

**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO**  
**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL**  
Escola de Engenharia  
Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais –  
PPGE3M

**Aglomerantes de Base Poliuretano para Aplicação em Areias de Fundição**

Rinaldo Geronimo Joaquim

Dissertação para obtenção do título de Mestre em Engenharia

Porto Alegre, 2012

**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO**  
**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL**  
Escola de Engenharia  
Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais –  
PPGE3M

**Aglomerantes de Base Poliuretano para Aplicação em Areias de Fundição**

Rinaldo Geronimo Joaquim  
Licenciado em Química

Trabalho realizado do Departamento de Materiais da escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais.

Porto Alegre, 2012

Dissertação para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, junto ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGE3M), na Área de Concentração Ciências e Tecnologia dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Co-orientador: Prof<sup>a</sup>. Dra Ruth Marlene Campomânes Santana

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Felipe Amorim Berutti – ANP - UFRGS

Prof<sup>a</sup>. Dra. Rosane Ligabue – PGETEMA - PUCRS

Prof. Dr. Saulo Bragança – PPGE3M - UFRGS

Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecker

Coordenador do PPGE3M

*“Homem algum é uma ilha completa em si mesma;  
todo homem é um fragmento do continente,  
uma parte do oceano...”* Jonh Donne

*À minha esposa Aline e meu filho Pedro,  
luzes na minha vida.*

## AGRADECIMENTOS

Ao professor Carlos Pérez Bergmann pelo acolhimento, pela confiança e principalmente por entender as dificuldades de conciliar o mestrado com as atividades da empresa em que trabalho;

À professora Ruth Marlene Campomanes Santana por sua atenção e dedicação, incansável em buscar o melhor de seus alunos;

À professora Rosane Ligabue - PUCRS pela orientação no início de meu trabalho e pelos seus conselhos;

Aos membros da banca examinadora pela cooperação na construção desse trabalho;

Aos colegas do Lacer Antonio Takimi e Matheus Summy pelo apoio nos ensaios realizados;

Aos colegas de trabalho da Manchester Química pelo apoio quando não estava presente na empresa;

À empresa Manchester Química na pessoa do Sr. Venício Neves Pereira, pelo apoio e incentivo na pesquisa dentro da sua empresa, buscando formas de cooperação entre empresas e Universidade;

Aos meus pais Antonio Pedro Joaquim e Dilma Geronimo, pelo amor e pela presença desde minhas primeiras tarefas escolares, com certeza base para novos conhecimentos;

Ao Sr. Celso Pessanha Machado, meu sogro, com certeza pessoa que foi fonte de inspiração para dar início ao mestrado, incansável na busca de seus sonhos;

À minha esposa Aline por sua paciência, por entender momentos de ausência, mas principalmente por me fazer recomeçar no momentos de cansaço e desânimo;

Ao meu filho Pedro, presente de Deus para mim, cada vez que voltava do mestrado e observava seu rosto sereno dormindo, entendia o verdadeiro motivo de todo esse esforço;

A DEUS que me proporcionou durante esses dias vislumbrar, em cada momento, alegre ou difícil, a face de seu AMOR.

## TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS

- JOAQUIM R. G.; BERGMANN C. P.; SANTANA R. M. C. **Reduction of the use of solvent in the casting industry: use of polyurethane binder in foundry system of low toxicity.** 27th World Congress of the Polymer Processing Society, Marrakech, maio 2011.

- JOAQUIM R. G.; BERGMANN C. P.; SANTANA R. M. C. **Aglomerantes poliuretânicos livre de solventes aromáticos aplicados na indústria de fundição.** 11º Congresso Brasileiro de Polímeros, Campos do Jordão, outubro 2011.

## SUMÁRIO

<b>ÍNDICE DE FIGURAS.....</b>	<b>xi</b>
<b>ÍNDICE DE TABELAS.....</b>	<b>xiv</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....</b>	<b>xv</b>
<b>RESUMO.....</b>	<b>xvi</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>xvii</b>
<b>1 INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
<b>2 OBJETIVOS</b>	<b>3</b>
<b>2.1 Objetivo principal</b>	<b>3</b>
<b>2.2 Objetivos específicos</b>	<b>3</b>
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>4</b>
<b>3.1 Processos de fundição</b>	<b>4</b>
<b>3.2 Materiais de Moldagem</b>	<b>8</b>
3.2.1 Distribuição granulométrica	9
3.2.2 Composição Química	12
<b>3.3 Aglomerantes</b>	<b>13</b>
3.3.1 Bentonita	14
3.3.2 Aglomerantes Químicos	14
<b>3.4 Sistemas de Moldagem Fenólicos Uretânicos</b>	<b>16</b>
3.4.1 Propriedades mecânicas	21
3.4.2 Reações metal molde	22
<b>3.5 Toxicidade na indústria de fundição</b>	<b>24</b>
<b>3.6 Aglomerantes Alternativos</b>	<b>25</b>
<b>3.7 Poliuretanos</b>	<b>28</b>
3.7.1 Reações com grupos isocianatos	30
3.7.1.2 <i>Uréia</i>	30
3.7.1.3 <i>Alofanatos</i>	31
3.7.1.4 <i>Biureto</i>	31
3.7.1.5 <i>Dimerização, Carbodimida e Trimerização</i>	31
3.7.2 Catalisadores e Reatividade na formação de Pus	32

3.7.3 Isocianatos	33
3.7.4 Polióis	34
3.7.4.1 <i>Poliol polieter</i>	34
3.7.4.3 <i>Poliol de origem de fonte renovável</i>	35
<b>4 EXPERIMENTAL</b>	37
<b>4.1 Materiais</b>	37
4.1.1 Areia base	37
4.1.2 Reagentes e outras matérias primas	38
<b>4.2 Preparação</b>	39
4.2.1 Preparação dos corpos-de-prova cura a frio	39
4.2.2 Preparação dos corpos-de-prova caixa-fria	40
<b>4.3 Caracterização</b>	41
4.3.1 Propriedades Fisico-Químicas	41
4.3.1.1 <i>Índice de Hidroxila</i>	41
4.3.1.2 <i>Teor de NCO</i>	42
4.3.1.3 <i>Razão NCO:OH</i>	42
4.3.1.4 <i>Espectroscopia de infravermelho com Transformada de Fourier(FTIR)</i>	43
4.3.2 Propriedades Mecânicas	43
4.3.2.1 <i>Resistência mecânica à tração</i>	43
4.3.2.2 <i>Avaliação de vida de banca em processo caixa-fria</i>	43
4.3.2.3 <i>Resistência à tração em ambiente de alta umidade</i>	44
4.3.3.1 <i>Resistência mecânica á compressão á quente</i>	44
4.3.3.2 <i>Análises termogravimétrica (ATG)</i>	45
4.3.3.3 <i>Tempo de colapsibilidade</i>	45
4.3.4.1 <i>Análise de COVs</i>	47
4.3.4.2 <i>Análise de fenol na areia recuperada</i>	47
<b>5 DISCUSSÃO E RESULTADOS</b>	48
5.1.1 Índice de Hidroxila	48
5.1.4 Espectroscopia de infravermelho com Transformada de Fourier	49
5.2 Propriedades Mecânicas	50
5.2.1 Resistência mecânica à tração em processo cura a frio	50
5.2.2 Resistência mecânica à tração em processo caixa-fria	56

5.2.3 Influência do uso de solventes na resistência mecânica à tração em processo cura á frio e caixa-fria	58
5.2.4 Avaliação de vida de banca no processo caixa-fria	60
5.2.5 Resistência à tração em ambiente de alta umidade	62
<b>5.3 Propriedades Térmicas</b>	64
5.3.1 Resistência mecânica à compressão a quente	64
5.3.2 Análise Térmica	65
5.3.3 Tempo de Colapsibilidade	68
<b>5.4 Aspectos Ambientais</b>	69
5.4.1 Análise de voláteis	69
5.4.2 Análise de fenol na areia recuperada	71
<b>6 CONCLUSÕES</b>	73
<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	77

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Fluxograma de processo de fundição (adaptado de BAT, 2005).....	5
Figura 2: Comportamento de expansão linear de diversos materiais com aumento de temperatura (adaptado de BROWN, 2000).....	9
Figura 3: Reação de formação de dímero da resina fenólica. ....	17
Figura 4: Possíveis produtos formados nas resinas resol. ....	18
Figura 5: Reação de formação de ligações orto-orto com o uso de sais metálicos como catalisadores. ....	18
Figura 6: Esquema de reação de formação de ligações orto-orto com o uso de sais metálicos como catalisadores. ....	19
Figura 7: Análise de gases provenientes de aquecimento de sistema de moldagem furânico no range de massa atômica de 70 – 200 uma. ....	27
Figura 8: Análise de gases provenientes de aquecimento de sistema de moldagem com PLA no range de massa atômica de 70 – 200 uma. ....	28
Figura 9: Unidade repetitiva dos poliuretanos. ....	28
Figura 10: Reação de formação de poliuretano. ....	29
Figura 11: Mecanismo de reação de formação de poliuretano. ....	29
Figura 12: Reação do isocianato com água. ....	30
Figura 13: Reação da amina com outro grupo <i>NCO</i> . ....	30
Figura 14: Reação de aminas com isocianato. ....	31
Figura 15: Reação de uretano com isocianato. ....	31
Figura 16: Reação de poliureia com isocianato. ....	31
Figura 17: Reação de dimerização e formação de carbodimida. ....	32
Figura 18: Reação de trimerização de Isocianatos. ....	32
Figura 19: Catalisadores utilizados para formação de poliuretano. ....	33
Figura 20: Distribuição granulométrica da areia INCAST 50, utilizada neste trabalho.	37
Figura 21: Misturador planetário utilizado no preparo dos corpos-de-prova para cura a frio.	40
Figura 22: Gabarito para corpos-de-prova de resistência mecânica à tração. ....	40
Figura 23: Esquema de reação para determinação de índice de hidroxila de polióis.	41
Figura 24: Corpos-de-prova em câmara úmida de acordo com a CEMP 162. ....	44

Figura 25: Máquina universal de ensaios com forno acoplado para a determinação de resistência mecânica à compressão a quente e posicionamento do corpo-de-prova no ensaio.....	45
Figura 26 : Dilatômetro Dietert .....	46
Figura 27: Retirada de base de apoio após realização de ensaio.....	46
Figura 28: Espectro de Infravermelho dos polióis 1 e 2.....	49
Figura 29: Espectro infravermelho dos polióis 3 e 4.....	50
Figura 30: Variação da resistência mecânica à tração das amostras com polioliol 1 em relação às diferentes razões de NCO:OH em intervalos de tempo de 1, 3, e 24 horas	51
Figura 31: Variação da resistência mecânica à tração das amostras com polioliol 2 em relação às diferentes razões de NCO:OH em intervalos de tempo de 1, 3, e 24 horas.	52
Figura 32: Variação da resistência mecânica à tração das amostras com polioliol 3 em relação às diferentes razões de NCO:OH em intervalos de tempo de 1, 3, e 24 horas.	54
Figura 33: Resistência mecânica à tração com diferentes percentuais do polioliol 3 com razão NCO:OH de 1,5. ....	55
Figura 34: Comparação da resistência mecânica à tração entre as amostras com polióis de mesma base química com diferentes valores de índice de hidroxila .....	56
Figura 35: Variação da resistência mecânica à tração das amostras em relação a razão NCO:OH com diversos polióis no processo caixa-fria. ....	57
Figura 36: Variação da resistência mecânica à tração com adição de solventes no processo cura a frio.....	59
Figura 37: Variação da resistência mecânica à tração com uso de diluição de 10% de solvente nos polióis e MDI. ....	59
Figura 38: Variação da resistência mecânica à tração com o tempo de armazenamento da mistura (areia+aglomerante) antes da moldagem. ....	61
Figura 39: Variação da resistência mecânica à tração sob ação de ambiente com umidade de 90%. ....	63
Figura 40: Esquema de reação de hidrólise dos grupos uretanos.....	63
Figura 41: Variação da resistência mecânica à compressão em função da temperatura de ensaio. ....	64
Figura 42: Curvas de ATG comparativas das amostras em estudo.....	67

Figura 43: ATG em sistema fenólico uretânico obtida por Jabubski e Dobosz (2007).	67
Figura 44: Avaliação de tempo de colapsibilidade dos sistemas aglomerante areia investigados. ....	69
Figura 45: Análise de perda de massa durante estocagem de 12 horas. ....	70

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Comportamento da areia de sílica em diferentes temperaturas. (adaptado de THIEL 2011).....	8
Tabela 2: Relação entre tamanho da malha e área superficial (PEIXOTO 2003 <i>apud</i> CAREY <i>et al.</i> , 1995).....	11
Tabela 3: Fatores para cálculo do módulo AFS em uma amostra 78,4g (adaptado de AFS 2009). 11	
Tabela 4: Análise química típica de areia de fundição de jazida e beneficiada (Peixoto 2003 <i>apud</i> ARCHIBALD <i>et al.</i> , 1995).....	12
Tabela 5: Evolução do desenvolvimento dos ligantes para fundição (Mariotto, 2010; Hoffman, 1997).....	15
Tabela 6: Aminas terciárias utilizadas no processo caixa-fria. ....	20
Tabela 7: Análise gases provenientes de moldes produzidos com sistema fenólico uretânico (Adaptado de TIEDJE, 2010). ....	25
Tabela 8: Características físico-químicas da areia utilizada. ....	37
Tabela 9: Materiais e regentes utilizados neste trabalho.....	38
Tabela 10: Índice de hidroxila dos polióis. ....	48
Tabela 11: Avaliação do tempo de vida de banca da mistura aglomerante-areia. ...	61
Tabela 12: Resultados da análise de ATG dos compostos aglomerados.....	65
Tabela 13: Análise de fenóis nos resíduos gerados em diferentes formulações e classificação dos mesmos.....	72

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

AFS - American Foundry Society  
ASTM – American Society for Testing and Materials  
ATG – Análise Termogravimétrica  
BTEX – Benzeno, Tolueno, Xileno  
COV – Composto Orgânico Volátil  
CP – Corpo-de-prova  
FU - Fenólico Uretânico  
FTIR – Espectroscopia de Infravermelho  
MDI – Metildifenilisocianato  
NCO – Grupos isocianato  
PCL – Policaprolactona  
HPA – Hidrocarboneto policíclico aromático  
PHB – Polihidroxibutirato  
PLA – Poli(L-ácido láctico)  
PLGA – Poli(L-ácido láctico-co-ácido glicólico)  
POL – Poliol  
PU – Poliuretano  
SAR – Solvente Aromático  
SOX – Solvente Oxigenado  
TEA – Trietilamina  
TDI – Toluenodiisocianato

## RESUMO

O presente trabalho investigou o emprego de aglomerante à base de poliuretano comparativamente aos aglomerantes com base em fenol, formol e grande quantidade de compostos aromáticos, convencionalmente empregados em areias para fundição de metais. Foram desenvolvidas quatro formulações de resina designadas de polioliol 1, polioliol 2, polioliol 3 e polioliol 4, sendo que o polioliol 1 é proveniente de fonte fóssil e os demais provenientes de fonte renovável de base vegetal. Os compostos areia-aglomerantes com esses materiais hidroxilados juntamente com metildifenilisocianato (MDI) foram caracterizados com relação às propriedades mecânicas em processo de cura a frio e caixa-fria. Além disso, foi verificada a influência da umidade na resistência mecânica dos aglomerados. Foram variadas as quantidades de aglomerante e o uso de dois tipos diferentes de solventes. No processo caixa-fria foi estudado o tempo de vida de banca de duas formulações. Foram avaliadas as propriedades térmicas com resistência à compressão sob a alta temperatura, análise termogravimétrica (ATG) e colapsibilidade. Avaliação da emissão de compostos voláteis segundo protocolo de Ohio foi realizada durante o tempo de estocagem de 12 horas. O resíduo foi caracterizado segundo a NBR 10004-NBR 1006 considerando a presença de fenol na areia descartada. As amostras com materiais de base vegetal apresentaram os melhores desempenhos mecânicos nos processos de cura a frio e caixa-fria quando comparados ao polioliol de fonte petroquímica, sendo que o polioliol 3 apresentou resultados superiores ao padrão FU. De uma forma geral os compostos aglomerados com os materiais hidroxilados nas análises de ATG apresentaram temperaturas de decomposição inicial maiores que o padrão FU. A resistência mecânica sob altas temperaturas apresentou desempenho semelhante ao sistema convencional, mas resultados inferiores na temperatura de 300°C. O acréscimo das relações NCO:OH incrementaram as propriedades mecânicas em grande parte das formulações. Os resíduos gerados com os compostos aglomerados com a utilização dos polióis 2 e 3 não apresentaram fenol, conferindo baixa periculosidade aos resíduos gerados.

## ABSTRACT

The present study investigated the use of polyurethane-based binder compared with binders based on phenol, formaldehyde and a large amount of aromatic compounds conventionally used in sand casting of metals. Were developed 4 resin formulations designated polyol 1, polyol 2, polyol 3 and polyol 4, and the polyol 1 is the only one that it is derived from fossil source and the others polyols are derived from renewable vegetable-based. The compounds of sand-binder agglomerated with these materials hydroxylated together with MDI were characterized in relation to mechanical properties in both process no-bake and cold-box. Besides, was verified the influence of moisture on the strength of the specimens agglomerated. Were varied amounts of the binder and the use of two different solvents. Also in the cold box process was studied worktime of two formulations. The thermal properties with compressive strength under higher temperature, thermogravimetric analysis (TGA) and collapsibility were evaluated. The evaluation of the emission of volatile compounds according to the OHIO protocol was performed during the storage time of 12 hours. The waste was characterized according to (NBR 10004 NBR-1006) regarding the presence of phenol in the sand discarded. Samples of materials from based vegetable showed the best mechanical performance in both process no-bake and cold box when compared to polyol from to petrochemical source and the polyol 3 showed superior results to standard PU. In general, the compounds agglomerated with hydroxylated materials showed decomposition starting temperature higher than the standard FU in the study of TGA analysis. The mechanical strength under high temperatures showed similar performance to the conventional system, but the results have been lower than the temperature of 300°C. The increased of NCO: OH ratios improved mechanical properties in most formulations. Waste generated with the compounds agglomerated with the use of polyols 2 and 3 didn't show phenol, presenting waste with lower hazard.

## 1 INTRODUÇÃO

O Brasil no panorama mundial ocupou o sétimo lugar em 2010 entre os principais produtores mundiais de fundidos, apresentando aumento de 41% em sua produção com relação ao ano de 2009 (MODERN CASTING, 2010). 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 60% do 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 pela redução da importação de fundidos (ABIFA, 2010).

No entanto, um dos fatores que devem ser levados em consideração a fim de manter a indústria nacional competitiva em comparação com outros países é a produtividade que nesse caso é avaliada pela quantidade de fundidos produzidos por empregado em um ano de produção. As plantas instaladas no país aumentaram mais do que o dobro em 20 anos, passando de 20 ton/homem.ano na década de 80 para mais do que 40 ton/homem.ano, alcançando índices próximos às fundições do Japão e EUA. (SOARES, 2003).

A busca de novas tecnologias aplicadas ao processamento das peças fundidas é uma das principais possibilidades para atingir o aumento na produtividade, como é o caso do desenvolvimento de novos métodos de moldagem, dentre os quais vem se destacando os sistemas fenólicos uretânicos, que aumentam significativamente a produtividade nas fundições.

Os moldes fabricados com esse sistema, resumidamente, são compostos de areia de sílica aglomerada com uma mistura (em torno de 1,5% sobre o peso de areia) de três componentes: resinas fenólicas, solução de MDI e catalisadores amínicos que dão altíssimas resistências aos moldes produzidos. Porém, o crescente uso desses produtos químicos como agentes aglomerantes envolve o aumento de emissões de compostos voláteis dentro do ambiente de trabalho e aumenta a possibilidade de riscos de poluição ao meio ambiente devido à presença de compostos tóxicos nas areias descartadas (SIEWIOREK, 2011).

Em resposta a essa dificuldade, a indústria de fundição vem buscando formas de minimizar os efeitos dos gases gerados com o uso de resinas sintéticas como aglomerantes. Tais oportunidades vão desde pequenas mudanças nos processos tradicionais como o uso de biodiesel como solvente até a busca da substituição de monômeros de origem fóssil por matérias-primas de fonte renovável (GRABOWSKA, 2008).

O presente trabalho busca avaliar polióis de diferentes naturezas químicas como possibilidade de mudança na estrutura desses aglomerantes que utilizam fenol, formol e grande quantidade de compostos aromáticos, tendo em vista utilizar matérias-primas com baixa toxicidade e com redução no uso de solventes.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo principal**

O objetivo principal desse trabalho é desenvolver e caracterizar aglomerantes de areia de base poliuretânica para uso em fundição de metais, a partir de polióis de origem vegetal e petroquímica na substituição de resinas fenólicas de base solvente, como possibilidade de redução de toxicidade na indústria de fundição.

### **2.2 Objetivos específicos**

Como objetivos específicos, foram definidos:

-Avaliar a influência de diferentes polióis de fonte fóssil e vegetal na resistência mecânica de corpos-de-prova de areia de fundição aglomerados com sistemas uretânicos;

-Avaliar a influência da proporção NCO:OH nas propriedades mecânicas dos corpos-de-prova preparados;

-Estudar o comportamento de resistência mecânica das formulações preparadas sob altas temperaturas;

-Comparar as formulações em estudo com os sistemas tradicionais de moldagem no que diz respeito aos compostos orgânicos voláteis e a classificação dos resíduos gerados, de forma a prever mudanças sob o ponto de vista laboral e ambiental.

## 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 3.1 Processos de fundição

Fundição é o processo de conformação de metais ferrosos ou não-ferrosos usado para obter peças de tamanho variados e geometrias simples ou complexas. Ao alcançarem o estado fundido, os metais são vazados em moldes em que após resfriamento se dá a solidificação obtendo assim a peça esperada (SIEGEL, 1978; SOARES, 2000).

A Figura 1 ilustra um fluxograma do processo de fundição, que pode ser dividido em algumas etapas principais:

- Confecção do modelo conforme projeto da peça esperada;
- Preparação de moldes e machos;
- Fusão do metal;
- Vazamento da liga fundida;
- Solidificação e desmoldagem;
- Acabamento.

Os processos de fundição se diferenciam principalmente pelos métodos de moldagem, com moldes perdidos ou permanentes, e pelos métodos de vazamento, dentre os quais se destacam os processos (BAT, 2005):

- Centrifugação;
- Contínuo;
- Gravidade;
- Sob pressão;

Os materiais fundidos mais produzidos mundialmente são os ferrosos os quais podem ser divididos em ferros fundidos e aços. Atualmente, a produção de

ferro fundido é responsável por 73% da produção mundial total de fundidos (MODERN CASTING, 2010).

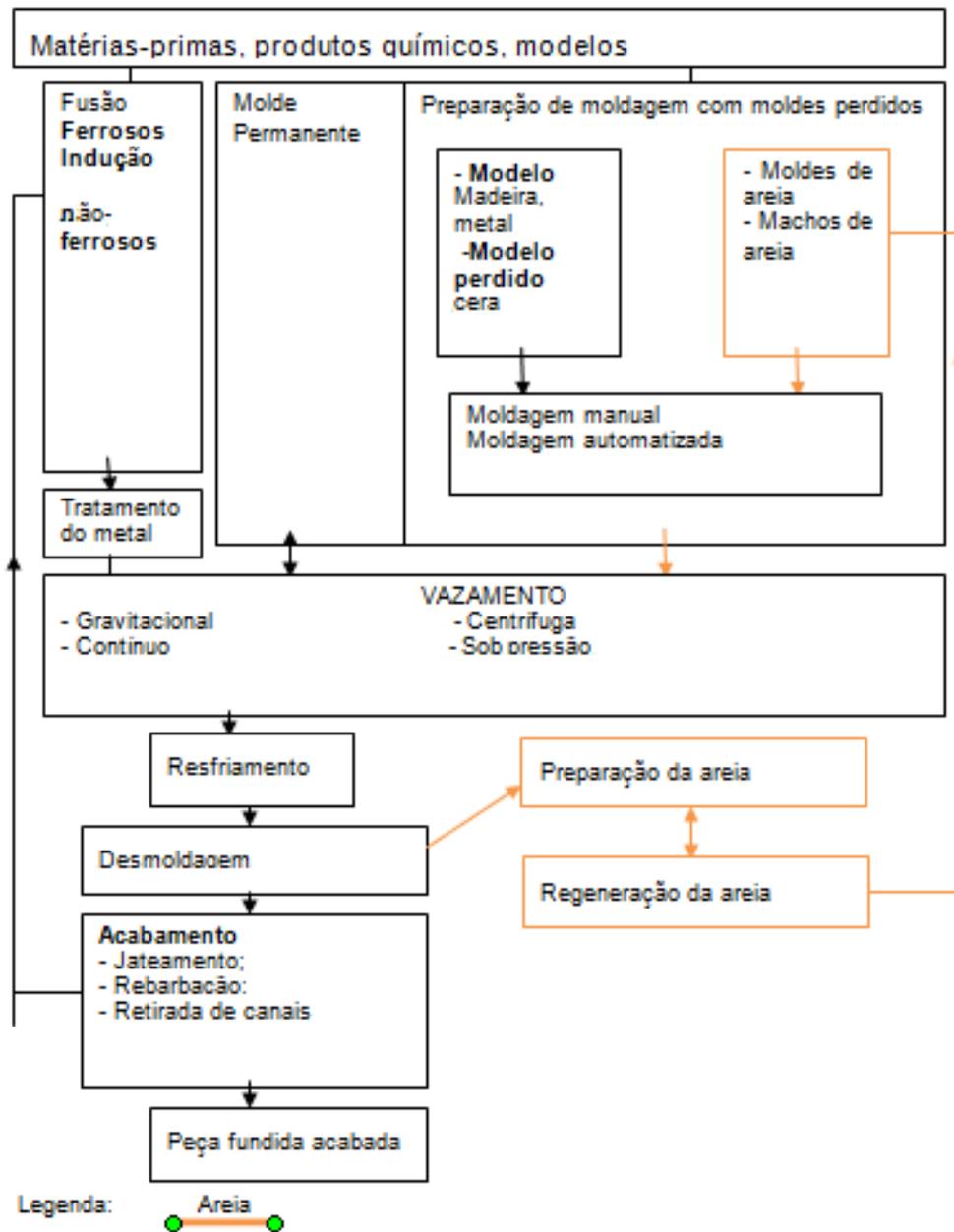


Figura 1: Fluxograma de processo de fundição (adaptado de BAT, 2005).

Ferros fundidos contêm teores de carbono em torno de 4% e silício de 2%. A presença de carbono reduz a temperatura eutética (de fusão) da liga ferro-carbono de 1536°C para 1150°C. O ferro fundido apresenta-se totalmente líquido e

com alta fluidez em temperaturas próximas de 1200°C. Quando o ferro fundido se solidifica, parte do carbono separa-se da solução na forma de grafita ou cementita (carbeto de ferro). Na precipitação na forma de grafite, o fundido leva o nome de ferro cinzento por apresentar um aspecto cinza opaco na superfície fraturada devido à presença de aproximadamente 12% em volume de grafita. A precipitação na forma de cementita leva o nome de ferro branco devido o aspecto branco brilhante da superfície na fratura. Os ferros cinzentos são os mais usados na atualidade, produzidos em milhares de toneladas por apresentar características como:

- Fácil fusão e moldagem;
- Excelente tenacidade;
- Boa usinabilidade;
- Boa resistência ao choque térmico.

As temperaturas de vazamento dos ferros fundidos cinzentos dependem da espessura e tamanho das peças e da composição química. Usualmente, as fundições de ferro fundido cinzento trabalham com temperaturas de vazamento de aproximadamente 1330°C-1430°C (BROWN, 2000).

Devido à instabilidade da formação de grafita durante a solidificação e com o objetivo de alcançar as propriedades mecânicas desejadas, se faz uso de inoculantes, ou seja, de núcleos de grafitização que induzem à formação de lamelas de grafita na solidificação. Esse tratamento leva o nome de inoculação e é realizado momentos antes do vazamento. Inoculantes são materiais à base de grafite, ferro silício, cálcio silício. O ferrosilício tem poder inoculante apenas quando na presença de outros elementos minoritários como cálcio, zircônio, alumínio e manganês. O grafite tem aplicação apenas em ferros fundidos com baixos teores de enxofre (SALAZAR, 1996; CALLISTER, 2002).

Quando a aplicação de ferros fundidos exige alta ductilidade, se faz uso de um processo no qual é realizada a adição de magnésio no banho fundido. A este material se dá o nome de ferro nodular devido à precipitação de grafitas na forma

esferoidal (nódulos). O magnésio é adicionado de forma que o ferro líquido tenha um teor residual de no mínimo 0,04% (FERREIRA, 1999; BROWN, 2000).

Outra classe de materiais ferrosos são os aços que são aplicados em situações críticas, as quais exigem fundidos com ótimas propriedades mecânicas. Essa classe de materiais se destaca por apresentar resistência ao choque térmico, por serem soldáveis, otimização de propriedades com tratamento térmico e elevada resistência mecânica sob altas temperaturas. Os principais defeitos estão ligados principalmente às altas temperaturas de vazamento e à contração de 6% a 10% que ocorre durante o resfriamento (BROWN, 2000).

### 3.1.1 Processos de moldagem

O processo de moldagem consiste basicamente em produzir moldes capazes de receber o metal líquido durante seu vazamento e após resfriamento conferir à peça metálica o tamanho e a forma pré-estabelecida (FERREIRA, 2000). Os principais tipos de processos de moldagem podem ser classificados em:

- *Moldes perdidos*: nos quais os moldes são destruídos para retirada da peça metálica;
- *Moldes permanentes*: geralmente moldes metálicos que são usados diversas vezes (BAT, 2005).

O processo de moldagem em moldes perdidos com areia continua sendo o mais utilizado. Nesse processo, o material de moldagem é constituído basicamente de um material refratário, geralmente uma areia silicosa, e de um material aglomerante que pode ser um aglomerante argiloso (bentonita) ou aglomerante químico, com a finalidade de confeccionar moldes e machos (SIEGEL, 1978). Segundo Ihobe (2000), após o vazamento do metal líquido, se obtém as peças com o formato do molde e com cavidades formadas pela inserção de núcleos ou machos em locais de difícil execução direta no molde.

### 3.2 Materiais de Moldagem

De todos os agregados usados na indústria de fundição, a areia de sílica é a mais abundante, com menores custos, porém tem a maior expansão térmica e instabilidade na formação de fases cristalinas, levando a dificuldades quanto à precisão dimensional dos fundidos produzidos. O entendimento das mudanças de fase durante o processo de expansão, e o ponto de amolecimento e sinterização é de grande importância para agregar estabilidade dimensional.

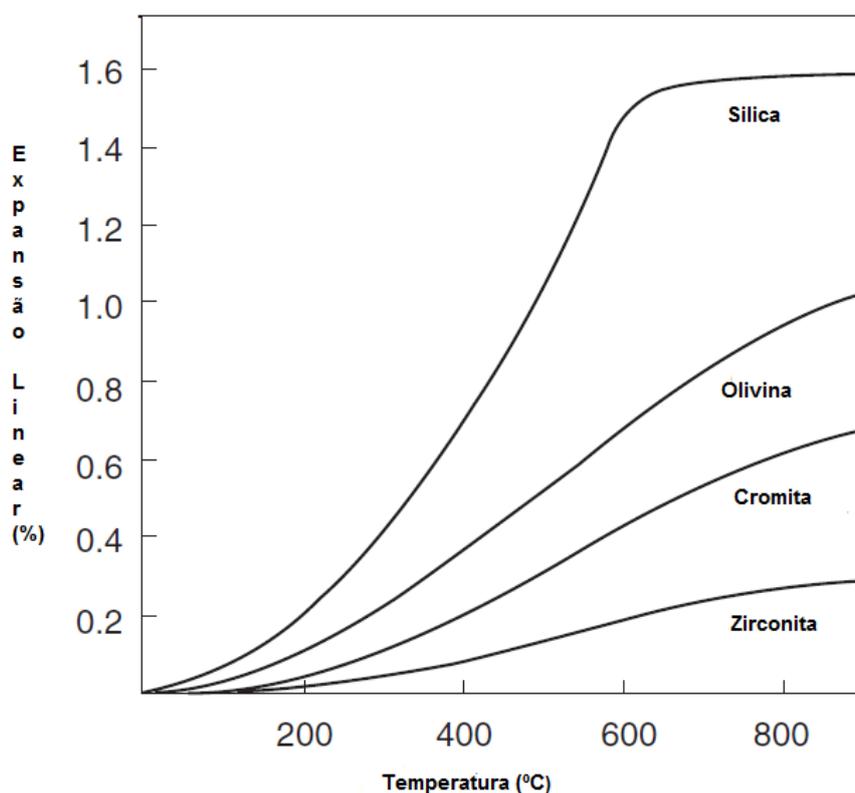
As areias silicosas sofrem expansão no aquecimento próximo a temperatura de 573°C, devido à uma mudança de fase, de  $\alpha$  para  $\beta$ , com um aumento rápido de volume de 4,74% e uma expansão linear de 1,56%. Esta rápida expansão é reconhecida como responsável pelos defeitos conhecidos como veimento (THIEL, 2011). A Tabela 1 apresenta as mudanças de fase do quartzo com aumento da temperatura. A Figura 2 apresenta um gráfico com a variação da expansão linear de diferentes materiais empregados em moldes para fundição.

**Tabela 1: Comportamento da areia de sílica em diferentes temperaturas. (adaptado de THIEL 2011).**

Transformação de fase	Temperatura (°C)	Expansão volumétrica (%)	Expansão linear (%)
Quartzo $\alpha$ – Quartzo $\beta$	573	4,74	1,56
Quartzo $\beta$ – Tridimita	867	12,44	3,99
Tridimita – Cristobalita	1470	2,27	0,75

Os óxidos de ferro preto ou vermelho ao serem adicionados na areia conferem um amolecimento da areia na temperatura entre 1000°C e 1100°C, decorrente de sinterização ou parcial fusão da mistura, elevando assim a coesão entre os grãos de areia sob altas temperaturas e aumentando a resistência à tração da superfície do molde ou macho que pode ajudar a prevenir defeitos ligados à expansão ou rupturas criando uma barreira à penetração do metal (THIEL, 2011). A redução dos defeitos está ligada à quantidade de óxido de ferro utilizada, podendo chegar a 2% e também com relação à área específica no qual valores mais altos, próximos a 20 m<sup>2</sup>/g, alcançam melhores resultados (MARIOTTO, 2011).

Materiais como zirconita, cromita e olivina são alternativas à areia de sílica devido à baixa expansão térmica e estabilidade dimensional desses materiais. Uma alternativa são os produtos sintetizados a base de mulita sinterizada (“Cerabeads”) que se apresentam como alternativa de menor custo e com propriedade de expansão muito baixas, semelhante à zirconita (DHALMAN, 2004).



**Figura 2: Comportamento de expansão linear de diversos materiais com aumento de temperatura (adaptado de BROWN, 2000).**

Para garantir a qualidade dos moldes produzidos nos processos de moldagem, as areias de fundição devem ser controladas por uma série de análises, a seguir descritas.

### 3.2.1 Distribuição granulométrica

Ensaio determinado por meio de uma série de peneiras nas quais os grãos da areia a serem analisados são separados por peneiras que têm abertura de malha no intervalo de 3,35 mm até 0,053 mm. A distribuição granulométrica é uma análise

muito importante para qualidade das peças metálicas fundidas, pois interfere diretamente no acabamento.

Quando o metal líquido entra em contato com o molde há geração de gases. Se a areia utilizada possuir uma grande quantidade de grãos finos, impedirá a passagem dos gases formados devido à ausência de poros. Isso aumenta a pressão interna dos moldes, causando danos na sua integridade e prejudicando o acabamento superficial dos fundidos. Se a areia utilizada possuir uma grande quantidade de grãos grossos irá implicar uma melhor permeabilidade, facilitando o escoamento dos gases formados durante o contato do metal líquido com o molde. Porém, isso implicará uma peça metálica final com maior rugosidade (SIEGEL, 1978). A escolha da granulometria ideal também está ligada ao metal a ser fundido. Para ligas de magnésio e alumínio que apresentam alta fluidez, o ideal é o uso de areias mais finas, evitando a penetração metálica. Já para as ligas ferrosas que são susceptíveis à formação de gases, são indicadas as areias mais grossas, com maior permeabilidade (SOARES, 2000).

O excesso de grãos finos aumenta a reatividade dos compostos da areia, pois os pontos de contato aumentam com a redução do tamanho de grão, ou seja, em uma mesma massa a redução do tamanho de grão representa uma maior quantidade de grãos e conseqüentemente uma maior reatividade. Na prática industrial atualmente são desejáveis areia com finos, ou seja, fração passante na malha 200# de no máximo 5% (FERREIRA, 1999; PEIXOTO, 2003).

A presença de grãos muito finos exige um aumento do consumo de aglomerantes, necessidade que se apresenta diante da dificuldade em cobrir os grãos menores, pois quanto mais fino o grão maior será sua área superficial, de acordo com os dados da Tabela 2.

Um dos métodos de controle da granulometria da areia utilizada em fundição é o controle do módulo de finura AFS, que leva esse nome devido a série de peneiras utilizadas serem da *American Foundryman Society*. O módulo AFS consiste no cálculo de uma média ponderada das frações retidas nas respectivas malhas da série, conforme exemplo apresentado na Tabela 3.

Areias de fundição podem ter os mesmos valores de módulo de finura, porém distribuídos de forma diferente, ou seja, percentuais retidos com valores maiores do que 10% podem estar divididos, por exemplo, em 3 ou 5 peneiras. Algumas fundições preferem uma distribuição mais larga, pois pode ser alternativa para evitar defeitos ligados à expansão térmica da areia (AFS, 2009).

**Tabela 2: Relação entre tamanho da malha e área superficial (PEIXOTO 2003 apud CAREY *et al.*, 1995).**

Tamanho passante da malha (#)	Retido (%)	Área superficial (cm <sup>2</sup> /g)
20	30	50,16
30	40	70,95
40	50	100,31
50	70	142,05
70	100	200,9
100	140	284
140	200	481,1
200	270	568,18
270	325	742,12

**Tabela 3: Fatores para cálculo do módulo AFS em uma amostra 78,4g (adaptado de AFS 2009).**

Tamanho da malha (mesh)	Peso retido na malha. (gramas)	Percentual retido(%)	Multiplo	Produto
6	0	0	0,03	0
12	0	0	0,05	0
20	0	0	0,1	0
30	0,7	0,9	0,2	0,18
40	3,9	4,9	0,3	1,47
50	19,4	24,7	0,4	9,88
70	37,3	47,6	0,5	23,8
100	16,3	20,8	0,7	14,56
140	0,8	1	1	1
200	0	0	1,4	0
270	0	0	2	0
Total	78,4	100	-	50,89

### 3.2.2 Composição Química

As areias silicosas geralmente são submetidas a vários processos antes de serem usadas em fundição, a fim de retirar os contaminantes presentes. O controle da composição química é essencial na definição de diversas propriedades como expansão térmica, refratariedade e reatividade com o metal líquido. A presença, por exemplo, de óxidos básicos podem levar a redução do ponto de fusão bem como prejudicar o sistema de cura quando se faz uso de aglomerantes fenólicos uretânicos, pois tais óxidos aceleram a cura e formam ligações fracas, reduzindo as propriedades mecânicas dos moldes e machos produzidos (PEIXOTO, 2003 *apud* IYER *et al.* 1992). A Tabela 4 apresenta uma análise química típica de areia de fundição de jazida e beneficiada.

**Tabela 4: Análise química típica de areia de fundição de jazida e beneficiada (Peixoto 2003 *apud* ARCHIBALD *et al.*, 1995).**

Constituintes	Areia de sílica de jazida (%)	Areia de sílica beneficiada (%)
SiO <sub>2</sub>	94,122	99,88
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,483	0,011
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,37	0,05
K <sub>2</sub> O	0,11	0,003
Na <sub>2</sub> O	0,76	0,007
CaO	0,522	0,01
MgO	0,240	0,003
Perda ao Fogo	0,343	0,036
Temperaturas de Fusão (°C)	1523	1718

Além da análise química, utiliza-se o teste de demanda ácida que consegue quantificar, de uma forma mais eficiente do que a análise de pH, a presença de materiais básicos ou ácidos na areia, pois nessa análise é possível determinar compostos que não são solúveis em água, mas podem prejudicar a reação de cura dos aglomerantes, como o calcário (PEIXOTO, 2003 *apud* HOYT *et al.*, 1992; KOTZIN, 1993).

### 3.3 Aglomerantes

Para o molde fabricado com areia, se faz necessária a utilização de aglomerantes que são responsáveis pela resistência mecânica dos moldes, permitindo a fidelidade da peça metálica ao modelo do projeto do fundido (SIEGEL, 1978).

Segundo Ding *et al.* (1997), as propriedades mecânicas dos moldes produzidos com aglomerantes são sustentadas pela ação adesiva que faz o ligante aderir nos grãos de areia, estabelecendo uma força coesiva do filme da resina ou aglomerante empregado e a distribuição ou homogeneidade do encapsulamento dos grãos de areia.

Normalmente, a fratura ocorre pela mistura de dois tipos de mecanismos: quando a força coesiva é maior do que a adesividade do filme da resina, esta se descola dos grãos de areia, levando à ruptura. Quando a força adesiva é maior que a coesiva, parte do filme de resina se rompe. Aditivos são usados no aumento das forças coesivas e adesivas dos aglomerantes de cura a frio como os silanos e fosfatos orgânicos (DING *et al.* 1997).

A distribuição do polímero ou aglomerante está ligada ao ângulo de molhamento do grão de areia que pode ser melhorado pela redução da tensão superficial ou da viscosidade das resinas empregadas. Essas propriedades físicas podem conferir maior homogeneidade de distribuição da resina e também aumento da resistência mecânica das pontes de resina formadas nos pontos de contato entre os grãos de areia (DING *et al.* 1997).

Entre as principais características pelas quais os aglomerantes são responsáveis, podem ser citadas:

- *Resistência mecânica a frio*: resistência do molde em temperatura ambiente, necessária para o manuseio do molde;
- *Tempo de cura*: tempo necessário para que se possa extrair o modelo sem danificar o molde;

- *Resistência mecânica a quente*: resistência necessária ao molde durante o vazamento do metal líquido.

### 3.3.1 Bentonita

As bentonitas são argilominerais da família da esmectitas que apresentam em sua estrutura lamelas que separam os tetraedros de silício dos octaedros de alumínio na proporção de 2:1. As esmectitas apresentam alta energia superficial e elevada capacidade de troca iônica o que decorre no afastamento das lamelas na presença de água, permitindo seu uso como aglomerante de fundição. A capacidade de hidratação da bentonita é medida pelo seu poder de inchamento. As bentonitas sódicas são as que apresentam maior grau de hidratação (FERREIRA, 1999; CARNIN, 2008 *apud* GUESSER, 1982).

O processo de moldagem que utiliza bentonita é conhecido como areia verde e é largamente utilizado nas fundições devido aos baixos custos operacionais e simplicidade de execução desse processo. Consiste basicamente na mistura das argilas (bentonitas), água, areia e outros aditivos e após o término da mistura a mesma é compactada com socadores pneumáticos nos modelos (SIEGEL, 1978).

### 3.3.2 Aglomerantes Químicos

Segundo Ihobe (2000), o molde deve apresentar características que aparentam ser opostas, pois necessita resistência mecânica o suficiente para que não se rompa ao receber o metal líquido em condições de alta temperatura e ao mesmo tempo ser frágil no final da operação para não dificultar a operação de desmolde da areia da peça.

Os moldes produzidos com aglomerantes ou ligantes químicos sintéticos conferem às peças metálicas maior estabilidade dimensional e acabamento do que quando produzidos com aglomerantes naturais com o uso de bentonitas.

O desenvolvimento de sistemas químicos de moldagem teve origem em 1945 com a Segunda Guerra Mundial, com o uso de sistemas areia+cimento, areia+gesso, areia+óleo entre outros (MARIOTTO, 2000). Em uma escala evolutiva,

pode-se observar os vários tipos de aglomerantes em uma indústria que é cada vez mais exigente (Tabela 5).

**Tabela 5: Evolução do desenvolvimento dos ligantes para fundição (Mariotto, 2010; Hoffman, 1997).**

Processo, tipo de resina	Ano
Shell molding	1948
Processo CO <sub>2</sub>	1954
Processo óleo ativador(oxidante)	1954
Cura a frio, furânico	1958
Warm Box; resina silicato e ar quente	1958
Hot box, fenólico	1960
Cura a frio, óleo isocianato	1965
Cura a frio, fenólico	1966
Silicato Fe Si	1966
Silicato Ester	1968
Cura a frio fenólico uretânico	1969
Cold Box fenólico uretânico	1969
Processo SO <sub>2</sub>	1971
Fosfatos poliméricos	1974
Cimento sorel oxalatos	1980
Cura a frio, resol Ester (alcalino)	1980
Cold Box Epoxy Acrílico	1984
Fenólico uretânico com solvente biodiesel	1990
Poliacrilato CO <sub>2</sub>	1994
Copolímero acrílico maleico cura com microondas	2011
Biuretano (poliol derivado de milho e uso de lignita)	2011

As areias ligadas quimicamente podem ser subdividas em uma série de aglomerantes sintéticos mono ou bicomponentes que em combinação com um catalisador ou um gás reativo curam à temperatura ambiente, com destaque aos três tipos principais de processo:

Processo caixa-fria (*cold-box*): O tempo de fabricação dos moldes é de apenas alguns segundos, pois a cura acontece por meio da passagem de um gás. Em processos em série, são usadas sopradoras, que sopram a mistura (areia+aglomerantes) para o interior dos modelos com alta pressão, conferindo maior adensamento ao macho.

Processo cura a frio (*no-baked*): São utilizados catalisadores na forma líquida misturados juntamente com os aglomerantes e a areia. A resistência mecânica do molde necessária para desmolde pode ser alcançada em um tempo de 2 minutos até 1 hora, dependendo do tamanho do molde a ser produzido. Geralmente, são utilizados misturadores contínuos de forma a ganhar produtividade.

Processo caixa quente (*hot-box*): Sistemas de moldagem que curam por meio da ação do calor que promove a polimerização das resinas que envolvem os grãos de areia (IHOBE, 2000).

Nos processos de cura à frio, a natureza química dos catalisadores e as quantidades utilizadas determinam a velocidade de cura dos sistemas de moldagem. A produtividade dos mesmos está ligada a vida de banca da mistura e o tempo de desmoldagem. A vida de banca é o tempo limite que permite a trabalhabilidade da mistura areia e aglomerante. Após ultrapassar o tempo de vida de banca, o sistema perde as propriedades de moldagem, pelo adensamento devido ao aumento da viscosidade do polímero formado. O tempo de desmoldagem é o tempo necessário para que o sistema adquira resistência mecânica suficiente para retirada dos modelos sem a quebra dos moldes e machos (SALAZAR, 1996).

### **3.4 Sistemas de Moldagem Fenólicos Uretânicos**

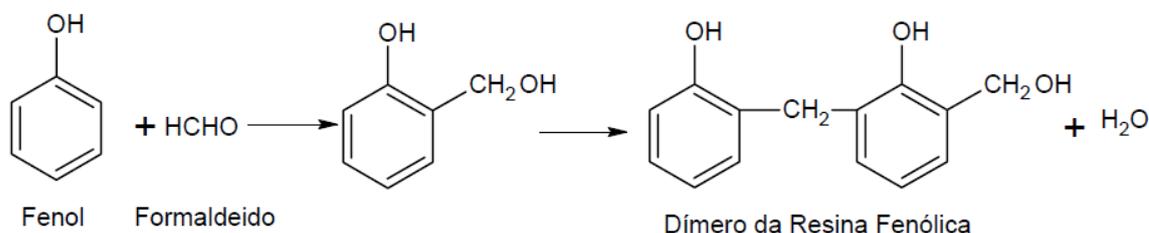
Segundo Trinowski (2005), este tipo de processo é o mais utilizado como aglomerante nas fundições, chegando a um total de 60% do mercado de aglomerantes para a fabricação de moldes e núcleos e chegando a 75% do consumo de aglomerantes nas fundições para o mercado automobilístico, além disso, mantém suas características em diversas areias disponíveis. Segundo Peixoto (2003), o motivo deste sistema estar cada vez mais em uso pelas indústrias de fundição é um conjunto de características, tais como:

- Rápido ciclo de cura, oferecendo alta produtividade;
- Boa resistência mecânica a frio, necessária para o manuseio dos moldes;

- Boa resistência a quente, evitando o desmoldamento do molde no momento do vazamento;
- Excepcional desmolde da peça (colapsibilidade), resultando em bom acabamento do fundido.

O processo usa um sistema ligante bicomponente, incluindo a Parte I (resina fenol formaldeído em solução com solventes e aditivos) e a Parte II (metildifenilisocianato em solução com solventes aromáticos) que envolvem os grãos de areia e curam com a ação de catalisadores amínicos ( BAKHTIAYAROV, 2002).

O termo resina fenólica é empregado a uma gama de produtos que são produzidos pelo resultado de reação entre fenóis e aldeídos. Entre os aldeídos, o mais utilizado é o formol.

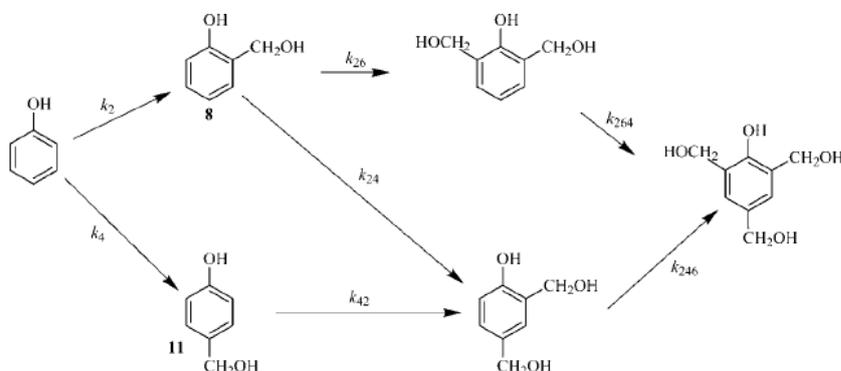


**Figura 3: Reação de formação de dímero da resina fenólica.**

Resinas fenólicas são obtidas pela condensação de um composto fenólico com um aldeído e são divididas em duas categorias: as resinas novolacas e as resinas resol. Novolaca são resinas solúveis e fundíveis em que o final da cadeia polimérica tem grupos fenólicos. Eles podem curar, formando produtos insolúveis e infusíveis com a adição de uma fonte de formaldeído, tal como a hexametileno tetramina ou paraformol. Resinas novolacas foram tradicionalmente preparadas empregando um catalisador ácido e um excesso de fenol, geralmente usando a razão molar Formol:Fenol de 0,5:1 a 0,85:1 (RAZERA, 2006).

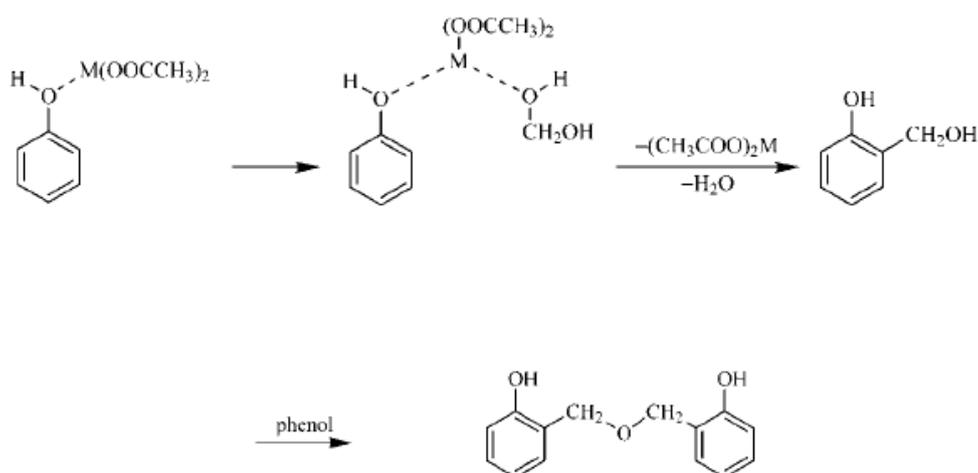
As resinas novolacas são resinas no qual os núcleos fenólicos são unidos por radicais metileno localizados nas posições orto e para relativos aos grupos

hidroxil fenólico. Resinas resol são preparadas usando um catalisador alcalino com excesso de formaldeído e resultando em polímeros com grupos metilol, são altamente instáveis (Figura 4).



**Figura 4: Possíveis produtos formados nas resinas resol.**

Resinas novolacas ou resol, preparadas com o uso de catalise ácida moderada com o uso de compostos como sais carboxílicos, apresentam altas proporções de ligações orto-orto. Estas orto resinas curam rapidamente e produzem resinas fenólicas com ligações cruzadas com maior resistência mecânica (Figura 5) (RAZERA, 2006).

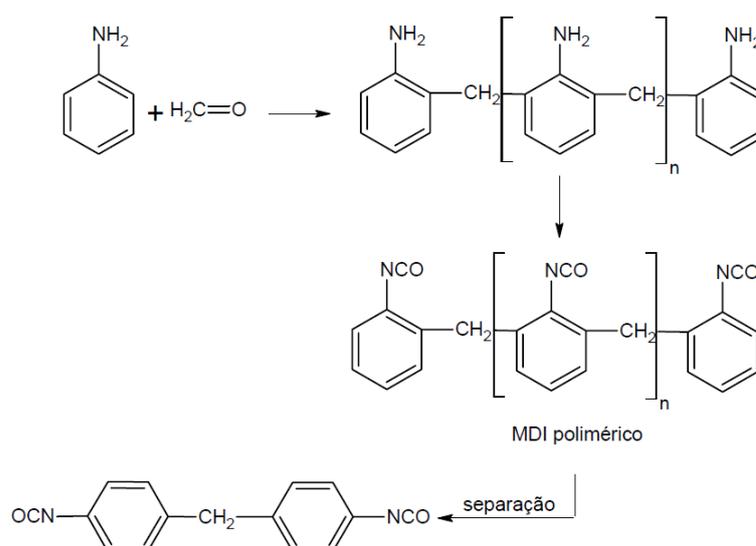


**Figura 5: Reação de formação de ligações orto-orto com o uso de sais metálicos como catalisadores.**

As resinas fenólicas empregadas no processo fenólico uretânico são chamadas *pep-resins*. Levam esse nome por se tratar de resinas poliéter polioli.

Nessa classe de resina predominam as ligações éteres e metilênicas, com alto grau de substituições nas posições *orto*. São resinas com características diferenciadas, pois, ao mesmo tempo que apresentam alto peso molecular, possuem elevada fluidez que garante um bom encapsulamento da areia com reduzida quantidade de resina. Uma característica importante nesse tipo de resina é o ligeiro excesso de formol livre que deve ser cuidadosamente controlado a fim de evitar a liberação de odores durante a operação de confecção dos machos e moldes (SCOTT, 1997).

O poliisocianato utilizado nessa aplicação é o metildifenildiisocianato, que é obtido pela condensação da anilina com catálise ácida e posterior fosgenação, gerando isômeros 4,4;2,4 e 2,2 metildifenildiisocianato, conforme Figura 6 (VILLAR,2004).



**Figura 6: Esquema de reação de formação de ligações orto-orto com o uso de sais metálicos como catalisadores.**

O produto antes da separação por destilação é conhecido como MDI cru ou polimérico, o qual é composto de produtos com funcionalidade que variam de 2,7 até maior que 3,0 e da mistura de vários isômeros. Esse tipo de MDI é geralmente empregado em solução de solventes aromáticos com teores que variam de 60% a 80% (IONESCU, 2005).

Um dos maiores cuidados com relação a esse produto é impedir o seu contato com a umidade atmosférica, pois a água reage fortemente com os grupos  $\text{NCO}$  do isocianato formando uréia e gás carbônico. Este processo reduz a

interação da Parte II com a resina fenólica, comprometendo assim a resistência mecânica. Por isso, a necessidade de uso de dessecadores nos tambores ou contentores e de areia com teores menores que 0,1% de umidade.

Estudos têm demonstrado que o uso de tintas base água usadas nos moldes, com objetivo de melhorar o acabamento dos fundidos, podem gerar problemas como a perda de resistência. Essa dificuldade foi encontrada apenas em moldes com tempo de cura de 24 horas, enquanto moldes recém-fabricados ao serem imersos dois segundos em água não apresentaram redução de resistência mecânica (GUYER, 1999).

Os catalisadores mais empregados nos processos caixa-fria são aminas terciárias com baixo ponto de ebulição, que são aquecidas e vaporizadas juntamente com um gás transportador (ex.: CO<sub>2</sub>, nitrogênio, ar comprimido). O fluxo gasoso, ao passar pela mistura de areia com as resinas, confere imediata resistência mecânica aos moldes e machos confeccionados. A amina não é consumida na reação, por isso deve ser retirada dos machos com um tempo de purga que geralmente é maior que o tempo de gasagem. Geralmente, utilizam valores entre 0,1% e 0,15% sobre o peso da areia (BAKHTIAYAROV, 2002).

As aminas mais utilizadas são trietilamina (TEA), dimetiletilamina (DMEA), trimetilamina (TMA) ou dimetilisopropilamina (DMIA). As diferenças entre esses catalisadores pode ser verificada na Tabela 6. No caso do processo cura a frio, são usados catalisadores na forma líquida, dentre os quais, podem se destacar produtos derivados de piridina e imidazol, entre outros.

**Tabela 6: Aminas terciárias utilizadas no processo caixa-fria.**

<b>Fórmula</b>	<b>TEA</b> <b>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>N</b>	<b>DMIA</b> <b>(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CHN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b>	<b>DMEA</b> <b>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b>	<b>TMA</b> <b>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N</b>
Peso Molecular (g/mol)	101,2	87,1	73,1	59,1
Temperatura de ebulição (°C)	89	65	35	3
Pressão de vapor (MBar)	69	170	580	2200

No mecanismo de reação do sistema aglomerante fenólico uretânico os grupos hidroxila da resina fenólica reagem com o grupo isocianato do MDI. A reação ocorre pela formação prévia de um intermediário por meio de catalisadores amínicos até a formação de um polímero poliuretânico sólido que liga os grãos de areia, conferindo alta resistência aos moldes e machos produzidos (NARO, 1999).

#### 3.4.1 Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas estão linearmente ligadas à quantidade de resina utilizada, nas situações reais nas fundições o percentual indicado pelos fornecedores varia de 1% a 1,5%. A razão entre as duas partes também tem influência nas propriedades mecânicas, sendo que a razão, entre resina fenólica e o isocianato, mais indicada é de 55:45 a 50:50 (SALAZAR, 1996; NARO, 1999).

A temperatura da areia tem influência na velocidade de cura. Com temperaturas acima de 38°C, pode-se atingir altas taxas de cura, mas conseqüentemente há perda de fluidez da areia e de vida de banca.

As condições e o tempo de armazenagem dos moldes e machos fabricados com esse sistema devem ser controlados, pois as propriedades mecânicas são sensivelmente afetadas pelas condições de umidade. Em ambientes com 90% de umidade, pode-se chegar a reduções de mais de 60% da resistência inicial. Em tempos de exposição maiores que 15 horas nesse mesmo tipo de ambiente, a redução de resistência mecânica pode ser maior em valores próximos a 80% (WEDDINGTON, 1991; SALAZAR, 1996).

A vida de banca nos processos cura a frio vai depender dos catalisadores utilizados, em que os tempos de desmoldagem podem chegar até 2 minutos. No processo caixa-fria, em que a mistura inicial é realizada sem catalisador, uma vida de banca de 2 horas é característica do sistema. Nesse intervalo o sistema tem uma redução de resistência de 30%, critério indicado pela literatura como vida útil do sistema caixa-fria (DORFMUELLER, 1970).

Mesmo sem a presença de catalisadores os grupamentos hidroxila reagem com o isocianato, ocasionando perda de resistência com o tempo devido à interação química entre as duas resinas.

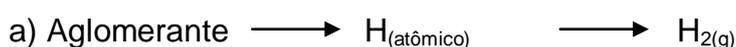
### 3.4.2 Reações metal molde

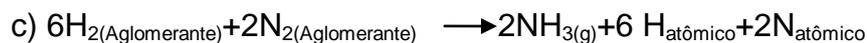
Com o aumento do consumo desse tipo de aglomerante, cresceu também a ocorrência de defeitos relacionados a gases provenientes da resina utilizada. As três maiores fontes de gases que provocam defeitos de porosidade em ferro fundido são:

- Alta concentração de gases contida no fundido, proveniente seja da umidade atmosférica ou dos itens da carga;
- Reação do carbono com oxigênio dissolvido sob certas condições de fusão;
- Reação metal molde envolvendo gases dos moldes e machos na superfície do fundido durante a solidificação.

A maior parte das reações metal-molde são decorrentes dos elementos nitrogênio e hidrogênio, responsáveis por gerar porosidades sub-superficiais. Há uma distinção entre porosidade e bolhas, no caso das bolhas são geralmente formadas por um processo físico, devido à má permeabilidade, dificultando a saída dos gases. Já a porosidade tem natureza química, surgindo quando o metal líquido fica supersaturado de gases dissolvidos, normalmente sob a superfície do metal fundido.

Nitrogênio ou hidrogênio podem combinar-se de diferentes formas, de modo a criar as condições necessárias para formação de porosidade. As reações gasosas envolvendo esses dois elementos são termodinamicamente possíveis e em determinadas condições podem ocorrer na interface molde e metal. Entre essas, pode-se destacar:





Quando ocorre a degradação térmica dos aglomerantes orgânicos, são liberados nitrogênio e hidrogênio, na forma atômica, que são gases de fácil dissolução no metal fundido. Na formação de amônia, também existe a liberação desses gases na forma monoatômica. Uma vez que os gases nitrogênio e hidrogênio são muito mais solúveis no metal líquido do que no sólido irão precipitar fora da solução na forma de bolhas durante a solidificação desde que em quantidades superiores ao limite de solubilidade no metal no estado sólido (NARO, 1999; MONROE, 2005).

No estudo de algumas variáveis com relação ao uso de sistema fenólico uretânico, percebeu-se que a razão entre Parte 1 (resina fenólica) e parte 2 (poliisocianato) tem grande influência na formação de porosidade, confirmando que grande quantidade de defeitos ocorre com o excesso da Parte 2 (NARO, 1999; SALAZAR, 1999).

A temperatura de vazamento tem importante papel na formação ou prevenção de porosidade na fabricação de ferro fundido. Temperaturas próximas a 1480°C apresentam tendência de gerar esse tipo de defeito com o não balanceamento entre as quantidades de Parte 1 e Parte 2, tendência que não se apresenta nas condições de uso com as duas partes balanceadas ou mesmo com excesso da Parte 1. Já em temperaturas mais baixas de vazamento, próximas a 1370°C, um comportamento distinto pode ser percebido, mesmo com altos percentuais de resina e com excesso de poliisocianato, os fundidos não apresentam porosidade (NARO, 2000).

A estocagem por mais de 24 horas dos moldes produzidos com excesso de Parte 2 leva ao aumento dos defeitos ligados à porosidade, devido às reações da umidade atmosférica com o poliisocianato, formando ureia, a qual na decomposição térmica resultará em amônia.

A adição de óxido de ferro pode ser uma alternativa na redução desse tipo de defeito, em que várias teorias são apresentadas. Uma barreira física pode ser formada com a reação do óxido de ferro com a sílica superficial do molde gerando faiálica. As grandes quantidades de oxigênio liberado da hematita também podem prevenir a formação de porosidade por sua reação com o nitrogênio, formando compostos estáveis  $\text{NO}_x$ . Essa teoria tem por base que a redução dos defeitos é muito maior quando se usa hematita do que magnetita, levando em consideração que os teores de oxigênio da hematita são maiores (MARIOTTO, 2011; NARO, 1999; THIEL, 2011).

### **3.5 Toxicidade na indústria de fundição**

Liu *et al.* (2009) estudaram a exposição de diferentes trabalhadores de fundição à compostos hidrocarbonetos aromáticos, com o uso de um biomarcador, 1-hidroxipireno (1-OHP), a fim de quantificar tal exposição em diferentes setores de duas fundições. Os resultados mostraram que os ambientes com maior risco de contaminação são os setores de fusão, vazamento, desmoldagem e recuperação da areia, comparados à área administrativa que apresentou reduzida exposição. Esses resultados demonstram o alto risco de incremento de susceptibilidade a carcinogêneses, devido aos valores de dano ao DNA encontrados nesse grupo de trabalhadores nas áreas mais expostas.

Gerasimova *et al.* (2009) estudou a degradação das resinas fenólicas em que no primeiro estágio de decomposição, próximo a  $370^\circ\text{C}$ , do polímero de base fenol-formaldeído, quase que nenhuma mudança no polímero pode ser percebida e a quantidade gases liberados é baixa. Já no segundo estágio em temperaturas entre  $370^\circ\text{C}$  e  $627^\circ\text{C}$ , a velocidade de degradação do polímero cresce nitidamente com a formação de gases como  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  e  $\text{CH}_4$ , bem como a formação de compostos com peso moleculares altos com a fração oligomérica que levam à formação de fase gasosa. Segundo o autor, esses fragmentos são formados por uma rede tridimensional de três a quatro anéis de benzeno. Assim, no processo inicial de fundição no qual as temperaturas na zona de pirólise são bastante elevadas, percebe-se a formação de aromáticos como benzeno e fenol além de

compostos policíclicos aromáticos cuja concentração nos gases provenientes dos moldes pode ser bastante elevada.

Tiedje *et al.* (2010) realizaram diversos estudos quanto aos gases gerados após o molde receber o metal líquido. As análises foram feitas em função do tempo e cumulativas em intervalos de 30 e 90 minutos, conforme Tabela 7. Entre os sistemas ligantes analisados, o fenólico uretânico apresentou maior liberação de hidrocarbonetos aromáticos e monóxido de carbono. Nessa avaliação, percebe-se que somente após 70 minutos os valores de gases gerados chegam a 10% do valor máximo encontrado. Quando usado esse tipo de sistema aglomerante, o ideal seria esperar mais de uma hora antes de iniciar o processo de abertura dos moldes. Os valores de emissões chegam a ser 20% maiores do que em sistemas com uso de resina furânica, o que pode ser explicado pela grande quantidade de fenol liberado proveniente da degradação do polímero formado pelo sistema.

Os resultados das análises de emissões gasosas provenientes de sistemas fenólicos uretânicos durante o processo de desmolde atingem também valores bem altos. Assim, processos contínuos de abertura de moldes podem comprometer permanentemente os níveis de emissões da fundição (TIEDJE 2010).

**Tabela 7: Análise de gases provenientes de moldes produzidos com sistema fenólico uretânico (Adaptado de TIEDJE, 2010).**

Produtos da pirólise	Emissão no vazamento do metal líquido durante 30 minutos. (mg/kg de areia)	Emissão na desmoldagem durante 30 minutos. (mg/kg de areia)
Aromáticos totais	531,8	200,3
Fenóis Totais	38,4	42,1
Aldeídos Totais	4,9	2,65

### 3.6 Aglomerantes Alternativos

O uso de materiais de fonte renovável como biopolímeros na substituição de materiais poliméricos de fonte petroquímica é alvo de diversas pesquisas na busca de que seus resultados e estudos estejam inseridos dentro do conceito de desenvolvimento sustentável (GANDINI, 2008). Dentre esses materiais, destacam-se poliésteres alifáticos com base nos monômeros PHB (Polihidroxibutirato), PLA (Poli(L-ácido láctico), PLGA (Poli(L-ácido láctico-co-ácido glicólico) e PCL (Policaprolactona). O principal uso dos biopolímeros está na fabricação de embalagens e de materiais de curto tempo de vida.

Outras aplicações para o uso de biopolímeros têm mostrado bons resultados, pode-se destacar o uso como aglomerantes para fundição. Dentre os monômeros que obtiveram melhor desempenho, se destacam o PLA, PLGA e PCL. A cura desses aglomerantes se dá pelo uso de ar quente ou cura por meio de microondas. A resistência mecânica obtida é suficiente para as práticas de fundição com o uso de 2 a 4 % sob o peso da areia (GRABOWSKA, 2008).

Entre as vantagens, está a baixa emissão de gases como os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e do grupo BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno), presentes em sistemas de moldagem convencionais. Conforme as Figuras 7 e 8, os resultados da análise com espectrômetro de massa dos gases gerados com aquecimento, sugerem a diferença de emissão com o uso de biopolímeros principalmente no range de peso molecular entre 70 a 200, estando presentes os HPAs e os BTEX (GABRYS, 2011; SIEWIOREK 2011).

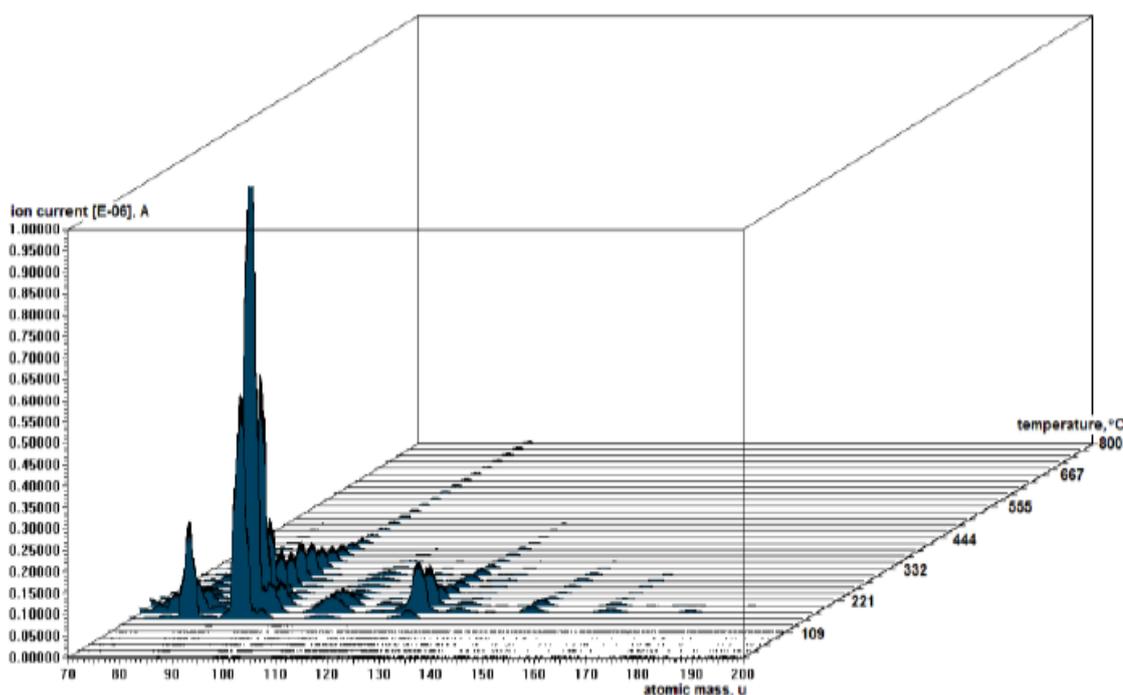
As características de emissão de gases e a possibilidade de regeneração da areia com o uso dessa classe de aglomerantes são fatores que podem contribuir para pesquisas na inserção desses polímeros na indústria de fundição.

Grabowska (2011) verificou as propriedades mecânicas e degradação térmica de sistemas aglomerantes de fundição com o uso de copolímeros base ácido acrílico-maleíco com cura por meio de uso de microondas. Foram alcançados resultados superiores no que se refere às propriedades mecânicas comparadas a um padrão. Quanto às propriedades de degradação avaliadas, as massas molares dos gases gerados com aquecimento são baixas, não caracterizando a presença de

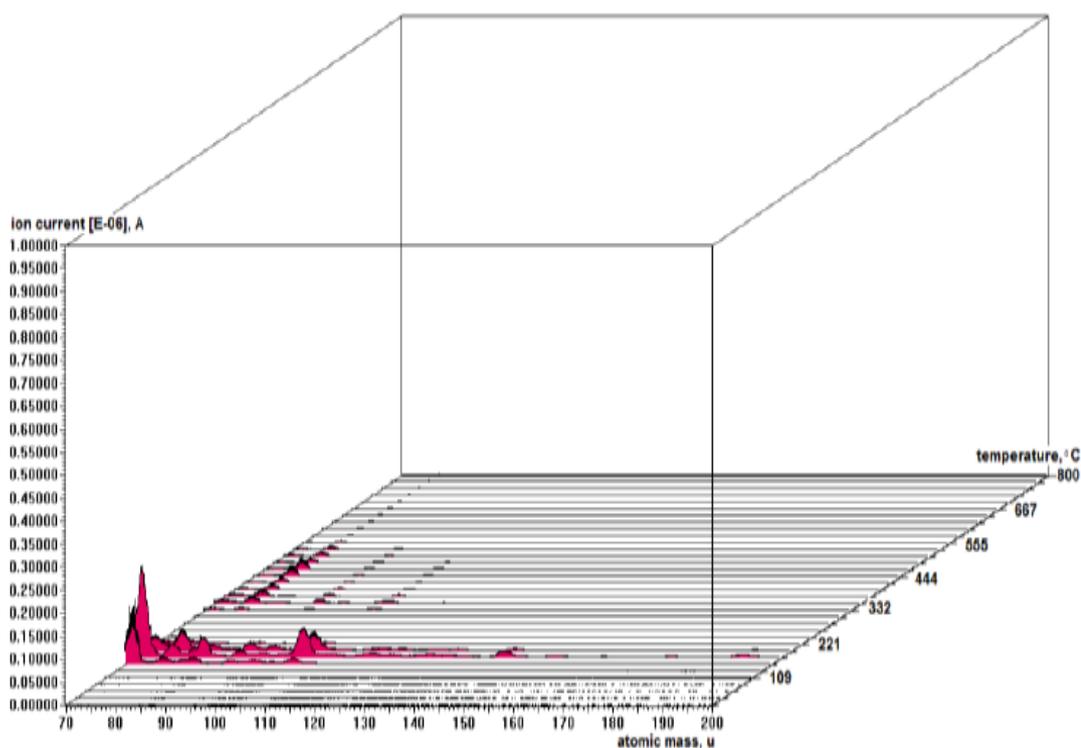
compostos aromáticos, o que é fator importante na melhoria do ambiente laboral das fundições.

Ao ser submetido a testes de biodegradação em condições específicas de ambiente e umidade, esses polímeros apresentaram características biodegradáveis. Tal característica pode evitar possíveis problemas ambientais como a lixiviação de resíduos de fenol ou outros componentes tóxicos presentes na areia descartada, empregados em sistemas de moldagem convencionais (GRABOWSKA, 2011).

Thiel (2008) analisou polióis à base de sacarídeos, provenientes de milho e também utilizando materiais com origem no ácido húmico como fonte de grupos hidroxila, na formação de um biuretano. Essa classe de materiais apresenta-se como alternativa aos sistemas convencionais de moldagem para fundição, pois são materiais de baixo custo. As emissões geradas obtiveram resultados com redução de 80% dos HPAs, livre de fenol e formol na atmosfera durante aquecimento dos moldes. Também apresentaram incremento nas propriedades de colapso, melhorando qualidade de acabamento dos fundidos, o que é interessante para muitas aplicações na indústria metal-mecânica (MODERN CASTING, 2010).



**Figura 7: Análise de gases provenientes de aquecimento de sistema de moldagem furânico no range de massa atômica de 70 – 200 uma.**

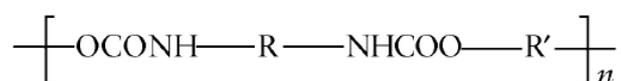


**Figura 8: Análise de gases provenientes de aquecimento de sistema de moldagem com PLA no range de massa atômica de 70 – 200 uma.**

A aplicação de outros polióis na substituição da Parte I (resina fenol-formol) pode ser uma alternativa interessante, pois além da busca de redução dos problemas ambientais e laborais decorrentes do processo fenólico uretânico, se trata de uma alternativa em que não se exige grandes alterações no processo de moldagem, permitindo assim uma troca mais rápida, visto que o sistema continua com três componentes e o produto final continua sendo um poliuretano.

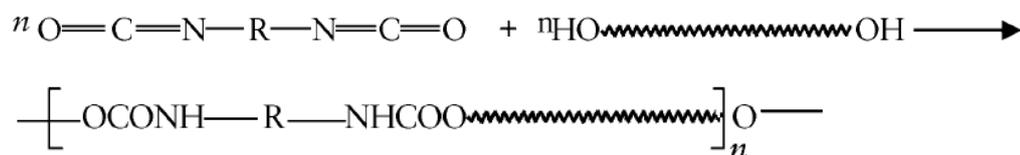
### 3.7 Poliuretanos

Os poliuretanos são uma classe de polímeros principalmente caracterizada pela unidade estrutural (Figura 9):



**Figura 9: Unidade repetitiva dos poliuretanos.**

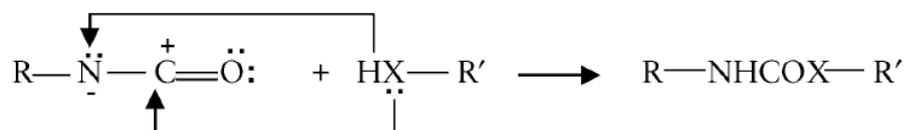
Entre as várias formas de se sintetizar poliuretanos, a mais importante é a reação do isocianato com álcool, reação esta que foi primeiramente obtida por Wurtz em 1849. Após anos de pesquisas, o Dr Otto Bayer dando continuidade aos experimentos, sintetizou o primeiro poliuretano, na reação de um isocianato com um poliéster diol (Figura 10), em 1937 na IG Farben Industrie (XIAO, 2012).



**Figura 10: Reação de formação de poliuretano.**

A polimerização dos poliuretanos desenvolveu na verdade um método especial de policondensação, chamada de policondensação de adição. Nesse tipo de polimerização, se dá a formação de polímero e de subprodutos de baixa massa molar, enquanto na poliadição o produto é apenas o polímero, fator de grande importância tecnológica na pureza e morfologia dos polímeros formados.

O mecanismo de reação responsável pela alta reatividade do isocianato com compostos com hidrogênios ativos (ex.: hidroxilas, amins primarias e secundárias) pode ser visto conforme esquema de reação na Figura 11 (IONESCU, 2005).



**Figura 11: Mecanismo de reação de formação de poliuretano.**

O centro nucleofílico dos compostos com hidrogênio ativo (o átomo de oxigênio no caso dos grupos hidroxila e o átomo de nitrogênio no caso das amins) ataca o átomo de carbono de baixa densidade eletrônica, o que lhe torna um eletrófilo, adicionando um átomo de hidrogênio ao nitrogênio do grupo NCO. O impedimento estérico e os grupos doadores de elétrons reduzem a reatividade, seja

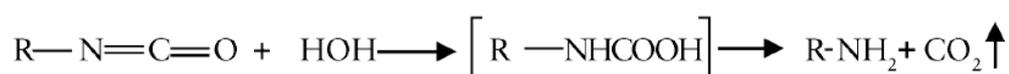
nos isocianatos como nos polióis, enquanto grupos retiradores de elétrons aumentam a reatividade. Nesse caso, os isocianatos aromáticos levam a uma rápida formação do polímero enquanto os alifáticos reduzem a velocidade de reação (IONESCU,2005; XIAO, 2012).

### 3.7.1 Reações com grupos isocianatos

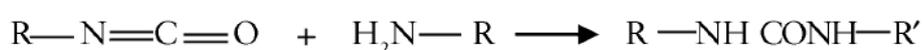
Além da reação de um isocianato com álcool na formação de poliuretano conforme Figura 10, existem outras possibilidades de produtos formados por reações de isocianatos com outros compostos, também importantes no estudo da tecnologia dos poliuretanos (VILLAR, 2004).

#### 3.7.1.2 Uréia

Na reação com água (Figura 12), em uma primeira etapa um ácido carbâmico instável é formado, gerando amina e CO<sub>2</sub>. Em uma segunda etapa, a amina reage rapidamente com outro grupo isocianato, dando origem a um grupo uréia dissubstituído.

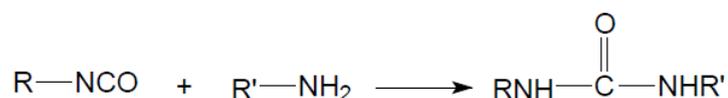


**Figura 12: Reação do isocianato com água.**



**Figura 13: Reação da amina com outro grupo NCO.**

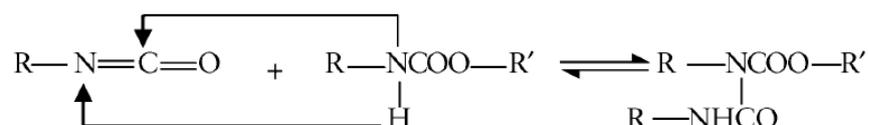
A reação do grupo isocianato com aminas primárias e secundárias dá origem a poliureias, com alta velocidade de reação (Figura 14).



**Figura 14: Reação de aminas com isocianato.**

*3.7.1.3 Alofanatos*

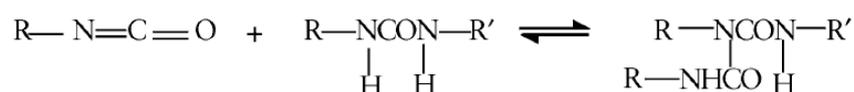
Neste tipo de reação, o uretano formado pode ser uma fonte de hidrogênio ativo e continuar reagindo com outros grupos  $NCO$  dando origem a alofanatos, segundo a Figura 15.



**Figura 15: Reação de uretano com isocianato.**

*3.7.1.4 Biureto*

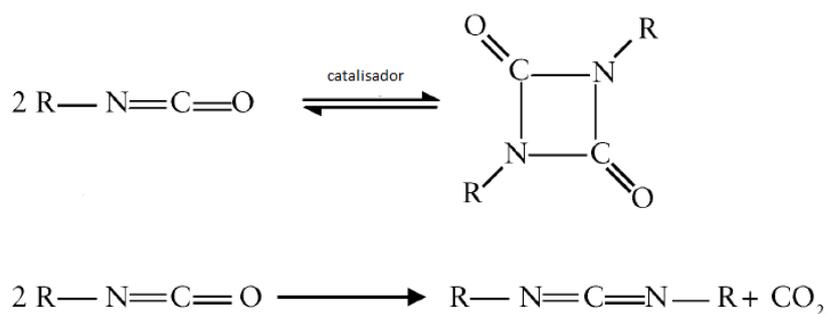
A formação de biureto acontece de forma semelhante à formação de alofanatos, sendo que nesse caso a poliuréia formada continua reagindo com outros grupos  $NCO$ , levando à formação de biureto, conforme Figura 16.



**Figura 16: Reação de poliureia com isocianato.**

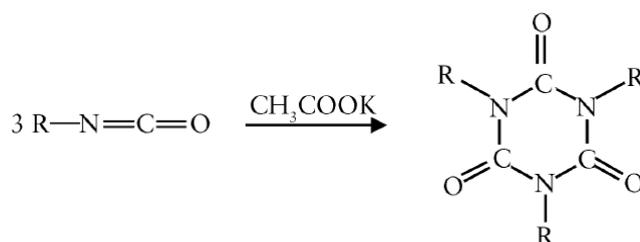
*3.7.1.5 Dimerização, Carbodimida e Trimerização*

Isocianatos, além de reagir com grupos que contêm um hidrogênio ativo, podem reagir entre si formando produtos reticulados com alta resistência térmica. No caso da dimerização, a reação ocorre entre duas moléculas de isocianato, sendo que na formação da carbodimida existe a eliminação de  $\text{CO}_2$  (Figura 17).



**Figura 17: Reação de dimerização e formação de carbodimida.**

Existe a possibilidade de trimerização (Figura 18), com a reação de três grupos *NCO*, juntamente com catalisadores promotores de trimerização (ex.:acetato de potássio), cujo produto final são compostos heterocíclicos que levam o nome de isocianuratos. Os compostos são formados com excesso de isocianato, estando presentes o grupo uretânico e os anéis de isocianurato, composto de alta reticulação (IONESCU, 2005).



**Figura 18: Reação de trimerização de Isocianatos.**

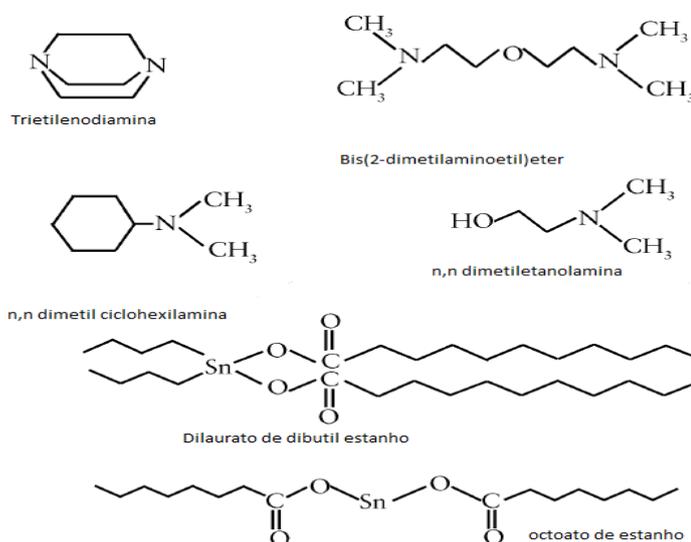
### 3.7.2 Catalisadores e Reatividade na formação de PUs

A reatividade está ligada à medida da velocidade de reação entre os grupos com hidrogênios ativos e o isocianato, a fim de promover a formação do polímero final.

As aminas, quando comparadas a outras fontes de hidrogênio ativo, são muito mais rápidas na reação com isocianatos, obedecendo a seguinte ordem: aminas alifáticas primárias >> aminas alifáticas secundárias > aminas aromáticas primárias > aminas aromáticas secundárias.

Existe também uma diferença de reatividade com relação ao tipo de carbono que a hidroxila está ligada no caso dos polióis, sendo que um grupo hidroxila primário é 3 a 3,3 vezes mais rápido que um secundário e cerca de 200 vezes mais rápido do que um grupo hidroxila terciário. Os grupos *NCO* na posição *para* apresentam maior reatividade do que os próximos ao radical metil, acentuando a influência dos grupos vizinhos aos grupos *NCO* na reatividade dos isocianatos (XIAO, 2012).

Os catalisadores para reação de isocianatos com polióis ou com água são de dois tipos. Um deles é o das aminas terciárias e o outro é o dos sais orgânicos de metais como octoato de estanho e dilaurato de dibutil estanho. A Figura 19 traz alguns catalisadores utilizados IONESCU (2005).



**Figura 19: Catalisadores utilizados para formação de poliuretano.**

### 3.7.3 Isocianatos

Ao contrário dos polióis disponíveis comercialmente que se apresentam um grande número de estruturas e propriedades diferenciadas, os isocianatos comerciais são mais limitados sendo que os mais utilizados são os aromáticos como o TDI(Toluenodiisocianato) e o MDI, ambos com a possibilidade de serem encontrados como mistura de isômeros. O isocianato utilizado na indústria de fundição é o MDI, o qual já foi mencionado na seção 3.3 com relação as suas propriedades e preparação.

### 3.7.4 Polióis

Os poliuretanos são formados pela reação dos isocianatos com polióis, ou melhor, polióis oligoméricos, pois se tratam de polímeros de baixa massa molar com grupos hidroxilas. O número de hidroxilas encontradas por mol de polímero é identificado como funcionalidade do polioliol, que juntamente com o peso molecular, irá definir as características do poliuretano formado.

Polióis com funcionalidade de 2 a 3, de peso molecular alto, entre 2000 e 10000, são usados na síntese de poliuretanos elastoméricos, com grande mobilidade devido às longas cadeias. No caso de estruturas rígidas no poliuretano final são atingidas com a aplicação de polióis de baixo peso molecular, 300 a 1000, e de funcionalidade de 3 a 8 grupos hidroxila por mol (IONESCU, 2005; VILLAR 2004).

#### 3.7.4.1 *Poliol poliéter*

São polióis formados a partir da polimerização de óxido de etileno ou propileno com um iniciador de baixa massa molar, como o glicerol, etilenoglicol, propilenoglicol, água entre outros, com a presença de um catalisador alcalino. A funcionalidade do polioliol poliéter está diretamente ligada à escolha do iniciador. Poliéteres difuncionais são usados em elastômeros trifuncionais em espumas flexíveis e com funcionalidade maior que 3, com alto peso molecular em espumas rígidas.

#### 3.7.4.2 *Poliol poliéster*

Poliésteres podem ser obtidos pela policondensação de compostos dicarboxílicos com diois. A variação entre a combinação de compostos carboxílicos e hidroxílicos em diferentes relações, o grau de policondensação e ramificação além das condições utilizadas no processo de preparação levam a diversas possibilidades quanto às estruturas dessa classe de polióis. Os polióis poliésteres para produção de poliuretanos são obtidos com excesso dos compostos

hidroxílicos. Atualmente, na produção de polióis poliésteres o excesso de diol é removido durante a remoção de água proveniente da condensação (IONESCU, 2005; OERTEL, 1994).

Poliuretanos com propriedades elastoméricas e para preparação de estruturas flexíveis são produzidos com a utilização de polióis poliésteres a partir de ácido adípico com glicóis ou com pequenas quantidades de trimetilolpropano. Os índices de hidroxila ficam próximos a 58 mgKOH/g. As estruturas mais rígidas dos polióis poliésteres são obtidos com ácidos adípicos e com compostos hidroxilados como glicerina e trimetilolpropano. São usados também como fontes de carboxilas, os ácidos dicarboxílicos aromáticos como o ácido tereftálico ou derivados como o anídrido ftálico (OERTEL, 1994). Os índices de hidroxila ficam na faixa de 300 a 400 mgKOH/g. A reduzida mobilidade dos núcleos aromáticos presentes nos polióis influencia fortemente as propriedades dos PUs formados, levando à formação de estruturas rígidas (IONESCU, 2005).

#### 3.7.4.3 *Poliol de origem de fonte renovável*

O desenvolvimento de matérias-primas de fonte renovável é hoje uma situação estratégica para a produção de poliuretanos, assim como para a indústria de polímeros em geral, seja do ponto de vista econômico ou ambiental. Na manufatura de Pus, os óleos vegetais podem ser potenciais substitutos dos polióis de fonte fóssil (ZHANG *et al.* 2007). Com exceção do óleo de mamona, os óleos vegetais não apresentam hidroxilas em suas estruturas, o que torna necessário métodos de inserção desses grupos nas insaturações dos óleos, entre os quais se pode destacar:

- Hidroformilação seguida de hidrogenação;
- Epoxidação seguida de abertura de anel;
- Ozonólise seguida de hidrogenação;
- Conversão microbiológica.

Com a utilização direta do óleo de mamona como poliálcool algumas desvantagens podem ser percebidas, como a baixa funcionalidade e o baixo número de hidroxilas e ligação com carbonos secundários, que levam a baixa reatividade do sistema. A transesterificação com polióis de alta funcionalidade, como glicerol, sorbitol entre outros, leva à formação de polióis de alto índice de hidroxila com boas propriedades mecânicas na fabricação de PUs com estrutura rígida.

## 4 EXPERIMENTAL

### 4.1 Materiais

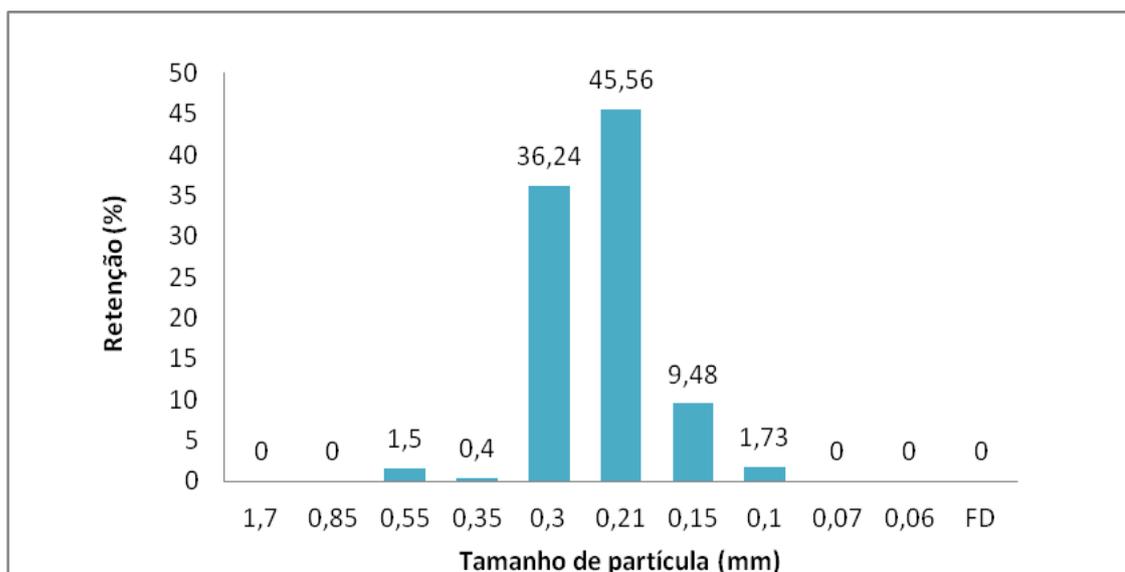
#### 4.1.1 Areia base

A areia utilizada foi areia de sílica lavada e tratada (INCAST 50) fornecida pela empresa UNIMIN, cujas especificações são mostradas na Tabela 8.

**Tabela 8: Características físico-químicas da areia utilizada.**

Análise	Resultado
Módulo de finura (AFS)	47,5
Argila (%)	0,12
pH	6,9
Umidade (%)	0,09
Perda ao fogo (%)	0,14

A distribuição granulométrica da areia utilizada é mostrada na Figura 20.



**Figura 20: Distribuição granulométrica da areia INCAST 50, utilizada neste trabalho.**

#### 4.1.2 Reagentes e outras matérias primas

A Tabela 9 apresenta os reagentes utilizados na preparação dos poliuretanos investigados como aglomerantes da areia de fundição. Os polióis 2,3 e 4 foram sintetizados na Manchester Quimica do Brasil, sendo que, algumas informações como detalhes de formulação e rota de síntese, são de propriedade da empresa que cedeu as amostras. As matérias primas resina fenólica, solução de MDI em solução de solvente aromático e catalisador resina FU constituem o padrão fenólico uretânico (FU). Foram coletados em uma fundição da região de Criciúma, e será no decorrer desse trabalho o padrão comercial de comparação com as amostras em estudo.

**Tabela 9: Materiais e reagentes utilizados neste trabalho.**

Material	Origem	Base química - Especificação
MDI polimérico**	Basf	
Poliol 1*	Plexbond	Poliol Poliéster fonte fóssil – PLEFOAM 1400
Poliol 2*	Manchester	Poliol Vegetal Fonte Renovável– POLYMAN 350
Poliol 3*	Manchester	Poliol Vegetal Fonte Renovável– POLYMAN 290
Poliol 4*	Manchester	Base química similar ao Poliol 2, com maior nº de hidroxilas. POLYMAN 450
Catalisador	Manchester	Fenil Propil Piridina em solução
Resina fenólica *	Fundição	50 % sólidos
MDI em solução de solvente aromático **	Fundição	73% sólidos
Catalisador resina FU	Fundição	Fenil Propil Piridina em solução
Solvente oxigenado	Huntsman	Carbonato de propileno
Solvente aromático	Gaffor	Solvesso 100

\* Parte I

\*\* Parte II

## 4.2 Preparação

### 4.2.1 Preparação dos corpos-de-prova para cura a frio

Os corpos-de-prova foram preparados em misturador planetário (Figura 20) de acordo com a recomendação CEMP 182, em um primeiro passo com a mistura de 2 quilos de areia de sílica (INCAST 50) com a Parte I (materiais hidroxilados: polióis ou resina fenólica) e o catalisador por 2 minutos, logo após foi adicionado a Parte II (isocianato) e continuou-se a agitação por mais 30 segundos. A mistura foi descarregada e moldada em dois gabaritos com cavidades para confecção dos corpos-de-prova, sendo um gabarito usado para tração (Figura 21) e outro para compressão (CEMP 162 e NBR 10611 respectivamente). Os resultados foram alcançados com a média de 5 corpos-de-prova juntamente com o desvio padrão.

A avaliação de resistência mecânica à tração com o uso dos polióis em estudo foi realizada com 1,5% de aglomerante total sob o peso de areia (limite máximo de aglomerante usado pelas fundições no processo de cura a frio), e o padrão foi utilizado 1,0% e 1,5% (quantidade média utilizada pelas fundições, indicadas pelos fornecedores de resina). A justificativa dos valores foi verificar o desempenho dos materiais em desenvolvimento nas condições extremas de uso.

As quantidades de catalisadores para as testes com polióis foram de 6% sob o peso da Parte I, enquanto para o padrão foi de 3% para a Parte I, em virtude de a resina fenólica ter velocidade de cura maior. Foram realizados testes preliminares de tempo de gel apenas com a mistura dos componentes nas quantidades planejadas, sem a presença de areia, a fim de encontrar uma quantidade ideal de catalisador que evitasse a cura antes do término do processo de moldagem.



**Figura 21: Misturador planetário utilizado no preparo dos corpos-de-prova para cura a frio.**



**Figura 22: Gabarito para corpos-de-prova de resistência mecânica à tração.**

#### **4.2.2 Preparação dos corpos-de-prova caixa-fria**

No processo caixa-fria, a mistura foi semelhante ao processo cura a frio, porém não foi adicionado catalisador durante homogeneização dos componentes. Após, as duas resinas estarem misturadas com a areia, a mistura foi moldada no gabarito e levada a uma sopradora na qual o catalisador foi vaporizado sobre os corpos-de-prova e o desmolde dos mesmos aconteceu imediatamente após o sopro. O catalisador utilizado foi a TEA (trietilamina). Nesse processo as quantidades de aglomerante sejam as provas ou o padrão, ficaram fixadas em 1,2%

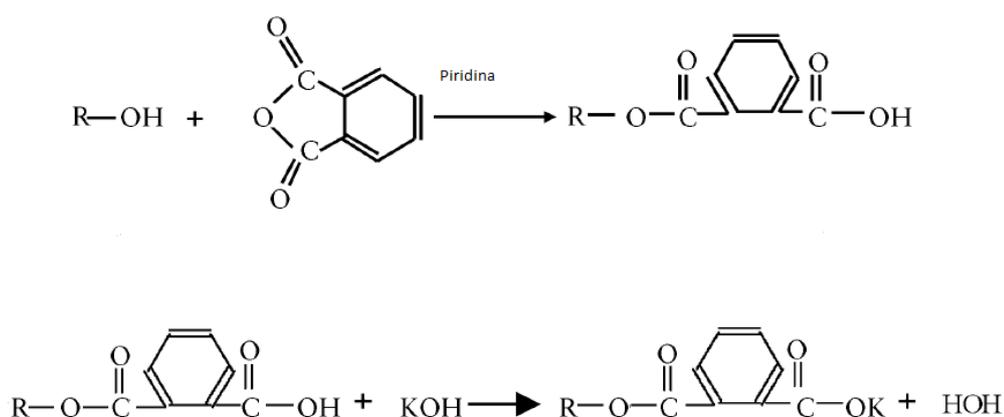
### 4.3 Caracterização

#### 4.3.1 Propriedades Físico-químicas

As propriedades físico-químicas estão relacionadas à investigação dos polióis e MDI utilizados a fim de poder relacionar a estrutura dos polímeros formados com posterior avaliação das propriedades mecânicas.

##### 4.3.1.1 Índice de Hidroxila

O índice de hidroxila dos polióis utilizados foi determinado com base na norma ASTM D 4274-1, método C com uso de anidrido ftálico e refluxo com piridina, recomendado para poliol polieter e poliol poliéster. O número de hidroxilas é encontrado pela reação do grupo hidroxila do poliol com o anidrido orgânico e o grupo ácido carboxílico em excesso é neutralizado por uma quantidade equimolar de hidróxido de potássio ou de sódio (Figura 23). Os valores encontrados são expressos em miligramas de equivalentes de KOH por grama de produto (mgKOH/g). A acidez livre do poliol é somada ao valor encontrado do índice de hidroxila. A fim de encontrar um valor corrigido, a acidez também é expressa em mgKOH/g. Os resultados foram alcançados em duplicata.



**Figura 23: Esquema de reação para determinação de índice de hidroxila de polióis.**

#### 4.3.1.2 Teor de NCO

O teor de grupos NCO do isocianato utilizado (MDI) foi determinado segundo a ASTM D-5155-10. Por esse método, o teor de grupos NCO em isocianatos aromáticos é obtido com o uso de *n*-dibutilamina e tolueno, a *n*-dibutilamina em excesso (não-reagida) com os grupos isocianato, é titulada com ácido clorídrico. Os resultados das amostras foram definidos em duplicatas.

#### 4.3.1.3 Razão NCO:OH

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 1 (HEPBURN, 1991):

$$n \text{ equivalentes} : \frac{\text{quantidade(gramas)}}{\text{peso equivalente}} \quad (\text{Equação 1})$$

O peso equivalente de NCO e OH é dado respectivamente pelas Equações 2 e 3:

$$\text{peso equivalente OH} : \frac{56100}{\text{índice de hidroxila}} \quad (\text{Equação 2})$$

$$\text{peso equivalente NCO} : \frac{42}{\% \text{ NCO}} \quad (\text{Equação 3})$$

Após o cálculo dos equivalentes de NCO e OH, calculou-se a razão entre NCO:OH, através da Equação 4:

$$\text{Relação NCO:OH} : \frac{\text{numero de equivalentes NCO}}{\text{numero de equivalentes OH}} \quad (\text{Equação 4})$$

#### 4.3.1.4 Espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier(FTIR)

As análises de FTIR foram realizadas na Manchester Química do Brasil em um espectrofotômetro de marca Shymadzu, modelo 8300 com transformada de Fourier. As análises foram realizadas sem nenhum tratamento prévio da amostra.

#### 4.3.2 Propriedades Mecânicas

As propriedades mecânicas avaliadas são relacionadas aos resultados dos corpos-de-prova aglomerados.

##### 4.3.2.1 Resistência mecânica à tração

A resistência mecânica à tração (CEMP 162) foi avaliada em uma máquina universal de ensaios de marca MAQTEST (Figura 24), com velocidade de aplicação de carga de 1,66 mm/seg, com uso de uma célula de carga de 300 quilos. Para submeter os corpos-de-prova ao ensaio de tração foram utilizados intervalos de tempo, após a desmoldagem do gabarito, de 1 hora, 3 horas e 24 horas.

No sistema caixa-fria, a resistência mecânica foi avaliada imediatamente após o desmolde dos corpos-de-prova do modelo e após 1 hora. Os intervalos de tempo menores para o processo caixa-fria foram escolhidos, levando-se em consideração que esse processo tem como característica alta produtividade, com rápida velocidade de cura do sistema.

##### 4.3.2.2 Avaliação de vida de banca em processo caixa-fria

A avaliação de vida de banca foi realizada de acordo com a recomendação CEMP 163, que descreve o método de determinar a vida útil da mistura da areia aglomerada com resina. Foram utilizados 5 CPs de cada formulação estudada com seus valores de resistência mecânica imediata, com tempos de estocagem dos CPs de 10, 20 e 30 minutos.

#### 4.3.2.3 Resistência mecânica à tração em ambiente de alta umidade

A fim de verificar a influência da umidade nas formulações em estudo, os corpos-de-prova (Figura 24) foram armazenados em uma câmara úmida com umidade de aproximadamente 90%, seguindo a recomendação CEMP 190. A avaliação de resistência mecânica à tração foi realizada após 15 horas de exposição em ambiente de alta umidade. Os corpos-de-prova foram submetidos à câmara úmida após cura de 3 horas.

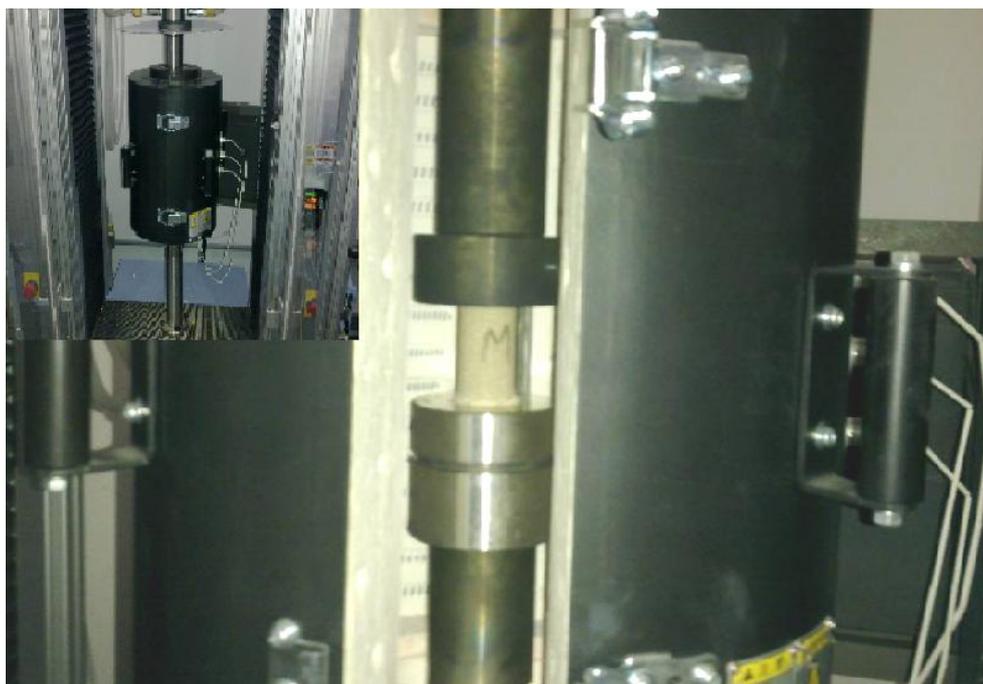


**Figura 24: Corpos-de-prova em câmara úmida de acordo com a CEMP 162**

#### 4.3.3 Propriedades Mecânicas a Quente

##### 4.3.3.1 Resistência mecânica à compressão a quente

A resistência mecânica à compressão a quente (CEMP 004) foi realizada em uma máquina universal de ensaios modelo Autograph AG-X, de marca Shymadzu (Figura 25), com forno acoplado. Os corpos-de-prova foram submetidos a temperaturas de 100°C, 200°C e 300°C. A aplicação de carga com velocidade de 0,335N/mm<sup>2</sup>/seg foi realizada após os corpos-de-prova serem submetidos a um patamar de 10 minutos na temperatura em estudo.



**Figura 25: Máquina universal de ensaios com forno acoplado para a determinação de resistência mecânica à compressão a quente e posicionamento do corpo-de-prova no ensaio**

#### *4.3.3.2 Análises termogravimétrica (ATG)*

A análise termogravimétrica das amostras foi realizada em um analisador termogravimétrico modelo ATG-SDTA 851 de marca Mettler Toledo com taxa de aquecimento de 10°C/min, em rampa de aquecimento de 30°C a 1100°C, sob atmosfera oxidante (ar sintético). As amostras ensaiadas foram todas provenientes do processo cura a frio, com a utilização de 1,5% de aglomerante sob o peso de areia e no caso das amostras em es estudo foi utilizado uma relação  $NCO:OH$  de 1,5.

#### *4.3.3.3 Tempo de colapsibilidade*

O ensaio foi realizado em dilatômetro de marca Dietert com uso da recomendação CEMP 186, com temperatura de ensaio de 1100°C, conforme pode ser visto nas Figuras 26 e 27.



**Figura 26 : Dilatômetro Dietert**



**Figura 27: Retirada de base de apoio após realização de ensaio.**

#### 4.3.4 Aspectos Ambientais

Com relação aos aspectos ambientais foram descritos resultados que de certo modo podem alterar atmosfera de ambiente de trabalho ou mesmo a interação com o meio ambiente, no caso da disposição de resíduos.

#### *4.3.4.1 Análise de Compostos Orgânicos Voláteis*

A avaliação de compostos orgânicos voláteis (COV) para sistemas aglomerantes de fundição (Protocolo de OHIO, OAC 3475-21) foi realizada por um método gravimétrico, no qual é determinada a perda de massa cumulativa durante a mistura de dois minutos com a areia e de hora em hora até completar um período de 12 horas de estocagem da mistura. A pesagem é realizada pesando os componentes da mistura mais os equipamentos como o recipiente e haste de agitação a fim de não perder massa retida nos mesmos e é reportada como % COVs relativo à quantidade de aglomerante utilizado.

#### *4.3.4.2 Análise de fenol na areia recuperada*

As amostras foram preparadas pela trituração de resíduos gerados pela moldagem de três ciclos de recuperação de areia aglomerada. Após último ciclo, foram realizadas análises de fenol na massa bruta, segundo a NBR 10004 e fenol solubilizado segundo NBR 10006.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Propriedades Físico-químicas

#### 5.1.1 Índice de Hidroxila, teor de *NCO* e relação *NCO:OH*

Na Tabela 10 são apresentados os valores de índice de hidroxila dos polióis estudados. Observa-se que os valores encontram-se entre 294 e 454 mgKOH/g. Esses valores são de fundamental importância para a seleção dos polióis para a aplicação em estudo, pois os moldes de fundição exigem alta resistência mecânica não podendo apresentar deformação ou comportamento flexível, se enquadrando dentro dos poliuretanos rígidos (HEPBURN, 1992).

Os polióis para PUs rígidos têm algumas características fundamentais, dando destaque ao elevado grau de ramificações com alta funcionalidade e apresentam cadeias curtas, ou seja, um peso equivalente baixo. Os índices de hidroxila são bem mais altos que nos polióis para uso em PUs flexíveis, ficando dentro da faixa de 300-600 mgKOH/g.

Tais propriedades levam à formação de estruturas rígidas com alta reticulação ou ligações cruzadas, devido ao aumento de densidade de grupos uretano e também ao aumento de grupos hidroxila no polímero, que levam a maiores interações entre as cadeias por pontes de hidrogênio (IONESCU, 2005).

**Tabela 10: Índice de hidroxila dos polióis.**

<b>Aglomerante</b> <b>Parte I</b>	<b>Especificação</b>	<b>Índice de hidroxila</b> <b>(mgKOH/g)</b>
Poliol 1	Poliol fonte petroquímica	325
Poliol 2	Poliol fonte vegetal	387
Poliol 3	Poliol fonte vegetal	294
Poliol 4	Poliol fonte vegetal	454

O valor obtido para a quantidade de *NCO* em uma amostra de MDI polimérico foi de 32%. Com os resultados de índice de hidroxila e o teor de *NCO*,

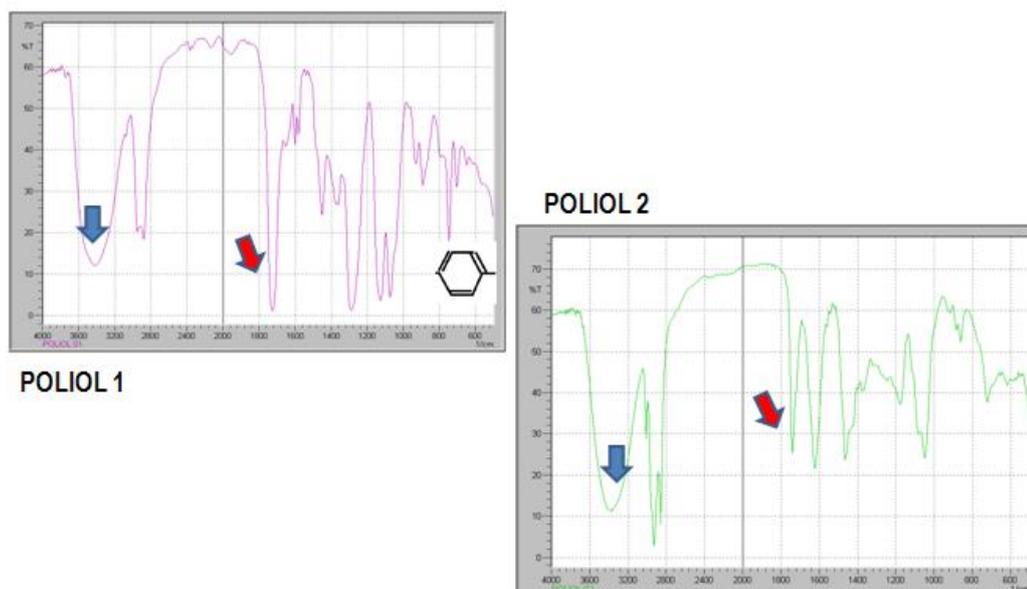
foram calculadas as quantidades de cada matéria-prima para atingir a relação desejada. As relações estudadas foram 0,85; 1,1; 1,5 e 2,0.

#### 5.1.4 Espectroscopia de infravermelho com Transformada de Fourier

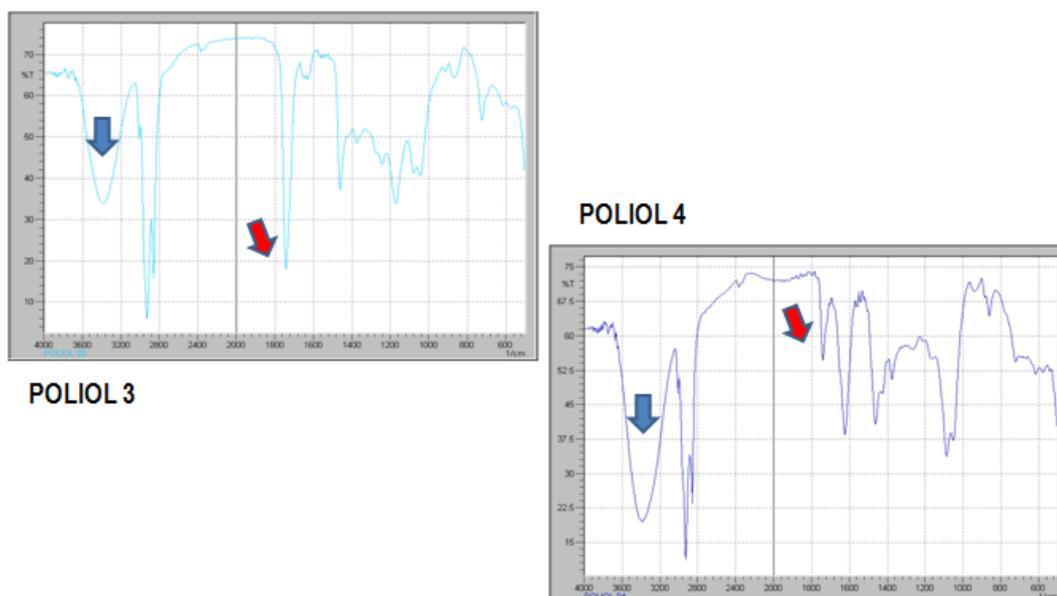
As Figuras 28 e 29 indicam os tipos de polióis estudados, todos apresentam bandas referentes à deformação axial da carbonila, próximo a  $1700\text{ cm}^{-1}$  e uma banda larga próxima a  $3400\text{ cm}^{-1}$  referente à vibração e estiramento dos grupos hidroxila (COSTA, 2007). Tais bandas confirmam que os materiais em estudo são polióis poliésteres.

Algumas diferenças entre os polióis podem ser identificadas com os espectros de infravermelho. O poliol 1 apresenta absorções características de compostos aromáticos como em frequências mais baixas entre  $900\text{ cm}^{-1}$  e  $675\text{ cm}^{-1}$ , relacionados à deformação angular fora do plano de C-H. (SILVERSTEIN, 1994)

Os polióis 2 e 4 apresentam espectro muito semelhante entre si, diferenciando apenas nas intensidades das bandas referente à carbonila, próximo a  $1700\text{ cm}^{-1}$  e na banda próxima a  $1640\text{ cm}^{-1}$  que pode ser proveniente da deformação axial de ligação dupla C=C. (SILVERSTEIN, 1994; GOSH, 2010).



**Figura 28: Espectro de Infravermelho dos polióis 1 e 2.**



**Figura 29: Espectro infravermelho dos polióis 3 e 4.**

## 5.2 Propriedades Mecânicas

### 5.2.1 Resistência mecânica à tração em processo cura a frio

A resistência mecânica à tração dos compostos estudados é de fundamental importância na preparação dos moldes para ser potencial substituto ao sistema fenólico uretânico. Na Figura 30, são mostrados os resultados da resistência mecânica à tração dos compostos com utilização do polioliol 1.

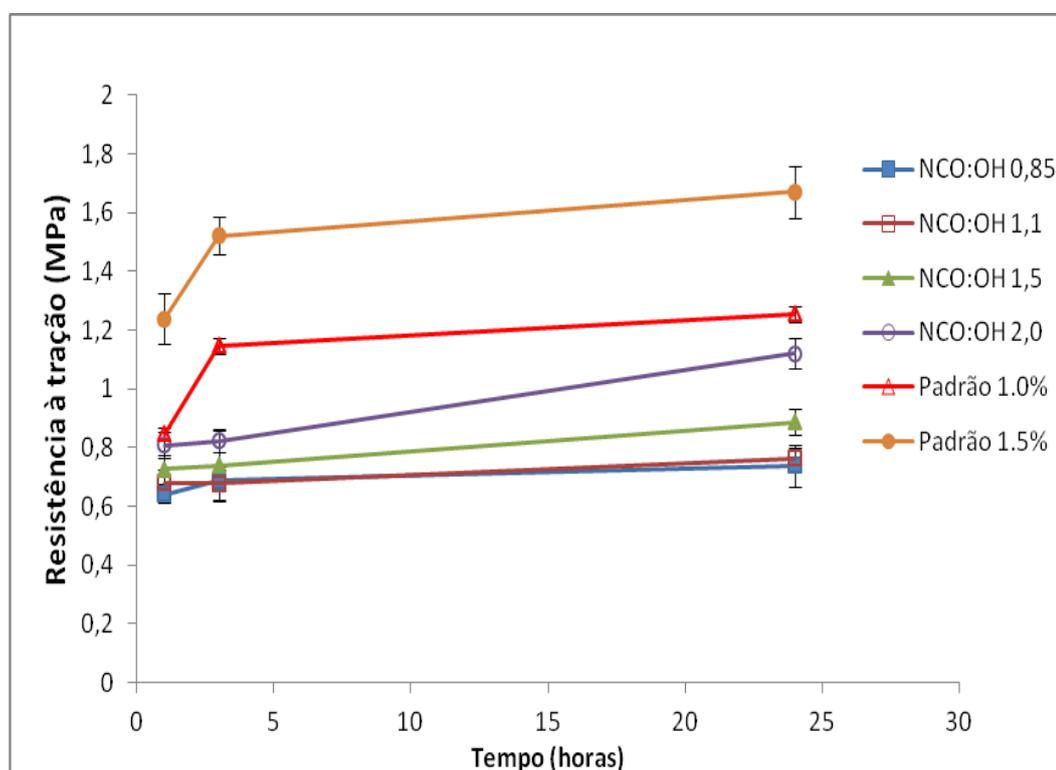
A amostra com polioliol 1 de fonte petroquímica apresenta propriedades mecânicas próximas ao padrão FU – 1.0%, com a relação  $NCO:OH$  de 2, no intervalo de 1 hora e de 24 horas. Quando comparado ao padrão FU – 1.5%, as amostras utilizando o polioliol 1 mostraram resultados bem inferiores.

No intervalo de tempo de 1 hora, pode-se avaliar a reatividade dos polióis estudados, no caso do polioliol 1, a relação  $NCO:OH$  não exerce forte influência na reatividade do sistema, pois com as relações 0,85; 1,1 e 1,5, os valores encontrados após 1 hora foram muito próximos, sendo a maior diferença foi observada com a razão de  $NCO:OH$  de 2. Observa-se que entre 1 a 3 horas, a resistência não apresentou variação considerável para todas as relações  $NCO:OH$ . Porém, quando

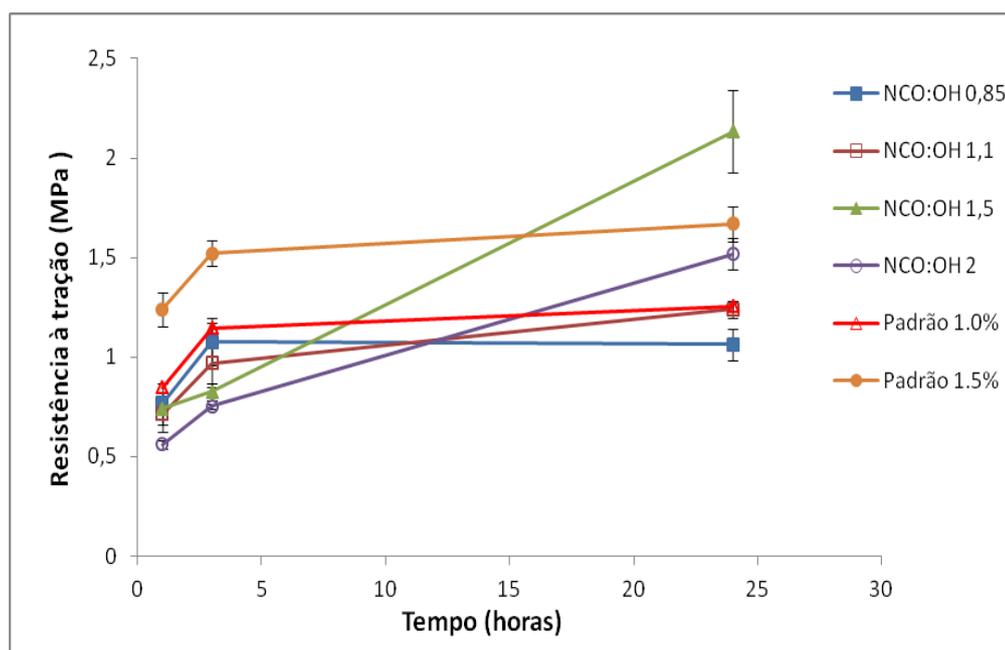
o tempo foi de 24 horas, observa-se um acréscimo mais expressivo com o aumento da relação  $NCO:OH$ , sendo mais pronunciado para as relações  $NCO:OH$  de 2.

A amostra com polioli 2 (Figura 31) de fonte renovável não obteve resultados lineares entre resistência mecânica à tração e relação  $NCO:OH$  em todos os intervalos de tempo, que pode ser resultado de dificuldades na mistura. A resistência mecânica à tração das amostras em todas as relações  $NCO:OH$  aumentou com o tempo, chegando a valores superiores ao padrão FU – 1,0% e 1,5% com relações  $NCO:OH$  de 1,5 e 2,0 com 24 horas de cura. As propriedades mecânicas aumentam até a relação 1,5 no intervalo de 24 horas e iniciam decréscimo com a razão 2.

Os resultados com 1 hora de intervalo, com uso do polioli 2, são aproximadamente 11% mais baixos que os resultados do padrão FU – 1,0%, o que poderia sugerir o uso dessa formulação e avaliar a possibilidade de aguardar um intervalo de 24 horas para o uso na fundição, pois atinge valores superiores em 41% e 21,6% quando comparados ao padrão FU 1,0% e 1,5% respectivamente.



**Figura 30: Variação da resistência mecânica à tração das amostras com polioli 1 em relação às diferentes razões de  $NCO:OH$  em intervalos de tempo de 1, 3, e 24 horas**



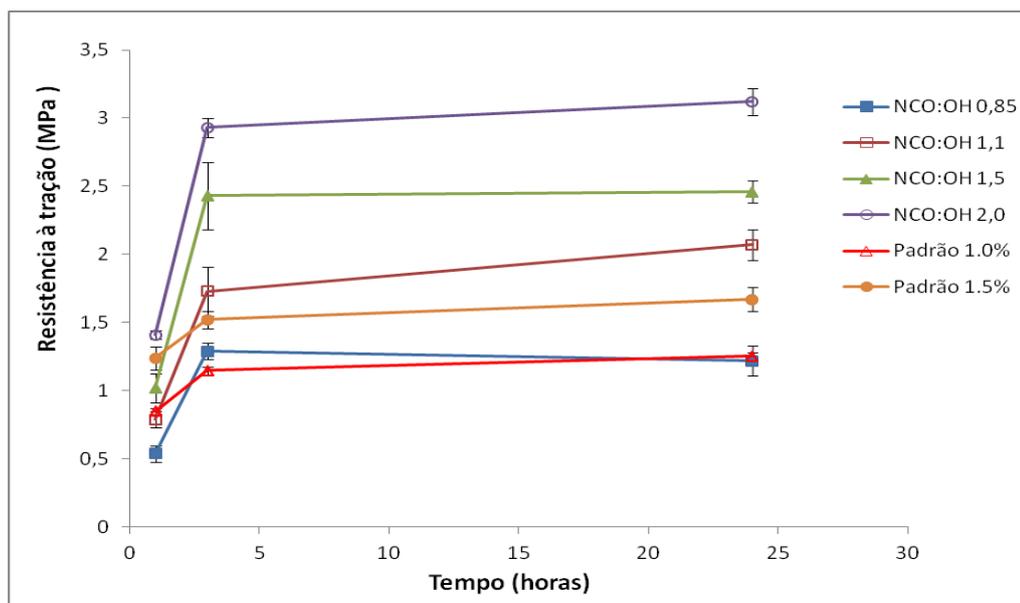
**Figura 31: Variação da resistência mecânica à tração das amostras com polioli 2 em relação às diferentes razões de NCO:OH em intervalos de tempo de 1, 3, e 24 horas.**

A amostra com polioli 3 (Figura 32) apresentou uma tendência de aumento de resistência mecânica à tração com aumento da relação *NCO:OH* em todos os intervalos de tempo. Essa tendência também vista na amostra com polioli 1 pode ser explicada com os resultados semelhantes encontrados por Desai *et al.* (2003) e SOMANI *et al.* (2003) em que adesivos poliuretânicos apresentaram acréscimo de rigidez e resistência mecânica com o aumento da razão *NCO:OH*, que favorece o aumento de isocianato e que pode ser explicado pelo aumento da densidade de ligações cruzadas ou grau de reticulação. Além disso mostraram com suas pesquisas que os adesivos tinham um limite na linearidade de razão *NCO:OH* e propriedades mecânicas, pois ao atingir valores muito altos de relação *NCO:OH* os adesivos começavam a perder resistência mecânica. Isso ocorria pelo alto grau de reticulação e excesso de isocianato que tornava os polímeros quebradiços apresentando estrutura muito rígida e frágil, segundo os autores. Esse comportamento não foi demonstrado, pelo menos nas relações estudadas, com as amostras com os polióis 1 e 3. Essa característica pode ser relacionada ao fato de os polióis apresentarem menor índice de hidroxila, o que pode alargar o limite de densidade de reticulação. Devido a um maior peso molecular desses polióis será

necessária uma maior quantidade de grupos isocianato antes de atingir o limite de densidade de ligações cruzadas até tornar a estrutura frágil e quebradiça.

Pelo fato do desempenho mecânico das amostras com o polioliol 3 ser superior ao padrão ao utilizar maiores relações de  $NCO:OH$  (1,5 e 2,0), foram avaliadas formulações mantendo a relação de  $NCO:OH$  em 1,5, porém com a avaliação de diferentes percentuais (1,0%, 1,25% e 1,5%) de aglomerante. A relação de 1,5 foi escolhida por otimizar a resistência mecânica em função do uso de MDI, a fim de reduzir custos e também de evitar futuros problemas com excesso de nitrogênio na formulação que pode causar sérios danos às peças fundidas (MONROE, 2003).

Nesse tipo de avaliação, conforme a Figura 33, ao comparar os resultados do padrão FU com diferentes percentuais, percebe-se que o uso de apenas 1% da formulação em estudo apresenta resultados muito próximos ao padrão FU 1,5%, o que pode ser fator importante em uma futura avaliação de viabilidade econômica. A redução da quantidade favorece a redução das emissões que podem reduzir os efeitos das reações dos gases gerados com o metal durante a solidificação e redução também de geração de gases no ambiente de vazamento, melhorando assim o ambiente de trabalho nas fundições.



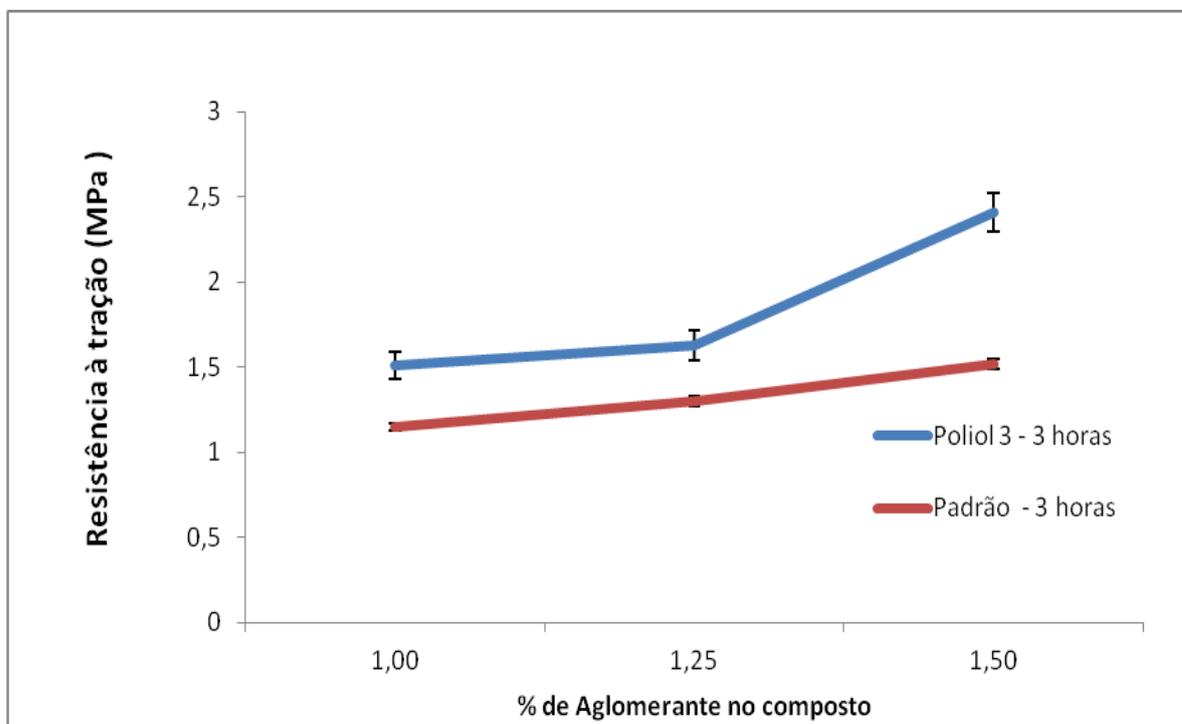
**Figura 32: Variação da resistência mecânica à tração das amostras com poliol 3 em relação às diferentes razões de NCO:OH em intervalos de tempo de 1, 3, e 24 horas.**

Os limites com relação ao acréscimo de relação *NCO:OH* também é percebido nas formulações com o poliol 2, que aumenta a resistência mecânica até a relação 1,5 e inicia um decréscimo com relação 2, que deve também estar ligado ao excesso de grau de reticulação. Tal aumento do grau de reticulação diminui a flexibilidade e a mobilidade do polímero formado, com posterior aumento da rigidez e do módulo de elasticidade (IONESCU, 2005).

A fim de incrementar a reatividade do poliol 2, conforme a Figura 34, foi avaliado um poliol de mesma base com diferente número de hidroxila, o poliol 2 com 394 mgKOH/g e o poliol 4 com 454 mgKOH/g. O poliol 4 tem um peso molecular ou um peso equivalente menor que o poliol 2, logo as distâncias entre os pontos de reticulações são menores, levando a um aumento de densidade de ligações cruzadas (IONESCU, 2005).

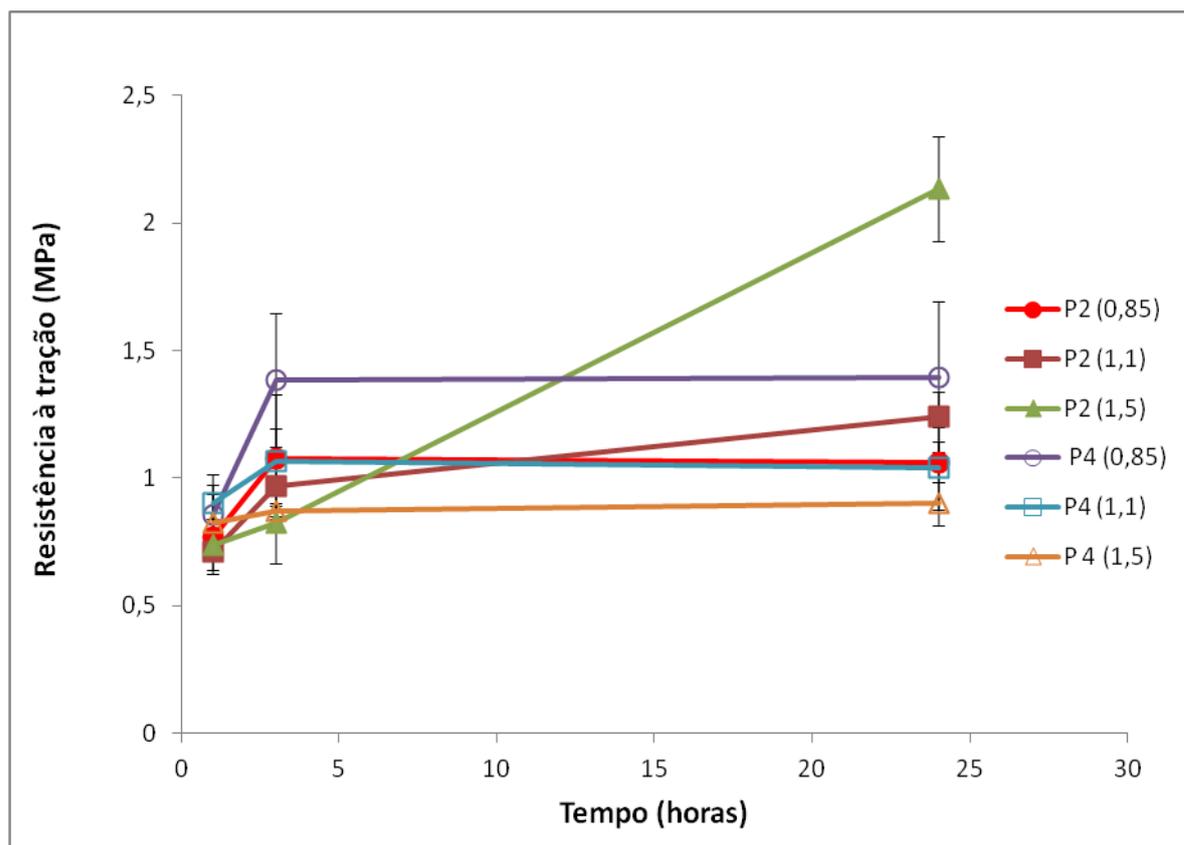
Resultados semelhantes foram encontrados por Desai *et al.* (2003) ao comparar polióis de óleo de mamona com índice de hidroxila diferentes (100 – 500 mgKOH/g), sendo que ficou evidenciado que o aumento de índice levou a um aumento de resistência mecânica ao serem comparados em uma mesma relação de NCO:OH. Maiores valores melhoraram as propriedades mecânicas. Outra observação de acordo com os resultados de Desai *et al.* (2003) foi que os polióis

com índice de hidroxila com valores de 500 mgKOH/g foram os mais reativos, o mesmo acontecendo na comparação dos polióis 2 e 4 , o segundo apresentou maior reatividade.



**Figura 33: Resistência mecânica à tração com diferentes percentuais do polioliol 3 com razão NCO:OH de 1,5.**

Ao comparar as propriedades mecânicas do polioliol 4 com o polioliol 2 (Figura 34) com a relação  $NCO:OH$  0,85, percebe-se um aumento de aproximadamente 22% nos intervalos de tempo de 3 horas, que pode ser identificado como um acréscimo de reatividade devido ao aumento da quantidade de hidroxilas presente no polioliol.



**Figura 34: Comparação da resistência mecânica à tração entre as amostras com polióis de mesma base química com diferentes valores de índice de hidroxila**

### 5.2.2 Resistência mecânica à tração em processo caixa-fria

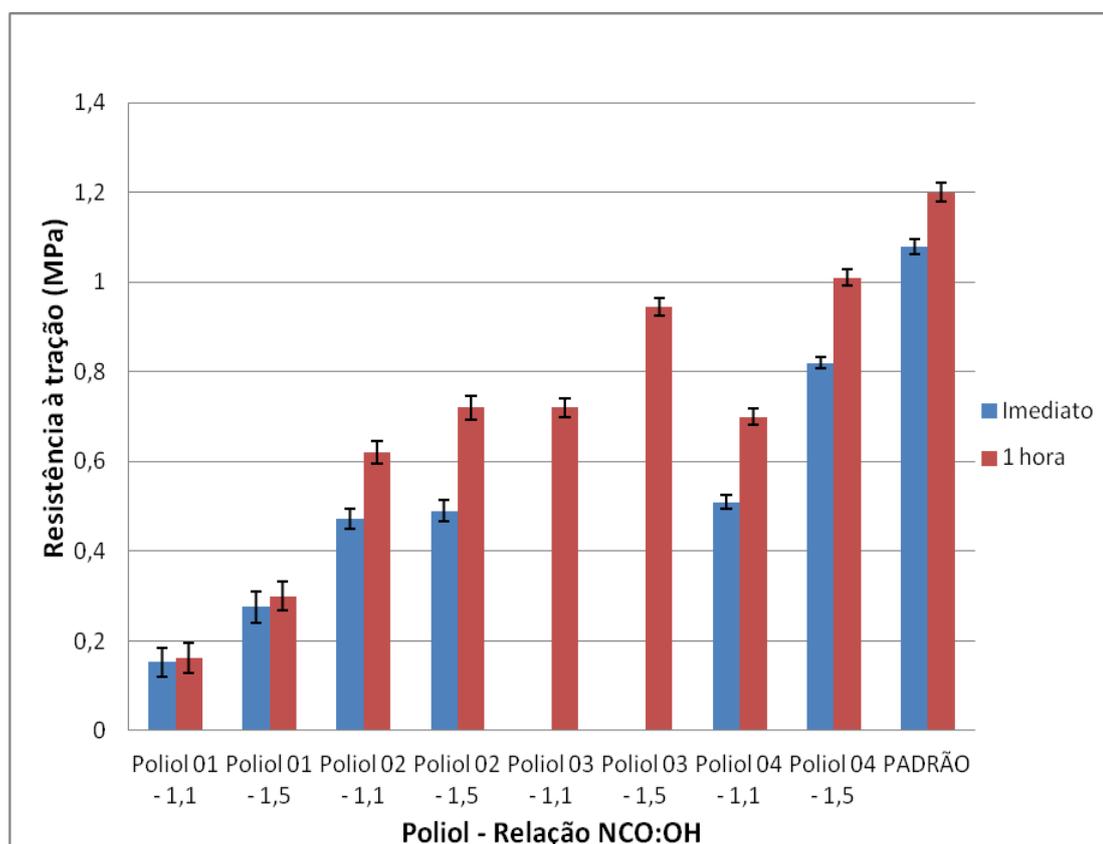
A fim de avaliar as formulações no processo caixa-fria, foram selecionados os mesmos polióis avaliados no processo de cura a frio. Porém as razões de  $NCO:OH$  selecionadas foram de 1,1 e 1,5, pois nos resultados obtidos anteriormente com cura a frio ou por outros autores como Desai *et al.* (2003) e Somani *et al.* (2003), as maiores reatividades são atingidas com maior razão  $NCO:OH$ . Fator importante no processo caixa-fria que depende de uma resistência mecânica inicial alta para atingir altas velocidades de desmolde o que leva a um incremento na produtividade, características desejadas no processo.

Em termos de resistência mecânica à tração das amostras com polióis de estruturas diferentes, de acordo com a Figura 35, valores alcançados nos permitem visualizar a ordem decrescente de propriedades mecânicas em curto intervalo de

tempo, observando-se que  $P2 > P1 > P3$ . A amostra com o polioli 3 não apresentou resistência mecânica imediata, ou ao menos não atingiu resistência mecânica suficiente para que fosse realizada leitura. No entanto, após 1 hora, comparado com as outras formulações, foi o polioli que atingiu maior resistência mecânica.

A baixa reatividade dos sistemas formulados com polioli 3 no processo caixa-fria pode ser decorrente da presença de grupos hidroxilas secundários, os quais promovem impedimento estéreo e dificultam o processo de reatividade entre os grupos *NCO* e os grupos hidroxilas dos polióis (COSTA, 2007 *apud* NARINE, 2007).

No processo cura a frio, ao serem avaliadas as propriedades mecânicas das amostras com os polióis 2 e 4 de mesma base, pode-se perceber novamente a influência do aumento do índice de hidroxila no incremento da reatividade e resistência mecânica das formulações devido ao maior grau de reticulações, com o polioli de maior índice de hidroxila. (DESAI, 2003)



**Figura 35: Variação da resistência mecânica à tração das amostras em relação a razão NCO:OH com diversos polióis no processo caixa-fria.**

### 5.2.3 Influência do uso de solventes na resistência mecânica à tração em processo cura a frio e caixa-fria

No processo caixa-fria e no processo cura a frio foram avaliadas formulações com o uso de solventes, sendo utilizado um solvente oxigenado e um solvente aromático.

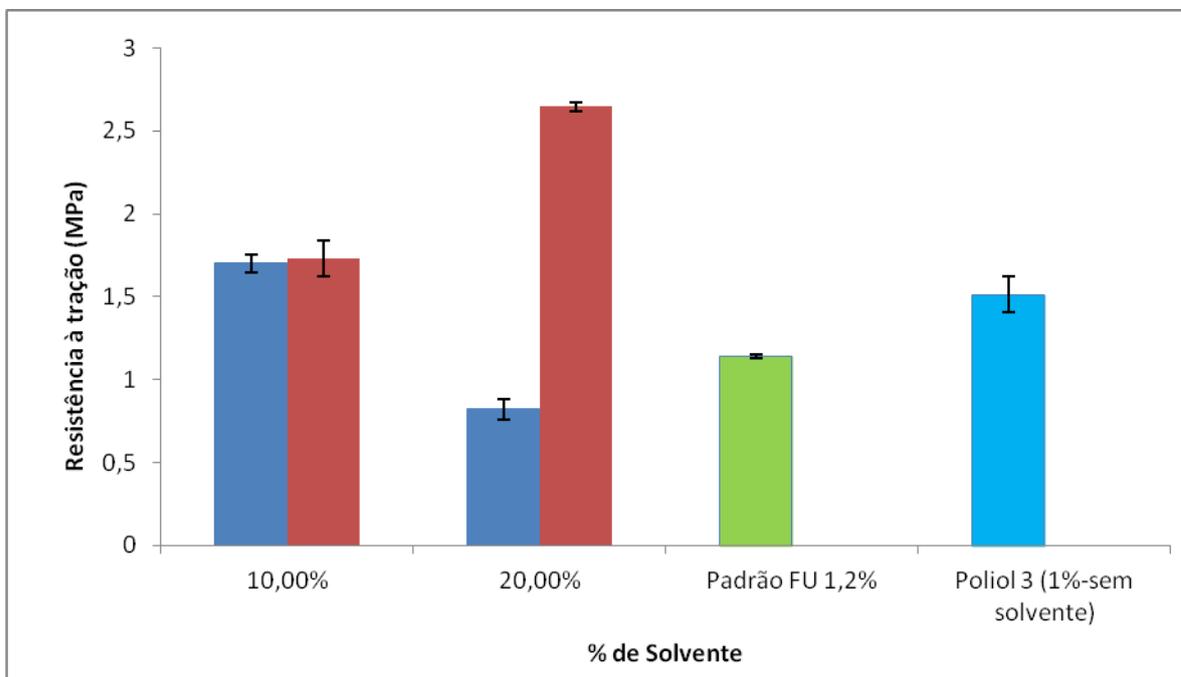
No processo de cura a frio foram usadas formulações com diluições de 10% e 20% de poliols 3 e de MDI, conforme a Figura 36. As matérias-primas foram utilizadas em quantidades de 1,0% sobre o peso de areia e a relação de  $NCO:OH$  foi de 1,5. As propriedades mecânicas foram comparadas ao padrão FU 1,25% no intervalo de tempo de 3 horas.

Com a diluição de 10% em ambos os solventes utilizados, os resultados de resistência mecânica são bem próximos ao padrão. Ao utilizar 20% de solvente no caso do oxigenado, os resultados de resistência mecânica são 68,9%, mais baixos, portanto, que o padrão. Isso sugere um limite de compatibilidade do solvente com essas matérias-primas. No caso do solvente aromático com valores de diluição de 20%, os resultados de resistência mecânica chegam a valores próximos a 34% mais altos que o padrão.

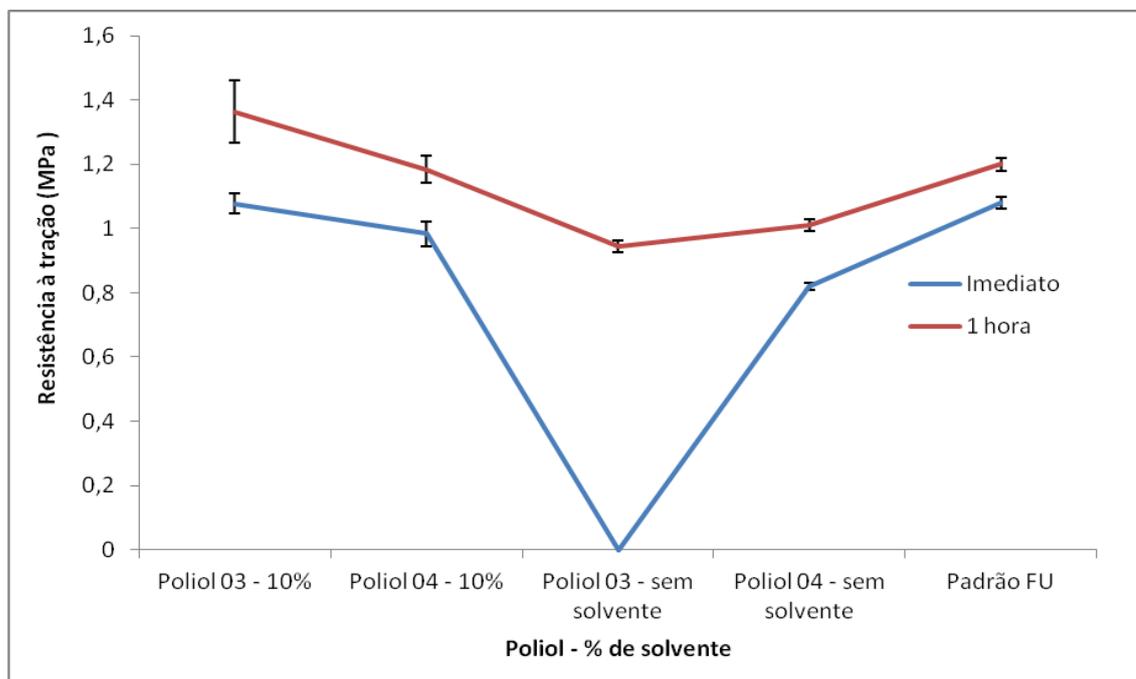
No processo caixa-fria, as duas formulações de melhor resultado poliols 3 e 4 com relação  $NCO:OH$  de 1,5, foram selecionadas para avaliação, porém com o uso de 10% de solvente na diluição dos polióis e do MDI. Os resultados são visualizados na Figura 37, em que a formulação com poliols 3, que sem diluição não apresentou resistência mecânica imediata, com a diluição do MDI obteve valores próximos ao padrão FU – 1,2%, imediatamente após o desmolde e no intervalo de 1 hora, um aumento de 12%.

Com o poliols 4, a diluição foi responsável por um aumento de aproximadamente 14% com relação à formulação sem diluição com, o tempo de 1 hora e manteve a mesma resistência imediata. Continuando ao estudo do poliols 4 com uso de diluição ao ser comparado ao padrão, o mesmo obteve valores muito próximos ao padrão FU – 1,2%. Em ambos os casos fica evidente a influência positiva no desempenho mecânico dos CPs com uso das matérias-primas diluídas,

mesmo reduzindo a massa de polímero presente, pode-se atingir maiores valores de resistência mecânica.



**Figura 36: Variação da resistência mecânica à tração com adição de solventes no processo cura a frio.**



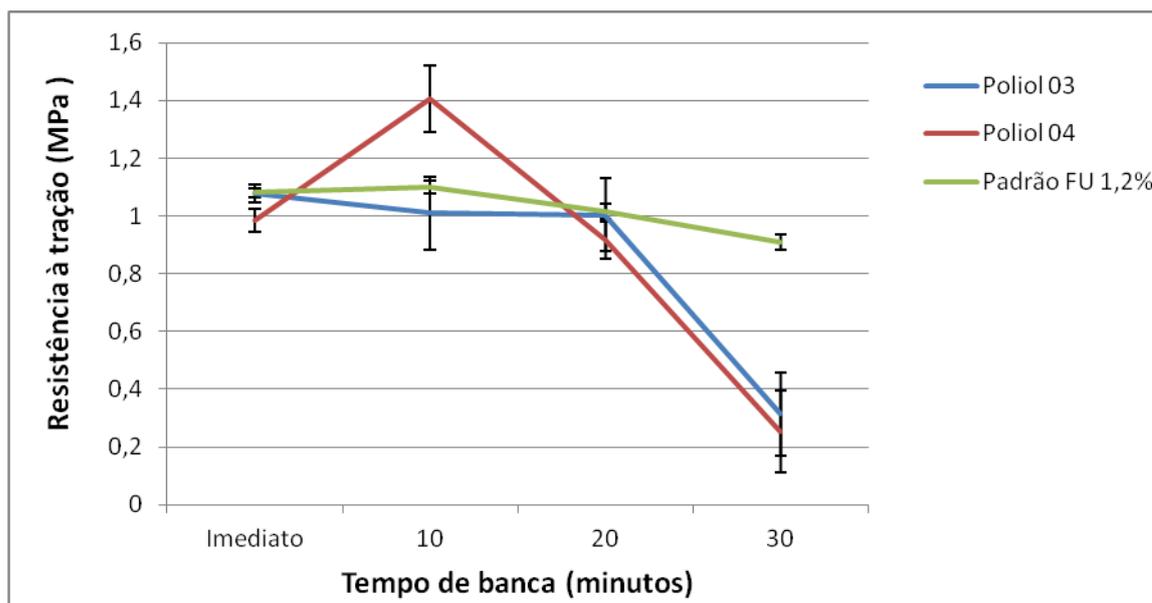
**Figura 37: Variação da resistência mecânica à tração com uso de diluição de 10% de solvente nos polióis e MDI.**

Hutera *et al.* (2011) estudaram o efeito do uso de diluentes em sistemas aglomerantes de base resina epóxi com catalisador em corpos-de-prova com areia aglomerada. Encontraram em resinas não modificadas uma velocidade lenta de incremento de resistência mecânica à tração, alcançando resistência máxima após 2h, enquanto as resinas modificadas com 5% de solvente atingiram níveis máximos de resistência mecânica em apenas 30 minutos. Estes resultados são semelhantes aos encontrados com uso de MDI com 20% de diluição, que segundo Hutera *et al.* (2011) são decorrentes do incremento da molhabilidade dos grãos de areia com redução dos ângulos de contato, levando à formação de pontes de ligações mais fortes entre os grãos de areia encapsulados pelos polímeros.

#### 5.2.4 Avaliação de vida de banca no processo caixa-fria

Os polióis avaliados mostraram comportamento semelhante no que se refere à perda de resistência mecânica em relação ao tempo de armazenamento da mistura areia e aglomerante, antes de ser submetido à passagem de TEA, como pode ser visto na Figura.38.

O poliól 4 apresenta um comportamento bem singular quando avaliado o tempo de armazenamento da mistura em 10 minutos, revelando um acréscimo bem pronunciado na resistência mecânica. Isto pode derivar de reações ocorridas sem a presença de catalisador entre a resina hidroxilada e o isocianato, que possibilitam uma reação mais rápida ao receber a TEA, ou seja parte do polímero é formado antes da passagem da amina. Importa ressaltar que as formulações em estudo necessitaram do dobro de quantidade de catalisador para atingir os valores alcançados no processo caixa-fria.



**Figura 38: Variação da resistência mecânica à tração com o tempo de armazenamento da mistura (areia+aglomerante) antes da moldagem.**

Como já mencionado, a vida de banca ou vida útil da areia aglomerada com resina pode ser avaliada como a variação da resistência mecânica em função do tempo de estocagem da mistura antes da presença do catalisador, em que o tempo denominado vida de banca da mistura em estudo é o tempo em que a resistência mecânica apresenta redução em mais do que 20% comparado ao resultado de resistência mecânica imediata. Os resultados são apresentados na Tabela 11, em que o padrão FU apresenta vida de banca maior que 30 minutos, enquanto os CPs aglomerados com os PUs com uso dos polióis 3 e 4 apresentam comportamento similar, com vida útil dentro do intervalo de 20 a 30 minutos.

**Tabela 11: Avaliação do tempo de vida de banca da mistura aglomerante-areia.**

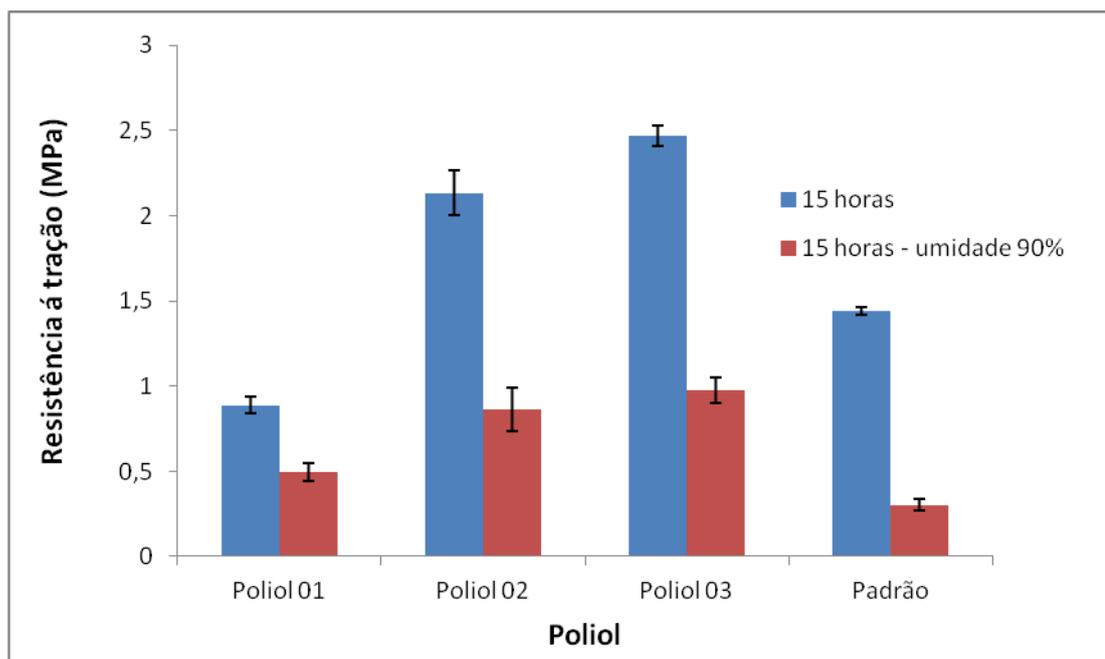
Amostra	%Redução(-) %Acréscimo(+)		
	Tempo de estocagem da mistura Aglomerante-Areia		
	10 minutos	20 minutos	30 minutos
Padrão FU 1,2%	+1,85	- 6	15,42
Polioliol 3 - 10%	- 6,30	- 6,8	- 68,91
Polioliol 4 - 10%	+ 42,8	- 6,9	- 74,16

A característica de vida de banca da mistura aglomerada é muito importante, pois garante maior trabalhabilidade e maior fluidez da mistura nos moldes, proporcionando maior adensamento dos machos e moldes produzidos (HOFFMAN, 1997).

O aumento da vida de banca pode ser otimizado com a adição de aditivos denominados de extensores de vida de banca. Alguns resultados mostram que a adição de 0,6% do extensor pode chegar ao máximo de acréscimo na vida útil da mistura. Porém, a adição de tal aditivo deve ser de tal forma que seja relacionada com a condição de produtividade desejada, pois existe uma relação inversa entre vida de banca e eficiência de cura do sistema. Variações como peso molecular e parâmetros de solubilidade dos solventes utilizados também influenciam as propriedades de fluidez da mistura. Resultados demonstraram que ao estudar dois tipos de solventes diferentes, a viscosidade da mistura em um intervalo de tempo de 1 hora variou em 41% (BLACKBURN, 1997).

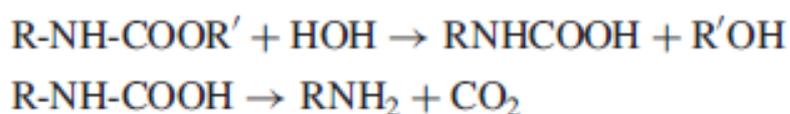
#### 5.2.5 Resistência à tração em ambiente de alta umidade

Com relação às amostras avaliadas, fica evidente pela Figura 39, que todas as amostras, inclusive a padrão, mostraram queda da resistência mecânica com a exposição a um ambiente com umidade alta, próximo a 90% e temperatura de 25°C. A perda de maior intensidade foi atingida pela amostra padrão com redução de 78,9%, seguida pelo polioliol 3 com 60,5%, polioliol 2 com 59,46% e a menor redução com polioliol 1 com 44,21%.



**Figura 39: Variação da resistência mecânica à tração sob ação de ambiente com umidade de 90%.**

Polióis poliésteres são mais susceptíveis a ação da umidade, pois as ligações ésteres podem ser hidrolisadas, segundo a reação apresentada na Figura 40, ou mesmo a estrutura do poliuretano pode sofrer hidrólise, fato que pode elucidar a perda de resistência das amostras avaliadas.



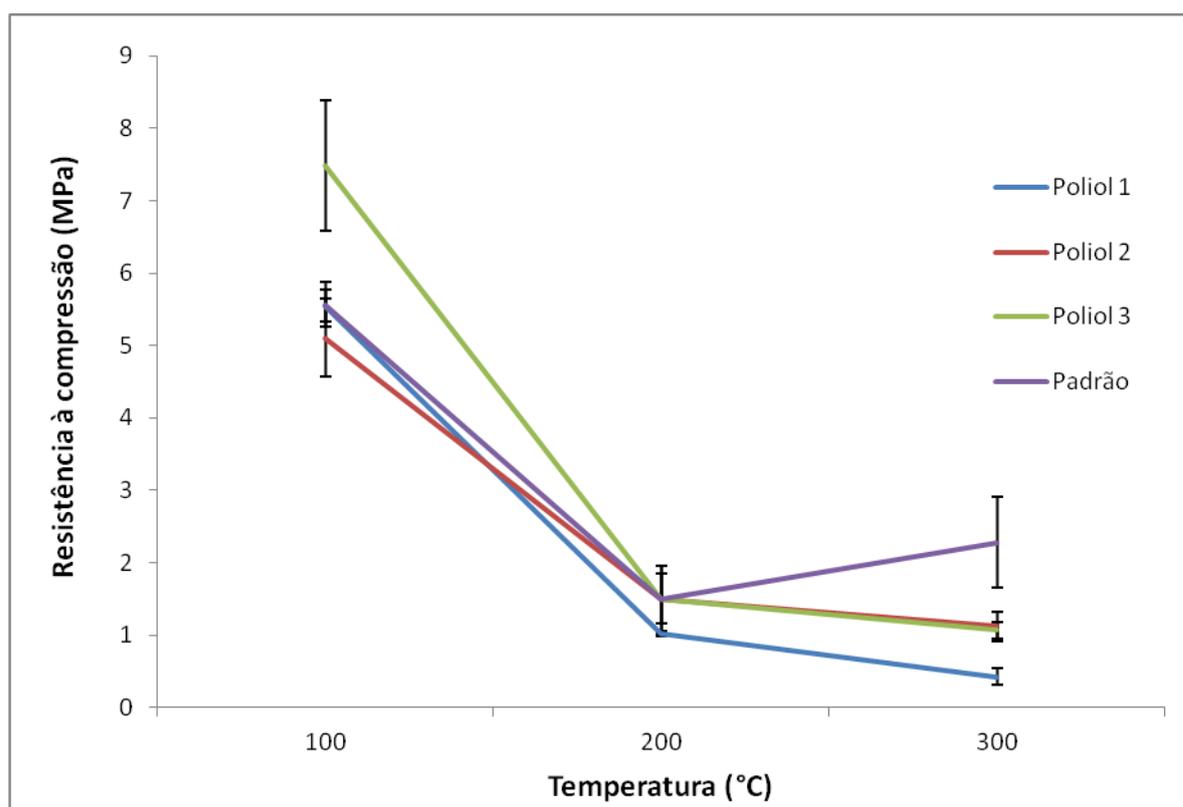
**Figura 40: Esquema de reação de hidrólise dos grupos uretanos. (IONESCU, 2005)**

As características de resistência à umidade na fabricação de moldes é importante, pois em alguns casos os moldes e machos produzidos são estocados durante algum tempo e precisam manter suas características de resistência mecânica. No caso das resinas fenólicas, são utilizados aditivos como silanos que são promotores de adesão e reduzem a ação da hidrólise na perda de resistência mecânica dos moldes (OTTE *et al.* 1997). O mesmo poderia ser avaliado, buscando silanos compatíveis com os polióis vegetais, a fim de melhorar sua estabilidade hidrolítica.

### 5.3 Propriedades Mecânica a Quente

#### 5.3.1 Resistência mecânica à compressão a quente

Muitas das investigações sobre moldes e machos para fundição tem como foco o desempenho mecânico. Contudo, as análises de resistência mecânica realizadas em temperatura ambiente não garantem as propriedades sob altas temperaturas que correspondem à situação real no momento de vazamento do metal líquido em contato com o molde ou macho. Por isso, a necessidade de se investigar aglomerantes para fundição quanto às propriedades mecânicas a temperaturas mais altas (JAKUBSKI e DOBOSZ, 2007). A Figura 41 apresenta os resultados obtidos na avaliação da resistência mecânica à compressão em função da temperatura de ensaio.



**Figura 41: Variação da resistência mecânica à compressão em função da temperatura de ensaio.**

Entre os polióis estudados, o poliol 3 apresentou maior resistência na temperatura de 100°C, mesmo quando comparado ao padrão. Na temperatura de

200°C, comparando-se com o sistema fenólico uretânico, pode-se constatar que as amostras com os polióis 2 e 3 apresentam valores muito próximos ao padrão em estudo. Verificou-se uma maior estabilidade dos polióis de fonte renovável com relação ao poliol de fonte fóssil, poliol 1. A maior diferença das formulações em estudo está visível na temperatura de 300°C, nesta o padrão fenólico uretânico apresenta um acréscimo na resistência, chegando a valores superiores próximos a 50% com relação às outras amostras. Esse acréscimo é confirmado também nos resultados de Thiel *et al.* (2010), o qual encontrou acréscimo de resistência mecânica à compressão nas temperaturas entre 300°C e 400°C.

### 5.3.2 Análise Térmica

Os resultados das curvas da análise termogravimétrica (ATG e ATD) são mostrados na Tabela 12. Com relação a temperatura de decomposição inicial das amostras, observa-se que todos os compostos estudados degradaram entre 200°C e 300°C, à exceção da amostra padrão que inicia a temperatura de aproximadamente de 50°C.

Observa-se que as amostras desenvolvidas com os 3 polióis apresentaram dois estágios de decomposição, o primeiro estágio em torno da temperatura de início de 190 a 290°C, que corresponde a degradação dos segmentos da estrutura das ligações uretanicas e do isocianato e, no segundo estágio, em torno da temperatura de início de 400 a 470°C, corresponde à degradação estrutural restante do poliol (ARAÚJO, 2004). No caso da amostra padrão, esta apresenta 3 estágios de decomposição, o primeiro está abaixo de 70°C.

**Tabela 12: Resultados da análise de ATG dos compostos aglomerados.**

COMPOSTO	ESTÁGIO 1		ESTÁGIO 2		ESTÁGIO 3		CARGA m (%)
	T (°C)	m (%)	T (°C)	m (%)	T (°C)	m (%)	
PADRÃO	50	0,4	380	0,2	400	0,6	98,8
POL-1	-	-	290	0,7	470	0,5	98,8
POL-2	-	-	190	0,6	580	0,5	98,9
POL-3	-	-	280	0,6	400	0,7	98,7

As curvas de ATG da Figura 42 permitem avaliar a influência da natureza química do aglomerante na estabilidade térmica dos compostos investigados. Ao comparar a curva de ATG da amostra padrão com relação às outras formulações desenvolvidas, verifica-se que sua temperatura de decomposição inicial é menor, próximo a 75,3°C, enquanto as amostras com poliol 1, 2 e 3 apresentaram temperaturas iniciais de decomposição de aproximadamente 290°C; 190°C e 280°C respectivamente. Esse comportamento pode ser de interesse para a aplicação em aglomerantes para fundição, pois dependendo da espessura do molde, ao receber o metal líquido, a temperatura das camadas mais externas pode não alcançar valores muito elevados.

Observa-se que as curvas das amostras com os polióis 1 e 3 apresentam apenas dois estágios bem definidos de decomposição, enquanto a amostra com poliol 2 apresenta, além dos dois estágios de decomposição, um ombro (~450°C) após o primeiro estágio. Comparando as 3 curvas, verifica-se que este composto com poliol 2 foi a que apresenta maior estabilidade térmica. Na temperatura de 469°C, os compostos com poliol 2 apresentaram uma perda de massa de 0,51%. Nessa mesma temperatura, os compostos com poliol 1 e 3 apresentam aproximadamente 0,9% de perda de massa.

Nesse caso, aglomerantes com menores temperaturas iniciais de decomposição emitirão maior quantidade de gases voláteis e semi-voláteis no ambiente de trabalho, enquanto os polióis em estudo, que apresentam superiores temperaturas iniciais, levam a um comportamento de emissão menos expressivo que o padrão fenólico uretânico, considerando o aquecimento das camadas mais externas dos moldes.

No acompanhamento da curva de degradação dos compostos com polióis e do padrão, verifica-se que a amostra poliol 2 é a que mostra comportamento com desempenho térmico superior ao padrão, percebe-se que a curva de decomposição é menos acentuada que as amostras do poliol 1 e poliol 3. Para estes polióis 1 e 3, cerca de 50% da perda de massa do aglomerante ocorre em temperaturas próximas a 315°C e 390°C respectivamente, enquanto o padrão e o poliol 2, isso ocorre a temperaturas de 380°C e 475°C.

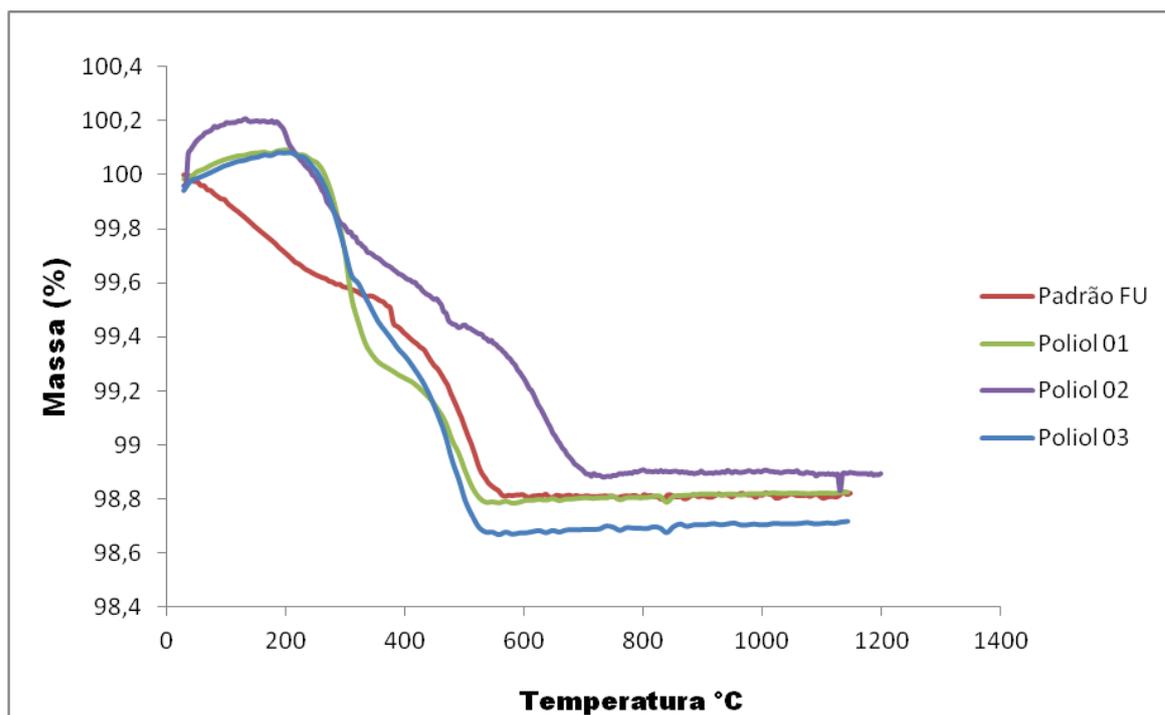


Figura 42: Curvas de ATG comparativas das amostras em estudo.

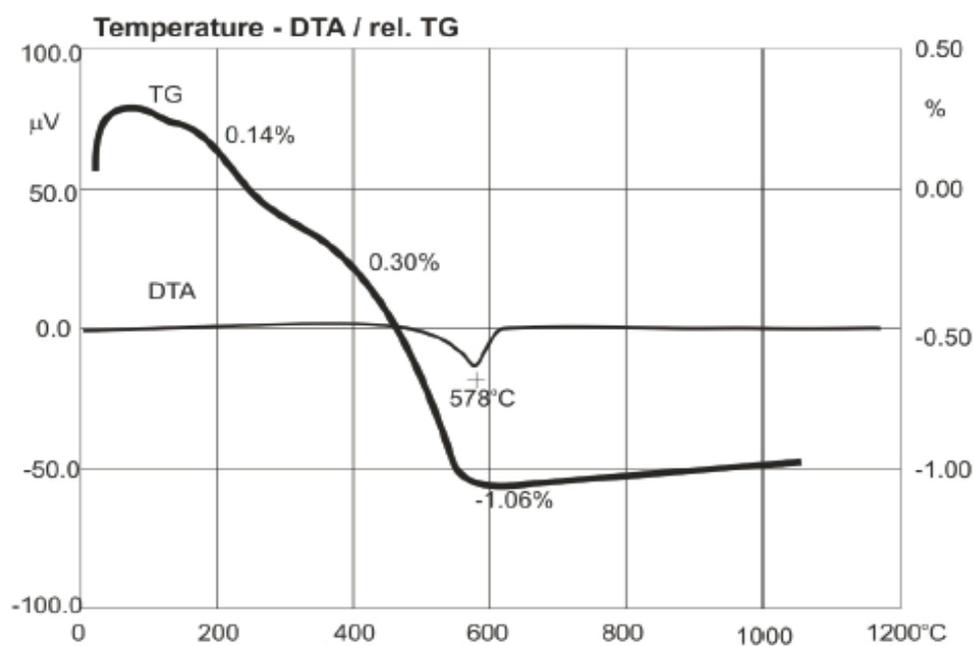


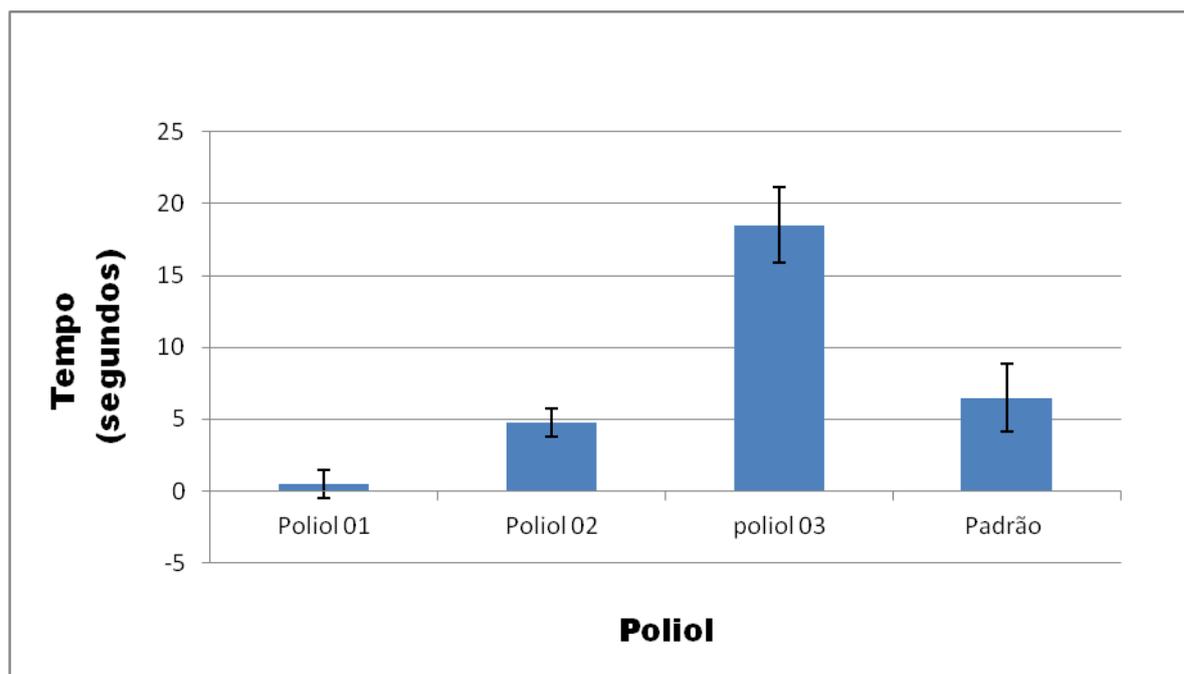
Figura 43: ATG em sistema fenólico uretânico obtida por Jabubski e Dobosz (2007).

Jakubski e Dobosz (2007) utilizaram também a análise térmica (ATG, 10°C/min, atmosfera de ar) na avaliação de sistemas fenólicos uretânico, que apresentaram início de perda de massa próximo a 100°C e final em 578°C (Figura 42), resultados próximos ao encontrados nesse trabalho pelo padrão fenólico uretânico (Figura 43) (perda de massa inicial próxima a 100°C e final próxima a 540°C). Deve-se considerar que os aglomerantes são de mesma base química, mas de fornecedores diferentes.

### 5.3.3 Tempo de Colapsibilidade

Na busca de encontrar formas de caracterização sob alta temperatura foi realizado o ensaio de colapsibilidade, a diferença nesse ensaio com relação aos anteriores também sob aquecimento, está no fato de que o corpo-de-prova é submetido a temperaturas bem superiores às ensaiadas em compressão e com uma alta taxa de aquecimento .

Nesse ensaio conforme a Figura 44, a formulação com maior tempo de colapsibilidade foi com poliol 3, com tempo de colapso aproximadamente 185% ao padrão FU. O uso de poliol 2 no resultado de colapso foi próximo ao padrão, com redução de 26,9%. E as formulações com poliol 1 apresentaram resultados muito baixos dificultando seu uso como aglomerante para fundição, pois podem não suportar a pressão metalostática durante vazamento, sofrendo erosão das paredes do molde ou macho.(AFS, 2006).



**Figura 44: Avaliação de tempo de colapsibilidade dos sistemas aglomerantes investigados.**

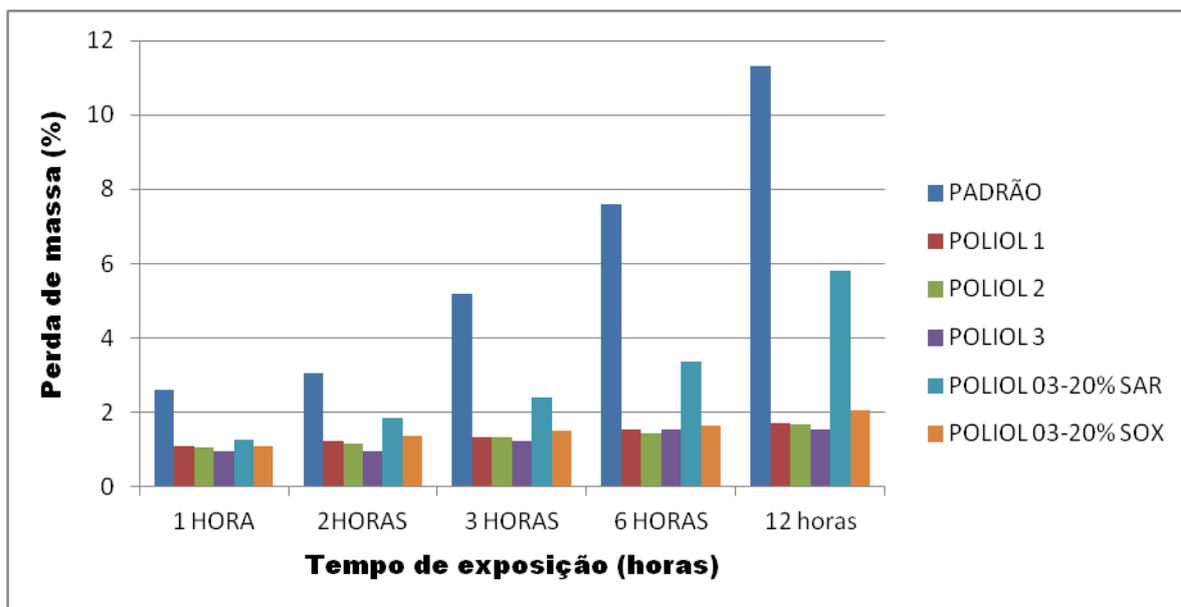
## 5.4 Aspectos Ambientais

### 5.4.1 Análise de voláteis

Em termos de características ambientais, foi utilizado o controle de COVs, usando perda de massa em até 12 horas. Todos os compostos estudados apresentam baixa emissão de COVs (perda de massa com o tempo), e o maior valor de emissões foi da amostra com o polioli 1 de aproximadamente 1,7% (Figura 45).

Segundo o protocolo de Ohio (EUA), o limite máximo de voláteis por tonelada de areia é de 0,53 Kg (MYIERS *et al.*, 2002). Considerando para a amostra padrão uma quantidade de 1% de aglomerante sob o peso da areia e com 11,32 % de perda de massa do aglomerante com exposição de 12 horas, obtém-se um valor de 1,132Kg de COVs por tonelada de areia, resultado próximo aos alcançados por MYIERS *et al.* (2002) em fundições que usam sistema de cura a frio fenólico uretânico. Valores esses que excedem em quase que 100% os valores considerados aceitáveis durante a preparação e estocagem dos moldes.

As amostras dos polióis investigados apresentaram uma perda de massa de no máximo 1,7%, o que resultaria em 0,255 Kg de COVs por tonelada de areia com uso de uma quantidade de 1,5% sob o peso de areia, quantidade maior de aglomerante do que a usada pelo padrão.



**Figura 45: Análise de perda de massa durante estocagem de 12 horas.**

Devido ao uso de solvente em algumas formulações em ambos processos, cura a frio e caixa-fria, com resultados próximos ao padrão FU, foi verificada a emissão de voláteis com o uso de solventes. O emprego de 20% de solvente oxigenado (SOX), levou à uma emissão de voláteis da ordem de no máximo 2,07% com tempo de exposição de 12 horas. A emissão com uso de solventes aromáticos (SAR) foi maior que com SOX, chegando a 5,8% com 12 horas de exposição. Apesar dos valores maiores encontrados com esse tipo de solvente, pode-se observar uma redução de aproximadamente 50% ao comparar com as emissões provenientes do padrão FU.

Um balanceamento entre emissões de voláteis e propriedades mecânicas pode ser alcançada com o uso dois tipos de solventes, pois nesse trabalho melhores propriedades mecânicas foram atingidas com o uso de SAR e a emissão de voláteis foi menor com o uso de SOX.

Segundo TRINOWSKI, (1998), nas formulações do padrão FU, são utilizados dois tipos de solventes, sendo um de maior polaridade (ésteres dibásicos) e um outro composto de uma mistura de solventes aromáticos com ponto de ebulição próximo a 150°C sob pressão atmosférica.

#### 5.4.2 Análise de fenol na areia recuperada

Anualmente, a indústria de fundição gera cerca de 2 milhões de toneladas de areia residual dos processo de moldagem, o que leva ao aumento dos custos da fundições. A disposição adequada em aterros sanitários pode custar de 20 dólares a 50 dólares por tonelada, dependendo da classificação do resíduo, sendo os custos mais altos referentes ao descarte do resíduos Classe I Perigoso.(KERINO *et al.* 2010; MARINO, 2003 *apud* SPRIGHI NETO, 1998).

Um dos principais controles de contaminantes provenientes dos sistemas de moldagem são os fenóis totais na areia de fundição. Nesse estudo a classificação foi realizada levando em conta apenas a quantificação de fenóis totais, sendo que outros compostos presentes na areia não foram avaliados.

As amostras solubilizadas dos polióis 2 e 3 não apresentaram qualquer quantidade de fenol ou foram menores que o limite de detecção da análise conforme a tabela 13, apresentando um resíduo que não apresentará problemas quanto à possibilidade de lixiviação quando da ação de intempéries atingindo o lençol freático, o que pode acontecer com os resíduos gerados nos processos normais de preparação de moldes como é o caso do padrão utilizado nesse estudo. (KERINO *et al.* 2010). O resíduo gerado com o padrão fenólico uretânico apresentou 2,81 mgFenol/Kg, enquanto que o limite permitido para classificação como um resíduo inerte é de 0,01 mgFenol/Kg.

Em virtude de que o padrão apresentou fenol no extrato solubilizado, foi também realizado análise de fenol na massa bruta. Como pode ser observado na Tabela 14, o padrão apresentou valores altos de fenol na amostra de areia recuperada. Não existe na NBR 10004 valores que referenciam a presença de fenol na massa bruta, mas um resíduo pode ser classificado como perigoso quando da

presença de compostos enquadrados dentro dos anexos A, B ou C. A amostra padrão apresentou 14 mgFenol/Kg na massa bruta. O Anexo C, código de identificação U188, classificaria esse resíduo como perigoso.

**Tabela 13: Análise de fenóis nos resíduos gerados em diferentes formulações e classificação dos mesmos.**

Análise	Poliol 2 (mgFenol/Kg)	Poliol 3 (mgFenol/Kg)	Padrão (mgFenol/Kg)	Referência (mgFenol/Kg)
Fenóis Totais (NBR10006 Solubilizado)	< 0,003	< 0,003	2,81	0,01

**Tabela 14: Análise de fenol na massa bruta do resíduo gerado pela padrão fenólico uretânico.**

Análise	Padrão (mgFenol/Kg)
Fenóis Totais (NBR10004- Massa bruta)	14

Conforme a Tabela 13, os resíduos gerados com os polióis 2 e 3 são classificados como Classe II B Inerte levando em conta apenas os valores referentes á presença de fenol. Estes resultados são importantes do ponto de vista econômico, pois os custos com descarte desses materiais serão mais baixos. Além de redução no impacto da contaminação dos solos, pode viabilizar a reutilização em outros processos, pela ausência de fenol no extrato solubilizado.

## 6 CONCLUSÕES

No trabalho apresentado foram desenvolvidas formulações de aglomerantes de base PU, para aplicação em fundição na aglomeração de areia de sílica. Os aglomerantes foram desenvolvidos com isocianato (MDI polimérico) em comum para todas formulações e variando o tipo de polioliol, sendo um de base petroquímica e três baseados em polióis de fonte renovável, com uso de óleos vegetais diversos. O comportamento dos aglomerantes foi estudado levando em consideração os aspectos físico-químicos dos polióis, desempenho mecânico, comportamento térmico e análise de emissões de voláteis e do resíduo da areia recuperada.

Os polióis baseados em materiais hidroxilados a partir de óleos vegetais apresentaram de uma forma geral melhor desempenho mecânico do que o polioliol de fonte fóssil. Ao serem comparados com o padrão FU, a maior resistência mecânica foi alcançada com o polioliol 3 (3,12 MPa) com 1,5% sob o peso de areia, enquanto o resultado do padrão FU, com a mesma quantidade com relação à areia foi de 1,67 MPa, considerando 24 horas de tempo de cura. Devido ao bom desempenho mecânico do polioliol 3, foram avaliadas formulações com menor percentual, no qual valores com 1% ficaram superiores ao padrão FU.

Ao comparar diversas relações de  $NCO:OH$  entre todos os compostos estudados, verificou-se que com o acréscimo das razões, são obtidos valores de resistência maiores em menor tempo de cura. De uma forma geral, a resistência mecânica aumenta com o acréscimo da razão  $NCO:OH$ , porém em alguns casos apresentou um limite, que pode ser decorrente do excesso de reticulações, aumentando a rigidez do polímero formado.

Na avaliação de dois polióis de mesma base química, provenientes de um mesmo processo químico de obtenção, pode-se verificar que índices de hidroxila maiores dos polióis podem atingir maiores velocidades de cura sem a necessidade de aumento da razão  $NCO:OH$ .

No processo caixa-fria, o polioliol 3 foi o único que não apresentou resistência mecânica imediata, mas adquiriu uma das maiores resistências com intervalo de 1 hora. O maior valor foi obtido com polioliol 4, o que confirma o fato de um maior índice

de hidroxila do polioliol, conferir ao composto aglomerante maior reatividade. No processo caixa-fria, a diluição das matérias-primas com 10% de solvente, melhorou a molhabilidade dos aglomerantes nos grão de areia e aumentou a resistência mecânica. No caso do polioliol 3, que não apresentou resistência imediata, na condição com solvente apresentou desempenho mecânico imediato próximo ao do padrão e superior ao padrão FU, no intervalo de 1 hora.

Com relação às propriedades mecânicas a altas temperaturas, os polióis de base vegetal também foram superiores ao polioliol 1 de fonte petroquímica. Os melhores resultados com polioliol 2 e 3 foram similares ao padrão FU nas temperaturas de 100°C, 200°C, mas na temperatura de 300°C, o padrão FU apresentou acréscimo, enquanto as amostras em estudo continuaram apresentando uma queda na resistência mecânica.

As propriedades mecânicas, avaliadas com o teste de colapsibilidade realizado com taxa de aquecimento maior e em temperatura bem superior do que o ensaio de compressão, mostraram que as propriedades mecânicas a frio dos compostos com polioliol 3 influenciaram nos resultados, conferindo a essa amostra o maior tempo de colapsibilidade.

Segundo a análise térmica realizada, os compostos polióis em estudo apresentaram temperatura de decomposição inicial maiores que o padrão FU. Isso sugere uma possibilidade de redução de emissões no ambiente de trabalho das fundições, após o vazamento do metal líquido. O polioliol 2 foi o que apresentou maior estabilidade térmica, juntamente com o padrão FU. Os polióis 1 e 3 apresentaram uma decomposição mais acentuada após 50% de perda de massa do aglomerante.

Pelo controle dos COVs dos aglomerados-areia investigados, o padrão mostra maior emissão mesmo quando comparado aos polióis com uso de 20% de diluição com solventes aromáticos. O uso de solvente oxigenado apresentou baixa emissão, o que pode possibilitar a otimização entre resistência mecânica e emissão de voláteis.

A classificação dos resíduos dos compostos com os polióis 2 e 3, considerando-se apenas a presença de fenol, apresentou resultados que

classificam o resíduo como Classe IIB Inerte, segundo a NBR 10004, enquanto as amostras do padrão FU foram classificadas como Classe I Perigoso.

O estudo dos materiais hidroxilados apresentou ser uma opção de substituição aos materiais comerciais atualmente empregados na fundição. Do ponto de vista tecnológico apresentam desempenho mecânico similar ou mesmo superior ao padrão, com relação às propriedades térmicas. As características levantadas devem ser levadas em conta pela relação areia/metal e das possíveis reações metal/molde. Quanto à reatividade, os resultados ficaram muito aquém do padrão, com o dobro do uso de catalisador.

Considerando os aspectos ambientais envolvidos no uso dos aglomerantes para areia aqui investigados, deve-se considerar que são materiais obtidos de fonte renovável, com baixos teores de solvente empregado, menor geração de resíduo, menor contaminação de solos e possibilidade de reutilização de areia em outros setores, o que não é possível quando a areia recuperada contém fenóis.

## 7 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

- Avaliação de reação metal molde e de defeitos em fundidos ferrosos e não ferrosos com a utilização dos sistemas de moldagem de base poliuretano estudados nesse trabalho;
- Estudo de propriedades mecânicas com os sistemas de base poliuretano em relação aos ciclos de recuperação de areia;
- Avaliação da biodegradabilidade da areia residual da moldagem com o uso dos poilóis de base vegetal comparados aos sistemas tradicionais;
- Mudança na estrutura dos polióis com o objetivo de aumentar a reatividade e com isso buscar a redução do uso de amina no processo caixa-fria;
- Caracterização dos gases gerados em diversas temperaturas comparando o sistema estudado nesse trabalho com os sistemas convencionais, utilizando técnicas de cromatografia gasosa e espectrometria de massa;
- Buscar formas de melhorar as propriedades a quente com adição de argilas organofílicas nos polióis com possível formação de nanocompósitos ou estudar possibilidade de síntese de aglomerantes híbridos inorgânico-orgânico como o sistema silicato de sódio-PU.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIFA. Revista da Abifa, edição 122, jul. 2010.

AFS, Chemically bonded Cores and Molds. 2006.

AFS Technical department; Calculating Your Grain Fineness Number. Modern Casting v.12. 2009.

ASTM D4272-11. Standard Test Methods for Testing Polyurethane Raw Materials: Determination of Hydroxyl Numbers of Polyols. 2011

BAKHTIYAROV, S.; OVERFELT, I. R. A.; Thermoviscoelastic Properties of Phenolic Resin/Polymeric Isocyanate Binder Systems. International Journal of Thermophysics, n.23, p.221-233, 2002.

BAT Reference Document on Best Available Techniques in the Smitheries and Foundries Industry, 2005. Disponível em <http://eippcb.jrc.es/pages/FActivities.htm>. Acessado em setembro de 2011.

BLACKBURN, P. A.; HENRY, C. M. Correlation between bench life and curing efficiency in high production PUCB systems. AFS Transactions, p. 97-102, 1997.

BROWN, J. R.; Foseco Ferrous Foundryman's Handbook. Oxford, 2000.

CALLISTER, J.R, W.D. Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução. 5.ed. LTC, 2002.

CARNIN, Raquel Luísa Pereira. Reaproveitamento do resíduo de areia verde de fundição como agregado em misturas asfálticas. 2008. 152 f. Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2008.

CEMP 163. Resina cura frio – Determinação da vida útil pelo método de resistência à tração da mistura padrão. São Paulo, 1997.

CEMP 182. Preparação da mistura padrão utilizando batedeira planetária para o ensaio de resinas de fundição. São Paulo, 1997.

CEMP 190. Resina Caixa-fria para fundição Determinação da resistência a tração e vida de banca. São Paulo, 1997.

COSTA, A. P. O. Preparação e Caracterização de Compósitos de Poliuretanas Elastoméricas Rígidas Obtidas a partir de Fontes Renováveis. Tese de Doutorado. UFRGS-PPGEM. Porto Alegre, 2007.

DESAI, S. D.; PATEL, J. V.; SINHA, V. K. Polyurethane adhesive system from biomaterial-based polyol for bonding wood. *International Journal of Adhesion & Adhesives* n.23, p. 393-399. 2003.

DHALMAN, M; Resin Coated Special Minerals and their Application in Foundries; 35<sup>th</sup> Australian Foundry Institute national Conference. 2004 Disponível em <http://www.aomevents.com/conferences/afi/papers/Dahlman.pdf>. Acessado em dezembro de 2011.

DING, G., ZHANG, Q., ZHOU, Y.; Strengthening of cold-setting resin sand by the additive method. *Journal of Materials processing Technology*. n.72, p.239-242, 1997.

DORFMUELLER, A., SCHAFER, R.J. Cold box process – Research to reality. *American Foundrymen's Society Transactions*, v. 78, p. 404-409, 1970.

FERREIRA, J. M. G. Tecnologia da Fundição. Fundação Calouste Gulbekian Lisboa, 1999.

GANDINI, A.; BELGACEM, M. N. Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources. Oxford, 2008.

GABRYS, K.; DOBOSZ, M.; JAKUBSKI, J. The estimation of harmfulness for environment of moulding sand with biopolymer binder based on polylactide. *Archives of Foundry Engineering*. v.11, p.69-72, 2011.

GERASIMOV G. Y., POGOSKEBIAND, Y. M.; Kinetics of thermal decomposition of organic binders molds. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, v.82, n.1, 2009.

GHOSH, S. B.; Synthesis of Soy-Polyol by Two Step Continuous Route and Development of Soy-Based Polyurethane Foam. *Journal Polymer Environmental*, n.18, p.437-442, 2010.

GUYER, O.B.; ADAMSON, W.; CIEPLEWSKI, J.; REBHOLZ, K. W.; WILLKOMM, R. Exploring the Effect of Water Solutions on Coldbox Core Strength. *Modern Casting* 89, 1999.

GRABOWSKA, B. Biopolimers – structure, properties and applicability in the foundry industry. *Archives of Foundry Engineering*. v.8, p.51-54, 2008.

GRABOWSKA, B. Biodegradation of New Polymer Foundry Binders for the Example of the Composition Polyacrylic Acid/Starch. *Archives of Foundry Engineering*, v.11, p.65-70, 2011.

GUERINO, K. B.; VICENZI, J.; BRAGANÇA, S. R.; BERGMANN, C. P. Uso de Areia de Fundição como Matéria-prima para a Produção de Cerâmicas Brancas Triaxiais. *Cerâmica Industrial*, v.15, n.4, julho-agosto, 2010.

HEPBURN, C. *Polyurethane Elastomers* Second Edition. 1992.

HOFFMAN, M. C.; ARCHIBALDI, J. J. Coldbox 1997: 29 years of technology. *AFS Transactions*, p.289-295, 1997

HUTERA, B.; DROZYNSKI, D. The effect of chemical structure of foundry binder diluents on surface processes and sand strength. *ARCHIVES OF Metallurgy and materials*. v.56, p.31-36, 2011.

IHOBE. Libro blanco de minimizacion de residuos y emisiones. Arenas de moldeo en fundiciones ferreas. Departamento de ordenacion del territorio, vivienda y medio ambiente. 2000.

IONESCU, M. *Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes*. Shawbury, UK. 2005.

JAKUBSKI, J.; DOBOSZ, S. M. The thermal deformation of core and moulding sands according to the hot distortion parameter investigations. *Archives of metallurgy and materials* v.52, p.421-427, 2007.

LIU, H.; LIN, M.; CHAN C.; CHEN, H. Oxidative damage in foundry workers occupationally co-exposed to PAHs and metals. *Int. J. Hyg. Environ. Health* n.213, p. 93–98, 2010.

MARINO, R. Utilização de areia de fundição em concreto. Projeto premiado pela Bayer. USP, 2003.

MARIOTTO, C. L. Apostila: Areias Ligadas Quimicamente. Disponível em <http://xa.yimg.com/kq/groups/27930521/2120968561/name/APOSTILA+Areia+Ligada+Quimicamente.pdf>. Acessado em setembro de 2011.

MODERN CASTING, 44<sup>o</sup> Census of World Casting Production, EUA, 2010.

MODERN CASTING, 43<sup>o</sup> Census of World Casting Production, EUA, 2009.

MONROE, R.; Porosity in Castings. Transactions of Foundry American Society - Silver Anniversary Paper, Division 4. Paper 05-245. p.1-28, 2005.

MYERS, K.; RADIA, J.; SCHMEISSER, C. Control Of VOCs: Following Ohlo's Lead. Modern Casting n.12, dezembro 2002.

NARO, R. L. Porosity defects in iron castings from mold-metal interface reactions. Silver Paper Anniversary, Div 5, AFS Transactions. p.839-851,1999.

OERTEL, G. Polyurethane Handbook. 2.ed, Monique, 1994.

OPTA MINERALS. CERABEADS - Spherical Ceramic Sand for Foundry. Disponível em:<http://www.optaminerals.com/Print-Friendly/Cerabeads-Information.pdf>. Acessado em junho de 2012.

OTTE, J. A.; SCOTT, W. D. Process control for a phenolic urethane nobake foundry. AFS Transactions, p.153-160, 1997.

PEIXOTO, Fabiano. Regeneração térmica de areia ligada quimicamente.2003. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Materiais e Processos Avançados. Universidade do Estado de Santa Catarina, Joinville, 2003.

RAZERA I. A. T; Fibras Lignocelulósicas como agente de reforço de compósitos de matriz fenólica e lignofenólica. Tese de doutorado. USP São Carlos, 2006.

SALAZAR, J. A. B. Avaliação da Tendência a penetração metálica em moldes de areia cura a frio. Dissertação de mestrado. UFRGS-PPGEM, Porto Alegre, 1996.

SCOTT, W. D.; OTTE, J. A. Process control tips for a Phenolic urethane no-bake foundry *Modern Casting* n. 87, p.36-38, 1997.

SIEGEL, M.; Processos de Fundição: SIEGEL coord. 10.ed. São Paulo: Associação Brasileira de Metais-ABM, 1978.

SILVERSTEIN, R.M.; BASSLER, G.C. MORRIL, T. C. Identificação Espectroscópica de Compostos Orgânicos, Rio de Janeiro, 1991.

SIEWIOREK, A.; R. NOWAKA, R.; CHOJECKIB, A.; MOCEK, J. Gas evolution rate from heated moulding sands bonded with organic binders. Archives of Foundry Engineering, v.11, p.87-92, 2011

SOARES, G. A; Fundição: Mercado Processos e Metalurgia; COPE – UFRJ, 2000.

SOMANI, K. P.; KANSARA, S. S.; PATEL, N. K. Castor oil based polyurethane adhesives for wood-to-wood bonding. International Journal of Adhesion & Adhesives. n.23, p.269–275, 2003.

THIEL, J; Thermal Expansion of Chemically Bonded Sands. Transactions of Foundry American Society, v.116, p.369-377, 2011.

THIEL, G.; COON, S.; PATTERSON, M. et al. Bio Binder System. Patente Americana, n. WO 2009 / 065015 A1, 2008.

TIEDJE, N.; CREPAZ, R. ; EGGERT, T.; BEY, N. Emission of organic compounds from mould and core binders used for casting iron, aluminium and bronze in sand moulds. Journal of Environmental Science and Health Part A, n.45, p.1866–1876, 2010.

TRINOWSKI, D. M.; LADERGOURDIE, G. New coldbox binder system for improved productivity. AFS Transactions, p.51-57, 1998.

WEDDINGTON, V. L.; MOBLEY, C. E. Influence of sand surface chemistry on bonding. American Foundrymen's Society Transactions, v.99, p.825-870, 1991.

VILLAR, Walter. Química e tecnologia dos poliuretanos. 3a Ed., Vilar Consultoria, Riode Janeiro, 2004.

XIAO, H, X.; KOLESKE, J. V. Polyurethane Coatings. In: KOLESKE, J. V.(Org). Paint and Coating Testing Manual: 15 Ed. Gardner-Sward Handbook, cap.13, p.102-112, 2012

ZHANG, L.; JEON, H. K.; MALSAM, J.; HERRINGTON, R. Substituting soybean oil-based polyol into polyurethane flexible foams. *Polymer*, n.48, p.6656-6667, 2007.