

11º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS

16 a 20 de Outubro de 2011
Campos do Jordão - SP



AGLOMERANTES POLIURETÂNICOS LIVRE DE SOLVENTES AROMÁTICOS APLICADOS NA INDÚSTRIA DE FUNDIÇÃO

Rinaldo G. Joaquim^{1,2*}, Ruth C. M. Santana², Carlos P. Bergmann³

1 – Departamento de Materiais - Universidade Federal do Rio Grande do Sul- UFRGS, Porto Alegre - RS

2* - Manchester Química do Brasil SA - Criciúma – SC – rinaldo@mqb.com.br

Resumo: Novos métodos de moldagem como os sistemas de cura a frio fenólicos uretânicos vem apresentando aumento no seu consumo devido ao incremento significativo da produtividade nas fundições que utilizam esses métodos. Essa classe de aglomerantes é uma das mais rápidas e mais usada na industria de fundição. Esse processo utiliza um sistema bi componente e catalisadores. A parte I é uma resina fenol-formaldeído, a parte II é uma solução de MDI polimérico (metileno difenildiisocianato) com solventes aromáticos e os catalisadores podem ser derivados de piridina ou aminas terciárias. Esses compostos voláteis com alta toxicidade são responsáveis pela liberação de gases tóxicos e de odores prejudiciais aos trabalhadores durante a preparação dos moldes, estocagem e desmoldagem. Desta maneira, o objetivo desse trabalho é o desenvolvimento de ligantes poliuretânicos com baixa toxicidade, livre de fenol, formol e larga quantidade de compostos aromáticos como solventes. As propriedades mecânicas de resistência à tração de diversas formulações foram avaliadas em duas condições de ambiente: um ambiente normal e outro com alta umidade, por um período de 30 minutos, 1 hora, 3 horas e 15 horas.

Palavras-chave: fundição, aglomerante, cura a frio, toxicidade

Use of the binders polyurethane free aromatic solvents in the casting industry

Abstract: New methods of molding such as systems no-bake phenolic urethane has shown an increase in consumption due significantly increase of productivity in foundries that use these methods This class of binders is one of the fastest and most used in the metal casting industry. This process uses a two-part binder system and hardeners. The part I is a phenol formaldehyde polymer, the part II is a solution of polymeric MDI (methylene bisphenol diisocyanate) with aromatic solvents and hardeners can be pyridine derivative or a tertiary amine. These volatiles compounds with high toxicity are responsible for the release of toxic gases and harmful odors to workers during core production, storage and shake-out. In this way, the aim of this work is to develop polyurethane binders with low toxicity free of phenol, formaldehyde and a large amount of aromatic compounds as solvents. The mechanical property tensile strenght of several formulations was evaluated in two environment conditions: a normal and another with high humidity, for a period of 30 minutes, 1 hour, 3hours and 15 hours .

Keywords: foundry, binder, no bake, toxicity

1. INTRODUÇÃO

O Brasil é destaque no panorama mundial quando se trata da indústria de fundição, no ano de 2007 ocupou o sétimo lugar dentre os principais produtores mundiais de fundidos consolidando seu lugar no topo do ranking e ao longo dos últimos cinco anos cresceu em 64%. Atualmente a produção de fundidos no Brasil gira em torno de 3 milhões de toneladas, destacando-se a produção de ferro fundido que é responsável por 90% desse total. Este segmento da economia brasileira

emprega perto de 50 mil trabalhadores, faturando cerca de 3 bilhões de dólares por ano contribuindo positivamente na balança comercial do país, pois a importação de fundidos é reduzida e a mão de obra é basicamente constituída de origem nacional.

Um dos fatores a serem melhorados na indústria nacional é a produtividade, ou seja, a quantidade de fundidos produzidos por plantas instaladas no país. Ao compararmos os resultados da Alemanha que ocupa o primeiro lugar no ranking de produtividade (10.000 toneladas por unidade instalada), com os do Brasil, 2.300 toneladas, pode-se perceber que existe um longo caminho a ser percorrido na busca de uma maior eficiência para que as indústrias nacionais consigam ser mais competitivas no mercado exterior. ^(1,2)

A busca de novas tecnologias aplicadas ao processo de fundição é uma das formas de aumentar a eficiência, como é o caso do desenvolvimento de novos métodos de moldagem. Nos últimos anos vem se destacando os sistemas fenólicos-uretânicos, que aumentam significativamente a produtividade nas fundições. Porém o crescente uso desses materiais envolve o aumento de emissões de compostos voláteis dentro do ambiente de trabalho e aumentam a possibilidade de riscos de poluição ao meio ambiente devido à presença de compostos tóxicos nas areias descartadas.

A possibilidade de mudança na estrutura desses aglomerantes, que utilizam fenol, formol e grande quantidade de compostos aromáticos como solventes, por aglomerantes alternativos com baixa toxicidade, porém mantendo a estrutura de um poliuretano será o principal foco desse trabalho.

2. EXPERIMENTAL

No sistema de moldagem fenólico uretânico, os componentes utilizados são constituídos basicamente pelas matérias-primas citadas na Tabela 1:

Tabela 01: Materiais utilizados no sistema fenólico uretânico

Matéria Prima	Função Química
Parte I	Resina Fenólica Novolaca
Parte II	MDI polimérico em solução de solventes aromáticos
Catalisador	Fenil Propil Piridina em solução

Os aglomerantes utilizados para substituir a resina fenólica (Parte I) foram codificados conforme a Tabela 2 juntamente com o índice de hidroxila:

Tabela 02: Índice de hidroxila dos materiais utilizados na Parte I

Aglomerante Parte I	Índice de hidroxila (mgKOH/g)
Aglomerante 01	415
Aglomerante 02	650
Aglomerante 03	325
Aglomerante 04	586,3

Os aglomerantes formulados foram utilizados na aglomeração com MDI polimérico puro e em solução, os quais foram caracterizados segundo o % de NCO livre por via úmida por titulometria com n-dibutilamina. ⁽³⁾

Tabela 03: NCO livre dos materiais utilizados na Parte II

Parte II	% NCO
MDI Polimérico	29,7%
MDI Polimérico em solução	17,8%

Os catalisadores utilizados foram a 4 Fenil propil Piridina (4 FPP) em solução e uma amina terciária em solução de dipropilenoglicol fornecida pela empresa Air products. Os catalisadores foram ajustados a fim de ajustar um tempo de cura maior que 50 segundos para evitar a cura da mistura antes da moldagem nas cavidades.

Os corpos de prova foram confeccionados e armazenados em ambiente normal e com umidade de 90% a fim de avaliar a resistência mecânica à tração através de um dinamômetro MAQTEST. Os corpos de prova foram preparados em misturador planetário. Em uma primeira etapa a mistura de 2 quilos de areia de sílica (INCAST 50) com a parte I e o catalisador por 2 minutos, logo após foi adicionado à parte II e continuou a agitação por mais 30 segundos. A mistura foi descarregada e moldada em um gabarito com cavidades para confecção dos corpos de prova. Após a desmoldagem do gabarito foi avaliada a resistência à tração em intervalos de tempo de 30 minutos, 3 horas e 15 horas em condições normais de ambiente. Em ambiente de umidade de 90 % os corpos de prova foram submetidos à tração após 15 horas. As quantidades utilizadas de cada matéria prima nas formulações juntamente com a areia são dadas na Tabela 4.

Tabela 04: Formulação dos materiais aglomerantes.

Form.	Quantidade de Matérias Primas (gramas)								
	Aglom. 01	Aglom. 02	Aglom. 03	Aglom. 04	Resina Fenólica	MDI	MDI Solução	4 FPP	Amina Terc.
Padrão					10		10		0,4
A	12						18		0,48
B		12					18	0,96	
C			12				18	0,96	
D				12			18		0,20
E			12			12		0,96	

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A fim de efetuar uma relação entre as propriedades estudadas e as estruturas do poliuretano formado foram calculadas as razões entre os grupos NCO livres e os grupos hidroxila. Em um primeiro passo foi encontrado o número de equivalentes de NCO e OH pela equação:

$$n \text{ equivalentes} = \frac{\text{quantidade(gramas)}}{\text{peso equivalente}} \quad (01)$$

Onde o peso equivalente de NCO e OH é dado respectivamente pelas equações 02 e 03:

$$\text{peso equivalente OH} : \frac{56100}{\text{índice de hidroxila}} \quad (02)$$

$$\text{peso equivalente NCO} : \frac{42}{\% \text{ NCO}} \quad (03)$$

Após o cálculo dos equivalentes calculou-se a razão entre NCO: OH, através da relação⁽⁴⁾:

$$\text{Relação NCO: OH} : \frac{\text{numero de equivalentes NCO}}{\text{numero de equivalentes OH}} \quad (04)$$

Por meio desses cálculos foi montada a Tabela 5, que demonstra as razões estabelecidas nos poliuretanos formados com as formulações utilizadas:

Tabela 05: Relação NCO: OH dos materiais formulados.

Formulação	NCO: OH
A	0,85
B	0,548
C	1,097
D	0,608
E	1,22

Na Fig. 1 são mostrados os resultados do ensaio de resistência mecânica à tração dos aglomerados de diversas composições, onde os melhores resultados foram obtidos com os da formulação C, que quando comparado ao padrão alcança um aumento de resistência em 54 % no intervalo de 3 horas. Comparando-se as formulações C e E, que usam o mesmo aglomerante 03, porém com razões de NCO:OH diferentes, verifica-se nesse caso que uma maior razão obteve uma maior velocidade de cura atingindo resultados melhores em menor tempo, porém os melhores resultados com tempos maiores foram atingidos pela formulação C com um NCO:OH de 1,0987 contra 1,22 da formulação E. A formulação E também se destaca por não usar solvente em nenhuma dos componentes. As amostras A e B apresentaram bons resultados iniciais, mas perderam resistência com o tempo, chegando a baixíssimos resultados após 15 horas. As baixas razões NCO:OH dessas formulações podem ter sido responsáveis por tal desempenho.

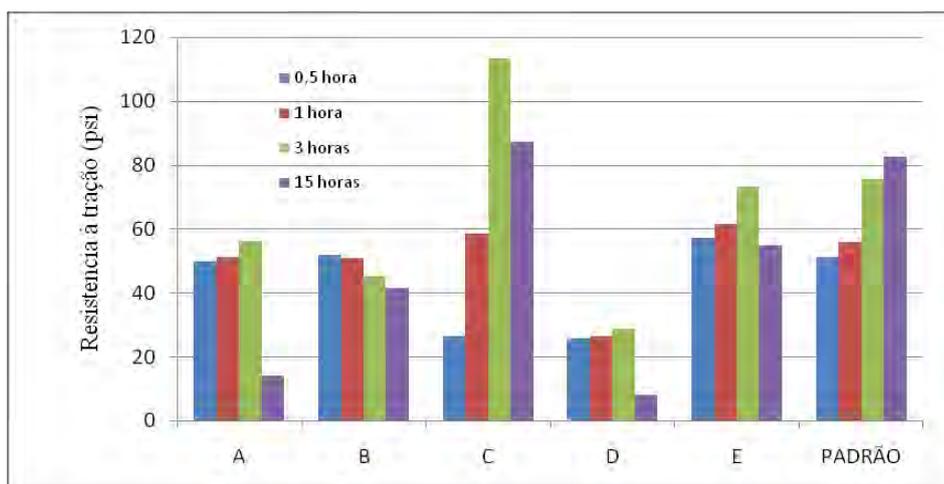


Figura 01: Resistência mecânica à tração dos corpos de prova aglomerados.

Nas condições de ambiente com umidade de 90% todas as formulações obtiveram perda de resistência, porém a prova C mostrou resultados superiores ao padrão. A formulação B mesmo não tendo as melhores propriedades mecânicas apresentou uma redução de 41% quando exposta a câmara úmida, enquanto a formulação C reduziu em aproximadamente 60% sua propriedade mecânica na câmara úmida.

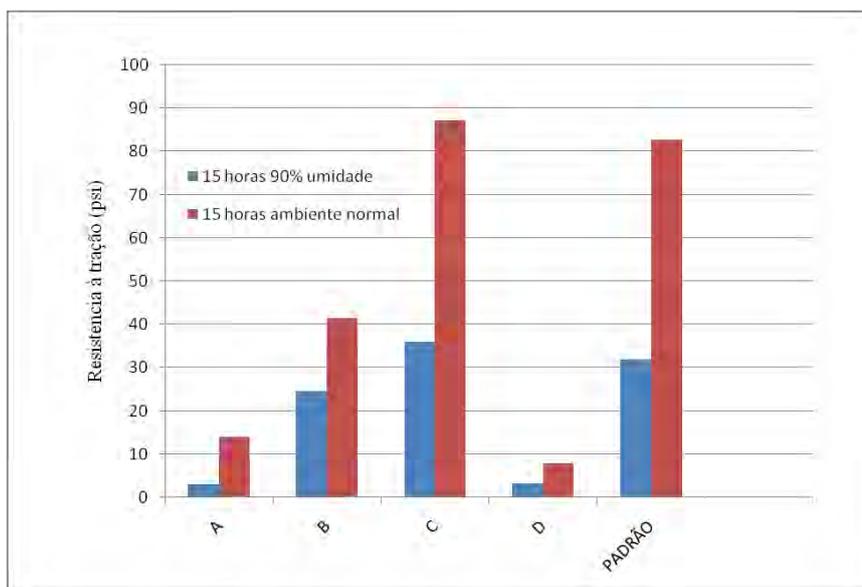


Figura 02: Comparação da resistência mecânica em ambiente normal e de umidade de 90%.

4 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Nesse trabalho foram obtidas formulações que em nível de resistência mecânica em ambiente úmido ou normal poderiam substituir as resinas fenólicas, sem o uso de solventes na Parte I. Evidente que a partir desses resultados para continuar o estudo desses materiais como aglomerante em um sistema de moldagem será de extrema importância a avaliação das propriedades mecânicas quando submetidos à altas temperaturas, comparando com o padrão utilizando resina fenólica. Ainda nas formulações estudadas seria importante avaliar o teor de compostos orgânicos voláteis.

5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. 42nd Census of World Casting Production—2007 MODERN CASTING, Dezembro de 2008. pag 24 -27.
2. ABIFA. Associação brasileira de fundição, Índices de mercado, Distribuição Regional de Mercados – www.abifa.org.br acessado em setembro de 2010.
3. ASTM D-2572, Standard Test Method for Isocyanate Groups in Urethane Materials or Prepolymers, 2003.
4. C.HEPBURN. Polyurethane Elastomers Second Edition. 1992.