



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E INOVAÇÃO
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

Estudo da aderência e refletância de polímeros metalizados

Gabriela Pereira Matos

Relatório de iniciação científica
do programa PIBIC, orientada
pelo Dr. Lucas Augusto Manfroi

INPE
São José dos Campos
2023



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E INOVAÇÃO
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS



Resumo

A Irradiância Solar Total é uma grandeza física que pode ser determinada pelos radiômetros por substituição elétrica, os quais são relevantes para o monitoramento de variações climáticas associadas à radiação solar. Esses instrumentos possuem um dispositivo denominado “shutter”, que é uma aleta plana que alterna entre a exposição e a proteção do elemento sensor. O “shutter” tem a função principal de impedir que o sensor receba radiação solar quando não estiver em operação, preservando assim o instrumento. Nesse contexto, o objetivo deste estudo é desenvolver um “shutter” com baixo custo, massa e com capacidade reflexiva, para evitar a incidência de luz e calor provenientes do Sol, atendendo aos requisitos mínimos de desempenho do radiômetro. Para tal, foram investigadas estruturas poliméricas, devido às suas propriedades de isolamento térmico e baixo custo de produção, e foram realizados ensaios de metalização sobre as mesmas, para conferir uma superfície reflexiva com boa adesão da camada metálica. O polímero utilizado foi a acrilonitrila-butadieno-estireno, que é um termoplástico com resistência mecânica adequada e facilidade de moldagem no formato desejado. A metalização apresentou resultados satisfatórios na aderência e na reflexividade da camada metálica, indicando que o polímero de acrilonitrila-butadieno-estireno metalizado é um material potencial para ser aplicado como “shutter” do radiômetro.

Abstract

Total Solar Irradiance is a physical quantity that can be determined by electrical substitution radiometers, which are relevant for monitoring climate variations associated with solar radiation. These instruments have a device called a “shutter”, which is a flat blade that alternates between exposure and protection of the sensor element. The “shutter” has the main function of preventing the sensor from receiving solar radiation when it is not in operation, thus preserving the instrument. In this context, the objective of this study is to develop a “shutter” with low cost, mass and reflective capacity, to avoid the incidence of light and heat from the Sun, meeting the minimum performance requirements of the radiometer. To this end, polymeric structures were investigated, due to their thermal insulation properties and low production cost, and metallization tests were carried out on them, to provide a reflective surface with good adhesion of the metallic layer. The polymer used was acrylonitrile-butadiene-styrene, which is a thermoplastic with adequate mechanical strength and ease of molding into the desired shape. The metallization showed satisfactory results in the adherence and reflectivity of the metallic layer, indicating that the metallized acrylonitrile-butadiene-styrene polymer is a potential material to be applied as a radiometer “shutter”.

Palavras-chave: Polímeros; Acrilonitrila-Butadieno-Estireno; Metalização; Irradiância Solar Total; Radiômetro Ambiental



Lista de Figuras

Figura 1 – Imagem de microscopia eletrônica de um estudo realizado por Fuji e colaboradores, demonstrando em pequena escala adesão de metais por metalização por níquel sem eletrodos.	9
Figura 2 – Esquematização da oxidação da superfície de ABS por radiação para receber metais por técnica “eletroless plating”.....	10
Figura 3 – Estrutura do polímero de ABS.....	14
Figura 4 - Acrilonitrila.....	14
Figura 5 - Butadieno.....	15
Figura 6 - Estireno.....	15
Figura 7 – ABS metalizado sem a etapa de condicionamento	16
Figura 8 – ABS após condicionamento e ativação do paládio.....	16
Figura 9 – ABS após a primeira camada metálica.....	17
Figura 10 – ABS metalizado após todas as etapas de metalização concluídas.....	17
Figura 11 – Imagem de MEV demonstrando superfície porosa pós-condicionamento químico. 19	
Figura 12 – Imagem de MEV demonstrando superfície após receber a camada metálica de níquel	19



Lista de Abreviaturas e Siglas

ABS – Acrilonitrila-Butadieno-Estireno

Cr⁶⁺ – Cromo Hexavalente

FT-IR – Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

Ni – Níquel

Pd – Paládio

PVC – Poli Cloreto de Vinila

TSI – Total Solar Irradiance

µm – Micrômetro



Sumário

Introdução	7
Revisão de Literatura	8
Materiais e Métodos	11
1. Preparação	12
2. Pré-ativação - Condicionamento	12
3. Ativação	12
4. Metalização	12
4.1. Primeira metalização - Eletroless.....	12
4.2. EQ 170.....	12
4.3 Segunda metalização – Eletrolítica eposição do níquel eletrolítico com maior espessura e brilho.....	13
5. Pós-Tratamento	13
Resultados	14
Discussão dos Resultados	20
Conclusão	21
Referências	22



Introdução

A mensuração da Irradiância Solar Total, do inglês, Total Solar Irradiance (TSI), possui relevância na influência climática terrestre, sendo uma importante variável para o conhecimento de mudanças climáticas e suas consequências, demonstrando relevância em suas especificações e monitoramento para o entendimento da influência da radiação solar e suas variações de energia. O radiômetro ou pireliômetro, é um equipamento utilizado para determinar essa energia solar no topo da atmosfera terrestre utilizando um método de substituição elétrica com um elemento sensor enegrecido com Ni-P que absorve a radiação devido a sua estrutura e composição química. O intuito é que este equipamento se torne fundamental para a determinação precisa da TSI, pois existem incertezas quanto a variações em sua especificação (CARLESSO, et.al 2018, IRITA, et.al 2020).

Este trabalho teve como intuito aprimorar e reduzir custos da estrutura do “shutter” do pireliômetro para isso a constituição do “shutter” que originalmente é de liga de alumínio, foi substituída pelo polímero Acrilonitrila-Butadieno-Estireno, do inglês, Acrylonitrile-Butadiene-Styrene (ABS), e a usinagem foi substituída pela técnica de fabricação aditiva de impressão 3D, sendo realizada a metalização da superfície do “Shutter”, com o objetivo de produzir uma superfície com maior capacidade de refletir a radiação e assim, proteger e reduzir a degradação do elemento sensor em momentos de inatividade, quando a cavidade não está exposta. O polímero de ABS é o termo polímero mais utilizado na indústria em materiais cromados, em sua maioria decorativa, devido à acrilonitrila definir resistência térmica e química é o material mais comum utilizado no processo de metalização para cromagem (DALLEPIANE, 2018).

Na maior parte dos casos, utiliza-se a solução sulfocrômica no processo de pré-tratamento de condicionamento da metalização, o qual possui singular ataque sobre a superfície do ABS, porém, seu resíduo gera um significativo impacto ambiental, frente ao resíduo gerado de cromo hexavalente (Cr^{6+}). Porém, este processo de condicionamento possui considerável importância no processo, formando microporos na estrutura do polímero que possibilita uma eficiente adesão da camada metálica.

Revisão de Literatura

Na realização da metalização por cromagem, o ABS é o polímero mais empregado nessas condições, sua estrutura reage bem as modificações químicas e físicas conferindo boa fixagem do metal, visto que possui satisfatória resistência a altas temperaturas, em relação a outros polímeros, utilizadas no processo (de 50°C a 70°C), conferindo rugosidade e amplitude de poros nas condições de banho químico. Segundo um estudo de (KUREK, 2015) o polímero de PVC é relevante na competitividade com o ABS, porém, esse polímero necessita de maiores concentrações de reagentes para que sofra uma boa modificação em sua superfície para uma adesão metálica bem-sucedida. Essas características são de extrema importância para a determinação rugosa em superfícies, já que temperaturas superiores podem ocasionar em deformações (Begun et.al 2004).

O material de ABS que é extensivamente utilizado em fabricação industrial e em pesquisas científicas é capaz de servir como arcabouço de materiais altamente resistentes, submetido em condições de alta carga e fibrilas devido às suas propriedades mecânicas, que segundo (Peterson, Amy 2019), ainda podem ser fortalecidas através de materiais compósitos.

A qualidade da deposição está diretamente relacionada com as condições de temperatura e tempo de imersão das amostras, proporcionalmente à concentração das soluções que determinam a rugosidade e a porosidade do material no processo de cromagem, que prepara o polímero para o processo de ancoragem e deposição da camada metálica. A determinação de parâmetros de tempo de banho das peças é crucial para a qualidade de todo o processo, visto que faz-se necessário que a profundidade dos poros não ultrapasse a medida de 1 a 2µm pois já interfere na propriedade adesiva do material. Tempos maiores que 15 minutos são capazes de reduzir a produtividade do material em casos de aplicações industriais. (KUREK 2015).

A metalização de materiais plásticos é usualmente realizada por técnica de revestimento eletrolítico, principalmente em cobre e níquel, consistindo em redução catalítica de íons ou galvanoplastia aplicada por corrente para processo oxidativo, visto que, partículas de Pd na matriz polimérica atuam como catalisadoras de reações orgânicas, sendo assim eficazes substratos para a deposição eletrolítica de níquel, as quais se ligam às moléculas de Ni preenchendo os poros do composto plástico, modificando a textura e cor da superfície, devido a camada de Ni depositada. Um estudo realizado por (FUJI, et.al,2014), demonstrou que durante o revestimento eletrolítico bolhas de hidrogênio são geradas na reação de oxidação formando partículas de flocos de Ni compactadas, que devido a altas temperaturas no processo de metalização eletroless, indicando que este aumento é proporcional a incorporação do Ni na amostra. O estudo de Fuji,2014 obteve sucesso em metalizar amostras poliméricas em meio aquoso revestidas com níquel sem o uso de eletrodos, utilizando-se de nanopartículas de Pd e compósitos PPy-Pd como catalisador, como demonstra a figura (1), promovendo partículas estáveis em sua superfície,

concluindo que o chapeamento eletrolítico foi um método que permitiu que uma vasta gama de materiais pudessem ser revestidos com partículas de níquel.

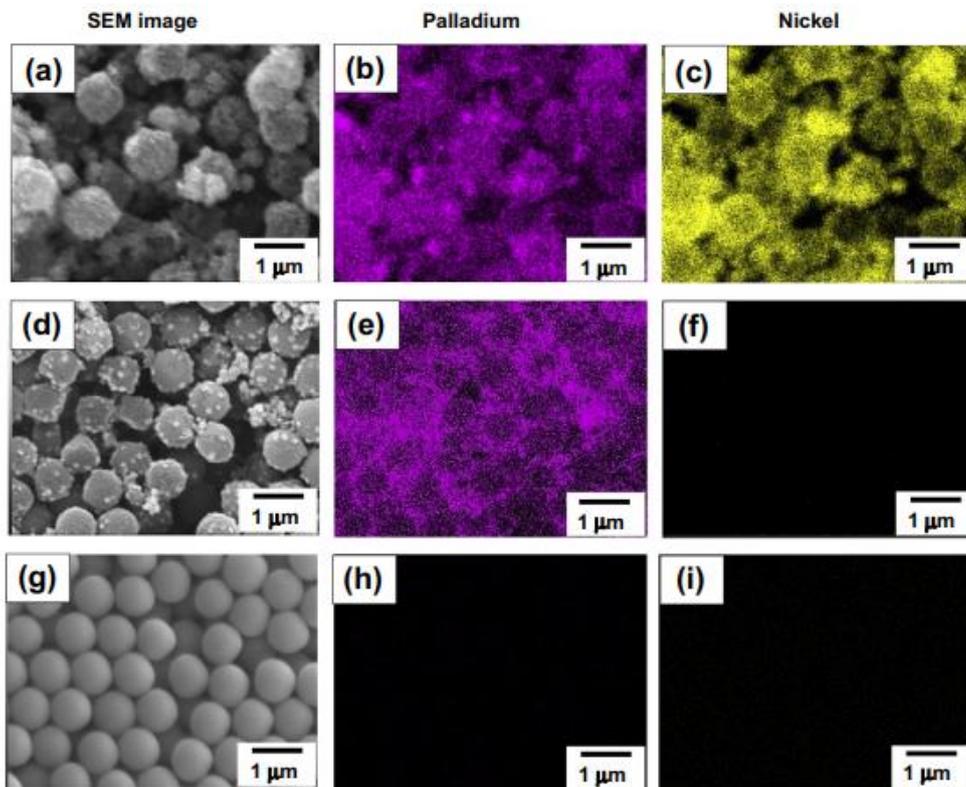


Figura 1 – Imagem de microscopia eletrônica de um estudo realizado por Fuji e colaboradores, demonstrando em pequena escala adesão de metais por metalização por níquel sem eletrodos.

Fonte: FUJI, 2014

De acordo com YANKUN, et.al. a adesão de metais a substratos poliméricos podem ser realizados através de dois tipos de métodos distintos, como: A ancoragem por porosidade e rugosidade ou por ligações químicas por funcionalização. Afirmando que superfícies plásticas necessitam de pré-tratamento químico ou físico antes das técnicas de galvanização. Seu estudo ocorreu em torno de metalização por oxidação de placas de resinas de polímero de ABS por foto-ativação de superfície. Parâmetros de oxidação foram determinados dentro de baixas temperaturas e tempo de reação levando a boas condições de revestimento nessas resinas capaz de substituir o processo convencional comercial para a modificação da superfície.

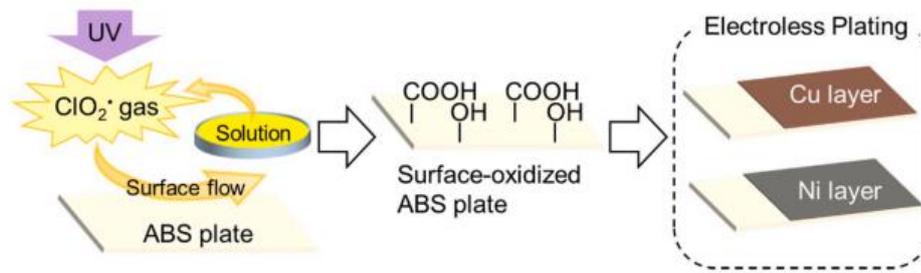


Fig. 1. ABS resin plate surface modification via oxidation using light-activated ClO_2 and following electroless plating.

Figura 2 – Esquemática da oxidação da superfície de ABS por radiação para receber metais por técnica “eletroless plating”²

Fonte: FUJI, 2014

Materiais e Métodos

A metodologia utilizada foi dividida em sessões por categoria de processos, conforme demonstrado na Tabela:

Processo	Sub processo	Material / Solução	Objetivo
Preparação	Lixamento	Lixas de granulometria 280, 600 e 1200	Regularizar a superfície.
Pré-ativação	Condicionamento	Solução condicionante / Solução sulfocrômica	Gerar micro poros na superfície para ancoragem da metalização.
Ativação	Ativação	Solução VT Neoganth B	Preparar os poros para receber e formar os núcleo de paládio.
		Ativador Neoganth	Fornecer o paládio para a formação dos núcleos.
		Redutor Neoganth WA	Neutralizar o pH e reduzir os íons de paládio para a sua metálica.
		Redutor Neoganth WA 10%	Reforçar a ação de redução do paládio.
Metalização	1ª metalização	EQ 720	Depositar o níquel eletroless uniformemente.
	Ativação metalização	EQ 170	Remover os óxidos formados e propicia uma melhor aderência.
	2ª metalização	Eletro Lux 16 / Solução eletrolítica de Níquel	Depositar o níquel eletrolítico com uma camada de maior espessura e mais brilho.
Pós-tratamento	Polimento	Disco de feltro e pasta de diamante	Regularizar de forma mais detalhada a superfície tornando-a espelhada.

Fonte: O autor

1. Preparação

A estrutura do ABS apresenta algumas irregularidades em sua superfície devido à impressão 3D, sendo necessárias algumas intervenções prévias ao processo de metalização com a finalidade de uniformizar a superfície e promover uma melhor distribuição dos poros durante a etapa de condicionamento. Para a regularização da superfície foi realizado o lixamento e polimento com auxílio de uma politriz, com as lixas de número 320, 600 e 1200 e o polimento com pasta de diamante de 3 μ m.

2. Pré-ativação - Condicionamento

A etapa condicionante da metalização foi realizada por imersão das amostras na solução sulfocrômica, que promove ataque ácido na superfície do polímero ocasionando a formação de poros que são fundamentais para uma boa ancoragem do paládio.

Com intuito de reduzir a quantidade de cromo hexavalente (Cr⁶⁺) gerado, foi realizado testes com uma solução substituta para a etapa condicionante. Essa solução condicionante foi preparada segundo o trabalho de KUREK, 2015, a partir de soluções de ácido sulfúrico, ácido fosfórico e dicromato de potássio.

A solução é homogeneizada e aquecida a 50°C, que proporciona uma melhor qualidade na formação desses poros (KUREK et. Al.).

3. Ativação

A ativação é a etapa que precede a deposição metálica, com intuito de preparar os poros da estrutura do polímero para a fixação do Níquel (Ni), por formação de núcleos de Paládio (Pd). Durante a etapa de ativação, é imprescindível que ocorra a neutralização do pH da solução a partir de reagentes redutores, que atuam na redução dos íons formando o núcleo metálico.

4. Metalização

4.1. Primeira metalização - Eletroless

A deposição eletroless ocorre de forma auto catalítica criando uma superfície metalizada que se fixa ao paládio metálico.

4.2. EQ 170

O EQ 170 tem uma ação indispensável, ao remover os óxidos formados após a primeira metalização, garantindo uma melhor fixação da etapa de segunda metalização.



4.3 Segunda metalização – Eletrolítica deposição do níquel eletrolítico com maior espessura e brilho.

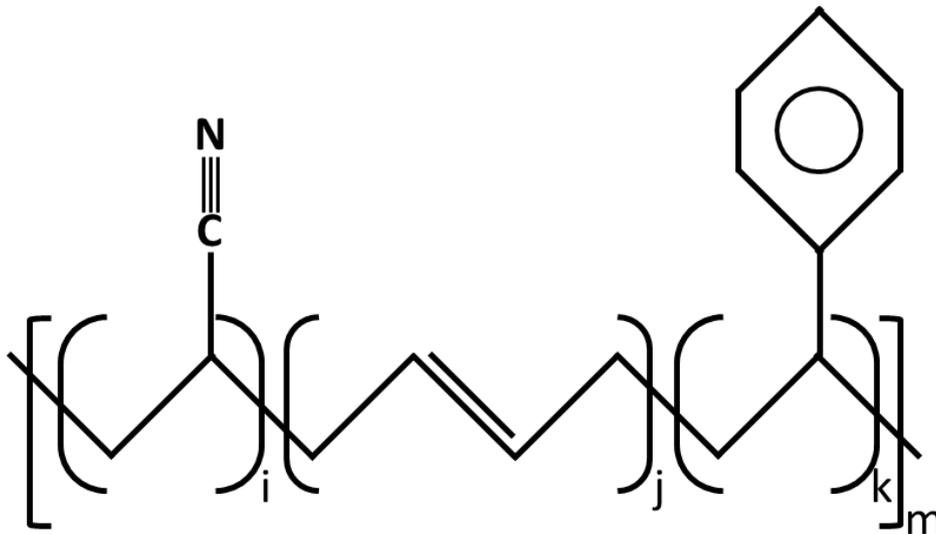
Para segunda metalização é necessário a utilização de eletrodos de níquel, por se tratar de uma deposição eletrolítica, com ela é possível obter camadas mais espessas em um período menor de tempo, em relação a técnica da primeira metalização, sendo possível ter um melhor acabamento com o pós-tratamento.

5. Pós-Tratamento

Realização de polimento que regulariza sutilmente a superfície a fim de aumentar o brilho da amostra.

Resultados

O polímero de ABS demonstrou boas condições de resistência no processo agressivo de metalização o qual utiliza-se de soluções com alto grau de acidez e temperaturas muito elevadas. Essas técnicas são importantes para uma boa adesão do metal e a superfícies desse polímero comparado com outros materiais indicou que sua estrutura orgânica é compatível com este processo.



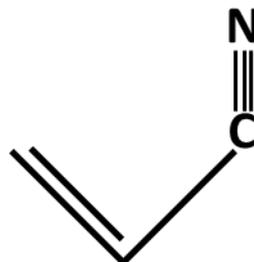
ABS - Acrilonitrila Butadieno Estireno

Figura 3 – Estrutura do polímero de ABS

Fonte: O autor

A estrutura do ABS é uma molécula combinada de polimerização de monômeros de Acrilonitrila, Butadieno e Estireno, com fortes ligações e interações intermoleculares referindo suas propriedades satisfatórias de tenacidade, isolamento térmico e facilidade em sua manipulação e aplicação.

1. Acrilonitrila



Acrilonitrila

Figura 4 - Acrilonitrila

Fonte: O autor

Caracterizado por monômero orgânico polar, rígido e contribui para resistência mecânica do polímero de ABS devido às suas fortes ligações entre os átomos de carbono e nitrogênio.

2. Butadieno



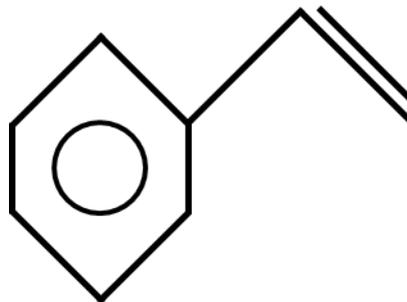
1,3-Butadieno

Figura 5 - Butadieno

Fonte: O autor

O butadieno é um monômero que define versatilidade de mobilidade por consequência de suas ligações pi entre carbonos.

3. Estireno



Estireno

Figura 6 - Estireno

Fonte: O autor

Principal componente que confere isolamento térmico ao polímero e resistência mecânica devido ao anel aromático.

Como consta na metodologia, a preparação da superfície do polímero antes de receber a metalização garante aderência e uniformidade para receber as partículas de Ni, envolvendo alterações físicas para conferir uma área mais linear, promovendo deposição uniforme do metal tal como a etapa de condicionamento, conforme uma devida formação porosa ou rugosa no polímero, atua como um importante “arcabouço” para as moléculas de metal se aderirem e conferir estabilidade.



Figura 7 – ABS metalizado sem a etapa de condicionamento

Fonte: O autor



Figura 8 – ABS após condicionamento e ativação do paládio

Fonte: O autor



Figura 9 – ABS após a primeira camada metálica

Fonte: O autor



Figura 10 – ABS metalizado após todas as etapas de metalização concluídas

Fonte: O autor

Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR)

Com as análises da espectroscopia do infravermelho por transformada de Fourier, apresentado na Figura 11, foi possível verificar a presença de grupos característicos do ABS como na região de 1491 cm^{-1} , a vibração de estiramento

do anel aromático, em 1632 cm^{-1} , a vibração da ligação dupla entre carbonos (C=C), em 2228 , um pequeno pico que indica o alongamento da tripla ligação entre o carbono e o nitrogênio (C≡N) e a região da banda de 2800 cm^{-1} a 3200 cm^{-1} , indicando as vibrações de ligações entre carbono e hidrogênio (C-H) de cadeias aromáticas e alifáticas.

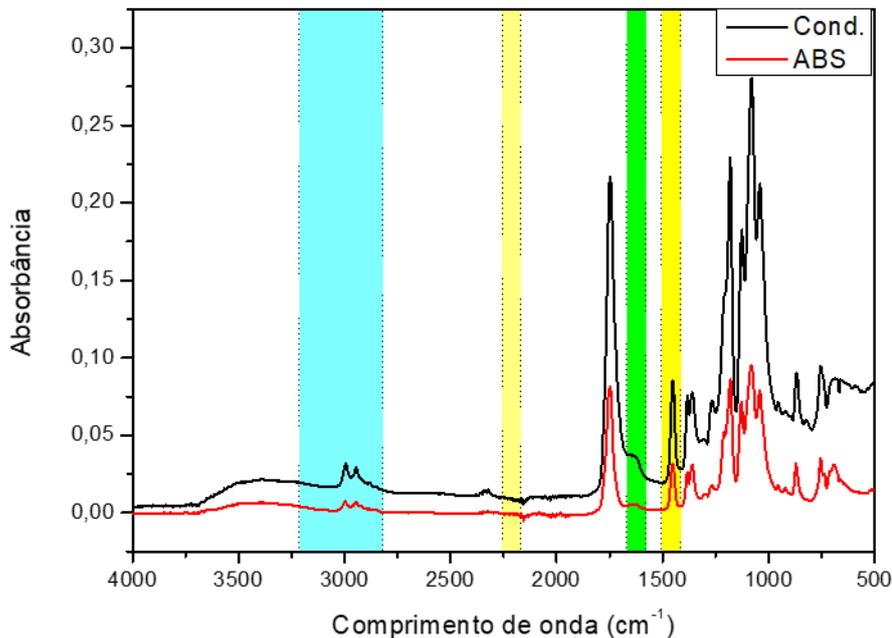


Figura 11 - Comparativo dos gráficos de FTIR na região MIR da amostra antes, curva em vermelho, e após, curva em preto, a etapa do condicionamento.

Fonte: O autor

Microscopia Eletronica de Varredura (MEV).

Com as imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) na região do topo das amostras foi possível observar, na Figura 12, a morfologia da superfície que demonstra a formação de grão do recobrimento decorrentes da metalização.

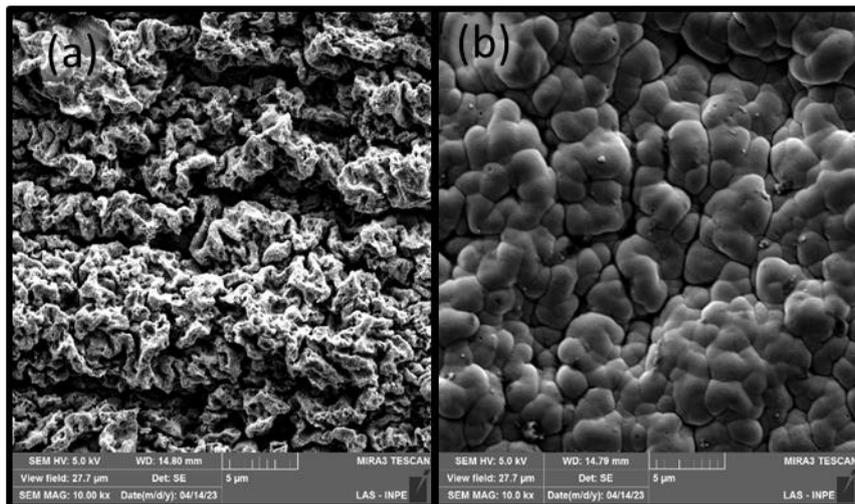


Figura 12 – Imagem de MEV demonstrando superfície porosa pós-condicionamento químico.

Fonte: O autor

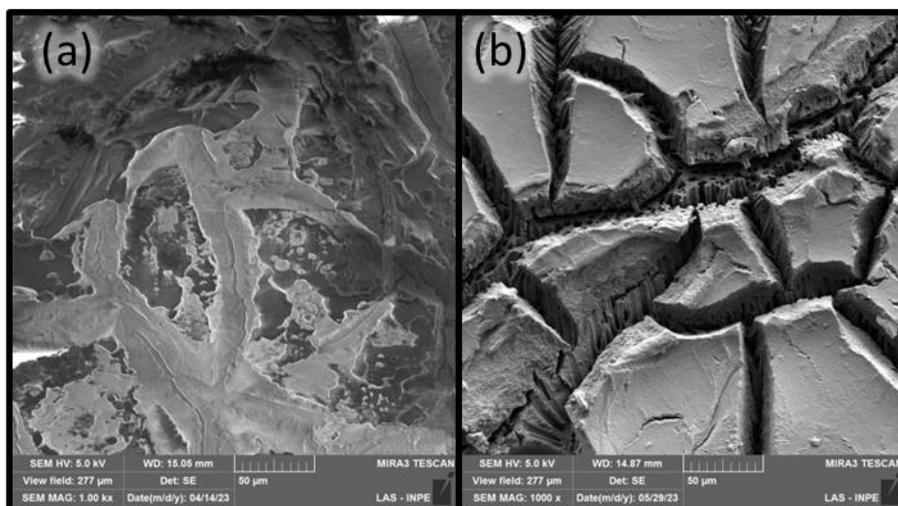


Figura 13 – Imagem de MEV demonstrando superfície após receber a camada metálica de níquel

Fonte: O autor

Discussão dos Resultados

A estrutura do ABS é de extrema importância no momento da metalização pois toda a sua estrutura é relevante a um bom processo de metalização em sua superfície que confere resistência às etapas de deposição. A tabela demonstra detalhadamente cada processo desde a preparação até finalização e pós-tratamento que demonstraram ser cruciais para que a adesão metálica seja bem-sucedida.

Usualmente na etapa de condicionamento que precede a metalização, é utilizada solução sulfocrômica que gera como resíduo o cromo hexavalente que é muito prejudicial ao meio ambiente devido a interação do dicromato de potássio aos reagentes ácidos. Visto isso, foram realizadas substituições para que ocorra a redução deste composto, diminuindo a quantidade de dicromato (de 20g para 3,52g) e adicionando ácido fosfórico (H_3PO_4). Essa substituição demonstrou ser promissora, conferindo boa porosidade nessa etapa pois a qualidade da metalização íntegra, demonstrada nas figuras 8,9 e 10.

Os resultados das análises de FTIR indicaram que a estrutura do polímero ABS se manteve sem grandes variações após o condicionamento, que por ser um ataque ácido, poderia causar mudanças significativas na estrutura do polímero, o que não foi observado pela análise. A Microscopia Eletrônica de Varredura (figura 12) evidencia uma uniforme distribuição dos poros por consequência do condicionamento químico. Essa conformação porosa é de extrema importância para a etapa de neutralização que prepara essa estrutura para uma eficaz aderência metálica. A figura (7) demonstra que, uma metalização sem a etapa condicionante gera um material instável, o metal se desprende mais facilmente de sua superfície.

Para determinar controle de qualidade das peças, faz-se necessária a análise da refletância desse material após sua finalização, sendo fundamental para a determinação precisa do brilho, como por exemplo, o espectrofotômetro que quantifica a luz refletida em superfícies para determinar resultados precisos e mensuráveis, calculando a refletância e espectro que o material emite, visto que, a inspeção visual não é suficientemente adequada para essa medição. Os testes de refletância de luz UV, são necessários para a avaliação da degradação desse material e integridade do “shutter” e durabilidade do elemento sensor, pois, na condição do “shutter” estar íntegro, o elemento sensor aumenta a durabilidade por estar bem protegido.

Embora a produção de cromo hexavalente gerado pela etapa de condicionamento fora devidamente reduzido durante este estudo, é necessária sua substituição. Segundo a literatura, a etapa utilizando esse composto ainda é muito eficiente no preparo das amostras, porém, devido a este impasse são necessários novos estudos que mantenham sua qualidade, mas utilizando de novos compostos que não gerarão impactos danosos ao ambiente.



Conclusão

Durante o trabalho a metalização do material de Acrilonitrila-Butadieno-Estireno demonstrou um resultado potencialmente satisfatório para sua utilização como “Shutter” em pireliômetros devido a sua leve estrutura e menor custo. Demonstrando ser uma possível alternativa para redução de custo, impacto ambiental e melhoria da vida útil do elemento sensor para o pireliômetro. Os próximos trabalhos irão buscar a realização de testes para medir a refletância quantitativa das amostras e substituir mais componentes do processo, a fim de reduzir ainda mais a produção de cromo hexavalente, assim como aperfeiçoar os processos para torna-los mais eficientes e apresentarem melhores índices de refletância do material.



Referências

- CARLESSO, Franciele et al. Projeto preliminar de um radiômetro absoluto para medir a irradiância solar total. In: **Congresso Brasileiro de Energia Solar-CBENS**. 2018.
- IRITA, Ricardo Toshiyuki et al. RADIÔMETRO SOLAR POR SUBSTITUIÇÃO ELÉTRICA- ESTUDO PRELIMINAR DE TRANSFERÊNCIA DE CALOR. In: **Congresso Brasileiro de Energia Solar-CBENS**. 2020.
- KUREK, Ana Paula et al. Tratamento químico superficial e metalização de ABS, PVC e blendas de PVC/ABS. **Polímeros**, v. 25, p. 212-218, 2015.
- DALLEPIANE, Edivaldo et al. Transferência de metalização no polímero acrilonitrila butadieno estireno (ABS) no processo de injeção utilizando a tecnologia de in mold label. 2018.
- KUREK, A. P. et al. AVALIAÇÃO DA MORFOLOGIA DA SUPERFÍCIE DE PEÇAS EM TERPOLÍMERO ABS E EM PVC APÓS CONDICIONAMENTO QUÍMICO. **Blucher Chemical Engineering Proceedings**, v. 1, n. 2, p. 13986-13993, 2015.
- FUJII, Syuji et al. Electroless nickel plating on polymer particles. **Journal of colloid and interface science**, v. 430, p. 47-55, 2014.
- JIA, Yankun et al. Photooxidation of the ABS resin surface for electroless metal plating. **Polymer**, v. 200, p. 122592, 2020.
- BEGUN Z., GOOSEY T. M., GRAVEZ E. J., POOLE A., SINGH A., Combined adhesion promotion and direct metallization process, USA, United States Patent n.6,790,334 B2, sep. 2004.
- PETERSON, Amy M. Review of acrylonitrile butadiene styrene in fused filament fabrication: A plastics engineering-focused perspective. **Additive Manufacturing**, v. 27, p. 363-371, 2019.