-	-	R
	15	70	R	-	-	R
Ácido	5	60	R	-	-	R
Crômico	10	60	R	-	-	R
350 g/L	15	60	R	-	-	R
Ácido	5	50	R	-	-	R
Sulfúrico	10	50	R	-	-	R
400 g/L	15	50	R	-	-	R

Continuação da Tabela 16...

	5	70	R	–	–	R
	10	70	R	–	–	R
Ácido	15	70	R	–	–	R
Crômico	5	60	R	–	–	R
400g/L	10	60	R	–	–	R
Ácido	15	60	R	–	–	R
Sulfúrico	5	50	R	–	–	R
400 g/L	10	50	R	–	–	R
	15	50	R	–	–	R

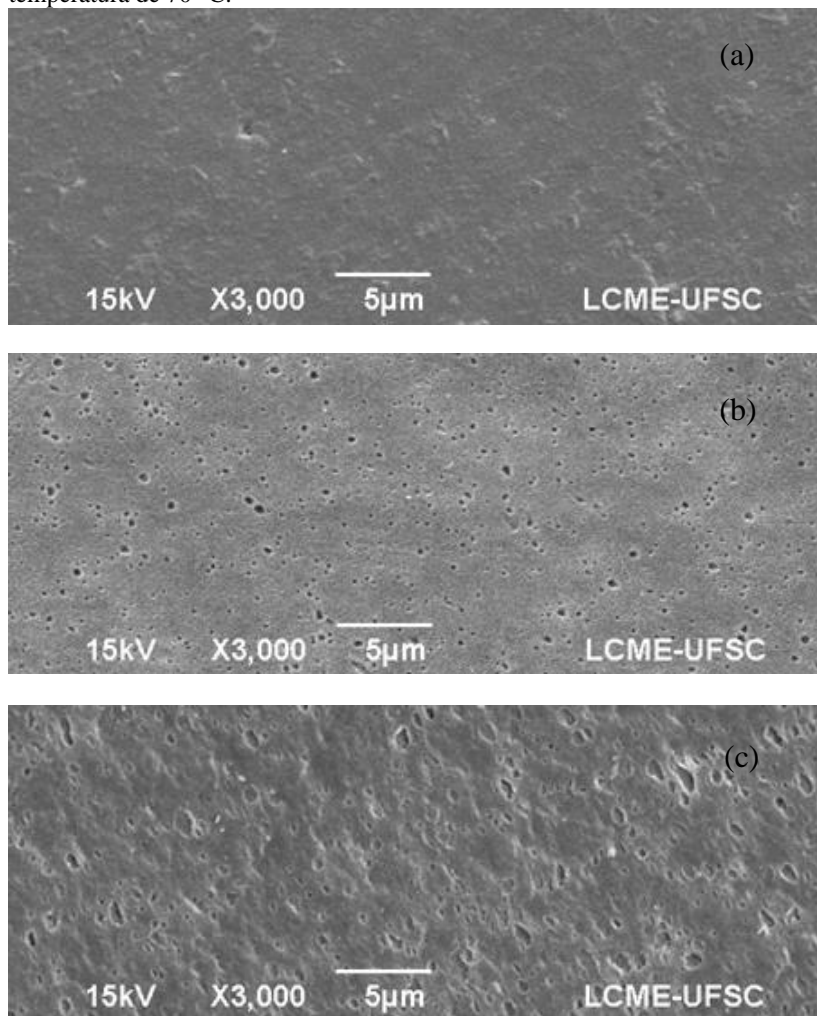
Legenda - A: Aprovado; R: Reprovado; –: Não realizado.

Fonte: Primária (2014).

Conforme análise da Tabela 16, observa-se que nenhuma das amostras obteve deposição significativa da camada química, todas foram reprovadas na inspeção visual, para todas as concentrações, temperaturas e tempos de imersão. Os resultados obtidos para esta blenda foram semelhantes aos resultados obtidos para o PVC puro, corroborando os resultados de que o ataque com solução sulfocrômica não favorece a deposição de níquel químico em amostras com maiores teores de PVC.

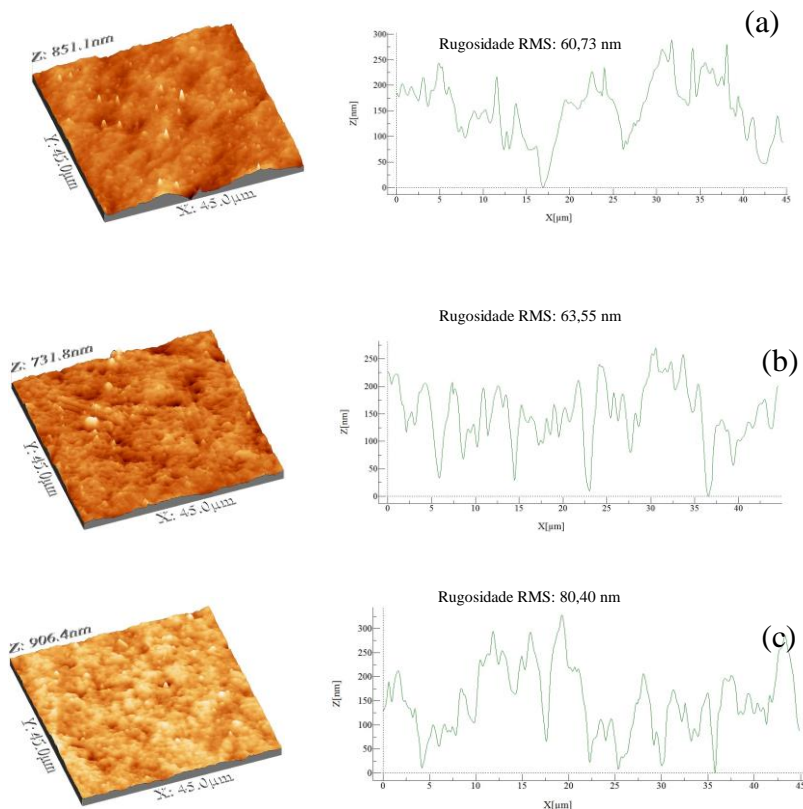
Na Figura 34 estão apresentadas as micrografias de MEV. Na Figura 35 as imagens de AFM e os gráficos do perfil de rugosidade da superfície das amostras da blenda de PVC/ABS 60/40 (a) sem condicionamento, (b) com tempo de imersão de 5 minutos e (c) com tempo de imersão de 15 minutos, em solução sulfocrômica com concentração de 350 g/L de ácido crômico e 400 g/L de ácido sulfúrico e temperatura de 70 °C.

Figura 34 - Micrografia de MEV da superfície das amostras da blenda de PVC/ABS 60/40 (a) sem condicionamento, (b) com tempo de imersão de 5 min e (c) com tempo de imersão de 15 min, em solução sulfocrômica com concentração de 350 g/L de ácido crômico e 400 g/L de ácido sulfúrico e temperatura de 70 °C.



Fonte: Primária (2014).

Figura 35 – Imagens de AFM e gráficos de perfil da rugosidade da superfície das amostras da blenda PVC/ABS 60/40 (a) sem condicionamento, (b) com tempo de imersão de 5 min e (c) com tempo de imersão de 15 min, em solução sulfocrômica com concentração de 350 g/L de ácido crômico e 400 g/L de ácido sulfúrico e temperatura de 70 °C.



Fonte: Primária (2014).

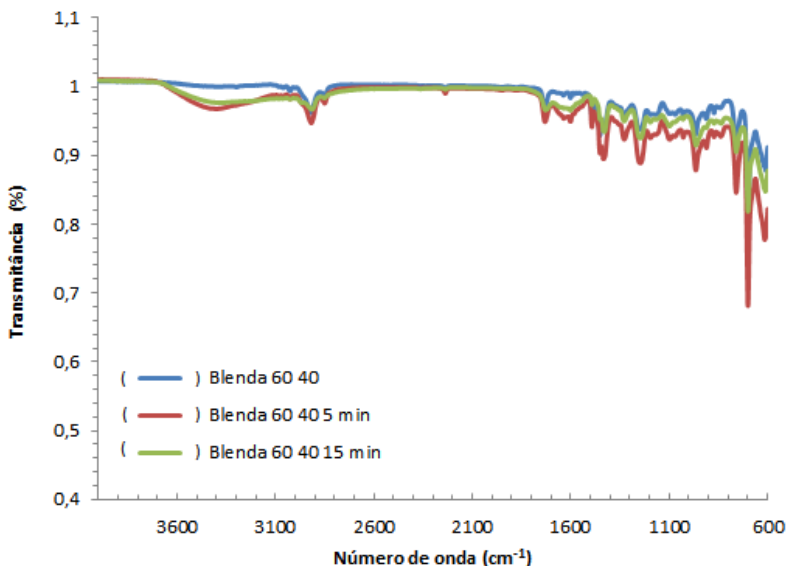
Comparando as amostras das Figuras 34 (b) e (c) com a amostra da Figura 34 (a), percebe-se que a porosidade formada pode ser devido à remoção de aglomerados, aumentando de tamanho proporcionalmente ao tempo de ataque pela solução condicionante, ou seja, 5 e 15 minutos. Nas Figuras 34 (b) e (c), observa-se que mesmo sendo reprovadas nos testes de inspeção visual e aderência, as amostras apresentaram poros na superfície analisada pelo MEV. Porém, conforme resultados

apresentados anteriormente, o tipo de poro formado pelo ataque da solução condicionante usada não favoreceu a adesão da camada metálica. Os poros são menos profundos e mais amplos, dificultando o ancoramento do metal. As imagens de AFM mostradas corroboram os resultados apresentados pelas micrografias de MEV. Verifica-se que mesmo com o aumento da rugosidade a adesão pode não ocorrer devido ao formato da porosidade.

Estudos realizados por Dotto (2003), para a morfologia de superfícies de silício atacadas em distintas condições experimentais por uma solução de hidróxido de sódio, explica que quando a solução está em contato com a superfície, os agentes reativos atacam a superfície com a mesma intensidade no instante inicial de ataque, pois a concentração dos agentes reativos da solução ainda é alta, com o passar do tempo a concentração dos íons reativos da solução vai diminuindo, e somente as regiões (ou sítios) mais susceptíveis passam a ser atacadas. O processo de ataque continua e novas regiões, que contém sítios susceptíveis, são descobertas restando apenas as regiões mais difíceis de serem atacadas, aumentando assim a resistência da superfície. Observa-se que em tempo de 15 minutos, a solução continua reativa, ou seja, atacando a superfície da amostra testada.

Na Figura 36 estão apresentados os espectros FTIR/ATR da superfície das amostras da blenda de PVC/ABS 60/40, sem condicionamento e condicionadas na solução sulfocrômica por 5 e 15 minutos, sob temperatura de 70 °C.

Figura 36 - Espectros FTIR/ATR das amostras da blenda de PVC/ABS 60/40 (—) sem condicionamento, (—) com tempo de imersão de 5 min e (—) com tempo de imersão de 15 min, em solução sulfocrômica com concentração de 350 g/L de ácido crômico e 400 g/L de ácido sulfúrico e temperatura de 70 °C.



Fonte: Primária (2014).

Nos espectros da blenda PVC/ABS 60/40, em comprimentos de onda entre 4000 e 600 cm^{-1} , foi identificado que a maior parte dos picos não apresentou deslocamento de suas posições originais, sendo que os picos dos componentes puros foram observados nas misturas realizadas. O PVC possui largo pico em 607 cm^{-1} , com ombro em 682 cm^{-1} , relacionado ao estiramento C-Cl. A comparação de alguns picos característicos do espectro do PVC mostra significativa alteração nas intensidades dos grupos CH_2 a 1425 cm^{-1} e CH a 1247 cm^{-1} (este relativo à ligação CHCl da cadeia do PVC).

4.3 ÂNGULO DE CONTATO E MOLHABILIDADE

Como é conhecido, existe uma ligação íntima entre ângulo de contato e molhabilidade ou hidrofiliicidade. Para avaliar a molhabilidade da superfície das amostras antes e após o condicionamento na solução sulfocrômica (350 g/L de ácido crômico e 400 g/L de ácido sulfúrico), sob diferentes tempos de imersão, a 70 °C, o ângulo de contato foi medido e os seus valores médios estão apresentados na Tabela 17.

Tabela 17 - Ângulo de contato médio (θ) entre a água e a superfície das amostras em temperatura ambiente.

ÂNGULO DE CONTATO (°)			
Amostras	Sem cond.	5 minutos de cond.	15 minutos de cond.
ABS Puro	86	77	73
Blenda PVC/ABS 20/80	76	67	67
Blenda PVC/ABS 40/60	78	73	73
Blenda PVC/ABS 60/40	60	70	58
PVC Puro	97	82	64

Fonte: Primária (2014).

Nota-se que houve diferença significativa no ângulo de contato para o PVC puro e o ABS puro após o condicionamento. As amostras sem condicionamento apresentaram os valores mais altos ângulos de contato, ou seja, menor molhabilidade.

No geral, as blendas de PVC/ABS apresentaram valores do ângulo de contato mais baixos que a dos polímeros puros, este efeito pode ter sido ocasionado devido à mistura do PVC com o ABS, o que se esperava é que os valores ficassem entre 86 e 97, porém o resultado do ângulo de contato mostrou que a mistura proporciona uma superfície diferente da dos materiais puros.

As melhores condições em que as amostras foram aprovadas nos testes de adesão foram submetidas a tempos de 15 minutos e temperatura de 70 °C. Nestes casos ocorre uma diminuição no ângulo de contato com aumento do tempo de tratamento em solução sulfocrômica sendo mais significativo para os polímeros puros, ou seja, PVC e ABS, que para as blendas.

5 CONCLUSÕES

A partir dos ensaios realizados de pré-tratamento químico empregando soluções com diferentes reagentes, concentrações, temperatura e tempo de imersão, verificou-se que é possível definir uma solução de banho condicionador que proporcione adesão metálica nas peças de PVC puro e de blendas de PVC/ABS similares aos já obtidos para o terpolímero ABS.

Das soluções condicionantes testadas (ácido clorídrico, ácido sulfúrico, água régia, ácido nítrico e solução sulfocrômica), a solução sulfocrômica é a mais indicada, pois apresentou melhores resultados de adesão nas amostras de PVC e blendas de PVC/ABS 20/80 e 40/60, quando empregada com concentração de 350g/L de ácido crômico e 400 g/L de ácido sulfúrico, com temperatura de 70 °C e tempos de imersão de 15 minutos.

Foi possível reduzir a concentração de 400 g/L de ácido crômico, normalmente empregada pelas indústrias galvanicas, até uma concentração de 350 g/L. Para as condições operacionais empregadas, a temperatura de 70 °C e o tempo de imersão de 15 minutos mostraram ser mais favoráveis à adesão, sem ocasionar perda da qualidade do produto final em relação à inspeção visual, testes de adesão e de corrosão.

O PVC mostrou ser menos susceptível ao ataque químico do que o ABS em todas as soluções condicionantes testadas. Blendas com maiores proporções de PVC, como 60/40, apresentaram poucas alterações na superfície mesmo empregando solução sulfocrômica em condições operacionais mais severas, sendo reprovadas nos ensaios de adesão metálica.

As alterações ocasionadas na superfície das amostras mostraram ser dependentes da composição do material e das condições operacionais empregadas no pré-tratamento. Superfícies com maior rugosidade, presença significativa de poros, cavidades e reentrâncias distribuídas de forma homogênea, ocasionadas principalmente pela remoção de grupos químicos após pré-tratamento químico, foram mais favoráveis à deposição metálica no processo de cromagem. Estas alterações contribuem para o ancoramento metálico na superfície do material.

6 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

- Testar peças com geometria diferente da amostra testada, objetivando visualizar a qualidade da deposição metálica em diferentes zonas de densidade elétrica da peça no processo de cromagem.
- Determinar o rendimento das soluções condicionantes aprovadas.
- Usar outras formulações de PVC.
- Avaliar por Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS – *X-ray Photoelectron Spectroscopy*) as modificações químicas na superfície das amostras tratadas.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 8094**: Material metálico revestido e não-revestido - Corrosão por exposição à névoa salina. Rio de Janeiro, RJ, 1983.

ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 10283**: Revestimentos eletrolíticos de metais e plásticos sanitários. Rio de Janeiro, RJ, 2008.

ABTS. Associação Brasileira de Tratamento de Superfície. **Apostila do curso de galvanoplastia**. São Paulo, SP, 2009.

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

ALVES, J. P. D.; RODOLFO JUNIOR., A. Análise do processo de gelificação de resinas e compostos de PVC suspensão. **Polímeros** [online]. 2006, v.16, n. 2, p. 165-173, 2006.

ASTM D 1822: Standard Test Method for Tensile-Impact Energy to Break Plastics and Electrical Insulating Materials.

BOCKORNY, G.; LEMOS A. L.; KINDLEIN JUNIOR, W. Design de embalagens e saúde humana: análise de plastificantes em filmes flexíveis de PVC. *In*: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 12, Florianópolis, Santa Catarina, 2013.

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

BORGIO, E. **Processos galvânicos comuns e modernos**. Disponível em: <http://www.swi.com.br/~crq_ix/pal/palestra18_01.htm>. Acesso em: 21 jun. 2012.

BOS, A.; FELS, C. Metalização direta de plásticos ABS e ABS-PC. **Revista Tratamento de Superfície**, São Paulo, n. 172, p. 68-71, mar./abr., 2012.

BOUQUET, G. Chapter 14: *Rubber Particle Formation in Mass ABS. Modern syrenic polymers: polystyrenes and styrenic copolymers*, Hoboken, New Jersey, 2003.

BRASKEM. **Boletim Técnico**, São Paulo, 2 PVC. jul., 2002.

BROCHERIEUX, A. *et al. Characterization of nickel filmes deposited by cold remote nitrogen plasma on acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer. Applied surface science*, França, n. 90, p. 47-58, 1995.

BRUYN, K. *et al. Study of pretreatment methods for vacuum metallization of plastics. Surface and Coatings technology*, p. 710-715, 2003.

BRYDSON, John Andrew. *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*, n. 13, p. 254-255, 1995.

BUZETO, F. A. **Modificação de superfície da borracha natural por descarga corona**. 2008. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Campinas.

CANEVAROLO JUNIOR, S. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2003.

CHAN, C. M. *Polymer. Surface Modification and Characterization*. Munich: Hanser/Gardner Publications INC., 1994.

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

COLEMAN, P. B. **Practical sampling techniques for infrared analysis**. Florida: CRC Press, Inc. 1993.

COLOM, X. *et al.* *Optimización de la etapa de mordentado en el proceso de electrodeposición de cobre sobre piezas de ABS (Acrinolitrilo Butadieno Estireno)*. **Afinidad**, p. 377-381, out., 1997.

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

CRISTOVAN, F. H. **Preparação e caracterização de blendas de PANI/ABS**. 2009. 181f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade de São Carlos, São Carlos.

CYCOLAC. **GE Plastics**. São Paulo, UL, 2000.

DAIMLERCHRYSLER. **NORMA DBL – 8465**: especificações para fornecimento de peças de plástico com revestimentos metálicos eletrodepositados. Mercedes Benz do Brasil, São Paulo, out., 2002.

DALCIN, G. B. **Ensaio mecânicos**. Curso de Engenharia Mecânica, **Universidade Regional Integrada** do Alto Uruguai e das **Missões** (URI)- URI, Erechim, RS, 2007.

DALFRÉ, G. M. **Cruzetas de polímeros reciclados**: caracterização dos materiais, análise numérica e ensaios de modelos reduzidos. 2007. 166f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade de São Carlos, São Carlos.

DOTTO, M. E. R.. **Universalidade e leis de escalas em amostras de silício atacadas quimicamente**. 2003. 172f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

ENDO, K.; EMORI, N. *Dechlorination of Poly (vinyl chloride) Without Anomalous Units Under High Pressure and a High Temperature in Water*. **Polymer Degradation and Stability**, v. 74, p.113-117, 2001.

ESQUIVEL, J. M. D. Catalizadores y Microscopia Electronica. *In*: CURSO IBERO-AMERICANO SOBRE CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES E ADSORVENTES. 2, São Carlos, p. 64-91, 2001.

FARIA, E. C. **Blendas de poli(cloreto de vinila) e do elastômero termoplástico poli[estireno-g-(etileno-co-prpileno-co-dieno)-g-acrilonitrila]**. Campinas: UNICAMP, 2008.

FERREIRA, B. Especificação do produto. **Boletim técnico**, Paraná, 2004.

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

GALEMBECK, F. Superfícies de polietileno, suas características e sua adesão. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, nov./dez, 1991.

GARBASSI, F.; MORRAS, M.; OCCHIELLO, E. *Polymer surfaces – from physics to technology*. Chichester, John Wiley & Sons, 1994.

GRISA, A. M. C. *et al.* Degradação biológica do PVC em aterro sanitário e avaliação microbiológica. **Polímeros**, São Carlos, v. 21, n. 3., 2011.

GRIZZO, L. H.; HAGE JUNIOR, E.; LAURINI, R. V.; Desenvolvimento de PVC reforçado com fibras de vidro longas para fabricação de produtos moldados. **Polímeros**, São Carlos, v. 21, n. 5, p. 369-375, 2011.

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

GUI-XIANG, W. *et al.* *Process of direct copper plating on ABS plastics – Applied surface science*. **ScienceDirect**, p. 480-484, 2006.

JANDT, K. D. *Developments and perspectives of scanning probe microscopy (SPM) on organic materials*. *Materials Science and Engineering R. Reports*, Lausanne, v. 21, p. 221-295, 1998.

KULICH, D. M. *et al.* Resinas ABS. In: KIRK, Othmer (Eds.). **Enciclopédia de Tecnologia Química**. v. 1. Nova York: John Wiley & Sons, 1993, p. 391-411.

KULSHESHTHA, A. K.; SINGH, B. P.; SHARMA, Y. N. *Viscometric determination of compatibility in PVC/ABS polyblends – I. Viscosity composition plots. European Polymer journal*, v. 24, p. 29-31, 1988.

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

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

KUREK, A. P.; SELLIN, N.; GELSLEICHTER, M. Redução e substituição do ácido crômico na etapa de condicionamento de ABS para metalização. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 19, p. 248-254, 2009.

LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO E. **Caracterização de polímeros: determinação de peso molecular e análise térmica.** Rio de Janeiro: E-papers, 2001.

MANDICH, N. V.; KRULIK, G. A. *On the mechanisms of plastics. Plating and Surface Finish*, dez., 1993.

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

MORONA, J. **Estudo da viabilidade do uso de blendas de poliestireno reciclado e polipropileno.** Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

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

NUNES, L. R.; RODOLFO JUNIOR, A.; ORMANJI, W. **Tecnologia do PVC.** 2. ed. São Paulo: Braskem, 2006.

PAUL, D. R.; BARLOW, J. W.; KESKKULA, H. *Encyclopedia of polymer science and engineering*. 2. ed., v. 12. New York: John Wiley & Sons, 1988.

PEY-CHI YEN. *Polymer communications*. **Polymer**, Taiwan, v. 36, n. 17, p 3399-4000, 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: 21 jun. 2012.

RAMANI, R.; RANGANATHAIAH, C. *Degradation of acrylonitrile-butadiene-styrene nd polycarbonate by UV irradiation*. **Polymer degradation and stability**, Índia, n. 69, p. 347-354, 2000.

ROCHA, C. E. **Efeito do teor de cromo no processamento da galvânica automática da docol**. 2009. Monografia (Graduação em Engenharia Química) - Universidade da Região de Joinville, Joinville.

RODOLFO JUNIIO, A.; MEI, L. H. I. *Mechanisms of PVC termal degradation and stabilization: a review*. **Polímeros**, São Carlos, v. 17; n. 3, jul./set., 2007.

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

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**. 2002. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade de Campinas, Campinas.

SHARMA, Y. N.; SINGH, B. P.; KULSHRESHTHA, A. K. *Viscometric determination of compatibility in PVC/ABS polyblends*

II.Reduced viscosity – concentration plots. Eur. Polym. J., v. 24, n. 1, p. 33-35, 1988.

SILLOS, R. M. **Curso de injeção e cromação de plásticos**. São Paulo: SurTec do Brasil, 2005.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRIL, T. C. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 5. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1994.

SIMIELLI, Edson. Curso sobre plástico de engenharia. **Associação Brasileira de Polímeros**, São Paulo, 1994.

SOARES, E. P. **Caracterização de componentes inorgânicos e tipos de polímeros em materiais plásticos metalizados**. 2002. Dissertação (Mestrado em energia nuclear) – Ipen, São Paulo.

SOUZA, P. G. **Estudo da incorporação do óleo de mamona no PVC em substituição ao DOP**, 2009. 78f. Trabalho de conclusão de curso (Tecnologia em Processo de Produção) – Centro Tecnológico da Zona Leste, São Paulo.

SPIER, V. C. **Caracterização espectroscópica e cromatográfica de copolímeros biodegradáveis**. 2005. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade do Estado de Santa Catarina, Florianópolis.

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

TANG, X. *et al. Research on a new surface activation process for electroless plating on ABS plastic – Materials letters. Science Direct*, China, n. 62, p. 1089-1091, 2008.

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

UTRACKI L, A. **Polymer Blends Handbook**. v. 1. Kluwer Academic Pub, 2003.

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

WIEBECK, H.; HARADA, J. **Plásticos de engenharia: tecnologia e aplicações**. São Paulo: Artliber, 2005.

ZAPORALLI, D. Galvanoplastia, um mercado reluzente. **Revista química e Derivados**. Disponível em: <<http://www.plastico.com.br/revista/pm370/galvanoplastia1.htm>>. Acesso em: 21 jun. 2012.

APÊNDICE A – Publicações

KUREK, A. P.; LOPES, C. N.; ARAÚJO, P. H. H.; SELLIN, N. Modificação da superfície de peças em PVC e blendas PVC/ABS para adesão de camadas metálicas no processo de cromagem. *In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS - CBECIMAT*, 20. 2012, Joinville. **Anais do XX CBECIMAT**. v. XX. p. 10771-10778. São Paulo: Metallum, 2012.

KUREK, A. P.; LOPES, C. N.; ARAÚJO, P. H. H.; SELLIN, N. Condicionamento com solução sulfocrômica de superfície de peças em PVC e blenda PVC/ABS para adesão metálica. *In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS - CBPol*, 12. 2013, Florianópolis. **Anais....** v. 12. p. 1-4. Florianópolis, SC, 2013.

KUREK, A. P.; DOTTO, M. E. R.; ARAÚJO, P. H. H.; SELLIN, N. Avaliação da morfologia da superfície de pelas em terpolímero ABS e em PVC após condicionamento químico. *In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA – COBEQ*. 20. 2014, Florianópolis. **Anais....** Florianópolis, SC, 2014.

KUREK, A. P.; ARAÚJO, P. H. H.; SELLIN, N. LOPES, C. N. Análise da superfície de peças de PVC e blendas de PVC/ABS antes e após a modificação para adesão de camadas metálicas. *In: SIMPÓSIO LATINO AMERICANO DE POLÍMEROS – SLAP*. 14. 2014, Porto de Galinhas, PE. **Anais....** Porto de Galinhas, PE, 2014.

KUREK, A. P.; DOTTO, M. E. R.; SELLIN, N.; ARAÚJO, P. H. H. Tratamento químico superficial e metalização de ABS, PVC e blendas de PVC/ABS. **Polímeros – Ciência e tecnologia**, São Carlos (submetido).