

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE JOINVILLE
CURSO DE ENGENHARIA DE INFRAESTRUTURA

Ana Paula Martins Gomes

**Metalização em substratos poliméricos aplicados no setor de materiais
sanitários.**

Joinville
2016

Ana Paula Martins Gomes

Metalização em substratos poliméricos aplicados no setor de materiais sanitários.

Trabalho de conclusão de curso apresentado como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Infraestrutura, na Universidade Federal de Santa Catarina.

Orientadora: Dra. Viviane Lilian Soethe.
Co-Orientador: Dr. Moisés Luiz Parucker

Joinville

2016

ANA PAULA MARTINS GOMES

Metalização em substratos poliméricos aplicados no setor de materiais sanitários.

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Centro de Joinville na Universidade Federal de Santa Catarina, como requisito parcial para a obtenção do título de Engenheiro de Infraestrutura.

Joinville, 5 de Julho de 2016

Prof^a Valéria Bernack

UFSC - Campus Joinville

Centro de Joinville

Coordenadora do Curso de Engenharia de Infraestrutura

Banca examinadora:

Prof.^a Viviane Lilian Soethe, Dra.

Orientadora

Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Moisés Luiz Parucker, Dr.

Co-orientador

Universidade Federal de Itajubá

Prof. Gabriel Benedet Dutra, Dr.

Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Rafael Gallina Delatorre, Dr.

Universidade Federal de Santa Catarina

AGRADECIMENTOS

Chegou o grande dia. Com força, foco, fé e muito amor cheguei até aqui. Final de uma etapa, início de muitas outras. Mas, ao encerrar este ciclo, sinto que é o momento de fechar os olhos, fazer uma prece, sorrir e agradecer. Uma conquista tão importante e que não foi mérito apenas meu, portanto, aos que comigo estiveram, expresso minha gratidão:

Primeiramente a Deus, grande Pai e Mestre, que soube me dar forças nos momentos difíceis e colocar pessoas queridas ao meu lado, incentivando-me com palavras de carinho e conforto!

A minha mãe Cristine, a quem dedico todas as minhas conquistas, pois sem ela nada que sou hoje seria possível. Obrigada mãe pelo carinho, valores, paciência e principalmente pela dedicação comigo. A ti dedico este trabalho.

Ao meu pai Lindolfo, muito obrigada pelo apoio e dedicação nesta trajetória e pela educação que me concedeu.

Ao meu irmão Rafael, pelo companheirismo, cumplicidade e por vibrar sempre com minhas conquistas. E que agora brinda-me com o melhor presente de todos: um sobrinho. Obrigada Rafael por ser meu parceiro em todas as horas.

Ao meu namorado Gilberto, pelo companheirismo nestes anos todos. Só nós sabemos do quanto tivemos que abrir mão para poder viver este sonho juntos. Obrigada pela paciência, amor e infinita motivação, por acreditar em mim, mesmo quando nem eu acreditava. Eu te amo.

Aos meus avós Noemia, Geci e Maria! Sou grata por estarem sempre presentes na minha vida e principalmente me dando forças e me incentivando.

Aos meus padrinhos Jackson e Raquel pelo amor, carinho, ombro amigo e principalmente pela dedicação comigo, vocês são meus exemplos!

A minha orientadora Viviane, expresso imensurável gratidão, por me adotar como filha e me ajudar em cada passo na vida acadêmica. Muito obrigada pela confiança, carinho e atenção, sem você não teria chegado aonde cheguei. Professora, como você nos mostra o verdadeiro sentido de ensinar. Obrigada por estes quatro anos de parceria, e que possamos juntas realizar muito mais.

Ao meu co-orientador Moisés, por ter contribuído na minha formação e me ajudado inúmeras vezes. Obrigada por me auxiliar nesta etapa tão importante.

Ao meu time da companhia Whirlpool Latin America, pela confiança, oportunidade, carinho e pela compreensão nos momentos em que me fiz ausente, sem vocês este sonho não seria possível. Muito obrigada pela parceria!

À Universidade Federal de Santa Catarina (campus Joinville), seus professores e servidores que fizeram parte desta trajetória, obrigada por terem contribuído na minha formação, em especial à servidora Luciana, que sempre fez a diferença para auxiliar os alunos, sua dedicação é inspiradora.

À Universidade Estadual de Santa Catarina por ceder seus laboratórios para a realização deste trabalho, em particular ao Prof. Julio, por sempre estar disposto a sanar minhas dúvidas e auxiliar em todo o processo.

As minhas grandes amigas que o colégio me deu e quero tê-las para a vida inteira, Carolina, Bianca, Luana, Sarah e Thaís, obrigada pelos conselhos, ombro amigo e porque, mesmo quando estive muito ausente, vocês estavam comigo nesta jornada.

A todos os amigos e colegas que a universidade me proporcionou, pelo companheirismo, pelas risadas e parcerias feitas, em especial minha grande amiga Priscilla, pela ajuda e pelo incentivo nesta etapa.

E a todos que contribuíram de forma direta ou indiretamente na minha graduação e na conclusão deste trabalho, meu sincero muito obrigada!

Encerro meu trabalho de conclusão de curso, minha graduação, com a certeza de ser uma pessoa abençoada por ter tantos anjos de Deus ao meu lado, por ser amada e por saber amar.

Ainda, ratifico que o término desta jornada marcará uma fase muito importante na minha vida e desejo, como forma de demonstrar minha gratidão, levar meus conhecimentos aqui adquiridos para a vida prática, na busca de soluções para o bem comum e a dignidade do ser humano.

RESUMO

Com o mercado cada vez mais competitivo, a necessidade das empresas buscarem inovações com sustentabilidade, tornou-se uma grande estratégia para o destaque das mesmas no mundo dos negócios. Neste sentido, a elaboração de produtos com a utilização de técnicas menos agressivas ao meio ambiente, tornou-se fundamental para o segmento industrial atual.

Neste contexto, podemos citar os métodos atuais utilizados para o revestimento de superfícies variadas, empregadas em diferentes segmentos da indústria. Verifica-se a utilização de recobrimentos metálicos em aplicações que visam aumento de propriedades mecânicas, como em ferramentas de corte e matrizes; funcionalização de superfícies, como por exemplo, na elaboração de células solares de alto desempenho e também, com fins decorativos, em acabamentos de telefones celulares, jóias e na indústria de materiais sanitários. Com a união de dois materiais (substrato e revestimento), é possível obter um produto com propriedades capazes de atender diversas aplicações, sendo este o motivo pelo qual a técnica de revestimento/metalização de materiais vem se destacando.

As indústrias de materiais sanitários utilizam diferentes técnicas de metalização de superfícies poliméricas, devido, principalmente, a necessidade de se obter peças de qualidade com bom acabamento estético e baixo valor agregado.

O processo mais utilizado hoje para metalização de superfícies, neste segmento, é a galvanoplastia, porém, apresenta uma série de questões a serem avaliadas, principalmente no que tange a formação de resíduos industriais gerados durante o processo. De forma a minimizar este problema, têm-se buscado desenvolver e estudar outras técnicas de metalização capazes de atender este setor, como o processo de metalização por plasma. Esta técnica apresenta resultados excelentes, como acabamento, controle das variáveis, sendo considerada uma técnica ambientalmente correta.

No presente trabalho, buscou-se estudar a aplicabilidade de uma técnica de metalização por plasma para obtenção de revestimentos metálicos sobre substratos poliméricos frequentemente utilizados no setor de materiais sanitários. Desta forma, filmes finos de alumínio foram depositados sobre substratos de ABS com o objetivo de avaliar a influência de tratamentos anteriores à metalização na adesão e na qualidade superficial do revestimento. Para a realização das caracterizações foram utilizadas técnicas e processos comumente empregados na indústria de materiais sanitários para controle de qualidade dos produtos.

O estudo demonstra que os filmes finos obtidos apresentaram qualidade superficial e em termos de adesão capazes de satisfazer os requisitos deste segmento da indústria. Isto demonstra que a técnica estudada apresenta potencial de aplicação para revestimento de materiais sanitários como torneiras e ralos de banheiro confeccionados de polímero.

Palavras-chaves: Filmes finos. Indústria de materiais sanitários. Polímeros. Plasma.

ABSTRACT

Within an increasingly competitive market, the need for innovations with sustainability has become a major strategy to be highlighted in the business area. In order to reach this stage, the development of products using less aggressive techniques to the environment is crucial to the current industrial segment.

In this context, it can be cited the current methods of applying coats to various surfaces, which are employed in many segments of industry. It has been verified that the use of metallic coatings in order to increase mechanical properties is used in applications, such as cutting tools and dies; functionalization of surfaces in the development of high performance solar cells and also for decorative purposes in mobile phones, jewelry and sanitary parts industry. With the union of two materials (substrate and coating) is possible to obtain a product with properties able to meet various applications, which is the main reason why the coating / plating technique in materials has been emphasized.

The sanitary materials industries use different techniques of metallization of polymer surfaces, mainly due to the need in obtaining quality parts with good esthetic finish and low value.

The most widely process used today for metal surfaces is the electroplating. However, it presents a number of issues to be evaluated, especially regarding the formation of industrial waste generated during the process. In order to minimize this, it has been currently studied the development of other metallization techniques to meet this sector, such as the metallization process of plasma. This technique provides excellent results in finishing and control of variables and is also considered an environmentally friendly technique.

This study has sought the applicability of a metallization technique for obtaining plasma of metal coatings on polymeric substrates commonly used in sanitary parts industries. Thus, aluminum thin films were deposited on ABS substrates to evaluate the influence of prior treatment with metallization on adhesion and surface quality of the coating. To carry out the characterization there were used techniques and processes commonly found in sanitary parts industry for products quality control.

This paper shows that the thin film obtained presented surface quality and terms of adhesion capable to satisfy the requirements of this segment of industry. This attest the applicability potential of the studied technique in sanitary parts coating such as faucets and bathroom drains made of polymer.

Keywords: Thin films. Industry sanitary materials. Polymers. Plasma.

Lista de figura

Figura 1 – Processo de eletrodeposição	18
Figura 2 - Fluxograma esquemático dos banhos utilizados para um processo de galvanização com zinco	18
Figura 3 – Esquema representativo de técnica stuttering convencional (a) e magnetron sputtering (b).	23
Figura 4 - Fluxograma evidenciando a forma de obtenção do ABS	28
Figura 5 - Torneira de polímero metalizada	29
Figura 6 - (a) Imagem ilustrativa do equipamento de deposição utilizado evidenciando as partes que o constituem; (b) foto do equipamento utilizado no processo de metalização.....	30
Figura 7 - Imagem ilustrativa de uma torneira em ABS sem metalização, utilizada como substrato das metalizações	31
Figura 8 - Equipamento utilizado para a realização do pré-tratamento por plasma do Laboratório de Plasmas da UDESC.	33
Figura 9 - Ângulo de contato medido entre uma superfície sólida com uma gota.	34
Figura 10 - Esquema de goniômetro utilizado para análise de ângulo de contato. ...	34
Figura 11 – Esquema de molhabilidade da gota pelo material em uma análise de ângulo de contato.....	35
Figura 12 - Equipamentos utilizados para a realização do ensaio de riscamento.	38
Figura 13 - Equipamento de dureza Rockwell.....	39
Figura 14 - Avaliação da adesão de acordo com a norma VDI 3824.	40
Figura 15 - Equipamento de Névoa Salina utilizada nos ensaios.....	41
Figura 16 - Imagem ilustrativa de duas amostras obtidas com a primeira varredura de parâmetros.	43
Figura 17 - Amostras confeccionadas com variação de corrente/tensão.	44
Figura 18 - Imagem ilustrativa das amostras obtidas com variação da distância alvo/substrato.	45
Figura 19 - Imagem ilustrativa das mostras obtidas com variação de pressão.	46
Figura 20 - Amostras de referência e parâmetros utilizados.	48
Figura 21 - Imagem do pré-tratamento por plasma (a) destacando as amostras alocadas na descarga de argônio e (b) o plasma ao redor da amostra.	49
Figura 22 - Ângulo de contato da amostra 0 (sem tratamento).	50
Figura 23 - Imagens do ângulo de contato em cada amostra.	51
Figura 24 – Imagem superficial das amostras após o teste de riscamento.....	54
Figura 25 – Comparação das amostras após o teste de riscamento com os padrões da norma NBR 11003:2009.	55
Figura 26 – Perfil da indentação realizada nos filmes após ensaio de dureza.	56
Figura 27 - Análise comparativa do resultado do teste de adesão por indentação com a norma VDI 3824.	57
Figura 28 - Amostras na câmera de salt spray.....	59
Figura 29 - Amostras após a exposição de 36 horas à nevoa salina	60

Figura 30 - Amostras 7 e 8 após o ensaio em névoa salina.....61

Lista de abreviações

PVD - Physical Vapour Deposition ou deposição física a vapor

TMS - Triodo Magnetron sputtering

ABS - Acrilonitrilo-butadieno-estireno

MS - Magnetron Sputtering

PET – Politereftalato

ABAL- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO ALUMÍNIO

LABPLASMA - Laboratório de Plasmas

UDESC – Universidade Estadual de Santa Catarina

Al – Alumínio

Lista de tabelas

Tabela 1 - Parâmetros utilizados para a medição do ângulo de contato.....	36
Tabela 2 - Referência para testes comparativos de riscamento em filmes finos.....	37
Tabela 3- Parâmetros de metalização utilizados para obtenção das amostras de referência	42
Tabela 4 - Parâmetros de metalização utilizados para obtenção das peças com variação de corrente.....	43
Tabela 5 - Parâmetros utilizados para obtenção das amostras com variação da distância entre o alvo e o substrato.....	45
Tabela 6 - Amostras de referência obtidas com variação da distância entre o alvo e o substrato.....	46
Tabela 7 - Parâmetros de metalização utilizados para as amostras pré tratadas.	50
Tabela 8 - Ângulo de contato amostra não tratada.	50
Tabela 9 - Resultado da medição do ângulo de contato das amostras pré-tratadas.	51

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	11
Objetivo geral:	13
Objetivos específicos:	13
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	14
2.1 Metalizações de materiais poliméricos.....	14
2.2.1 Metalização do setor de materiais sanitários.....	16
2.2 Métodos de metalização.....	16
2.2.1 Eletrodeposição	16
2.2.2 Metalização a vácuo	20
2.2.3 Metalização por Magnetron Sputtering.....	22
2.3 Adesão entre filme e substrato	24
3. METODOLOGIA	27
3.1 Materiais.....	27
3.1.1 Substrato: ABS	27
3.1.2 Material do Filme: Alumínio.....	28
3.2 Métodos.....	29
3.2.1 Detalhamento do aparato experimental	29
3.3 Preparação das amostras	30
3.4 Deposição de filmes de alumínio em ABS.....	31
3.5 Pré tratamento.....	32
3.6 Ângulo de contato.....	33
3.7 Testes de adesão	36
3.7.1 Teste de riscamento	36
3.7.2 Adesão por ensaio de dureza Rockwell	38
3.7.3 Ensaio névoa salina (salt spray)	40
3.7.4 Resistência à limpeza (teste do álcool)	41
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	42
4.1 Parâmetros estudados.....	42
4.1.1 Corrente.....	43
4.1.2 Distância substrato/alvo	44
4.1.3 Pressão	45

4.2 Amostras modificadas estruturalmente	47
4.3 Caracterização dos filmes finos.....	50
4.3.1 Ângulo de contato	50
4.3.2 Riscamento.....	54
4.3.3 Adesão por dureza.....	55
4.3.4 Resistência à limpeza (teste com álcool)	58
4.3.5 Ensaio em Névoa Salina (salt spray)	58
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS	62
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	63
7. REFERÊNCIAS	64

1. INTRODUÇÃO

Com o avanço tecnológico industrial, cada vez mais, busca-se materiais com excelentes propriedades, porém, que sejam harmoniosos com o meio ambiente e a cadeia existente do processo de descarte deste material. Neste sentido, os polímeros tornaram-se materiais interessantes do ponto de vista econômico apresentando uma vasta gama de aplicações em diversos segmentos da indústria. Segundo Piatti e Rodrigues (2005), os polímeros são materiais versáteis, possuindo diferentes aplicações, e apesar dessa flexibilidade, esses materiais apresentam algumas propriedades físicas não desejadas, como a baixa resistência mecânica, o que restringe sua utilização.

Soethe (2004) afirma que, o tratamento e revestimento de superfícies vem de encontro a adequação dos materiais poliméricos para cada tipo de emprego sem modificar a estrutura do mesmo. Diversas técnicas podem ser empregadas para alterar as propriedades dos polímeros, sendo as mais utilizadas, eletrodeposição, aspersão térmica, physical vapour deposition (PVD).

A metalização de polímeros por sputtering permite alterar as propriedades destes materiais sem agressão ao substrato, sendo pouco nociva ao meio ambiente (SOARES, 2002). Outras razões que contribuem para a utilização de técnicas que promovam mudanças nas propriedades do polímero são a melhoria de biocompatibilidade, adesão e a compatibilidade entre materiais poliméricos com outros materiais (GUIMARÃES, 2004).

Atualmente, o processo mais utilizado para o revestimento de polímeros empregados no setor de materiais sanitários é a técnica de eletrodeposição, ou galvanização. A galvanização exige que uma sequência de banhos sejam utilizadas para que o acabamento final seja atingido, sendo que, por meio da eletrólise, na transferência de íons de um eletrodo para a superfície o substrato é revestido com o material desejado (SILVA; FALDINI, 2015).

Apesar de comum, a galvanização é considerada uma técnica ultrapassada como forma de recobrimento, isto porque, os resíduos gerados pelos banhos eletrolíticos são nocivos à saúde humana e ao meio ambiente. Indústrias que

utilizam esta técnica necessitam tratar os resíduos sólidos e líquidos concedendo o destino adequado para cada um deles, gerando custos demasiadamente elevados (VAZ, 2009).

Segundo Santos 2013, os processos de deposição física a vapor (PVD) vêm se destacando na indústria devido, principalmente, a versatilidade do processo e a qualidade do recobrimento, além de possuir um carácter sustentável: “No processo PVD a geração e o transporte de vapores a partir da fonte geradora até o substrato é realizado por meio físico. Estes processos ocorrem a baixas pressões.” (SOETHE, 2004, p. 5).

Uma das mais importantes técnicas PVD é o Sputtering. O potencial da utilização de sputtering para metalização de polímero recai principalmente na possibilidade de reduzir a degradação do material polimérico, aumentar a resistência mecânica do conjunto, obter propriedades físicas desejadas para cada aplicação e até mesmo proporcionar características estéticas diferenciadas (KÜCHLER, 2004).

Nesta técnica, átomos são ejetados de um alvo metálico e levados até a superfície do substrato a ser metalizada, onde se condensam e aderem ao material gerando um filme fino. Uma adaptação da técnica de Sputtering é o Triodo Magnetron sputtering (TMS), no qual uma tela, colocada em frente ao alvo atua como o terceiro eletrodo do sistema de metalização e possibilita controlar a energia das partículas que chegam ao material a ser metalizado, sendo indicado para o revestimento metálico de materiais mais sensíveis à temperatura, como os polímeros (DUARTE et al., 2008).

De acordo com Recco (2004), a utilização do TMS se destaca em comparação com as demais técnicas, devido as vantagens como altas taxas de deposição, filmes uniformes, boa aderência, simplicidade do equipamento, baixa pressão e não agressão ao meio ambiente, não acrescentando custos para adequações ambientais, em razão de consumir apenas gás, geralmente inerte, para a realização do recobrimento.

Considerando o exposto e a importância tecnológica do tema, no presente trabalho buscou-se investigar de forma experimental, as propriedades de filmes finos metálicos de alumínio depositados sobre substratos de ABS (Acrilonitrilo-butadieno-

estireno) por TMS em função de diferentes parâmetros de processamento. A relevância do estudo de tratamento superficial e metalização de materiais poliméricos se dá pelo fato destes materiais apresentarem características singulares, como isolamento elétrico, flexibilidade e leveza e serem vastamente importantes para a indústria de materiais sanitários na atualidade (SOARES, 2002).

Objetivo geral:

Investigar a influência dos parâmetros de processamento e de tratamento anteriores à metalização nas características dos revestimentos de superfícies poliméricas empregadas na indústria de materiais sanitários.

Objetivos específicos:

1. Realizar um levantamento bibliográfico das principais técnicas de metalização utilizadas na indústria de materiais sanitários.
2. Obter filmes finos metálicos de alumínio sobre ABS utilizando diferentes parâmetros de processamento.
3. Depositar filmes finos metálicos sobre substratos de ABS que foram submetidos a um pré-tratamento por plasma de argônio e modificação superficial mecânica.
4. Realizar análises morfológicas dos revestimentos metálicos obtidos sobre ABS com e sem pré-tratamento. Avaliar as diferenças em termos de adesão do filme ao substrato e das características morfológicas dos revestimentos obtidos em diferentes condições de deposição.
5. Caracterizar as amostras obtidas utilizando um conjunto de técnicas empregadas no setor de materiais sanitários como controle de qualidade.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo é apresentada a fundamentação teórica de metalização em substratos poliméricos, abordando as principais técnicas, processos de modificação superficial, bem como os ensaios de caracterização comumente empregados para avaliação dos revestimentos.

2.1 Metalizações de materiais poliméricos

A ciência e tecnologia têm como uma de suas metas criar facilidades, oferecendo melhor qualidade de vida para a sociedade (CARVALHO, 1998). Diante de um mercado consumidor cada vez mais exigente, para se manter competitivas no mercado, as indústrias estão envolvidas em uma busca constante por produtos inovadores (SALMORIA 2011).

A metalização é um processo de revestimento superficial utilizado em grande escala na indústria de materiais sanitários, que tem a finalidade de proteger o substrato, aumentar a vida útil do produto final e melhorar o acabamento superficial dos mesmos.

Polímeros vêm se destacando no setor de materiais sanitários devido, principalmente, a apresentarem baixo custo de fabricação, resistência a umidade, adaptável a projetos, imunidade a fungos e corrosão, baixa densidade e alta resistência e durabilidade, tornando assim um material mais vantajoso em relação ao metal e a cerâmica, por exemplo, reduzindo significativamente os custos (ALMEIRA; MAGALHÃES, 2004). As aplicações apresentadas pelos polímeros na atualidade devem-se principalmente a motivos econômicos, desempenho e hábitos de consumo, podendo ser encontradas em brinquedos, embalagens de comida, eletrônicos e etc (CORDEBELLO, 2003).

Por meio do processo de metalização pode-se obter propriedades diferenciadas dos materiais poliméricos aliando a estes as características inerentes dos materiais metálicos, tais como refletividade, resistência à abrasão, condutividade elétrica e aplicações decorativas (SALMORIA et al., 2009).

O recobrimento metálico de superfícies poliméricas tornou-se interessante para diversos segmentos devido à ampla variedade de materiais que podem ser utilizados como revestimentos, com diferentes funções.

Devido ao baixo custo de implantação e por apresentar uma relativa facilidade operacional, a técnica mais comumente empregada para obtenção de revestimentos metálicos sobre polímeros é a eletrodeposição, também chamada de galvanoplastia, utilizando normalmente em alumínio como recobrimento.

A eletrodeposição faz uso de banhos eletrólitos que possibilitam a formação de uma camada metálica que envolve o material a ser metalizado. A adesão nesta técnica dá-se por meio de mecanismos químicos. Para favorecer a adesão a peça passa por diversos processos para a retirada de impurezas e, na sequência, é imersa em um banho eletrolítico que favorece a deposição do material. Segundo Busanelo (2012), em tratamentos de superfície metálica, a superfície a ser recoberta deve estar limpa, ou seja, isenta de qualquer impureza, tornando-se esta condição fundamental para que se consiga um revestimento de boa aderência, aplicação uniforme e boa aparência.

Outra técnica empregada para o revestimento de superfícies poliméricas consiste na metalização à vácuo por plasma, com a utilização de um gás a baixa pressão para obtenção dos filmes a serem utilizados no revestimento (SOUZA, 2010). Neste método o material do qual se deseja obter o filme funciona como cátodo e o substrato (polímero), como o ânodo. A descarga elétrica é gerada com a aplicação de uma diferença de potencial entre os dois eletrodos a fim de promover o arrancamento e a aceleração dos átomos do material a serem depositados em direção ao substrato, formando o filme fino sobre a superfície do mesmo (SOETHE, 2004).

As propriedades dos filmes finos tais como adesão, propriedades ópticas, resistência a abrasão e durabilidade em campo, estão relacionadas ao método de metalização (BRITO apud DEYNA, 2015). Por outro lado, as indústrias se preocupam cada vez mais com os resíduos gerados pelo processo utilizado, não apenas pelo custo de limpeza e de desgaste dos mesmos, mas também a harmonia das técnicas empregadas com o meio ambiente.

2.2.1 Metalização do setor de materiais sanitários

Segundo Santomauro (2013), os materiais não metálicos apresentam um horizonte promissor, com realização de negócios para a indústria de tratamento de superfície principalmente em plástico ABS utilizado em grande escala por fabricantes de autopeças e indústrias de materiais sanitários.

Isso por que, o maior desafio das indústrias hidro sanitárias é aliar a funcionalidade com qualidade visual. Neste setor, todas as peças tem contato com água, por isso o metal não é o material mais apropriado, uma vez que sua degradação gera a corrosão do metal, contaminando o fluido que passa pela peça. Por outro lado, peças poliméricas não tem uma vasta comercialização devida sua aparência final (BUENO, 2000).

Para Polak (2012), os grandes fabricantes de metais sanitários têm alinhado a técnica de utilização de dois materiais: polímeros em locais de contato com a água e metal em regiões externas, visando melhores propriedades estéticas. Esta técnica permite uma combinação de propriedades com significativa redução de custo e qualidade funcional.

2.2 Métodos de metalização

Segundo Zapparoli (2008), o processo de metalização de polímeros teve maior desenvolvimento nos anos 60, inicialmente focado na indústria automotiva, porém atualmente a técnica é utilizada em diversos setores.

Na sequência é apresentada, de forma breve, uma revisão com as principais técnicas de metalização e sua importância no desenvolvimento de materiais.

2.2.1 Eletrodeposição

Küchler (2006), afirma que o principal método de metalização ainda empregado na indústria para obtenção de filmes metálicos é a eletrodeposição, que tecnicamente consiste na deposição de um metal em um substrato escolhido por meio da eletrólise, com a utilização de banhos eletrolíticos.

Para realizar a eletrodeposição de uma peça é necessário a observação de corrente elétrica em um eletrodo imerso em uma solução contendo sais metálicos.

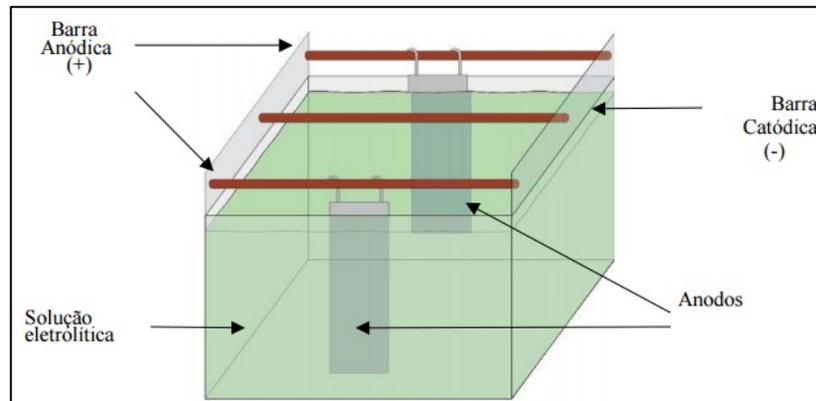
(STOECKHERT et al., 1977). Para a realização do processo é necessário uma fonte de tensão (bateria) ou fonte de corrente, um eletrólito, anodos, e um cátodo que é a peça a ser revestida, ilustrado na Figura 1 (EME JR, 2014).

Para o material estar pronto para receber o revestimento eletrolítico, deve estar limpo, isento de graxas, gorduras, óxidos, restos de tintas e outras impurezas quaisquer, e não deverá ter falhas, nem apresentar poros e lacunas, espaços estes onde se acumulam sujeiras que prejudicam a formação da camada de revestimento (PUGAS, 2007, p. 4).

O filme formado pelo processo de eletrodeposição, apresentado na Figura 1, é obtido a partir da redução dos íons metálicos, sendo que os principais componentes deste processo são, segundo Busanello (2012):

- Banho eletrolítico: solução condutora iônica, incluindo um sal condutor e o metal em forma solúvel que se deseja obter sob a forma de filme fino. Recomenda-se que o banho seja o mais estável possível, pois qualquer perturbação pode ocasionar problemas no filme, principalmente em peças com geometrias complexas.
- Cátodo: substrato a ser recoberto, podendo ser de diferentes materiais.
- Ânodo: condutor elétrico, que pode ser solúvel (ânodo de sacrifício) ou insolúvel (ânodo inerte);
- Tanque: recipiente utilizado para a deposição contendo os elementos citados.
- Retificador/transformador: fonte de corrente elétrica.

Figura 1 – Processo de eletrodeposição



Fonte: Pugas (2007).

No método galvanoplastia a peça a ser revestida necessita estar limpa, sendo esta uma condição fundamental para que o revestimento tenha boa aderência, uniformidade e aparência desejável para aplicação (COLARES et al., 2010). Na Figura 2 é ilustrada de forma esquemática um exemplo da sequência de banhos empregada para o processo de galvanização com obtenção de revestimentos de zinco em um substrato.

Figura 2 - Fluxograma esquemático dos banhos utilizados para um processo de galvanização com zinco



Fonte: Portal Metálica (2015).

Como mostrado na Figura 2, o processo de galvanoplastia consiste em uma sequência de banhos, podendo ser descrita, segundo Amaral (2001):

- Desengraxe: Consiste na remoção das substâncias orgânicas da superfície do material, onde a presença dessas substâncias compromete a aderência.

- Enxágue: Banho de água potável para a limpeza do material retirando substrato do banho anterior .
- Decapagem: No banho de desengraxe, os óxidos não são removidos, por isso, decapagem destina-se a remover das superfícies do aço as carepas de laminação e outros óxidos que as recobrem. Realiza-se, portanto, imersão das peças desengorduradas em banho ácido e posterior enxágue.
- Fluxagem: Processo realizado utilizando-se sais de cloreto de zinco e cloreto de amônia. Devido ao pH relativamente ácido, a solução tem a função de dissolver resíduos aderidos na peça. A fluxagem proporciona ainda eficiente molhamento da peça pelo zinco fundido além de auxiliar na diminuição dos resíduos gerados no processo (borra e cinza).
- Secagem: processo que, além de diminuir o choque térmico, evita ou diminui drasticamente os respingos de zinco na área ao redor da cuba de galvanização durante a imersão da peça no zinco fundido, o que favorece a segurança dos operadores. A secagem deve ser realizada entre 110°C e 140°C e a imersão na cuba de zinco deve ser feita imediatamente após a secagem devido ao caráter higroscópico do fluxo.
- Imersão: Após realizadas as primeiras etapas de preparação das superfícies, inicia-se a fase de zincagem (podendo ser do material desejado, como alumínio por exemplo), que consiste na imersão da peça em uma cuba com sais do material desejado, no caso da figura de zinco, onde a corrente elétrica atua promovendo uma reação de oxi-redução que formará o revestimento protetivo.
- Resfriamento: esta etapa é realizada em um tanque com água a temperatura ambiente. O resfriamento cessa o crescimento das subcamadas de ligas, evitando-se a cristalização grosseira e o escurecimento da peça.

Os resíduos gerados por empresas de galvanoplastia são considerados muito tóxicos uma vez que apresentam, em alguns casos, metais pesados em sua constituição (VASCONCELO, 2013). Estes processos apresentam alto consumo de água, bem como, geração de efluentes líquidos e/ou emissões gasosas, contendo esses metais, oriundas das perdas por evaporação dos banhos nos tanques, além

dos resíduos sólidos gerados no preparo dos materiais a serem galvanizados (COLARES et al 2010).

Segundo Carvalho (1998) e KÜCHLER (2006), a preocupação com meio ambiente é o grande desafio para o avanço tecnológico, tendo a necessidade de agregar valor aos produtos industriais e aos apelos ambientais para se utilizar processos menos poluentes, torna-se necessário a busca por novos processos.

Em vista de tais problemas, buscaram-se métodos mais vantajosos para revestimento superficiais, levando em conta a qualidade do revestimento e aliado a isto, uma técnica menos agressiva ao meio ambiente, gerando menos custos às empresas.

2.2.2 Metalização a vácuo

Visando a necessidade de desenvolvimento de uma técnica de metalização semelhante ou de melhor qualidade que a eletrodeposição, chega-se a tecnologia baseada na deposição a vácuo, que vem conquistando uma parcela bastante expressiva em produtos que recebem revestimentos metálicos. O grande atrativo desta técnica recai na possibilidade de se obter inúmeros revestimentos utilizando qualquer material como substrato, além de ser um processo ambientalmente correto (SALMORIA V. GEAN ET. AL 2009 P.1).

A deposição a vácuo tornou-se interessante por utilizar como insumo principal um gás a baixa pressão e alvos metálicos para obtenção do material a ser depositado, diferentemente da galvanoplastia que utiliza água, o que por sua vez promove altos custos para tratamento de resíduos.

Existem diversas técnicas que se enquadram no que é chamado processo de Deposição Física a Vapor (PVD) para metalização de superfícies, que são frequentemente divididas em dois métodos diferentes: técnicas de evaporação térmica, onde o material é submetido à elevada temperatura sob vácuo até que a pressão de vapor seja maior que a pressão ambiente e por sua vez evaporam para formar o filme; e pelo processo de bombardeamento iônico, onde íons com alta energia colidem com o substrato arrancando os átomos do material e são direcionados ao substrato no qual se deseja metalizar (KÜCHLER, 2006).

O processo de evaporação térmica é um método muito utilizado nas indústrias, principalmente no setor automotivo (KANTOVISCKI, 2011). Nesta técnica o metal base para revestimento é evaporado a baixa pressão (vácuo) com finalidade de remover as impurezas existentes no substrato.

O processo de metalização ocorre dentro de uma câmara de vácuo com pressão reduzida com o objetivo de remover impurezas e proporcionar uma aderência adequada (HIVATEC LABORATORY, 2015). Stoeckhert et al. (1977), afirma que o material ao sofrer aquecimento evapora e os átomos se condensam no substrato desejado. Este efeito pode ser comparado com processos de pintura convencional, onde o material para formação da tinta adere a uma peça qualquer.

As principais desvantagens do processo de evaporação térmica incidem na dificuldade de controle dos parâmetros como: a evaporação dos metais e controle de temperatura devido ao polímero ser limitado a esta variável (KANTOVISCKI, 2011).

No entanto, a técnica por Sputtering utiliza o método de corrente contínua com dois eletrodos localizados em uma câmara a baixa pressão (BILAC; FARAHA, 1991). Soethe (2004) afirma que o material (alvo) do qual se deseja fazer o sputtering é o cátodo do sistema de onde são arrancados os átomos que serão depositados no substrato. Por outro lado o substrato, no qual se deseja realizar a deposição, é o anodo, situado a uma determinada distância do alvo (KELLY; ARNELL, 1999).

Recco (2004) comenta que, utiliza-se um plasma como agente físico, para obtenção de um fluxo de íons de um gás determinando, podendo ser argônio, nitrogênio, oxigênio entre outros. Neste processo a energia dos íons ao colidirem em uma superfície (alvo) promovem o arrancamento dos átomos e os direciona para um substrato ao qual se deseja metalizar. A esta técnica dá-se o nome de sputtering.

A principal desvantagem do método sputtering convencional é devido a alta pressão de trabalho, tornando os átomos menos energizados ao colidirem com o substrato, afetando a aderência do filme (MELO, 2001).

O Magnetron surge para solucionar o problema exposto acima uma vez que produz um aumento da eficiência de ionização sob baixas pressões. A principal

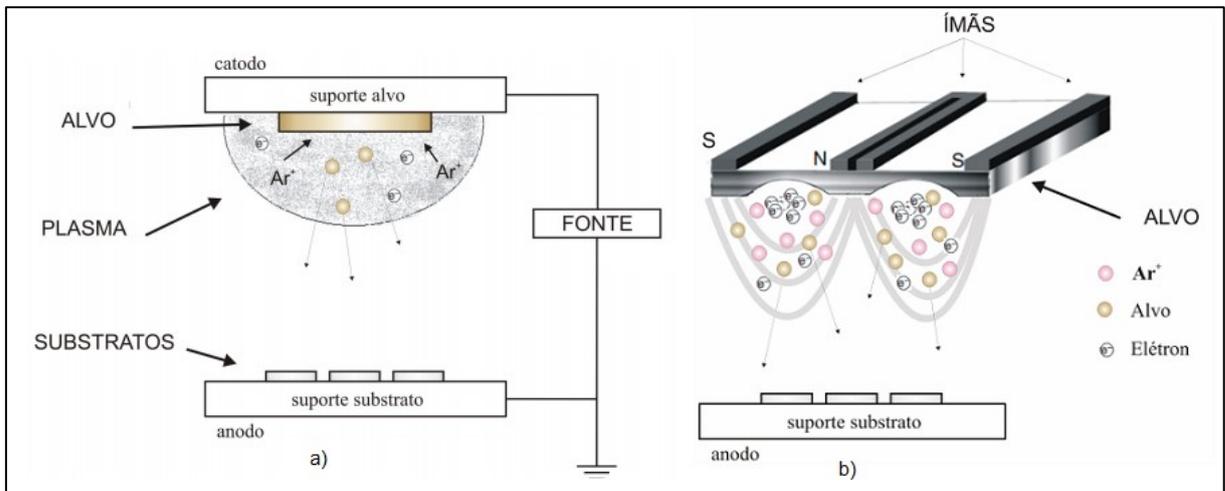
diferença desta para a técnica anterior, está na disposição de um arranjo de ímãs atrás do alvo, que possui a finalidade de aumentar a eficiência do processo (TEIXEIRA, 2007).

2.2.3 Metalização por Magnetron Sputtering

No processo de Magnetron Sputtering, ocorre a remoção de átomos de um material de interesse (alvo), através do choque, em ambiente a baixa pressão, de íons altamente energizados. A principal diferença entre um sistema convencional de sputtering e magnetron sputtering, é que, segundo Alencastro (2012), no magnetron sputtering verifica-se a existência de ímãs posicionados atrás do alvo, mostrado na Figura 3, que permitem a geração de um campo magnético, que somado ao campo elétrico aplicado, ocasionam a aceleração dos íons. Por outro lado, os elétrons que são repelidos pelo cátodo, permanecem confinados pelo campo magnético, espiralando em torno das linhas de campo o que permite controlar o aquecimento excessivo do material do alvo. Assim, verifica-se que o processo de magnetron sputtering apresenta-se como uma técnica mais vantajosa que o sputtering convencional uma vez que permite aumentar a eficiência do processo sem ônus à deposição (RECCO, 2004).

Este processo apresenta uma série de vantagens em relação aos outros métodos de deposição. Dentre as mais importantes pode-se destacar: a capacidade de se obter inúmeros revestimentos utilizando qualquer material como substrato, rapidez de processo, e propriedades mecânicas superiores, mesmo quando comparado aos variantes da família de processos de metalização a vácuo (KÜCHLER, 2006).

Figura 3 – Esquema representativo de técnica sputtering convencional (a) e magnetron sputtering (b).



Fonte: Moura (2010).

No âmbito atual, é possível obter, por meio desta técnica, filmes de diversos materiais, com parâmetros de processamento diferentes, tais como, espessura, pureza etc. Küchler (2006). O filme fino pode ser definido como um acúmulo de átomos e/ou moléculas depositadas em um substrato, com espessuras muito pequenas variando na faixa de nanômetros até micrometros (Teixeira, 2007).

O Trípode Magnetron Sputtering (TMS) foi desenvolvido no final dos anos 90 por Fontana e o que diferencia este processo do magnetron convencional é a presença de uma tela situada em frente ao magnetron, e posicionada na região luminescente do plasma (RECCO, 2004). Wenginowicz (2007), afirma que, com a modificação, o sistema permite um filtro dos elétrons com pouca energia, aumentando a eficiência e estabilidade do sistema e diminuindo a tensão de ignição necessária para o início da descarga. Com este sistema, pode-se ainda trabalhar com menores pressões, bem como ampliar a faixa de operação dos parâmetros de tratamento como voltagem e corrente (SOETHE, 2004).

Para Teixeira (2007), na formação destas finas camadas, o material pode apresentar alterações substanciais em suas propriedades físicas como: resistividade, índice de refração, dureza, entre outros.

Fontana (1997), afirma que a utilização dos filmes finos possibilita a obtenção de diversos componentes com propriedades superficiais independentes do

material base, ou seja, pode-se obter filmes com elevadas propriedades como resistência ao desgaste, dureza, degradação térmica e aderência ao substrato. A adesão do filme com o substrato é o parâmetro mais estudado para muitas aplicações, uma vez que influencia todas as outras variáveis, ou seja, um filme só terá resistência ao desgaste se tiver boa aderência ao material. Neste sentido, no presente trabalho, devido a aplicação dos filmes produzidos, realizou-se um levantamento das principais variáveis que influenciam na adesão do filme ao substrato.

2.3 Adesão entre filme e substrato

A qualidade dos revestimentos metálicos sobre polímeros depende diretamente da adesão do filme ao substrato, sendo o principal parâmetro de validação dos processos empregados (GASPARIN, 2011).

A aderência de um recobrimento ao substrato relaciona-se a capacidade de desprendimento do filme e a geração de uma falha (dada pela energia necessária para separá-lo de um substrato sobre o qual foi depositado (SILVA, 2005). Quando essa energia é superior a energia que liga o filme ao substrato, ocorre o desligamento do revestimento ao substrato e conseqüentemente a falha (BULL, 1991).

A aderência do filme ao substrato depende das ligações através da região interfacial, da relação entre as estruturas cristalinas envolvidas na interface e da microestrutura nesta região. Várias podem ser as ligações interfaciais, como aquelas com carácter químico, mecânico, eletrostático, forças de Van der Waals, ou uma combinação destas (FONTANA, 1997).

Segundo Küchler (2006), a definição de adesão é dada como a força máxima por unidade de área necessária por separar dois materiais. Esta adesão pode ser obtida por meio de ancoragem mecânica ou química. Para Fujinami (1988) apud Küchler (2006), verifica-se uma dificuldade de adesão do filme metálico ao substrato, sendo necessária a utilização de técnicas que promovam maior adesão (MASIOLI et al., 2011). Dentre estas técnicas pode-se citar os processos de pré-tratamento por plasma de amostras poliméricas, com o intuito de promover

modificações superficiais e elevar o nível de adesão do revestimento a superfície (CATTANI et al., 2012).

Para medir a adesão de um revestimento ao substrato são utilizadas técnicas de medida direta e indireta, sendo que para as primeiras o resultado é dado por dados comparativos. As medidas diretas possibilitam o cálculo da área de interface mínima para suportar determinado carregamento externo (AWAJA et al., 2009). Gasparin (2011) comenta que como um ensaio de adesão indireta pode-se utilizar a técnica de ângulo de contato, no qual, se compara o “tamanho da gota” com a força de adesão. Com relação as medidas diretas, pode-se citar o ensaio de riscamento, que possibilita relacionar os esforços impostos ao filme com critérios de falha.

2.4 Parâmetros que influenciam a adesão do filme ao substrato em um processo de sputtering

Nos processos de sputtering, verifica-se que a energia dos átomos ejetados da superfície do alvo e que se depositam no substrato afeta a microestrutura e a adesão dos revestimentos depositado (RECCO, 2004). Além disso, segundo Recco 2011, verifica-se que não é desejável que os átomos arrancados do alvo recorram grandes distâncias, pois neste percurso esses átomos podem colidir com as partículas do gás, perdendo energia. A distância percorrida por um átomo ejetado do alvo até a colisão com outra partícula no plasma é chamada de livre caminho médio. Soethe, 2004 conclui que o caminho médio livre dos átomos diminui quando a pressão de trabalho aumenta, por isso, é desejável empregar baixa pressão neste método.

A distância entre o alvo (material de revestimento) e o substrato a ser metalizado, influencia o livre caminho médio dos átomos, pois quanto menor for essa distância, há menos espaço para que haja colisão com partículas de impurezas, bem com, menor intervalo de desvio de energia (MUSIL e KADLE, apud FONTANA 1997).

Além disso, a temperatura influencia na adesão do filme, afetando as dimensões e a resistência do polímero. Isto se deve ao fato de que este material não

tem valores significativos de resistência mecânica e estabilidade a altas temperaturas (CALLISTER 2005).

Outros parâmetros da descarga e que influem diretamente na adesão dos filmes são a tensão e a corrente elétrica aplicada na descarga. O aumento da corrente proporciona um maior fluxo de íons, afetando a cinética de crescimento e a uniformidade do filme. Por outro lado, para elevar a aderência do filme ao substrato, os íons ejetados precisam estar energizados. Neste sentido, a tensão de trabalho deve ser diretamente proporcional a corrente, para que ao colidirem com o substrato, os átomos ejetados estejam energizados suficientemente para se fixar no material formando um filme fino com boa adesão ao substrato (SOETHE, 2004; RECCO, 2004; FONTANA, 1997).

O controle dos parâmetros da descarga é fundamental para a obtenção de um filme fino com elevada qualidade superficial e que possa ser capaz de ser aplicado em diferentes ramos da indústria. Neste sentido, faz-se necessário realizar estudos da influência de cada um dos parâmetros nas diferentes propriedades almejadas aos revestimentos.

3. METODOLOGIA

Para o estudo em questão, verificaram-se os materiais mais empregados em indústrias de materiais sanitários. Em virtude disto, as amostras obtidas no presente estudo foram caracterizadas e analisadas segundo as metodologias utilizadas neste setor da indústria.

Neste capítulo serão detalhados os materiais e métodos utilizados para a confecção das amostras, bem como as caracterizações realizadas, os equipamentos e processos utilizados.

3.1 Materiais

3.1.1 Substrato: ABS

Os polímeros mais utilizados em empresas do setor sanitário são Politereftalato de etileno (PET) e Acrilonitrila Butadieno Estireno (ABS), uma vez que apresentam elevada resistência mecânica associada a baixo peso e menor custo de produção (NEVES, 2014).

O ABS é um polímero composto por três monômeros: acrilonitrila, butadieno e estireno. Formado a partir da fusão de estireno-acrilonitrila com polibutadieno, como apresentado de forma esquemática na Figura 4. Este material apresenta diversas aplicações, principalmente, em estruturas e peças que necessitem de bom acabamento com elevada resistência mecânica e à temperatura (RODA, 2014).

Este polímero é mais utilizado 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).

Figura 4 - Fluxograma evidenciando a forma de obtenção do ABS



Fonte: Roda (2014).

3.1.2 Material do Filme: Alumínio

O alumínio é o terceiro elemento mais abundante no planeta, e apresenta excelentes características primárias, como atoxidade, baixa densidade, alta condutividade, sendo um dos materiais com maior prospecção de utilização na indústria, perdendo apenas para o aço (Quadros, 2011).

Em consequência de possuir propriedades como baixa densidade, alta resistência mecânica e facilidade de fabricação, o alumínio vem ganhando espaço nas indústrias de metalização (ABAL- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO ALUMÍNIO, 2015). Apresenta ponto de fusão da ordem de 660 °C, e ductilidade em um grande patamar de temperaturas. Outra característica importante é que este elemento forma uma camada passivadora de óxido sobre toda sua superfície, dando ao alumínio a propriedade de autoproteção à corrosão.

Em indústrias de materiais sanitários, é crucial que as peças apresentem baixo peso, pois, por serem peças funcionais, o acréscimo de peso pode danificar a estrutura. Além disso, este tipo de peça deve ser resistente à corrosão em ambiente externo, pois a oxidação do filme resulta em falha no material. No presente trabalho fez-se uso de alumínio para a obtenção dos revestimentos sobre substratos poliméricos.

Figura 5 - Torneira de polímero metalizada



Fonte: www.viqua.com.br (2016).

3.2 Métodos

3.2.1 Detalhamento do aparato experimental

O processo de metalização dos substratos de ABS foi realizado em parceria com o Laboratório de Plasma (LABPLASMA) do Departamento de Física da Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC) em uma câmara de descarga de forma cilíndrica confeccionada em aço inoxidável com diâmetro de 30,0 cm e 25,0 de altura. O sistema opera sob vácuo, a fim de facilitar a abertura da descarga e também, minimizar impurezas no filme. Na Figura 6 é apresentado o esquema do equipamento experimental utilizado para as metalizações, evidenciando as diferentes partes do mesmo.

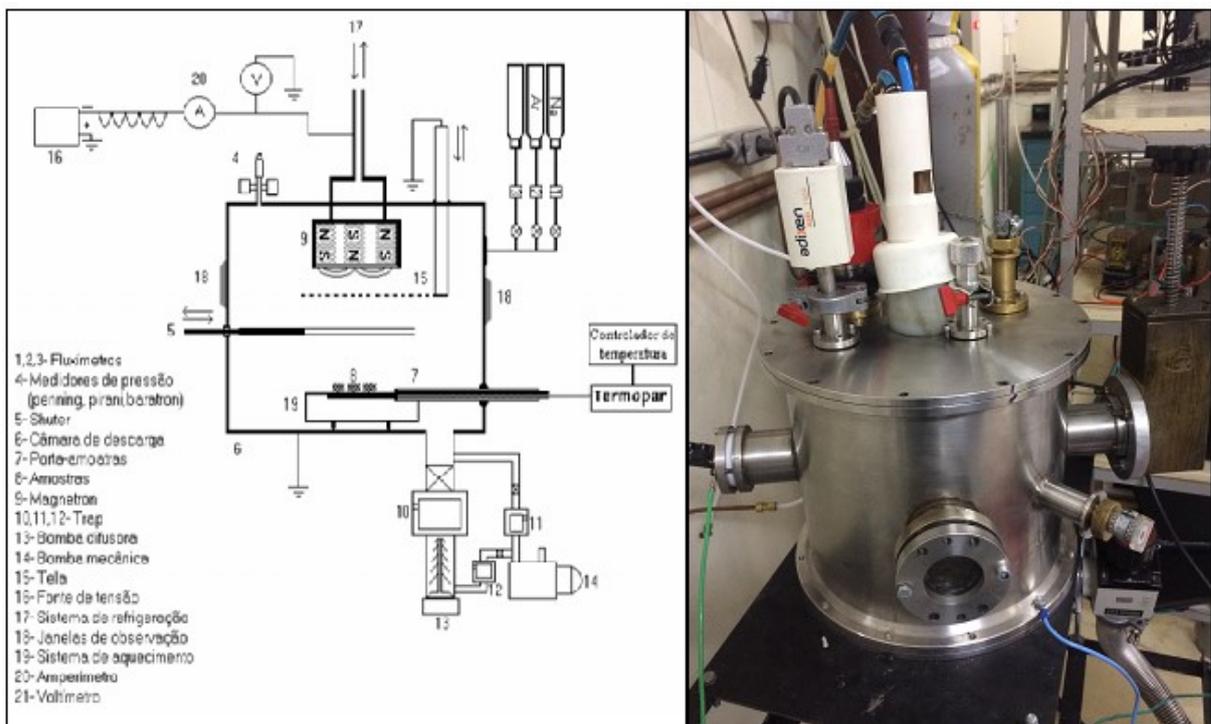
O sistema de vácuo é constituído de uma bomba mecânica que possibilita obtenção de valores de pressão da ordem de 10^{-2} Torr e uma bomba difusora que favorece que pressões da ordem de 10^{-5} Torr sejam alcançadas no sistema.

No interior da câmara, é alocado um magnetron no qual o material a ser utilizado para as metalizações é fixado. Este magnetron funciona como o catodo do sistema, ao passo que a estrutura da câmara e o porta amostras encontram-se potencialmente aterrados (Soethe, 2004). O porta amostra, no qual é alocado o material a ser metalizado, é aterrado, atuando como anodo da descarga. A distância entre o anodo e o catodo é em torno de 10 cm, e a variação desta distância implica

na energia com que as partículas chegam ao substrato e influem no aquecimento do mesmo.

O fluxo dos gases inertes são controlados e medidos por dois fluxímetros de 20 sccm. A medição da temperatura da amostra é realizada posicionando-se a ponteira do termopar sobre a superfície de uma amostra padrão, localizada ao lado da amostra a ser depositada. “É importante ressaltar que este não é um parâmetro definitivo para o trabalho, sendo que o controle da temperatura é necessário para a avaliação de possíveis modificações estruturais que o polímero poderá vir a sofrer durante o processo de metalização” Soethe 2004 p.39.

Figura 6 - (a) Imagem ilustrativa do equipamento de deposição utilizado evidenciando as partes que o constituem; (b) foto do equipamento utilizado no processo de metalização



Fonte: Soethe (2004).

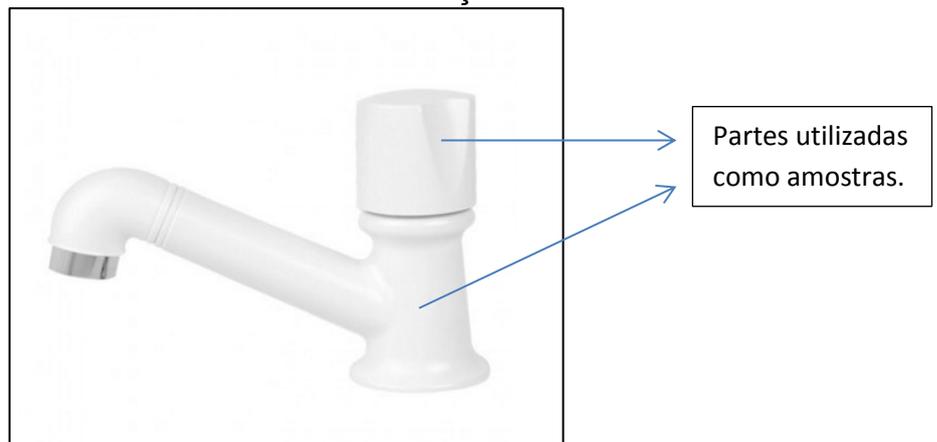
3.3 Preparação das amostras

As amostras poliméricas de ABS foram cedidas por uma indústria de materiais sanitários da região de Joinville tendo sua estrutura fracionada a fim de obterem o tamanho adequado ao sistema de metalização, não apresentando

dimensões padrão. A Figura 7 apresenta a imagem de uma torneira de polímero da qual obteve-se as amostras do presente estudo.

Após o corte, as amostras foram limpas, utilizando álcool 70% em ultrassom, e secas com soprador térmico para a garantia de eliminação completa de impurezas, que podem vir a influenciar na adesão do filme ao substrato.

Figura 7 - Imagem ilustrativa de uma torneira em ABS sem metalização, utilizada como substrato das metalizações



Fonte: www.viqua.com.br (2016).

3.4 Deposição de filmes de alumínio em ABS.

Inicialmente, as amostras devidamente limpas foram colocadas dentro da câmara de deposição com posterior início do processo de evacuação da câmara. Este processo é realizado primeiramente, com uma bomba mecânica e, na sequência, com a bomba difusora, alcançando pressões da ordem da 10^{-6} Torr. A primeira etapa da metalização consiste da limpeza do alvo por meio de uma descarga inicial com argônio à pressão de aproximadamente 4,5 mTorr e tensão de 500V. Após esta etapa, o fluxo de argônio é interrompido, deixando o sistema realizar novamente a evacuação da câmara (KÜCHLER, 2004).

Com a pressão mínima estabilizada, ajustam-se os parâmetros necessários para a deposição de acordo com cada estudo a ser realizado, variando-se tensão, corrente, fluxo de argônio, distância (alvo/substrato) e pressão do gás de trabalho.

Após os ajustes necessários, abre-se o shutter (proteção do alvo para evitar a deposição antes dos parâmetros ajustados), e com um cronômetro, controla-se o tempo de deposição. Ao término do tempo de deposição estabelecido, em um orifício acoplado à câmara, o ar atmosférico entra lentamente, equalizando as pressões interna e externa, possibilitando o acesso a amostra.

A varredura dos parâmetros de processo possibilita o estudo dos efeitos destes nas características finais do filme obtido.

3.5 Pré tratamento

A flexibilidade do plasma permite realizar modificações em diversas superfícies de materiais. O pré tratamento pode ser utilizado para diferentes objetivos dentre eles: limpeza de superfície, ativação por plasma ou polimerização por plasma. Esses efeitos normalmente são realizados para potencializar uma modificação em particular (OBERBOSSSEL, 2016).

A limpeza de superfícies por meio de sputtering tem como objetivo remover impurezas, como resíduos de lubrificantes, pó, pequenas partículas, entre outros, bem como, preparar a amostra a receber o material a ser depositado.

Em deposição de filmes finos o tratamento é feito para alterar a rugosidade do substrato ou a composição superficial do material, visando ampliar a adesão do revestimento. Através de diversos pré-tratamentos pode-se obter filmes com propriedades mecânicas e de superfície diferentes (HEDLER, 2014). Morshed et al, afirma que a adesão mostra-se dependente do tempo de pré-tratamento, sempre utilizando um gás inerte, como por exemplo argônio. Na Figura 8 é apresentada uma imagem do equipamento utilizado para o pré tratamento por plasma realizado sobre as amostras. Este equipamento é um reator a plasma para tratamentos de superfície e encontra-se no Laboratório de Plasmas da Universidade Estadual de Santa Catarina (UDESC).

Figura 8 - Equipamento utilizado para a realização do pré-tratamento por plasma do Laboratório de Plasmas da UDESC.



Fonte: Autor (2016).

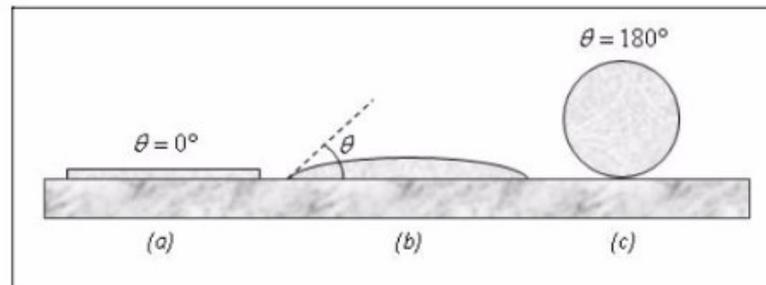
3.6 Ângulo de contato

O ângulo de contato é uma ferramenta utilizada para medir a energia de superfície do material para receber um revestimento, o resultado pode ser expresso pela molhabilidade do substrato (LUZ et al., 2008). A molhabilidade de um material é definida como o deslocamento de um fluido em uma superfície e também pode ser entendida como a capacidade de um sólido absorver um líquido. Em vista disto, pode-se relacionar os resultados do ângulo de contato com a adesão do filme ao substrato, ou seja, quanto maior for a capacidade de molhabilidade do material maior a aderência que o filme terá com o substrato (MATTOS, 2012).

A interação entre uma superfície com um determinado líquido pode ser medida através do ângulo de contato (θ), e expressa de maneira quantitativa a capacidade do líquido se espalhar em um substrato sólido (Bizinella, 2015; Pereira, 2010). Através do ângulo formado é possível quantificar a molhabilidade do material, caracterizando-o hidrofóbico ou hidrofílico. A Figura 9 apresenta de forma

esquemática as diferentes formas como uma superfície pode ser molhada e os respectivos ângulos de contato obtidos em um ensaio.

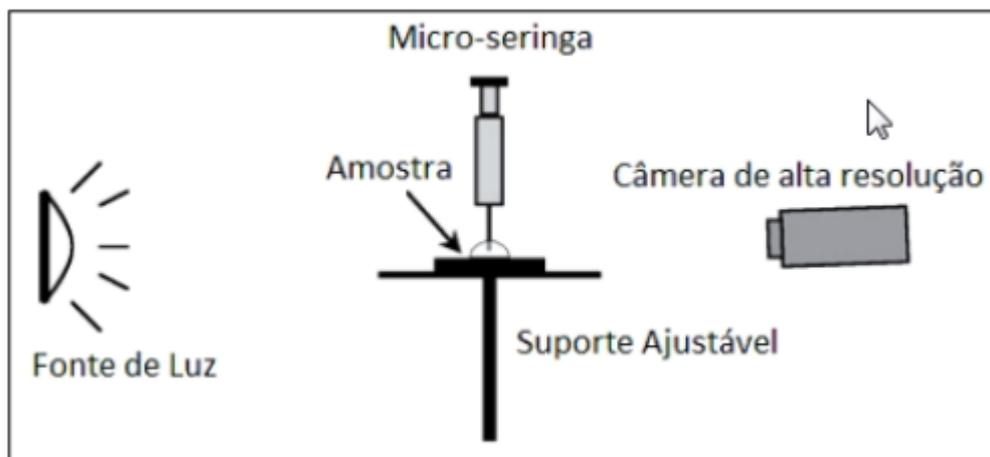
Figura 9 - Ângulo de contato medido entre uma superfície sólida com uma gota.



Fonte: Burkarter (2010).

Os goniômetros modernos usam a digitalização do perfil da gota e da linha tangente a partir do ponto de contato das três fases (líquido, sólido e gasoso) para conseguir determinar o ângulo de contato dos sistemas líquido-sólido. A gota é observada com uma lente de baixo aumento, e o ângulo de contato é medido por meio de um goniômetro informando a variação angular ao longo do tempo (DEYNA 2015; NETO 2013). Na Figura 10, é apresentado um esquema representativo do equipamento utilizado para realizar medidas de ângulo de contato.

Figura 10 - Esquema de goniômetro utilizado para análise de ângulo de contato.



Fonte: Adaptado Hollander (2004).

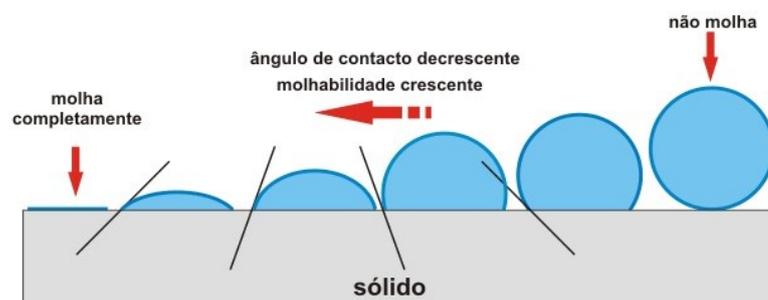
Uma condição fundamental para se favorecer a adesão filme/substrato, é que o líquido quando em contato com o material base espalhem-se rapidamente sobre a superfície (DELVAN 2001), promovendo a adesão química ou mecânica.

A molhabilidade do material pode ser expressa através de ângulo de contato, resultado em três possíveis condições, descritas abaixo e apresentadas na Figura 16, segundo Bizinella (2015):

- Quando θ é igual a 0° (Figura 11 (a)), o molhamento da superfície pelo líquido é completo.
- θ menor que 90° (Figura 11 (b)), molhamento da superfície pelo líquido, caracterizando a superfície como hidrofílica.
- θ maior que 90° (Figura 11 (a)), não há molhamento da superfície pelo líquido, caracterizando a superfície como hidrofóbica.

A Figura 11 ilustra as variações do perfil da gota utilizada para realização das medidas de ângulo de contato em uma superfície. Como a adesão está relacionada com a molhabilidade do material, para que haja uma maior eficiência no processo adesivo entre o filme e o substrato, é ideal que o ângulo formado seja menor que 90° . Desta forma a absorção do líquido ou do material a ser depositado irá apresentar ligações mais fortes, promovendo uma melhor aderência (MATTOS, 2012).

Figura 11 – Esquema de molhabilidade da gota pelo material em uma análise de ângulo de contato.



Fonte: Coelho (2014).

No presente estudo, os testes de ângulo de contato foram realizadas no Laboratório de Plasmas da UDESC, com os parâmetros apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 - Parâmetros utilizados para a medição do ângulo de contato.

Líquido utilizado	Água Deionizada
Volume da gota	2 μ L
Número de medições	10
Intervalo entre medições	1 segundo
Opções de ângulo	Ângulo direito e esquerdo

Fonte: Autor (2016).

3.7 Testes de adesão

Este trabalho tem a finalidade de avaliar a técnica de magnetron sputtering para metalização de polímeros para as indústrias de materiais sanitários. Desta forma, o filme depositado deve ser de qualidade semelhante aquelas produzidas pelos métodos tradicionais, para possibilitar que tais técnicas sejam empregadas no setor.

Para isto, efetuou-se uma varredura de testes de adesão empregados nas indústrias de materiais sanitários a fim de reproduzir os critérios já existentes para controle da qualidade do filme.

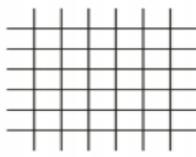
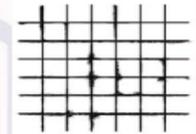
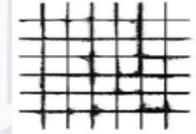
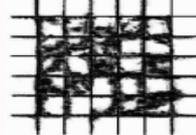
3.7.1 Teste de riscamento

A norma NBR 11003:2009 regulamenta a aderência de filmes metálicos ou tintas em substratos diversos. É frequentemente empregado nas indústrias, em virtude da facilidade, bem como por oferecer resposta imediata da qualidade do filme.

Segundo a norma o teste é realizado com a utilização de lâminas de aço e fitas adesivas com propriedades específicas. A execução do teste consiste em realizar cortes no revestimento e na sequência aplicar sobre a área de corte a fita adesiva. Para verificar a adesão é realizada uma força perpendicular à superfície do revestimento a fim de remover-se a fita totalmente.

A avaliação é feita examinando a superfície revestida e comparado-a com a Tabela 2, utilizada como referência para o teste de riscamento e que fornece uma ideia da porcentagem do filme deslocado. A norma não sugere porcentagens aceitáveis para aprovação de peças, uma vez que o teste de riscamento resulta em parâmetros qualitativos. Entretanto, a empresa estabelece uma porcentagem admissível de acordo com o nível de exigência e qualidade da companhia.

Tabela 2 - Referência para testes comparativos de riscamento em filmes finos

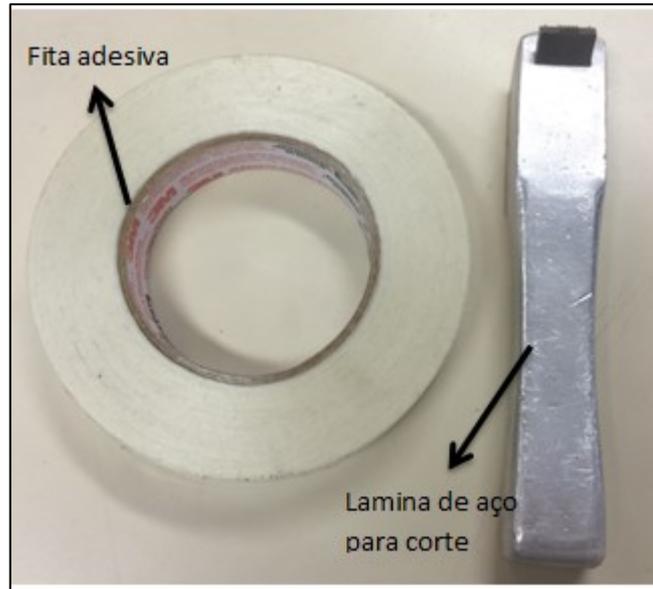
Código	Figura
Gr ₀ Nenhuma área da película destacada	
Gr ₁ Área da película destacada, cerca de 5 % da área quadriculada	
Gr ₂ Área da película destacada, cerca de 15 % da área quadriculada	
Gr ₃ Área da película destacada, cerca de 35 % da área quadriculada	
Gr ₄ Área da película destacada, cerca de 65 % da área quadriculada	

Fonte: NBR 11003:2009 p.9

O ensaio qualifica a adesão do filme com o substrato, a partir do arrancamento do filme ao remover a fita. Todas as amostras foram testadas, seguindo norma regulamentadora. Na Figura 12 pode-se observar os materiais utilizados para a execução do teste de riscamento.

Este ensaio é baseado na norma NBR 11003:2009 que define para realização do teste a necessidade de realizar cortes no revestimento aderido ao substrato em sua superfície e, na sequência, aplicar uma fita adesiva (modelo Filamentosa Scotch 8809) sobre a região e avaliar o desprendimento do revestimento de forma visual (WOLFF, 2007).

Figura 12 - Equipamentos utilizados para a realização do ensaio de riscamento.



Fonte: Autor (2016).

3.7.2 Adesão por ensaio de dureza Rockwell

O teste de dureza Rockwell consiste em indentar o material avaliado com um cone de diamante ou indentador de esfera de aço endurecido (CIMM 2016). O emprego do ensaio em conjunto com a norma VDI (Verein Deutcher Ingenieure) 3824 permite avaliar a perturbação causada no filme após a penetração da esfera (VIDAKIS et al, 1997).

O ensaio gera uma deformação plástica e fratura no revestimento, sendo possível, pelo tipo e volume da falha do revestimento avaliar a adesão do filme ao substrato. Os resultados são expressos de acordo com a norma VDI 3824, verificando o padrão da indentação produzida no ensaio e comparando este resultado com diferentes perfis pré-estabelecidos (LEITE, 2012). Na Figura 13 pode-se observar uma imagem do equipamento utilizado para realização dos testes de dureza.

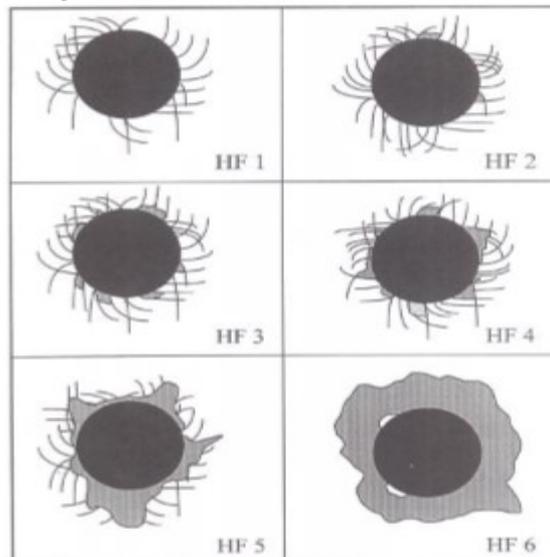
Figura 13 - Equipamento de dureza Rockwell



Fonte: Autor (2016)

Na Figura 14 é apresentado um quadro comparativo da norma VDI 3824, utilizado para avaliação da camada deplacada. Segundo a norma, o substrato tem uma boa adesão ao filme quando, após o ensaio, a superfície ao redor da indentação se aproxima da apresentada nas classes HF1 até a HF3. Por outro lado, a classe HF4 é considerada aceitável, porém com um menor desempenho. A grande vantagem deste ensaio recai na rapidez e facilidade de realização.

Figura 14 - Avaliação da adesão de acordo com a norma VDI 3824.



Fonte: Norma VDI 3824.

3.7.3 Ensaio névoa salina (salt spray)

Baseado na norma (NBR 8094:1983), o ensaio em névoa salina é utilizado para verificar a resistência à corrosão de materiais revestidos. Avalia-se o comportamento do revestimento e sua capacidade de resistir a corrosão, que é um processo que pode ser influenciado por vários fatores externos, como a exposição à água e as intempéries (MANZATO, 2016).

A NBR 8094, proveniente da norma ASTM B117, expressa uma avaliação comparativa da porcentagem de corrosão da peça em função da quantidade de horas exposta à névoa salina.

O ensaio é realizado através de uma câmara submetida à névoa salina, como apresentada na Figura 15, pré-condicionada à temperatura de operação de 35 ° C e de uma solução de sal de 5% (MARQUES et al 2007). Segundo Spinelli (2000), o teste pode variar de 24 a 5000 horas, porém na maioria dos casos é transcorrido por um período de 24 horas.

Figura 15 - Equipamento de Névoa Salina utilizada nos ensaios



Fonte: www.performanceequipamentos.com.br

Neste modo, é possível reproduzir o comportamento em campo da peça, simulando a eficiência do revestimento exposto à pior condição de trabalho.

Para a realização do ensaio de névoa salina no presente trabalho fez-se uso de um equipamento da marca Durr, com capacidade de 680 litros.

3.7.4 Resistência à limpeza (teste do álcool)

Com o objetivo de examinar a alteração das característica ópticas/reflexivas do filme ao longo de tempo, realiza-se o teste com álcool, que simula as situações de trabalho e de limpeza da peça. Para a execução do teste é necessário apenas algodão e álcool comum, aplicando-se sobre as peças revestidas uma porção de álcool e, com o auxílio do algodão, realiza-se uma fricção sobre a superfície do substrato metalizado. Ao final, observa-se se há indicações de escamações, esfoliações ou perda do brilho. Em razão da simplicidade do teste e por oferecer resultados significativos, o teste do álcool é utilizado em larga escala nas indústrias de materiais sanitários. Assim como as outras normas já mencionadas, o teste do álcool fornece resultados qualitativos, devendo a empresa avaliar o nível de qualidade desejado.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Parâmetros estudados

Para a realização deste estudo, executou-se uma varredura de parâmetros para compreender a influência de cada um nas propriedades finais do filme objetivando a aplicação destes revestimentos no setor de materiais sanitários. Na realização deste trabalho, em cada variação de algum parâmetro, uma condição foi escolhida, por apresentar resultados satisfatórios e assim, na sequência, outro parâmetro foi varrido, fixando-se o primeiro. Esta metodologia permitiu avaliar os diferentes parâmetros de metalização e obter-se amostras que serviram de referência para o prosseguimento do trabalho.

Os parâmetros estudados foram corrente/tensão, pressão do gás de trabalho, distância alvo/substrato e tempo de metalização.

Primeiramente, dez amostras de referência foram confeccionadas com a utilização de diferentes parâmetros, evidenciados na Tabela 3, sem fixar um parâmetro específico a fim de compreender o comportamento do polímero e do filme mediante cada alteração.

Na Figura 16 pode-se observar uma imagem das amostras obtidas com o primeiro levantamento de parâmetros.

Tabela 3- Parâmetros de metalização utilizados para obtenção das amostras de referência

Amostra	Pressão (mTorr)	Corrente (A)	Voltagem (V)	Tempo (s)	Taxa de deposição (nm/s)	Distância (cm)
1	18	3,7	370	470	0,2	23
2	20	2,07	321	120	0,3	17,5
3	22	2,07	317	180	0,2	17,5
4	19	2,58	336	480	0,3	17,5
5	19	2,07	325	82	0,3	13
6	20	2,07	335	58	0,2	13
7	19	2,07	320	213	0,3	23
8	19	2,07	325	132	0,3	13
9	20	3,16	341	98	0,3	23
10	10	3,16	308	124	0,2	23

Fonte: Autor (2014).

Figura 16 - Imagem ilustrativa de duas amostras obtidas com a primeira varredura de parâmetros.



Fonte: Autor (2014)

4.1.1 Corrente

Nesta etapa, os parâmetros fixados foram distância entre alvo/peça, tempo de metalização e pressão do gás de trabalho, variando-se a corrente e conseqüentemente a tensão aplicada. Após uma análise visual das amostras obtidas, pode-se afirmar que a corrente influencia diretamente na cor do filme, o que se deve principalmente a alteração do número de átomos que chegam ao substrato. Por outro lado, a tensão tem influência na adesão devido a energia com que os átomos chegam a peça. A Tabela 4 apresenta os parâmetros utilizados na metalização, e logo abaixo na Figura 17 pode-se observar as amostras confeccionadas por meio deste estudo. De uma análise visual das amostras, optou-se pela escolha dos parâmetros utilizados para obtenção da amostra 9 para continuação dos estudos. Isto se deve, principalmente, a cor do revestimento que é próxima daquelas apresentadas por peças galvanizadas e a maior adesão ao risco se comparada as outras amostras obtidas.

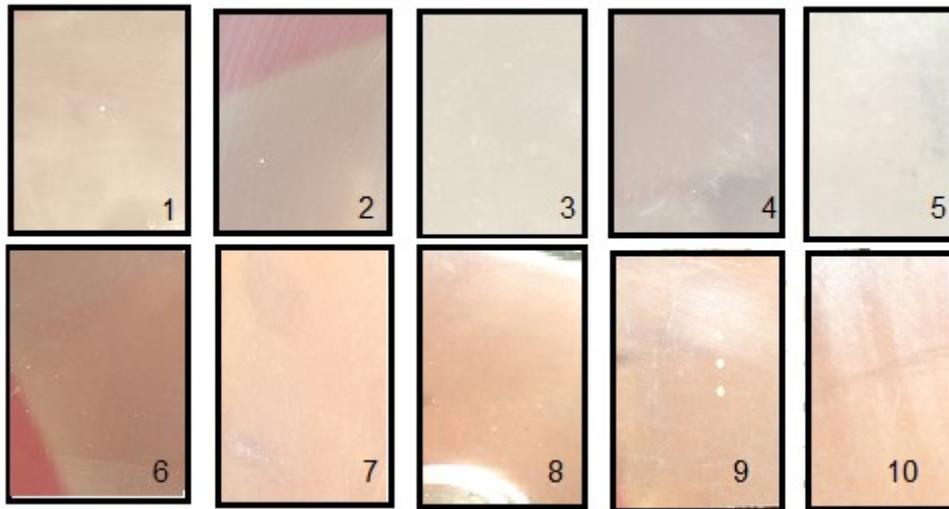
Tabela 4 - Parâmetros de metalização utilizados para obtenção das peças com variação de corrente.

Amostras	Corrente (A)	Tensão(V)	Tempo(s)	Fluxo de argônio (sccm)	Distância (cm)
1	2,14	502	30	95	23,1
2	3,32	330	30	95	23,1
3	1,17	393	30	95	23,1
4	1,5	407	30	95	23,1
5	0,8	367	30	95	23,1

6	2,58	440	30	95	23,1
7	3,01	446	30	95	23,1
8	3,5	453	30	95	23,1
9	4,04	464	30	95	23,1
10	4,6	470	30	95	23,1

Fonte: Autor (2014).

Figura 17 - Amostras confeccionadas com variação de corrente/tensão.



Fonte: Autor (2014).

4.1.2 Distância substrato/alvo

De forma a verificar a influência da distância do substrato a ser metalizado com o alvo, fixou-se os demais parâmetros e apenas variou-se a distância.

Após a obtenção das amostras verificou-se que a distância tem influencia na cor e adesão dos revestimentos, pois quanto mais perto do alvo, maior a taxa de deposição. Verifica-se que, quanto mais próximo do alvo, maior o aquecimento da amostra, favorecendo uma alteração estrutural do polímero e um escurecimento do filme, que se deve, principalmente a imersão do substrato em regiões mais próximas ao cátodo, com elevada taxa de sputtering e as altas energias dos átomos.

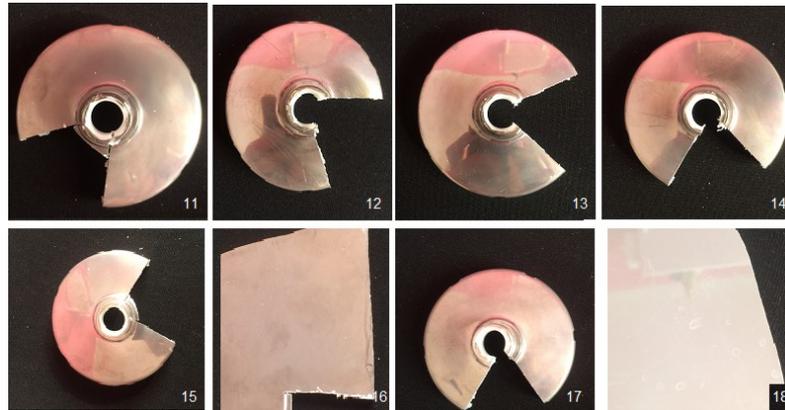
Na Tabela 5 são apresentadas as variáveis utilizadas neste estudo, ao passo que na Figura 18 pode-se observar a imagem superficial das amostras após a variação da distância alvo/substrato. Após verificar as alterações de cor do filme em relação a distância alvo/substrato, pode-se observar que a melhor amostra foi aquela confeccionada com os parâmetros apresentados na condição 15, com distância de 15,6 cm do alvo.

Tabela 5 - Parâmetros utilizados para obtenção das amostras com variação da distância entre o alvo e o substrato.

Amostras	Corrente (A)	Tensão (V)	Tempo (s)	Fluxo de argônio (sccm)	Distância (cm)
11	4,04	464	30	95	9,5
12	4,04	464	30	95	12
13	4,04	464	30	95	10
14	4,04	464	30	95	13,6
15	4,04	464	30	95	15,4
16	4,04	464	30	95	17,5
17	4,04	464	30	95	20,4
18	4,04	464	30	95	22

Fonte: Autor (2014).

Figura 18 - Imagem ilustrativa das amostras obtidas com variação da distância alvo/substrato.



Fonte: Autor (2016).

4.1.3 Pressão

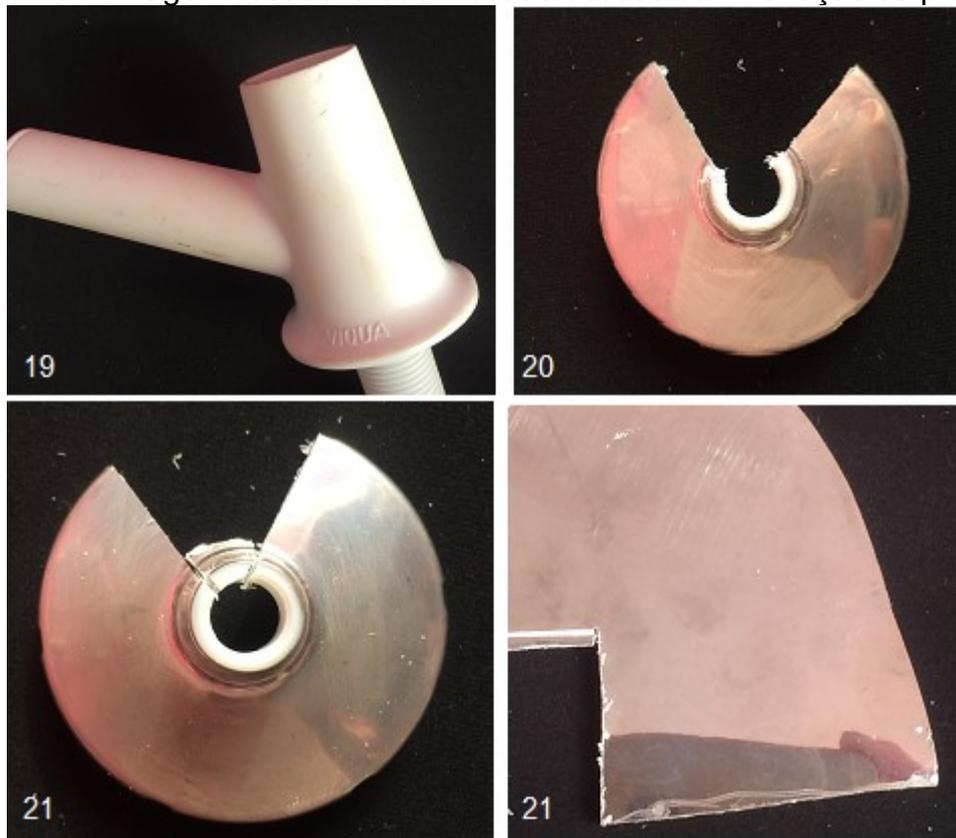
Utilizando como parâmetros as amostras obtidas anteriormente, com a varredura dos parâmetros descritos, e selecionando aquela que visualmente promoveu maior adesão e brilho superficial, fez-se um estudo da influência da pressão do gás de trabalho nos revestimentos. Assim, para este estudo foram fixados parâmetros como corrente, tensão, distância, tempo de metalização e pressão base (pressão final do sistema após evacuação), variando-se a pressão do gás de trabalho, como apresentado na Tabela 6. Abaixo, na Figura 19, é apresentado o resultado das amostras obtidas com diferentes pressões do gás de trabalho após a metalização.

Tabela 6 - Amostras de referência obtidas com variação da distância entre o alvo e o substrato.

Amostras	Corrente (A)	Tensão (V)	Fluxo de argônio (sccm)	Distância (cm)	Pressão (mTorr)
19	4,04	464	95	15,4	1
20	4,04	464	95	15,4	3
21	4,04	464	95	15,4	4
22	4,04	464	95	15,4	2

Fonte: Autor (2014).

Figura 19 - Imagem ilustrativa das mostras obtidas com variação de pressão.



Fonte: Autor (2014).

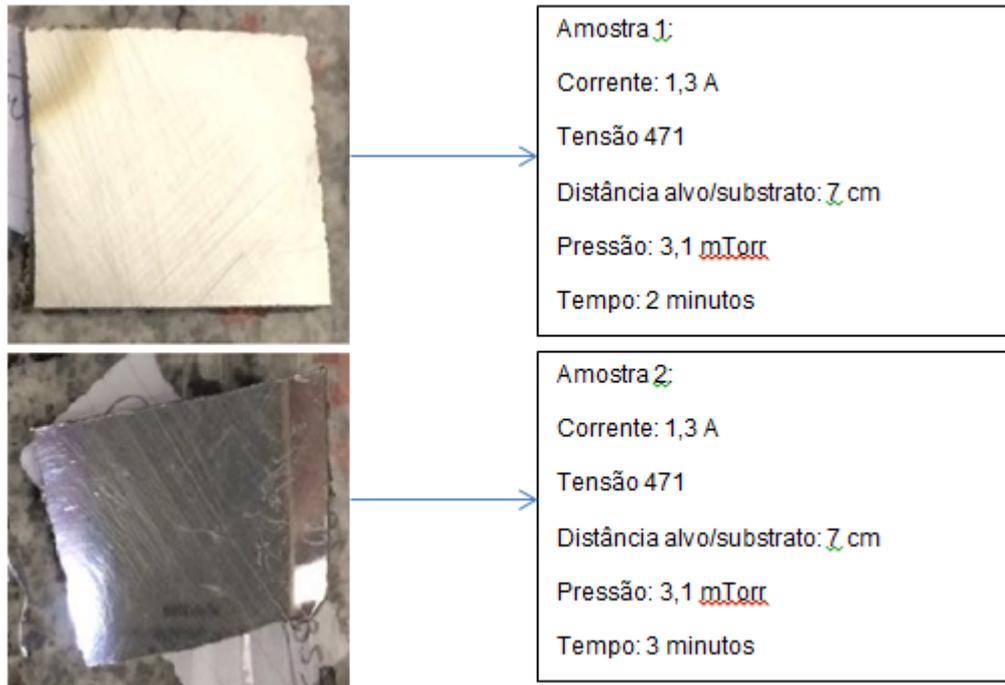
Com as amostras obtidas até esta etapa, pode-se concluir que a pressão está relacionada a adesão do filme ao substrato uma vez que altera a energia com que os átomos chegam ao substrato, pois altera um parâmetro conhecido como livre caminho médio, que reflete o número de colisões que os átomos experimentam a uma descarga até chegarem ao substrato. Desta forma, quanto maior a pressão, menor o livre caminho médio e maior a perda de energia dos átomos por colisões, afetando a energia com que estes átomos atingem o substrato e consequentemente a adesão do filme formado (ALENCASTRO, 2012).

Pode-se observar que na amostra 19, o filme está quase imperceptível, isto se deve à pressão está tão alta, que os átomos não têm energia suficiente para arrancar os elétrons do alvo. Este último estudo mostra a necessidade de estudo de cada parâmetro específico, pois muitas vezes ao variar uma variável pode melhorar uma propriedade desejável, porém prejudicar a estrutura do filme.

4.2 Amostras modificadas estruturalmente

Após realizada a obtenção das amostras de referência por meio da varredura dos parâmetros que influenciam diretamente nas propriedades dos filmes, confeccionou-se amostras com os parâmetros previamente definidos, porém, fazendo uso de um pré-tratamento com plasma de argônio e modificação superficial mecânica. Estes tratamentos foram efetuados objetivando investigar a mudança na aderência do filme ao substrato e na qualidade do revestimento em função da alteração das propriedades do substrato. Inicialmente, realizou-se o revestimento de duas amostras sem pré-tratamento por plasma. Após uma análise visual do revestimento, levando-se em consideração a cor, brilho e aderência ao corte, optou-se pelas condições utilizadas na Amostra 2, para serem utilizadas como padrão para todos os revestimentos obtidos. Na figura 20, é possível observar uma imagem das amostras após a metalização e os parâmetros utilizados. Cabe ressaltar que a única diferença de parâmetros é o tempo de metalização, que torna o filme mais espesso.

Figura 20 - Amostras de referência e parâmetros utilizados.



Fonte: Autor (2016).

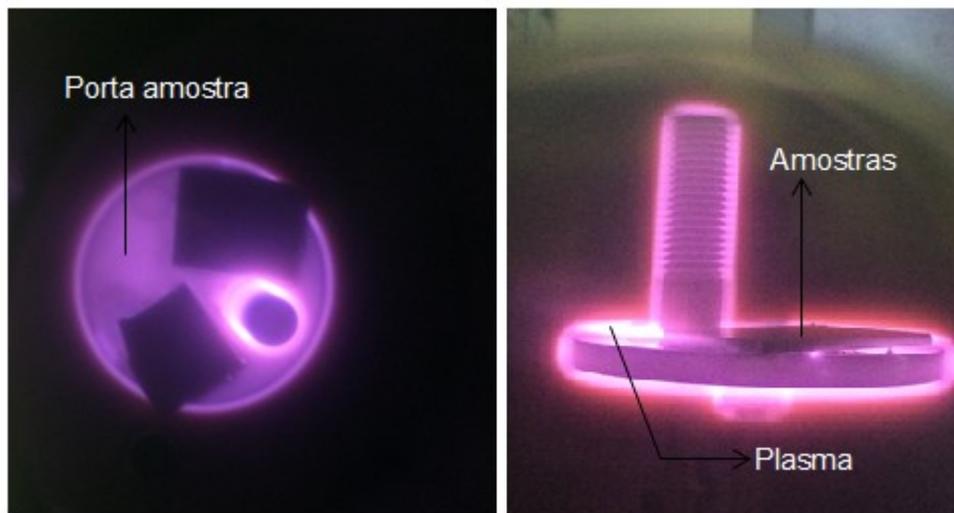
Estabelecidos os parâmetros de metalização, deu-se início ao revestimento das amostras sobre os substratos tratados previamente por plasma de argônio com diferentes tempos de tratamento, a fim de investigar a influencia deste pré-tratamento na adesão do filme com o substrato. Foram confeccionadas oito amostras, cinco com pré-tratamento por plasma em diferentes tempos e três amostras com pré-tratamento mecânico, modificadas superficialmente por lixas com diferentes gramaturas, como mostra a tabela 7. Todas as amostras, após sofrerem os pré-tratamentos foram metalizadas utilizando a mesma condição da Amostra 2, cujos parâmetros podem ser observados na Figura 20. Na Figura 21 é possível verificar uma imagem das amostras durante o processo de pré-tratamento por plasma.

Tabela 7 - Parâmetros utilizados para realização do pré-tratamento por plasma e mecânico das amostras de ABS a serem metalizadas.

Amostra	Corrente (A)	Tensão (V)	Fluxo de Argônio (sccm)	Pressão (mTorr)	Temperatura (°C)	Tempo (s)
1	0,1	288	1056	2	100	180
2	0,05	244	1056	2	39,4	120
3	0,05	241	1056	2	37	180
4	0,05	312	1056	2	22,3	240
5	0,05	267	1056	2	21	300
6	Lixada com lixas #1200 #2000 e polida com alumina					
7	Lixada com lixas #1200 #2000					
8	Lixada com lixa #2000					

Fonte: Autor (2016).

Figura 21 - Imagem do pré-tratamento por plasma (a) destacando as amostras alocadas na descarga de argônio e (b) o plasma ao redor da amostra.



Fonte: Autor (2016).

O pré-tratamento por plasma de argônio foi realizado sobre duas amostras com os mesmos parâmetros, em todas as condições estudadas. Uma foi utilizada para realizar-se a medida do ângulo de contato após o tratamento, ao passo que a outra seguiu para o processo de metalização. Na tabela 8 estão apresentados os parâmetros utilizados na metalização de todas as 8 amostras. Tais parâmetros foram selecionados com base no procedimento descrito na Metodologia e na amostra de referência, apresentada na Figura 20.

Tabela 8 - Parâmetros de metalização utilizados para as amostras pré tratadas.

Amostra	Corrente (A)	Tensão (V)	Distância (cm)	Pressão (mTorr)	Temperatura (°C)	Tempo (s)
TODAS	1,3	460	7	3,1	29	180

Fonte: Autor (2016).

4.3 Caracterização dos filmes finos

Na sequência são apresentados os principais resultados obtidos com a caracterização das amostras metalizadas tratadas previamente por plasma e com modificação superficial mecânica.

4.3.1 Ângulo de contato

O ângulo de contato tem como objetivo caracterizar as propriedades superficiais da amostra tratada por plasma e mecanicamente e relacionar com a rugosidade do material, uma vez que pode-se, por meio desta técnica, avaliar a molhabilidade entre a superfície e a gota do teste.

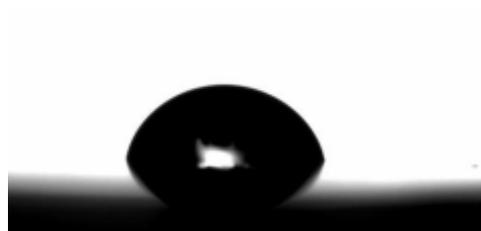
A fim de obter-se uma referência, realizou-se inicialmente a medida do ângulo de contato em uma amostra de ABS sem tratamento. Após, foi realizada a avaliação do ângulo de contato apresentado pelas amostras tratadas. A tabela 9 apresenta o resultado obtido com este ensaio para a amostra sem tratamento. A Figura 22 apresenta uma imagem do perfil da gota obtida no ensaio.

Tabela 9 - Ângulo de contato amostra não tratada.

Amostra	Esquerdo	Direito	Média
0	97,244	97,976	97,614

Fonte: Autor (2016).

Figura 22 - Ângulo de contato da amostra 0 (sem tratamento).



Fonte: Autor (2016).

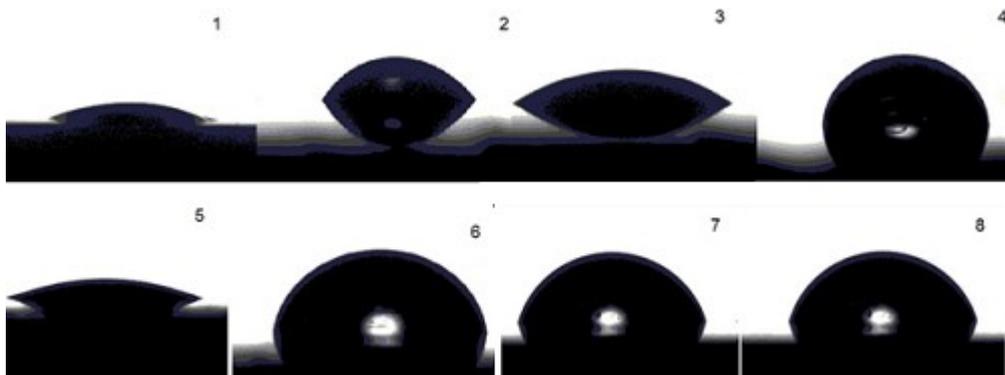
Após o pré-tratamento por plasma de argônio, uma das amostras foi destinada ao reator para a metalização e a outra, para o goniômetro para a medição de ângulo de contato. Na Tabela 10, são apresentados os valores de ângulo obtidos para todas as amostras. A Figura 23 exibe os perfis das gotas capturados pela câmera em um ensaio de ângulo de contato para todas as amostras após o tratamento por plasma e mecânico.

Tabela 10 - Resultado da medição do ângulo de contato das amostras pré-tratadas.

Amostra	Esquerdo	Direito	Média	Altura	Largura
1	21.4	25.2	23.3	0.169	1.775
2	55.4	48.1	51.8	0.589	2.539
3	28.5	30.2	29.3	0.407	3.153
4	85.3	84.6	84.9	0.849	1.958
5	14.6	13.9	14.2	0.217	3.653
6	85.1	85.2	85.1	1.090	2.564
7	74.3	74.2	74.2	0.823	2.255
8	74.5	74.4	74.5	0.826	2.254

Fonte: Autor (2016).

Figura 23 - Imagens do ângulo de contato em cada amostra.



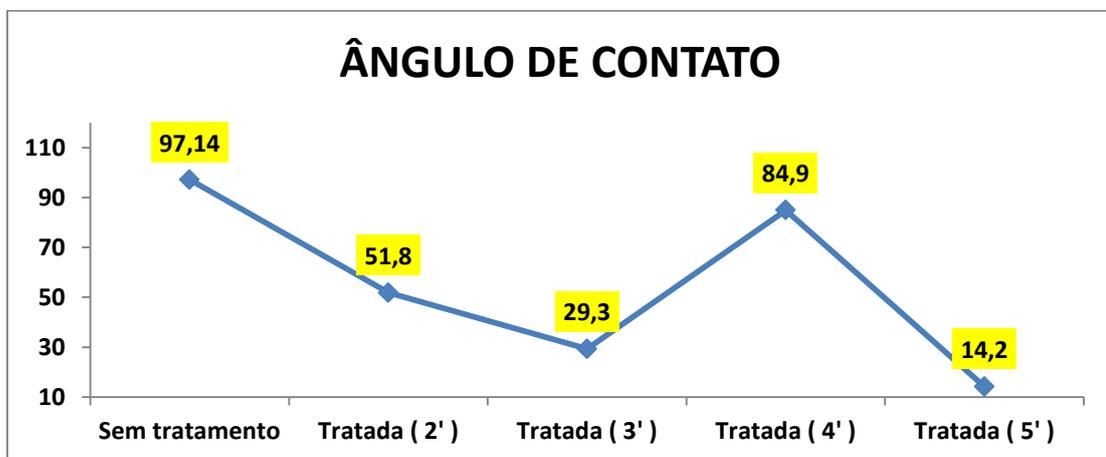
Fonte: Autor (2016).

Como dado comparativo, foi realizado um gráfico, para favorecer o entendimento da variação do ângulo de contato com o tempo de metalização por plasma e tratamento mecânico, como pode ser observado no Gráfico 1 e Gráfico 2, respectivamente. De acordo com a imagem, pode-se observar que apesar de não haver uma tendência, há uma redução do ângulo de contato para as amostras tratadas por plasma antes da deposição. Isto se deve a alteração da superfície do polímero em função da energia das partículas que estão presentes no plasma

durante o tratamento. Pode-se perceber que a alteração no ângulo de contato é mais pronunciada para as amostras expostas a menor tempo no plasma. Este comportamento é frequentemente observado em polímeros tratados por plasma (MACHADO, 2013).

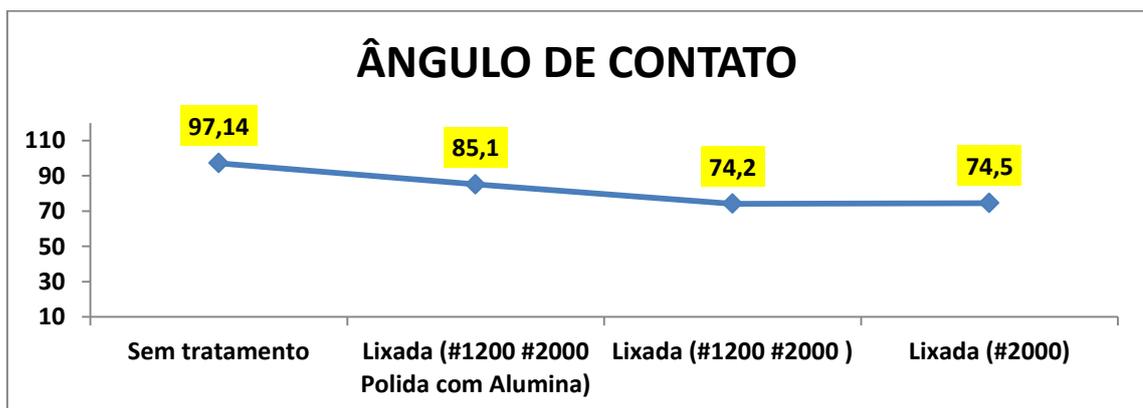
Abaixo são apresentados os Gráficos 1 e 2 nos quais são apresentadas as variações do ângulo de contato em relação ao tratamento superficial.

Gráfico 1: Variação do ângulo de contato em relação ao pré tratamento por plasma.



Fonte: Autor (2016).

Gráfico 2: Variação do ângulo de contato em relação ao tratamento mecânico.



Fonte: Autor (2016).

Observando o Gráfico 2 pode-se verificar que o tratamento mecânico não interfere significativamente no ângulo de contato apresentado pelas amostras.

De acordo com a fundamentação teórica se θ for menor que 90° há molhamento da superfície pelo líquido, ou seja, a superfície tem carácter hidrofílico. Observando o resultado da medição das amostras tratadas, todas obtiveram ângulos menores que 90° , diferentemente da amostra sem tratamento. Isso nos leva a acreditar que após o pré-tratamento realizado a superfície das amostras sofreram modificação superficial que é dependente do tempo de tratamento e das condições energéticas do plasma circundante. Estas diferenças, em termos de molhabilidade, podem atuar de forma significativa na adesão do filme ao substrato. Além da modificação por plasma, a modificação mecânica altera a molhabilidade uma vez que retira a camada polida da superfície e gera um aumento na rugosidade da mesma (COUTINHO, 2007).

Esta rugosidade pode atuar de forma significativa para uma adesão por meio de ancoragem mecânica. Fazendo uma análise comparativa, observa-se que o tratamento por plasma é muito mais eficiente que o mecânico em termos de alteração da molhabilidade da superfície, uma vez que nas últimas três amostras a variação em termos de ângulo de contato é muito pequena. A alteração da energia de superfície em amostras tratadas por plasma se explica pela energia das partículas que colidem com o substrato. Por se tratar de uma superfície polimérica, a amostra visivelmente sente os efeitos deste meio energético em sua estrutura molecular, alterando assim a molhabilidade do mesmo, que aparentemente não apresenta comportamento linear com o tempo (MACÊDO, 2010).

Pode-se perceber ainda que as amostra 1 e 3, apesar de tempos diferentes de pré tratamento obtiveram resultados parecidos, porém, a corrente utilizada nas amostras foram diferentes. O resultado necessita de um estudo mais aprofundado para verificação da relação entre as variáveis do processo e do ângulo de contato apresentado, porém é possível concluir que com uma corrente maior é possível obter um resultado satisfatório de molhabilidade com um tempo maior de plasma.

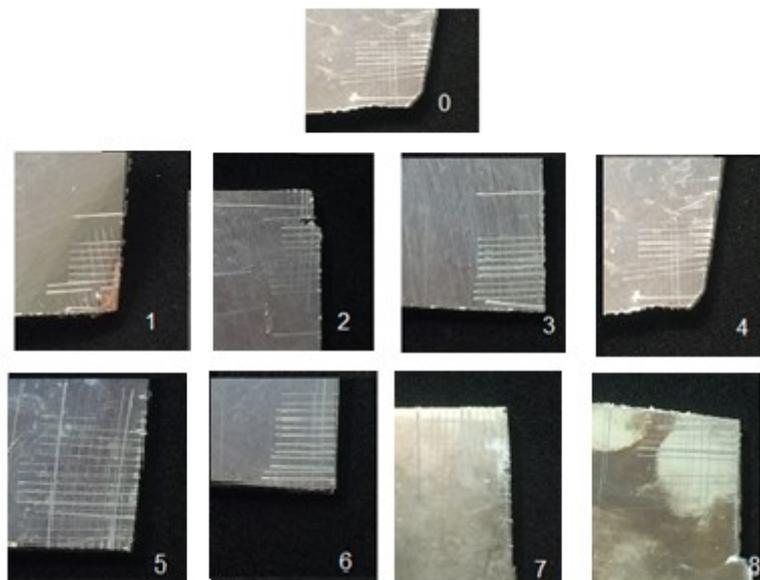
Por outro lado, analisando o Gráfico 1, pode-se observar que há picos de ângulos de contato, ou seja, não se verifica um comportamento linear com o tempo de tratamento. Assim, pode-se observar que é necessário um estudo mais

aprofundado com relação ao de tempo de pré tratamento e sua real influência ao ângulo de contato e conseqüentemente a adesão do filme ao substrato.

4.3.2 Riscamento

O teste de riscamento é muito utilizado na indústria de materiais sanitários, sendo o primeiro teste a ser realizado após as amostras serem confeccionadas, devido a facilidade de execução e fornecimento de resultado imediato (SAMAR, 2004). Na figura 24 é possível observar a imagem das amostras após o teste de riscamento.

Figura 24 – Imagem superficial das amostras após o teste de riscamento.

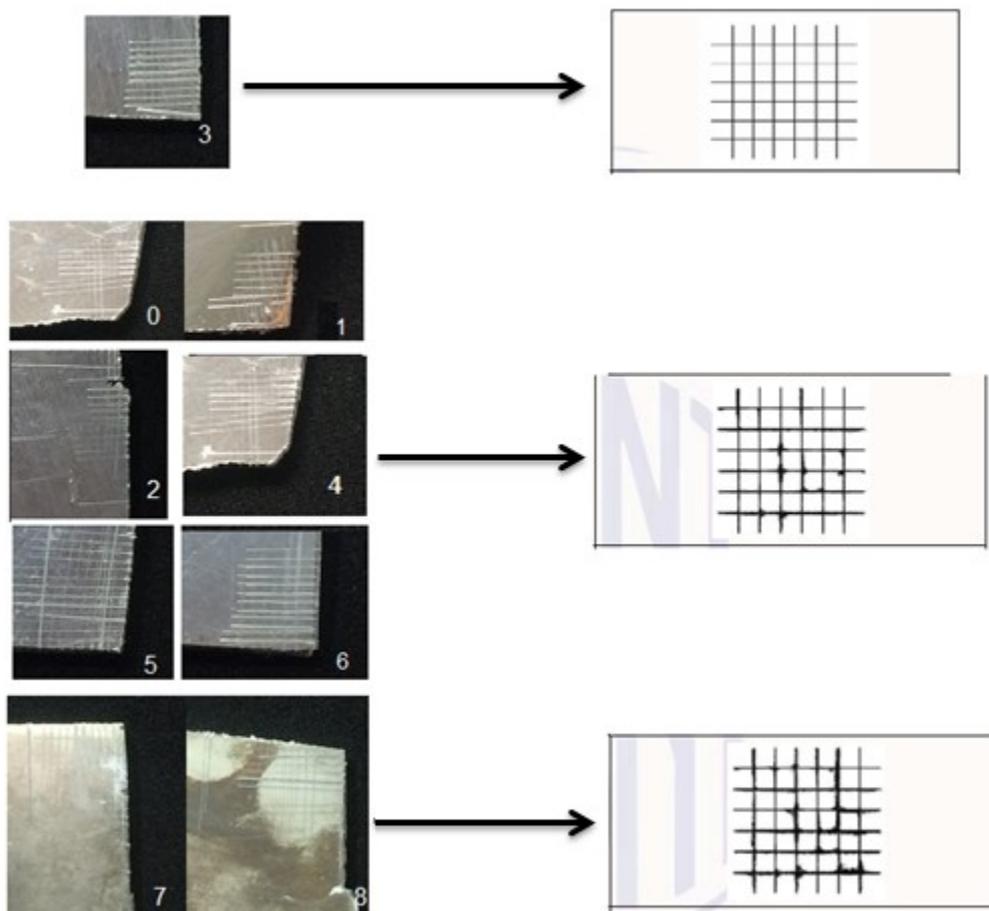


Fonte: Autor (2016).

Após os testes percebe-se que amostras em geral se enquadram na classificação de Gr2 (5% à 15% de deslocamento). A Figura 25 apresenta uma comparação das amostras com a norma. Apenas as amostras 0 e 7, apresentaram um comportamento equivalente a Gr3 (15% a 35%). O melhor resultado para este ensaio é o apresentado pela amostra 3 que pode ser classificada como Gr1 (menos de 5%) (NBR 11003).

Ao final do ensaio pode-se afirmar que os filmes obtidos a partir da técnica TMS e submetidos a um tratamento por plasma anteriormente a metalização apresentaram boa adesão ao substrato polimérico. As amostras com desempenho abaixo do esperado, foram aquelas que não sofreram pré-tratamento (amostra 0) e as tratadas mecanicamente de forma agressiva, com duas lixas de granulometria diferentes e que não foram polidas. O excesso de alteração na superfície dificultou a adesão do filme ao substrato.

Figura 25 – Comparação das amostras após o teste de riscamento com os padrões da norma NBR 11003:2009.



Fonte: Autor (2016).

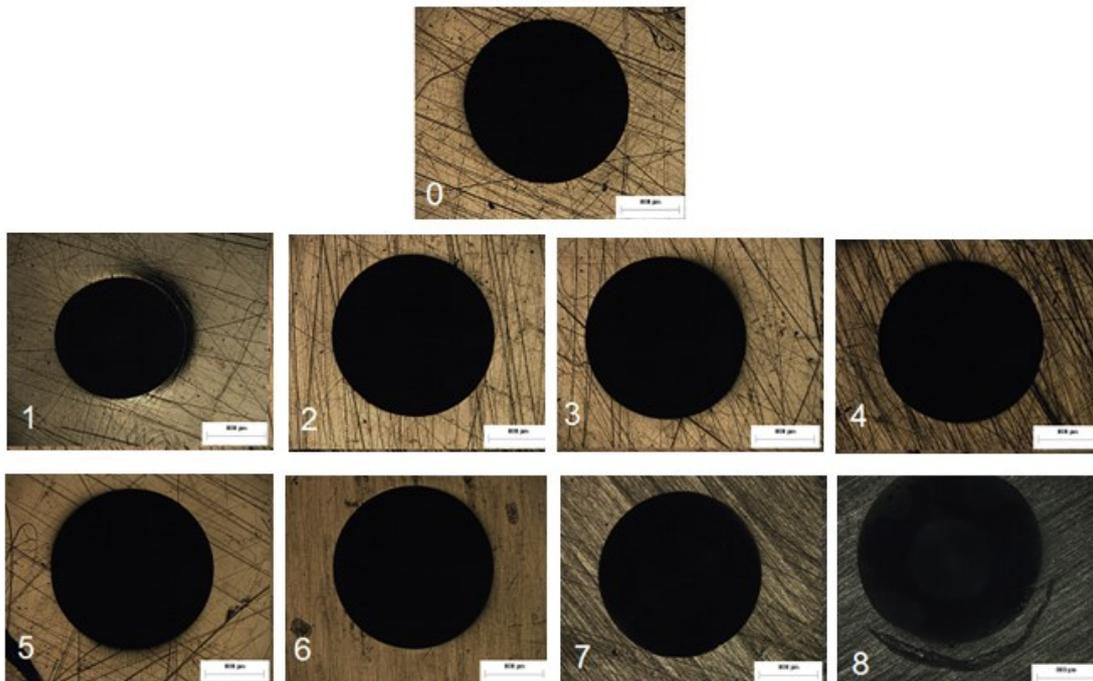
4.3.3 Adesão por dureza

O ensaio de dureza foi realizado a fim de verificar, de forma indireta, a aderência do filme ao substrato. Nesta técnica, após a aplicação de uma carga pré definida, por meio de um indentador, utilizando o ensaio de dureza Rockwell, verifica-

se a forma da indentação e a lateral da mesma. Para tal, faz-se a comparação da marca provocada no filme pelo indentador com os padrões apresentados na Figura 18, pré-estabelecidos na norma VDI 3824.

Os testes foram realizados no Laboratório de Materiais da Sociedade Educacional de Santa Catarina (SOCIEESC), fazendo uso de uma pré carga de 150 kgf. Após os testes, com o auxílio de um estereoscópio, foi possível realizar as análises dos filmes. Na Figura 26 é apresentada a imagem das indentações das amostras após a realização do ensaio. Em todas as amostras foram feitas duas medidas a fim certificar o comportamento do filme.

Figura 26 – Perfil da indentação realizada nos filmes após ensaio de dureza.

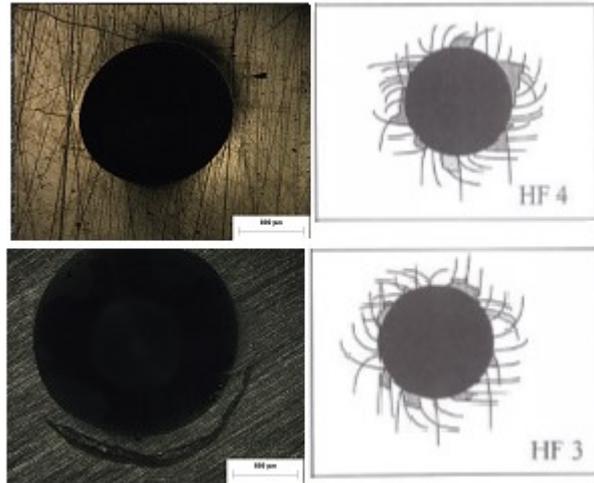


Fonte: Autor (2016).

Observando a Figura 26 pode-se verificar que os filmes apresentaram, após a indentação, bordas arredondadas e, na maioria das condições, houve pouca alteração no filme ao redor da marcação. Apenas a amostra 1 e 8 apresentaram um desempenho diferente das demais. Entretanto, pode-se observar, ao comparar estes resultados com a norma que a amostra 1 se aproxima do comportamento apresentado pelo grupo HF4 da Figura 19, ao passo que a amostra 8, pode ser

comparada a apresentada pelo grupo HF3. Esta análise comparativa pode ser observada em detalhe na Figura 27.

Figura 27 - Análise comparativa do resultado do teste de adesão por indentação com a norma VDI 3824.



Fonte: Autor (2016).

O resultado apresentado pela amostra 1 pode ser atribuído ao aquecimento da mesma devido ao plasma mais intenso promovido pela maior corrente elétrica empregada (1,0A) se comparado com a amostra 3, que possui os demais parâmetros de metalização iguais. O aquecimento gerado promove tensões no filme e modificações estruturais no substrato, favorecendo uma alteração na adesão do revestimento (LIMAR, 2014). Além disso, pode-se verificar que o diâmetro da indentação para a amostra 1 é menor do que o apresentado pelos demais filmes. Isto se deve ao aumento da taxa de deposição com o aumento da corrente. Assim, nesta condição, tem-se um filme mais espesso, e conseqüentemente, mais resistente a penetração do indentador. A maior espessura deste filme se comparado com os demais é um fator que também pode ter contribuído para o descolamento do filme observado nesta amostra.

Por outro lado, a amostra 8, cujo pré-tratamento produziu uma alteração da superfície do substrato utilizando apenas lixa 2000, sem polimento, apresentou um deslocamento do filme na região adjacente a indentação, como indicado na Figura 28. Uma possível justificativa para este efeito pode estar relacionada com os defeitos superficiais promovidos pela lixa, que promoveram um aumento da tensão do revestimento sobre o substrato. Desta forma, com a aplicação de uma tensão na

superfície, a rugosidade gerada pela lixa atua como um mecanismo de concentração de tensão, promovendo uma fratura, pelo que se pode observar, frágil, do revestimento. Avaliando a amostra 0, que foi metalizada sem nenhum tratamento prévio do substrato, pode-se verificar um sutil descolamento do filme na borda da identificação. Por outro lado, os demais revestimentos avaliados, não apresentaram modificações na superfície do filme após o ensaio. Isto leva a sugerir que os pré-tratamentos realizados contribuíram para alteração da adesão superficial do filme ao substrato e além disso, os tratamentos por plasma se mostraram mais eficientes para filmes mais finos.

4.3.4 Resistência à limpeza (teste com álcool)

O teste com álcool consiste em simular a limpeza da peça durante seu funcionamento. Tem como objetivo avaliar se após o teste há alguma modificação na qualidade visual da peça.

O teste de resistência com álcool foi efetuado após o teste de riscamento em todas as amostras. Observou-se que em todas as superfícies não houve danos nem modificação nas características visuais do filme, sendo que o substrato manteve suas propriedades óticas (brilho) e não sofreu descamações em função do teste.

O resultado vem de encontro com caracterizações já realizadas, dando indícios de significativa adesão do filme de alumínio ao substrato polimérico e reforçando a viabilidade deste estudo em indústrias de materiais sanitários.

4.3.5 Ensaio em Névoa Salina (salt spray)

Para avaliar a funcionalidade das peças revestidas com filmes de alumínio durante a utilização, ou seja, na casa do consumidor final, realizou-se o ensaio de névoa salina, que tem finalidade de avaliar a qualidade do tratamento superficial das peças metálicas ou não-metálicas (Dellagnelo, 2009).

O ensaio é realizado em uma câmara mantida a uma temperatura de $35^{\circ}\text{C} \pm 2$, em uma solução aquosa de 5% de cloreto de sódio e umidade relativa do ar de aproximadamente 97%. O tempo de exposição de cada peça varia de acordo com seu tratamento superficial, sendo que pode variar de 24 a 2000 horas.

O objetivo deste ensaio é avaliar de forma rápida o processo corrosivo, simulando a pior condição: atmosfera marítima. O teste verifica se houve algum tipo de oxidação no filme metálico ou no substrato. Os testes foram realizados em um período de 36 horas, em função da disponibilidade do equipamento.. Na Figura 28 é apresentada uma imagem da câmara de névoa salina com as amostras em teste

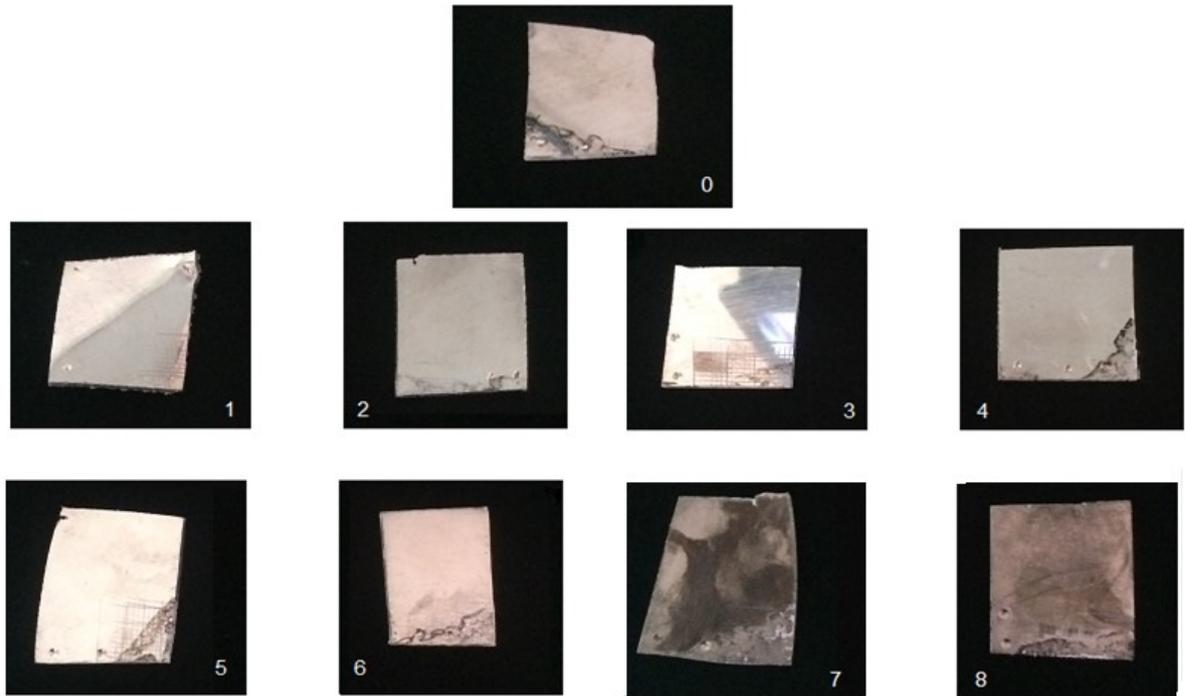
Figura 28 - Amostras na câmara de salt spray



Fonte: Autor (2016).

Na Figura 29 é apresentada a imagem das amostras revestidas com filmes finos após o ensaio em névoa salina. Os ensaios permitiram observar que após 36h de exposição às amostras não apresentaram nenhum tipo de corrosão ou degradação do filme ou substrato. Verificou-se apenas que nas áreas já danificadas em função dos testes anteriores (teste de riscamento e dureza), houve o princípio de processos corrosivos nas regiões onde o filme já se encontrava danificado.

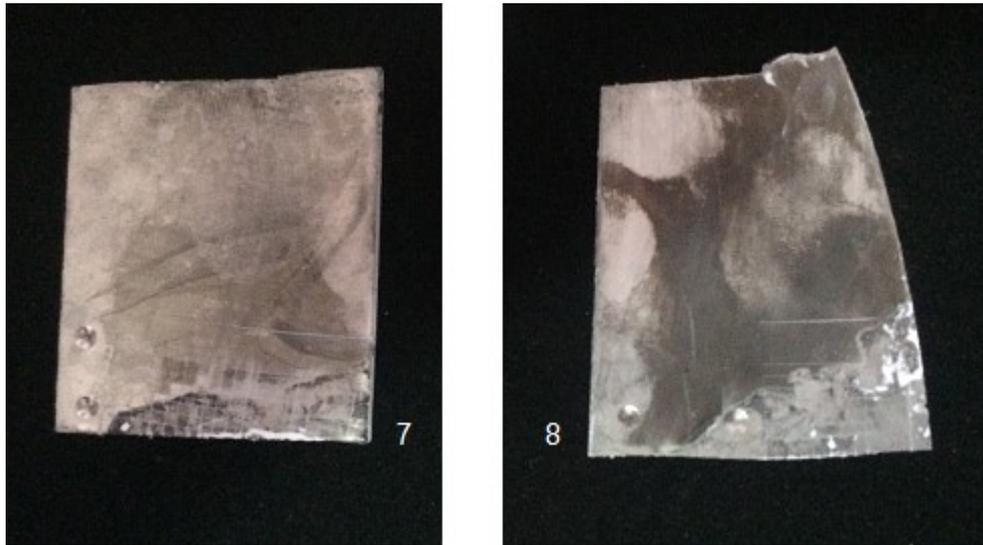
Figura 29 - Amostras após a exposição de 36 horas à nevoa salina



Fonte: Autor (2016).

As amostras 7 e 8 apresentaram uma modificação superficial mais significativa se comparada com as demais, como é possível observar na Figura 30. Nestas amostras foi possível observar o aparecimento de manchas, bem como o escurecimento do filme. Isso pode ser explicado devido ao pré-tratamento mecânico promovido sobre estas amostras. Como as mesmas foram lixadas e polidas, possivelmente apresentam uma superfície não uniforme e muito rugosa. Esta característica pode ter contribuído para o aparecimento destes defeitos. Por outro lado, as amostras tratadas com plasma não apresentaram mudanças significativas na superfície, apontando para a potencialidade desta técnica no aumento da adesão e da uniformidade de propriedades dos filmes finos.

Figura 30 - Amostras 7 e 8 após o ensaio em névoa salina



Fonte: Autor (2016).

Ao final, com embasamento nos estudos realizados podemos afirmar que há uma tendência de melhores resultados com os parâmetros da amostra 3. Mostrando que de forma geral esta amostra apresenta resultados mais satisfatórios em relação às outras amostras confeccionadas, sendo o conjunto de parâmetros utilizados capazes de produzir filmes finos sobre superfícies poliméricas com elevada qualidade superficial. Tais revestimentos podem, como demonstrado nos resultados, ser utilizados na indústria de materiais sanitários com desempenho significativo.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

No presente trabalho buscou-se avaliar a potencialidade da utilização da técnica de Triodo Magnetron Sputtering (TMS) para obtenção de revestimentos metálicos sobre superfícies poliméricas. Por meio dos estudos verificou-se que os resultados alcançados indicam que os filmes obtidos apresentam qualidade superficial e de adesão capazes de serem empregados no setor de materiais sanitários. Além das propriedades físicas estudadas, pode-se concluir, através da literatura que a técnica utilizada (TMS), se comparada às técnicas usuais, possui forte apelo ambiental, uma vez que reduz drasticamente o teor de resíduos gerados com o processo.

Do estudo realizado, pode-se observar que a utilização de um pré tratamento por plasma, utilizando argônio, proporciona uma melhora na adesão do filme ao substrato em comparação às amostras isentas de tratamento anterior a deposição ou ainda aquelas que foram sujeitadas a tratamentos mecânicos. Isto se deve a modificação superficial do polímero pelo plasma, como pode ser constatado na análise de ângulo de contato, que proporciona a criação de grupos funcionais capazes de facilitar a ligação química e o ancoramento do metal posteriormente depositado.

Neste sentido, verificou-se que características como menor descolamento do revestimento e variações no ângulo de contato, tendem a corroborar com a ideia de que as amostras realizadas pela técnica TMS demonstram um desempenho superior à amostra padrão (sem tratamento).

Ao final deste trabalho, é possível perceber a viabilidade técnica do emprego do processo de TMS, na metalização de polímeros para as indústrias de materiais sanitários, alinhando qualidade com harmonia ao meio ambiente.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com base nos resultados apresentados neste trabalho e visando a continuidade da pesquisa, propõe-se os seguintes estudos:

- Realizar ensaio de microabrasão a fim de verificar o volume de desgaste com a variação dos parâmetros de metalização e pré-tratamento
- Realizar o teste de névoa salina de 2000 horas condicionando a amostra à pior condição de ensaio.
- Estudar os processos que promovem características de maior resistência ao desgaste e produtos químicos do conjunto filme/substrato.
- Avaliar a viabilidade de utilização de pós tratamento por plasma para obtenção de uma superfície protetora, similar ao verniz utilizado nas peças do setor de materiais sanitários.

7. REFERÊNCIAS

CATTANI, A., MÁS, B., et al. **BIOFUNCIONALIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE DE ARCABOUÇOS DE PLDLA IMOBILIZADA COM COLÁGENO TIPO I**. Congresso Latino Americano de órgãos Artificiais e Biomateriais., Natal, v. 19, n. 4, p.1-20, ago. 2012.

ABAL- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO ALUMÍNIO. **Características Químicas e Físicas**.

ALENCASTRO, S. F., **Filmes finos de tic/al produzidos por magnetron sputtering para aplicação em coletores solares**, Trabalho de conclusão de curso, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2012.

ASTM INTERNATIONAL. D5179-02(Reapproved 2008). **Standard Test for Measuring Adhesion of Organic Coatings to Plastic Substrates by Direct Tensile Testing** 2008.

ASTM INTERNATIONAL. ASTM 3359: **Standard Test Method for Measuring Adhesion by Tape Test**. Pensilvânia:

Astm, 1997. AWAJA F, GILBERT M, KELLY G, FOX B, PIGRAM PJ. **Adhesion of Polymers**. *Prog Polym Sci.*; v 34: p. 948-968, 2009.

AWAJA F, et al. **Adhesion of polymers**. *Prog Polym*, 2009;34:948-68

BILAC S. B., **Filmes Finos. Apostila. Disciplina Tecnologia de Plasma**, Curso de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, 2006.

BULL, S.J. **Failure Modes in Scratching Adhesion Testing, Surface and Coatings Technology**. v.50, p. 25-32, 1991

BIZINELLA, P.; **Bioincrustação em compósitos à base de fibra de vidro e suas consequências na indústria náutica**. Trabalho de conclusão de curso, Universidade Federal de Sana Catarina. 2015.

BRITO, V. R. S.. **Caracterização de Revestimentos Metálicos Aspergidos Termicamente por Arco Elétrico**. Tese (doutorado), Centro Federal de Educação Tecnológica, 2010.

BURKARTER, E.; **Desenvolvimento de Superfícies superhidrofóbicas de politetrafluoretileno**, Tese (Doutorado)-Física; Universidade Federal do Paraná, 2010.

BUSANELLO M. W. **Estudo de desgaste na superfície de helicóides tratados por têmpera por indução e cromagem**. Trabalho de conclusão de curso, Faculdade de Horizontina, 2012.

CALLISTER J.; D, William; G, David. **Materials science and Engineering An Introduction**. Nova York: John Wiley & Sons, 1991.

CARVALHO, G.. **Polímeros: tecnologia gerando qualidade de vida.** Polímeros. São Carlos , v. 8, n. 4, out./dez. 1998.

COELHO, K. D. et al. **Influência da composição dos gases durante a modificação da superfície por plasma na adesão de células primárias da polpa dental.** Revista Brasileira de Odontologia, Rio de Janeiro, v. 71, n. 1, p.1-10, jun. 2014.

COLARES, C. J et al. **Estudo de caso do tratamento de efluentes líquidos gerados no processo de galvanoplastia.** In: VIII Seminário de Iniciação Científica e V Jornada de Pesquisa e Pós-Graduação. Universidade Estadual de Goiás, 2010.

CORDEBELLO S. F., **Polímeros do futuro – tendências e oportunidades.** Revista polímeros vol. 12 mo.4 São Carlos oct. 2002.

COUTINHO, M. P., **Influência da morfologia da superfície na molhabilidade do titânio comercialmente puro.** 2007. 84 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciências dos Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2007.

DEYNA, A. **Metalização de polímeros empregados no setor automotivo.** 2015. 86 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Automotiva, Universidade Federal de Santa Catarina, Joinville, 2015.

FONTANA, L. C. **Estudo da deposição de filmes de Ti e TiN e desenvolvimento do sistema modificado triodo-magnetron-sputtering.** Tese (Doutorado em Engenharia), Universidade Federal de Santa Catarina, 1997.

GASPARIN, A. L.. **Adesão Metal-Polímero: Dispositivos de Medição e Correlações Físico-Químicas.** 2011. 71 f. Pós- Graduação - Curso de Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

GUIMARÃES, P. I. C.. **Modificação Química de Polímeros.** 2004. Disponível em: <<http://www.jorplast.com.br/jpjun04/pag17.html>>. Acesso em: 05 mar. 2016.

HIVATEC LABORATORY. **Thin Film Deposition.** Disponível em: . Acesso em: 7 nov. 2015.

HOLLANDER, A. P.; HATTON, P. V. **Biopolymer Methods in Tissue Engineering.** 2 ed. Totowa: Humana Press Inc., v.238,.p. 256, 2004

KANTOVISCKI, A., **Materiais Poliméricos: Processos de Transformação de Polímeros.** 2011. Disponível em: . Acesso em: 06 nov. 2014.

KELLY, P.j.; ARNELL, R.d. **Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications.** Vacuum, Salford, v. 56, p.159-172, 20 set. 1999.

KÜCHLER, M. M., **Avaliação da metalização de polímeros pelo processo de magnetron sputtering: um estudo preliminar,** Trabalho de conclusão de curso, Universidade Federal de Santa Catarina, 2004.

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..

LIMAR, C. R. C. **Thermal barrier coatings: evolution and perspectives**. Scielo, São Paulo, v. 4, n. 19, p.1-9, dez. 2014.

LIRA, L. S. G., **Estudo preliminar da deposição de filmes duros por plasma em insertos de metal duro**. Trabalho de conclusão de curso, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2013.

LUZ, A. P. et al. **Uso da molhabilidade na investigação do comportamento de corrosão de materiais refratários**. Scielo, São Paulo, v. 183, n. 174, p.1-10, jun. 2008.

MACÊDO, M. O. C. et al. **Perfil da molhabilidade em membranas de quitosana tratadas por plasma de hidrogênio**. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, Natal, v. 3, n. 5, p.1-5, maio 2010.

MANZATO, Parafusos. **Testes Salt-Spray e Kesternich**. 2014. Disponível em: <<http://www.manzato.com.br/pt-br/noticias/testes-salt-spray-e-kesterlich-67>>. Acesso em: 06 jun. 2016.

MATTOS, A. C. H. **Determinação da molhabilidade dos materiais na industria alimentícias**. 2012. 40 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

MELO, L. O.. **Preparação e Caracterização de Filmes-Finos Sol-Gel de N dopados com Li+ Visando Possível Aplicação em Arquitetura**. 2001. 82 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2001.

MORSHED, B.P. McNamara, D.C. Cameron, M.S.J. Hashmi. **Effect of surface treatment on the adhesion of DLC film on 316L stainless steel**. 2003.

MOURA, J. A. S.. **Filmes nanometricos de FeN e AlN**. 2010. 147 f. Tese (Doutorado) - Curso de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2010.

MUDRY, G. A.. **Revestimento de Silanos Obtidos Sobre Aço Carbono e Sua utilização como Agentes Promovedores de Adesão em Uniões Aço-Resina Epóxi**. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2011.

NEVES, R. C., **Estudo das alternativas sustentáveis para a destinação de resíduos plásticos não recicláveis**. 2014. 61 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenheiro Industrial Químico, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2014.

NETO, J. T. **Propriedades Ópticas e Estruturais de Filmes Finos de TiO_2 Produzidos pelo Processo Sol-Gel**. 2013. 100 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Materiais, Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Minas Gerais, 2013.

OBERBOSSSEL, G. et al. **Contact Angle Decay Model to Study Plasma Afterglow Activation of Polymers**. Plasma Processes And Polymers, Switzerland, v. 2, n. 10, p.1-9, fev. 2016.

OHRING, M.. **Materials Science** of Thin Films. 2. ed. Burlington: Academic Press, 2001

PEREIRA, F.S.G. **Polímeros: fundamentos científicos e tecnológicos**. Recife: Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Pernambuco, 2009.

PIATTI, M. T.; RODRIGUES, A. F. R., **Plásticos: características, usos, produção e impactos ambientais**. Ed. UFAL, Maceió/AL, 2005 .

POLAK, P. L., **Processamento Por Plasma De Polimeros Para Aplicação Eletroquímicas**, 2010. 141 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia, Universidade de São Paula, São Paula, 2010.

QUADRO, A. L. **Performance e Aderência de Ferramentas Revestidas com TiN. 1997**. 65 folhas. Relatório (Relatório Final de Bolsa de Aperfeiçoamento) - Laboratório de Engenharia e Modificações de Superfícies/CETEC, 1997.

RECCO, A. A. C., **Deposições reativas por Triodo-Magnetron-Sputtering: efeitos da malha da tela no processo de envenenamento do alvo e nas propriedades de filmes de TiN**, Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais), Universidade Estadual de Santa Catarina, 2004.

RICKERBY, D.S.; Matthews, A. **Advanced surface coatings: a handbook of surface engineering**. Led.Blackie.Glasgow and London, Trabalho de conclusão de curso, 2001.

ROCHA A. C., Silva, F. E., **Polímero de entretenimento: uma macromolecula biodegradável**, Trabalho de conclusão de curso, Universitário Católico Salesiano Auxilium, 2013.

SALMORIA, V. et al. **Deposição de filmes metálicos por magnetron sputtering em policarbonato: avaliação de ensaios para determinação e definição de qualidade**, publicado 9 congresso brasileiro de polímeros, 2009.

SAMAR, F. **Técnicas de teste de riscamento para investigação da adesão de filmes**. 2004. 126 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia dos Materiais, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2004.

SANTOS, A. M.. **Estudo de Filmes Finos de Carbono Amorfo Fluorado, Etilenodiamino e Hexametildisiloxano Depositados a Plasma em Aço Inoxidável**. 2012. 77 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

SOUZA, E. W. **Estudo da fabricação de refletores Automobilísticos utilizando UM Material Compósito Termofixo e um Material Termoplástico**. 2010. 108 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

SARACENO, A. S. P; **Estudo do Fenômeno de Parafinação a Partir de um Óleo Cru**. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Santa Catarina, 2007.

SILVA, C. F.; FALDINI, B. S., **Galvanização a Quente: Processo por Batelada**. Trabalho de Conclusão de curso, Universidade Presbiteriana Mackenzie, 2005.

SOARES, E. P. **Caracterização de Componentes Inorgânicos e Tipos de Polímeros em Materiais Plásticos Metalizados**. 2002. 63 f. Dissertação (Mestrado) -, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2002.

SOETHE, L. V. **Deposição de filmes metálicos sobre poli (tereftalato de etileno) via triodo-magnetron-sputtering: influência da corrente e da voltagem nas propriedades dos filmes**, Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Universidade Estadual de Santa Catarina, 2004.

SPINELLI, Domingos J C. **TESTES DE CORROSÃO**. 2000. Disponível em: <http://www.surtec.com.br/at/surtec_testes_corrosao.pdf>. Acesso em: 23 mar. 2016.

STOECKHERT, K. et al. **Tratamiento de las superficies de plástico**. Barcelona: Gustavo Gill, 1977.

STURROCK, P. A.. **Plasma Physics: An Introduction to the Theory of Astrophysical, Geophysical & Laboratory Plasmas**. Cambridge: Cambridge University Press, Tese de mestrado, 1994.

TEIXEIRA, D. J., **Desenvolvimento e caracterização de filmes de materiais fracamente condutores depositados por magnetron sputtering para uso em isoladores eletricos de porcelo**, Tese de mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, 2007.

VASCONCELOS, R., Galvanoplastia 2012, **Tecnologia em processos metalúrgicos**. Disponível em: <<http://pt.slideshare.net/rodrigovasconcelos07/apresentao-galvanoplastia-rodrigo>>

VAZ, L. G. L.. Performance do processo de coagulação/floculação no tratamento do efluente líquido gerado na galvanoplastia. 2009. 100 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2009.

Vergalhão Galvanizado: **Durabilidade e segurança para sua obra**. Disponível em: <<http://wwwo.metalica.com.br/vergalhao-galvanizado-durabilidade-e-seguranca-para-sua-obra>>. Acesso em: 23 nov. 2015.

WENGINOWICZ, Agonir. **Estudo visando otimizar configurações de indução magnética para uso em um magnétron em reator de plasma**. 2007. 62 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia dos Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

ZAPAROLLI, D., **Injetoras e Galvanoplastias Buscam Estratégias no Concorrido Mercado de Cromação de Plásticos**- Revista Plástico Moderno, num. 407, p-11-16, set. 2008