

CARACTERIZAÇÃO E MONITORAMENTO DA DEGRADAÇÃO DE UMA CERA RECICLÁVEL PARA O PROCESSO DE FUNDIÇÃO DE PRECISÃO¹

Fábio José Bento Brum²

Ivo Vedana³

Jaime Alvares Spim⁴

Resumo

O objetivo deste trabalho foi testar a estabilidade e a reciclabilidade de uma cera para modelos utilizada em microfusão, decerada em forno microondas, e comparar com resultados obtidos em deceragem realizada em autoclave. A cera foi elaborada a partir de cera mineral, resina vegetal, plastificantes e antioxidante. Preparada por fusão em forno tipo poço dotado de banho de óleo mineral e caracterizada quanto ao teor de cinzas, expansão volumétrica, ponto de solidificação e dureza. A variação destas propriedades em função do número de ciclos simulados em forno microondas é tomada como indicador de sua estabilidade e reciclabilidade. Esta variação foi monitorada por meio de métodos espectrométricos como FTIR (*Fourier Transform Infrared*) e UV-VIS (*Ultraviolet-Visible Spectrophotometry*) e análises térmico-diferenciais e térmico-gravimétricas. Ainda que não levada à exaustão, esta cera apresentou, nos ciclos simulados em forno microondas, a mesma estabilidade estrutural e química observada no processo convencional.

Palavras-chave: Microfusão; Ceras para modelos; Microondas.

CHARACTERIZATIONS AND MONITORING OF DEGRADATION OF RECYCLED WAX USED IN INVESTMENT CASTING PROCESS

Abstract

The objective of this work was to develop a recycled wax used in investment casting processes making use of mining wax, vegetable resin, polymers additives and antioxidants. For comparison it was used a developed recycled wax and a conventional pattern wax used in investment casting processes. The wax developed was prepared in a pit furnace with heat oil and it was characterized by the ash content, volumetric expansion, solidification point and hardness following ASTM norms. The degradation rate was measured by variation of the properties mentioned previously as function of the number of cycles simulated in a microwave furnace. It was also evaluated its chemical stability by spectrometer methods as Fourier Transform Infrared (FTIR) and Ultraviolet-Visible Spectrophotometry (UV-VIS) and the phase transformation by thermal and differential gravimetric analysis. Although this has not reached the exhaustion, it has been present in the simulated cycles where the structural and chemical composition was established. The same situation was not observed in conventional wax. The degradation and loss observed can be compensated by addition of virgin wax together with recycled wax.

Key words: Investment casting; Wax pattern; Microwave.

¹ Contribuição técnica ao 62º Congresso Anual da ABM – Internacional, 23 a 27 de julho de 2007, Vitória – ES, Brasil.

² Mestrando LAFUN / PPGEM / UFRGS – fjbrum@yahoo.com.br

³ Professor FAQ/PUCRS - ivedana@puccrs.br

⁴ Prof. Adjunto LAFUN / PPGEM / UFRGS - spim@ct.ufrgs.br

1 INTRODUÇÃO

A evolução técnica e científica vem exigindo o desenvolvimento de ceras de modelagem para o processo de microfusão com propriedades mais adequadas para a função a que se destinam na indústria de transformação.⁽¹⁾ Estas ceras, inicialmente misturas constituídas de parafinas, ceras microcristalinas, resinas e ceras naturais, apresentavam o inconveniente de aumentarem a dureza, a velocidade de resfriamento, o teor de cinzas e de não serem recicláveis. Novas ceras para modelos foram desenvolvidas introduzindo-se nas suas formulações componentes sintéticos, enchimentos e aditivos, permitindo a fabricação de peças de maior complexidade. Seguiu-se o desenvolvimento de ceras solúveis em água, ceras emulsionadas e ceras especiais. A tentativa de substituí-las por produtos sintéticos ainda não teve pleno sucesso devido à elevação do ponto de amolecimento e custos. As formulações atuais são misturas relativamente complexas de ceras vegetais, minerais e sintéticas, resinas naturais e sintéticas, enchimentos orgânicos, aditivos e, água.⁽²⁻⁴⁾

O desempenho de uma cera para modelos é avaliado na indústria através de propriedades de engenharia necessárias para atender às exigências das diferentes etapas do processo de microfusão, como: ciclo de fabricação do modelo, fidelidade de cópia dos detalhes contidos na matriz de injeção, propriedades físicas à verde adequadas para o seu manuseio na montagem dos cachos, boa aderência a barbotina e alta estabilidade dimensional durante o período de secagem.^(4,5) A avaliação deste desempenho é efetuada pelos controles do ponto de fusão, resistência, tendência a formação de cavitação, expansão volumétrica, teor de cinzas, quantidade de enchimento, plasticidade, elasticidade, dureza e viscosidade, resistência a fluência, facilidade de soldagem e resistência da solda, resistência à oxidação, inércia química, resistência ao impacto, elasticidade e ausência de decantação de constituintes.⁽⁴⁻⁸⁾

Na microfusão a deceragem é realizada em autoclaves. A substituição de autoclaves por microondas é possível graças à presença de grupos polares nas moléculas dos compostos que constituem estas ceras e com as vantagens de proporcionar um aquecimento rápido e seletivo, economizando tempo e energia.^(9,10) É de se esperar que a utilização desta tecnologia elimine a incorporação de água na etapa da deceragem e as operações para sua remoção na reciclagem que expõem as ceras para modelos a processos de degradação desencadeados pelo vapor de água, aquecimento e agitação mecânica.^(11,12)

O objetivo deste trabalho foi testar a estabilidade e a reciclabilidade de uma cera para modelos utilizada em microfusão, decerada em forno microondas e comparar com resultados obtidos na deceragem em autoclave, conforme Vedana, I., Müller, A., Ionescu, L.G.^(13,14) Neste primeiro estudo avaliou-se somente a interação cera/microondas, sem a presença de barbotinas.

2 MATERIAL E MÉTODOS

A cera para modelo padrão formulada para o estudo é composta de 48% em peso de breu, 40% de parafinas, 2% de copolímero etileno-acetato de vinila (EVA), 8% de cera sintética e 2% de 1-hidróxi-2,6-butil-4-metil benzeno (BHT).^(5,6,15) Essa formulação representa uma composição média das ceras recicláveis para modelos utilizadas por indústrias regionais de microfusão do Rio Grande do Sul. A preparação da cera, realizada em forno tipo poço, inicia com a (1) fusão da parafina e da cera mineral a 120°C; (2) adição e fusão do EVA e do Breu; (3) resfriamento até 90°C em

permanente agitação; (4) nesta temperatura é adicionado o BHT; (5) agitação por meia hora e resfriamento até a temperatura ambiente.

Na simulação do processo de deceragem, 250 g de cera são colocados em um forno microondas do tipo doméstico cuja frequência é de 2,45 GHz. O tempo de deceragem foi de 20 minutos a uma temperatura de 110 a 130 °C, medida na própria cera ao ser retirada do forno. Este procedimento foi repetido doze vezes simulando assim, 12 ciclos. A cada ciclo foi tomando uma amostra da cera para os testes de caracterização: (1) Dureza Shore D (ASTM D 2240-97); (2) índice de refração; (3) teor de cinzas (ASTM D 482-95); (4) expansão volumétrica (IBER-P-092); (5) temperatura de fusão (ASTM D3418-03); (5) avaliação qualitativa da estabilidade química por medidas espectrofotométricas no ultravioleta (UV-VIS) e no infravermelho (FTIR); (6) e estabilidade térmica (ASTM E 1131).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A cera para modelos padrão apresentou um teor de cinzas da ordem de 0,03% em peso sendo que o recomendado admite uma variação entre 0,05-0,08 %. A Figura 1 mostra a temperatura de fusão da cera padrão, obtida por DSC. Observa-se uma única transição de fase que corresponde à fusão, em 53,14°C. Próximo a 80°C observa-se à fusão, provavelmente de componente do Breu, por comparação desta curva com a curva DSC do Breu.

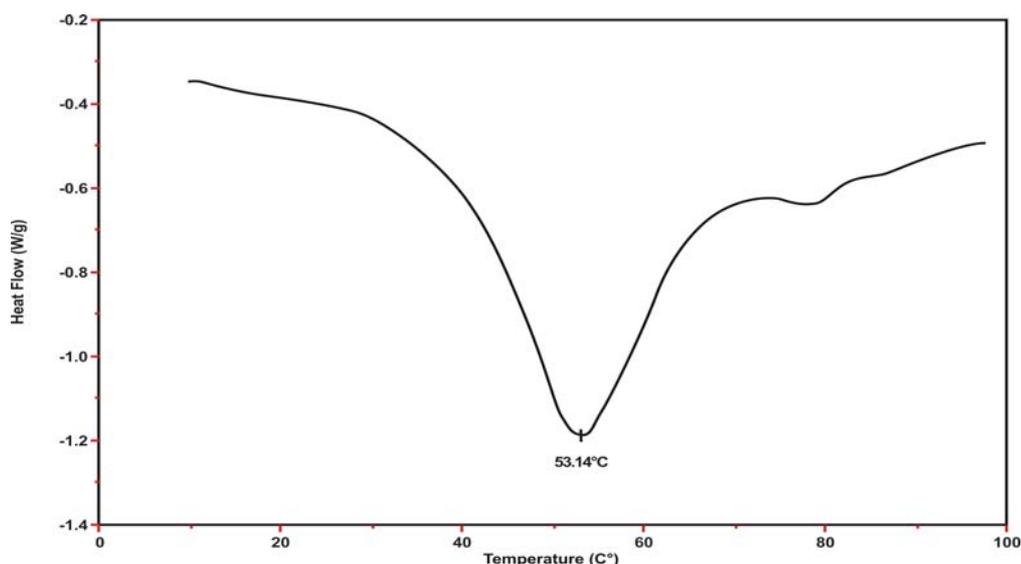


Figura 1. Curva térmica de fusão da cera padrão, por DSC.

As curvas térmicas de aquecimento e resfriamento, da Figura 2, mostram que neste intervalo de temperatura, ocorre unicamente a fusão e a solidificação. Nenhuma outra transformação de fase significativa é observada indicando se tratar de uma blenda verdadeira.^(11,15)

A curva TGA, como mostra a Figura 3, permite avaliar as alterações causadas pelo tratamento térmico em meio inerte, N_{2(g)}, da cera para modelos padrão. Observa-se, abaixo de 200°C, a ausência de perda de massa indicando a estabilidade térmica da cera e o início dos processos de sua volatilização.

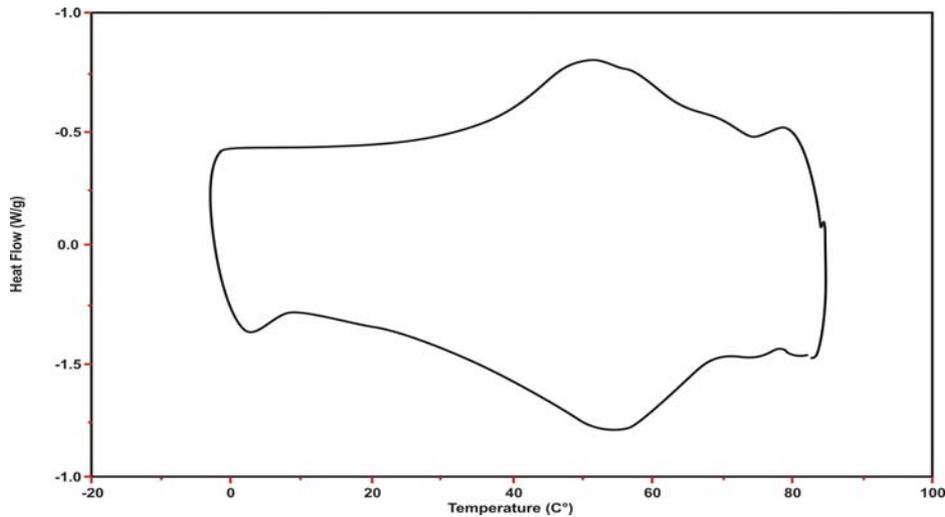


Figura 2. Curvas de aquecimento e resfriamento da cera padrão virgem por DSC.

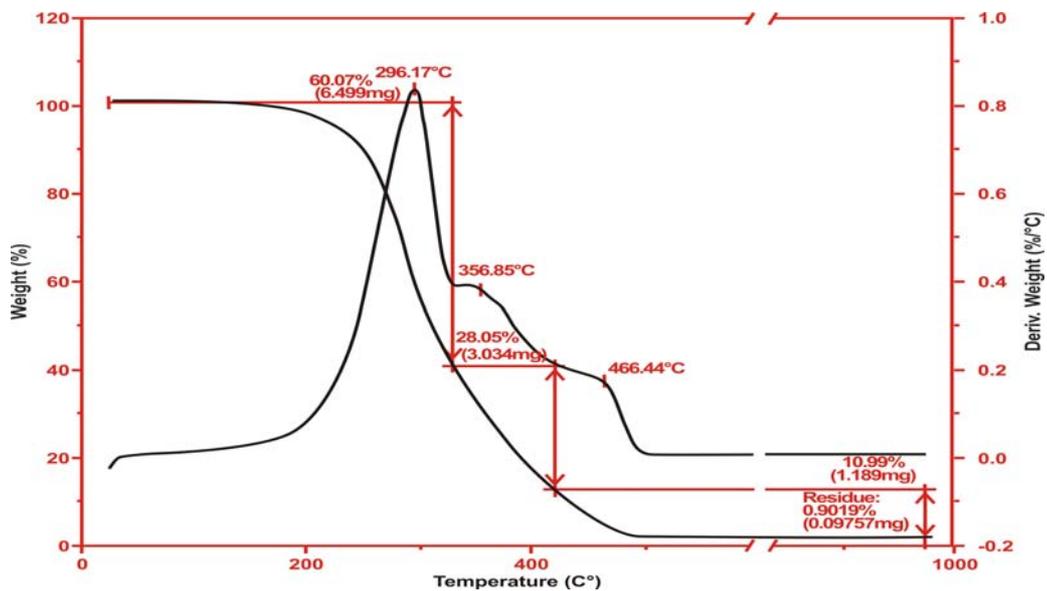


Figura 3. Curva TGA da cera para modelo padrão e a derivada obtidas em atmosfera inerte (N_2) sob taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

Conforme Vedana, Müller e Ionescu,⁽¹⁴⁾ (1) entre 200 e $350\text{ }^\circ\text{C}$, ocorre a volatilização da fração da cera constituída de moléculas com menor massa molecular e menor energia de ativação; (2) entre 350 e $460\text{ }^\circ\text{C}$, segue-se processo similar, envolvendo uma segunda fração constituída de moléculas com maior massa molecular e maior energia de ativação; (3) o processo finaliza em torno de $500\text{ }^\circ\text{C}$, permanecendo apenas um resíduo inorgânico. Ainda, segundo os mesmos autores, a curva DTG mostra diferentes velocidades de perda de massa, não explorado neste trabalho.

A Figura 4 mostra a expansão volumétrica em função da temperatura da cera padrão virgem indicando, conforme Gouvêa e Gallupo,⁽⁷⁾ que a expansão/contração varia no intervalo requerido para uma cera para modelos, de até 8% .

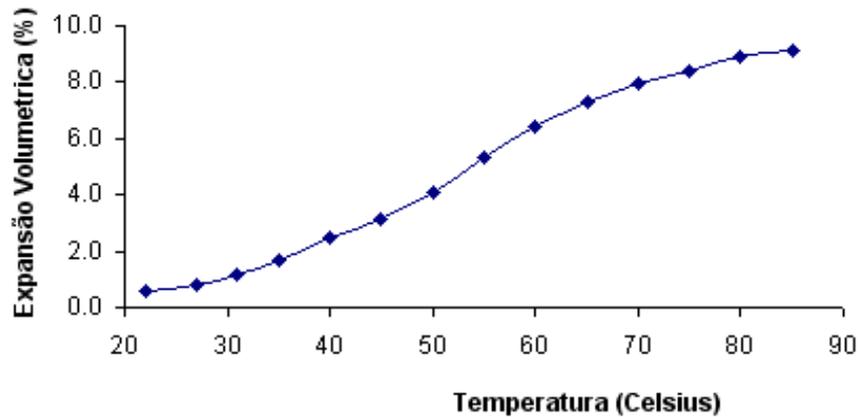
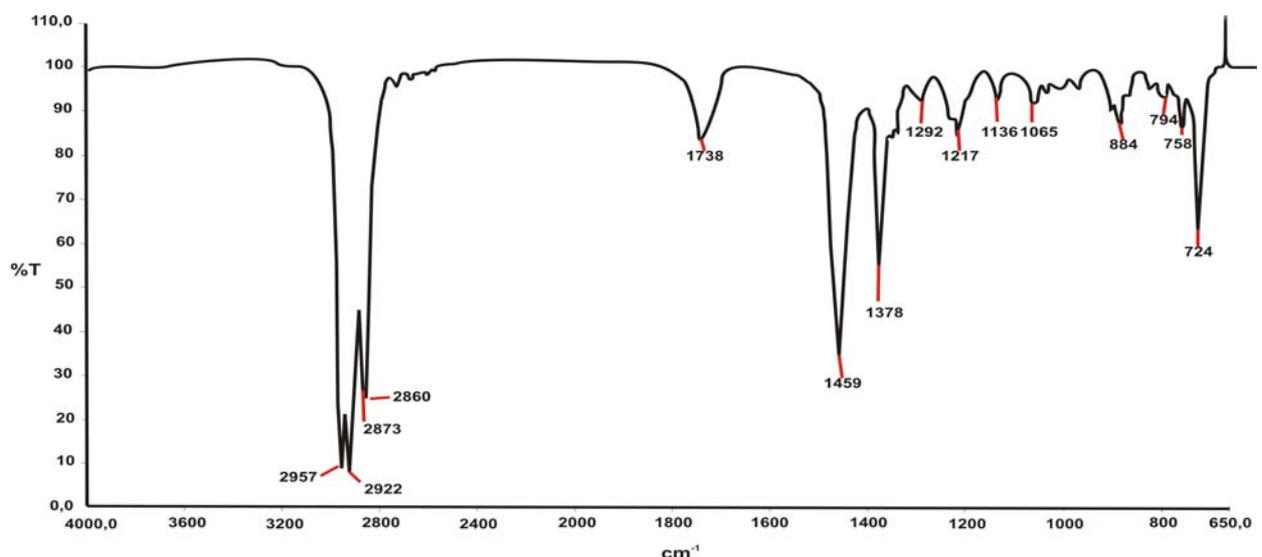


Figura 4. Curva da expansão volumétrica em função da temperatura da cera padrão.

A Figura 5 ilustra o espectro no infravermelho, FTIR, da cera para modelos padrão virgem, que, conforme Sócrates e Pouchet,^(16,17) são características destes tipos de ceras as absorções nas frequências: (1) 2907, 1469 e 717 cm^{-1} para a fração de ceras parafínicas e minerais (hidrocarbonetos); (2) 2907, 1694 e 1217 cm^{-1} para a fração de ceras ácidas; (3) 3426, 1694 e 1181 cm^{-1} para a fração éster; (4) a ausência de absorção em 1500 cm^{-1} indica que grupos carboxilas saponificados não estão presentes. De acordo com Vedana,⁽¹³⁾ o espectro obtido na faixa do ultravioleta permite a caracterização e comportamento da fração terpênica, constituinte do Breu.

A estabilidade física e química das amostras oriundas de cada um dos ciclos simulados na deceragem por forno microondas e na ausência de molde cerâmico, foram avaliadas por meio das alterações dos perfis dos espectros, das curvas térmicas, do índice de refração e dureza. As Figuras 6 e 7 mostram a variação do índice de refração e da dureza Shore D apresentado pelas amostras tomadas em cada um dos doze ciclos simulados. A inclinação da reta pode ser tomada como uma medida quantitativa da taxa de degradação, a qual, é da ordem de 10^{-5} por ciclo quando mensurada pelo índice de refração e 0,13 por ciclo quando mensurada pela dureza.



Figuras 5. Espectro no infravermelho, FTIR, da cera padrão.

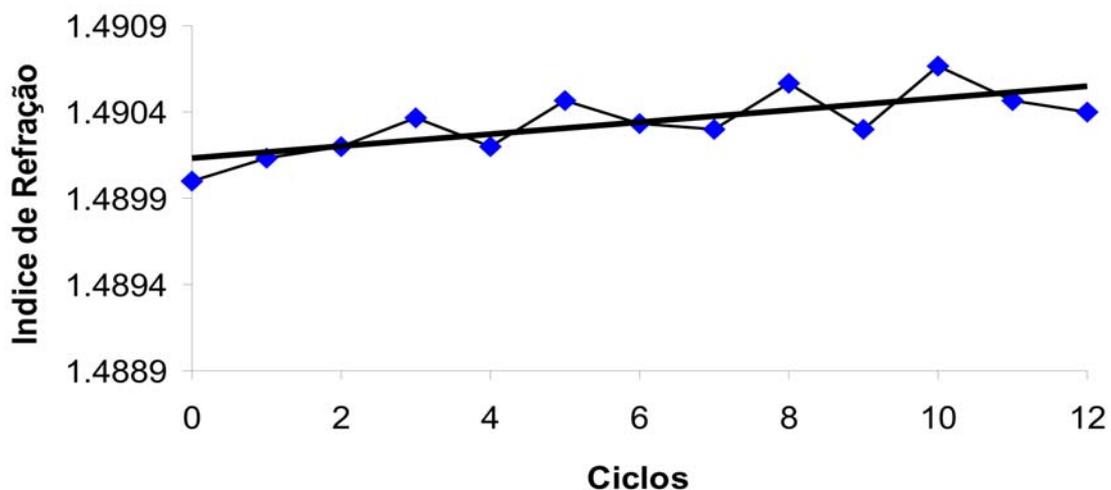


Figura 6. Índice de refração das amostras correspondentes aos doze ciclos simulados.

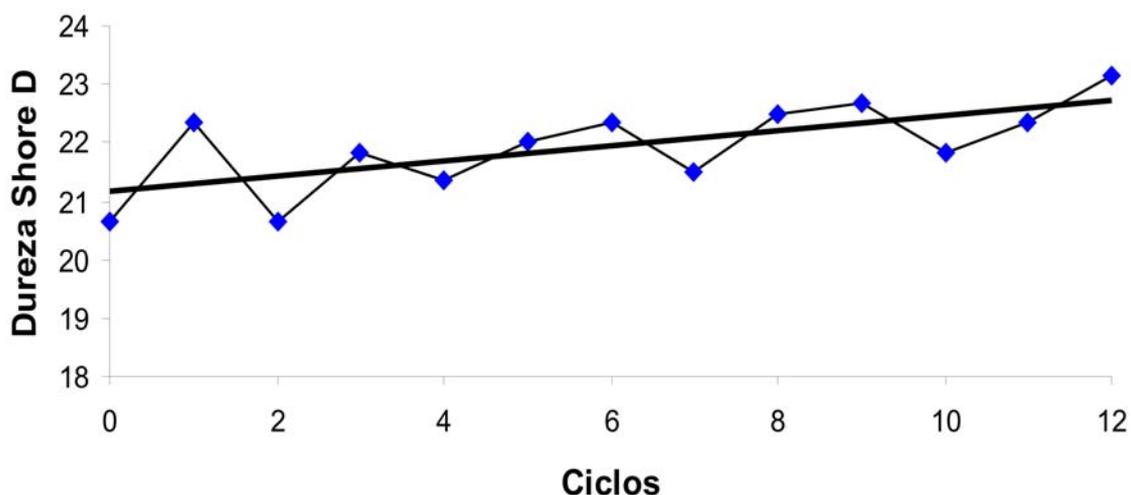


Gráfico 7. Dureza Shore D das amostras correspondentes aos doze ciclos simulados.

A Figura 8 mostra as curvas térmicas de fusão, das amostras correspondentes à cera padrão virgem, cera padrão ciclo seis e cera padrão ciclo doze. Observa-se que a temperatura de fusão se mantém constante, indicativo da estabilidade física e estrutural da cera ao longo dos doze ciclos simulados. No entanto, no intervalo de 70 a 90°C, observam-se alterações pouco significativas, o que vem de encontro, com a interpretação das curvas obtidas nas Figuras 6 e 7, indicativas de insipiente degradação da cera.

As Figuras 9 e 10 mostram os espectros no infravermelho e no ultra-violeta da cera padrão, de amostra do ciclo seis e do ciclo doze.

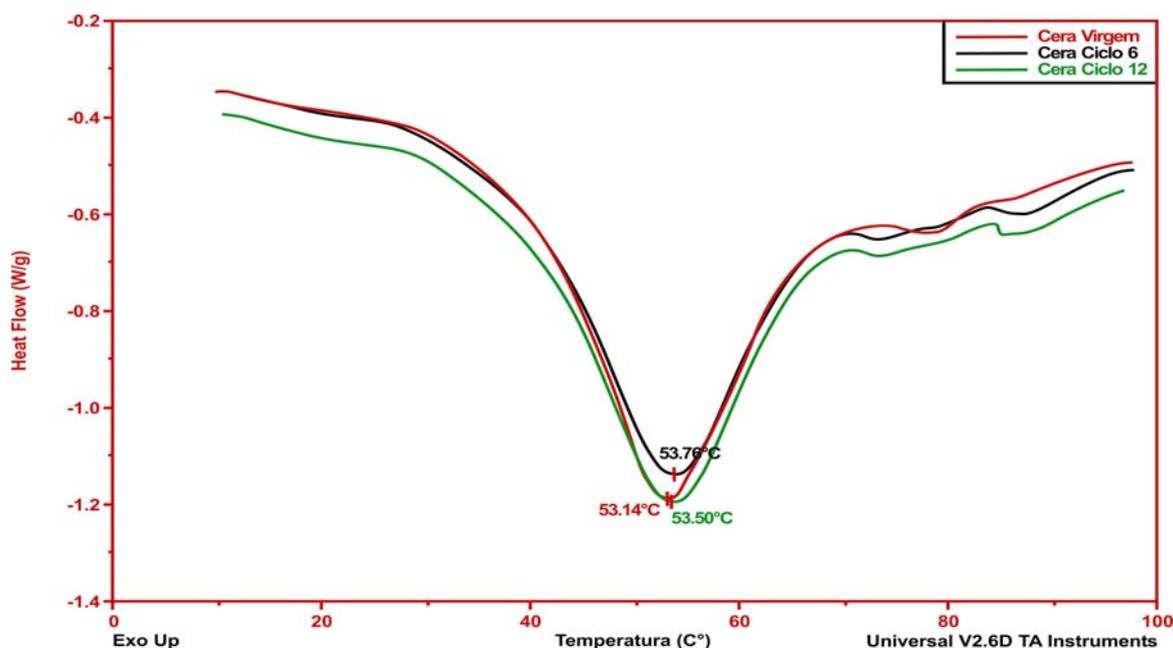


Figura 8. Curva térmica, DSC, ao redor da temperatura de fusão, das mostras correspondentes à cera virgem, ciclo 6 e ciclo 12.

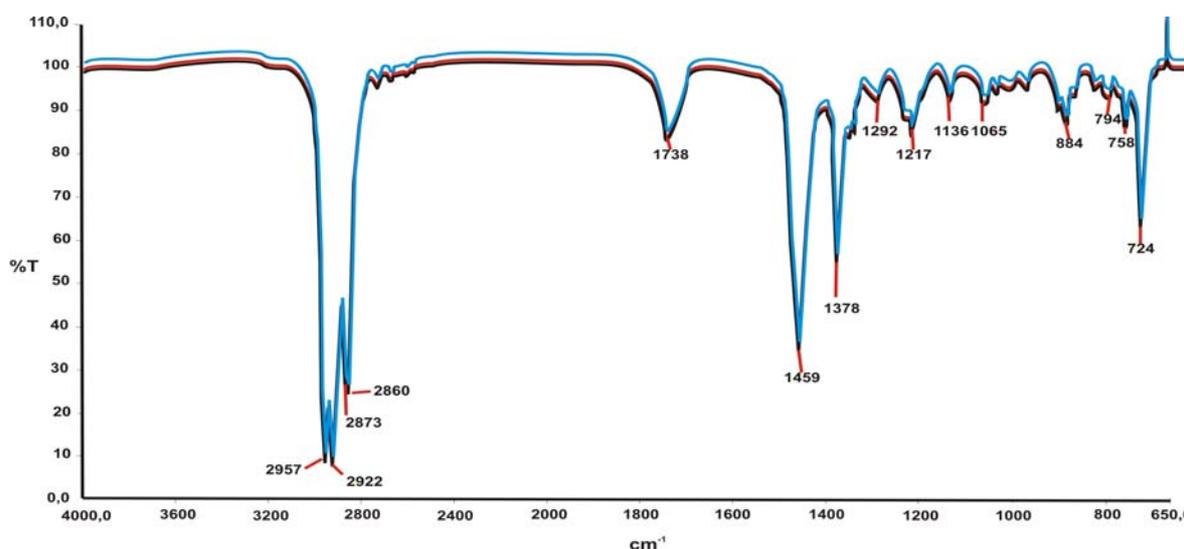


Figura 9. Espectros no infravermelho das amostras de cera padrão virgem em preto, do ciclo 6 em azul e do ciclo 12 em vermelho.

Da análise das Figuras 9 e 10 observam-se alterações não significativas nos espectros indicando ausência de alterações químicas quantificáveis por meio destes métodos. O processo de deceragem em forno microondas na ausência do molde cerâmico apresentou estabilidade química, física e estrutural semelhante ou superior a apresentada na convencional deceragem por autoclave, mostrado por Vedana, Muller e Ionescu^(13,14) e com a vantagem de eliminar, na reciclagem, as operações para a remoção da água.

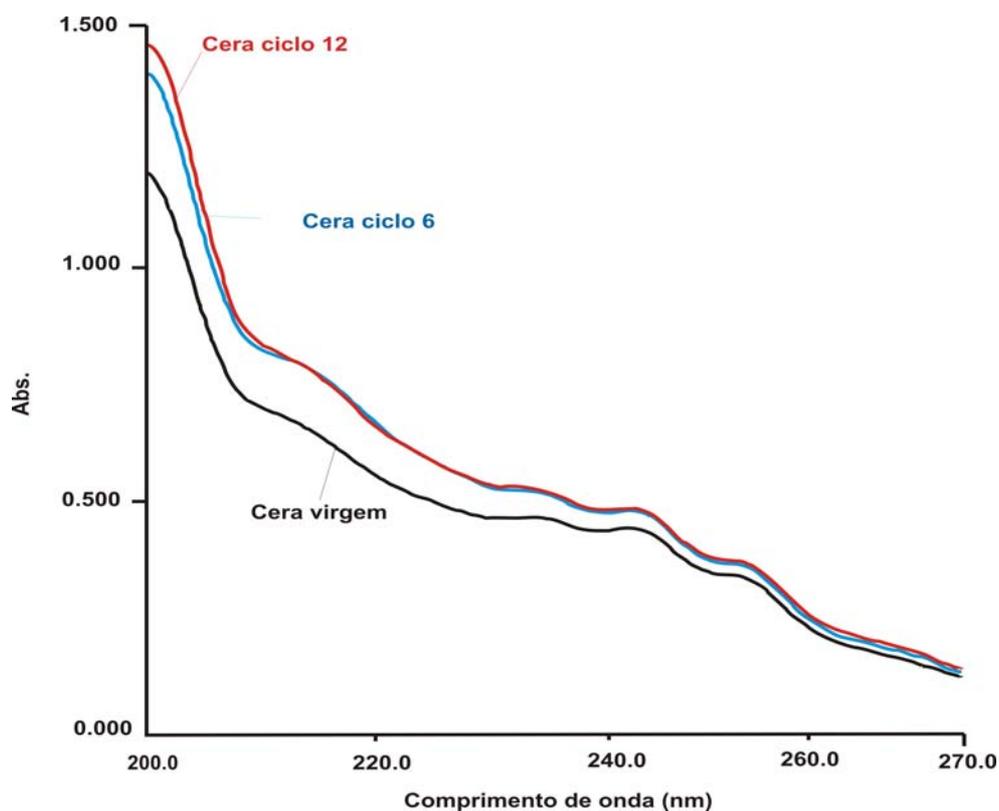


Figura 10. Espectros no ultravioleta das amostras de cera virgem, do ciclo 6 e do ciclo 12.

4 CONCLUSÃO

A cera frente à interação com a microonda apresentou estabilidade química, física e estrutural visto que alterações significativas não foram detectadas através das técnicas utilizadas.

Ainda que não levada à exaustão, esta cera apresentou, nos ciclos simulados em forno microondas, a mesma estabilidade estrutural e química observada no processo convencional, constatado em pesquisa precedente.

As alterações pouco significativas dos perfis das curvas térmicas, DSC, TG e DTG e dos espectros, UV-VIS e FTIR são indicativos de que, os possíveis processos de degradação ou de alterações estruturais da cera, ao longo dos ciclos simulados, não inviabilizam a utilização do microondas e a reciclagem da cera.

Agradecimentos

Os autores agradecem a CAPES pelo financiamento da bolsa de mestrado, ao Lapol (UFRGS) na realização dos ensaios de DSC e TGA, ao Laboratório de análises físico-químicas (UFRGS) pelo apoio na realização do ensaio de dureza e aos técnicos Marcus R. D. Corrêa e Roberto M. Motta (Química PUCRS) na realização dos ensaios com UV-VIS e FTIR.

REFERÊNCIAS

- 1 COWIE, J.M.G. Polymers: Chemistry & physics of modern Materials, New York: Blackie, *Academic & Professional*, 1991 v.31, p.1859 –1865, , 1990.
- 2 ARGUESO, J. Patrern wax - Composition, Properties and Handling. New York, Catálogo da M. Argueso e Co., Inc, Mamoronek,1990.
- 3 UNMUTH, G.E. *Petroleum Wax* In: Wax Technology, Published Chemical MID-YEAR MEETING, 61st,1985, Washington, Anais: Specialties Manufacturers Assn.,Inc.1985, p.10-15.
- 4 BLAYSON OLEFINES LTD, Review of investment casting wax, Foundry Trade Journal, p. 82- 86, March 2004.
- 5 SABAU, S. A., VISWANATHAN, S. Material properties for predicting wax pattern dimensions in investment casting, Materials Science & Engineering A, v. 362, p. 125-134, 2003.
- 6 TASCLOGLU, S., AKAR, N. A novel alternative to the additives in investment casting pattern wax compositions, Materials and Design,v.24, p.693-698, 2003.
- 7 GOUVÊA, J.A,GALLUPO, H.P., Caracterização de Ceras para Modelos: Fundição de Precisão, São Paulo, Associação Brasileira de Metais, v.35, p.639-644, 1995
- 8 VEDANA, I., FERREIRA, C.A , MÜLLER, A, *Reciclagem de Ceras de Modelagem: Uma Metodologia de Caracterização*, CONGRESSO DE ENGENHARIA QUÍMICA,12^o, 1988, Porto Alegre, Anais: Porto Alegre, ABQ,1998, p.67-72.
- 9 CLARCK, D.E., SUTTON, W.H., Microwave processing of materials, Annual Reviews Materials Science, v. 26, p. 299-331, 1996.
- 10 KU, H.S., SIORES, E., TAUBE, A., BALL, J.A.R. Productivity improvement through the use of industrial microwave technologies, Computers & Industrial Engineering, v. 42, p. 281-290, 2002.
- 11 TAMSZEWSKA, F., Investigations of oxidation os microcrystalline Wax, Budapest, Journal. Thermal Analysis, v. 43, p. 143-147, .1995.
- 12 GRASSIE,N.,SCOTT,G., Polymer Degradation & Estabilizations, Cambrige University Press, 1985.
- 13 VEDANA, I. *Degradação e Reciclagem das Ceras de Modelagem para o Processo de Microfusão*. Porto Alegre, UFRGS,2000, p.83-86,Tese (Doutorado em Engenharia), Escola de Engenharia. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre,2000.
- 14 VEDANA,I.,MULLER,A.,IONESCU,L.G. Physical and Chemical Properties of Convencional Pattern Wax and Reformulated Pattern Wax Used in Investiment Castin, South. Braz,J.Chem. Vol.10, n.11, 2002, pãg. 49-62.
- 15 LIBOUTON, J.M. *Cerita Waxes in Precision Foundry*, Bruxelas,Thecnical paper, p.1-20,1991.
- 16 SOCRATES, G., *Infrared Characteristic Group Frequencies*, 2a. Ed., Toronto, John Willy & Sons Inc., 1994.
- 17 POUCHET, C.J., The Aldrich Library of Infrared Spectra, 3a. Ed., Visconsin, Aldricch Chemical Company, 1981.