



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

“Estudio y parametrización del desempeño de dimetilpropilamina (DMPA) en la síntesis de poliuretano para el proceso Cold Box”

TESIS MANCOMUNADA

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO**

PRESENTA:

ANA CAROLINA MEZA OROZCO

CARLOS MAURICIO ORTEGA ROMERO



CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX.

2022



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Dr. Carlos Guzmán de las Casas
VOCAL: Dr. Modesto Javier Cruz Gómez
SECRETARIA: M. en A. Yamileth Yazmín Martínez Vega
1° SUPLENTE: Dra. Martha Verónica Escárcega Bobadilla
2° SUPLENTE Dr. Gustavo Adolfo Zelada Guillén

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

LABORATORIO 212, CONJUNTO E, DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA,
FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM, CIUDAD UNIVERSITARIA

ASESOR DEL TEMA:

Dr. Modesto Javier Cruz Gómez

SUPERVISOR TÉCNICO:

Dr. Fernando De Jesus Rosas Ramírez

SUSTENTANTE(S):

Ana Carolina Meza Orozco

Carlos Mauricio Ortega Romero



Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México por darnos el espacio y los recursos para formarnos como profesionistas.

A la Facultad de Química por todas las enseñanzas y los recuerdos que hicimos a lo largo de la carrera.

A nuestro tutor, el Dr. M. Javier Cruz Gómez, por aceptarnos en su laboratorio y siempre brindarnos su apoyo a lo largo del proyecto.

Al Dr. Fernando de Jesús Rosas Ramírez, por la confianza que puso en nosotros, por los consejos que nos brindó, por preocuparse por nuestro futuro profesional y por constantemente recordarnos que con esfuerzo podemos lograr cualquier cosa.

A nuestros compañeros Cold Box (Cesar, Liz, Mafer, Angie, Fernando, Charly, Eddie), con quienes compartimos muchos momentos juntos y gracias al esfuerzo de todos fue posible la elaboración de este trabajo.

Agradecemos especialmente al M. en C. Eliezer Hernández Mecines y al Dr. Antonio Sánchez Solís por su enorme apoyo en la caracterización mecánica de las probetas en el Laboratorio de Pruebas Mecánicas del Instituto de Materiales.

También a nuestros demás compañeros del Laboratorio 212, que a pesar de pertenecer a otros proyectos nos brindaron su ayuda en múltiples ocasiones (Vicky, Germán, Ana, Mayerly). Así como al personal de limpieza que siempre fue muy atento con nosotros.



Dedicatoria Carolina

Esta tesis se lo dedico especialmente a

Mis padres, que con sus esfuerzos, sacrificios, dedicación, buenos valores, paciencia y amor, ayudan a trazar el éxito en la vida.

Mi hermano César, que con su sabiduría, voz de la experiencia y apoyo, fue fuente de inspiración para mi carrera profesional.

A mi compañero de tesis, Mauricio, quien fue un grandioso compañero, amigo y colega, siempre un gran apoyo y juntos complementamos grandes ideas en la tesis.

Al Dr. Javier Cruz, por estar siempre atento a las dudas, por su gran disposición, por sus conocimientos y por su amor a la enseñanza, me ayudaron en cada paso del proyecto.

A la Facultad de Química por permitirme cursar mi carrera y por su excelencia en educación. A todos los profesores de la casa de estudios, que cuentan con un profesionalismo y calidad de enseñanza. A todo el personal administrativo de la institución, quienes cuentan con la mejor disposición.

Al Ing. Fernando Rosas, su guía, exigencia y paciencia nos ayudó en cada paso del proyecto.

A todos mis amigos de la Universidad, quienes pasaron días y noches estudiando. Ahora somos colegas y grandes profesionistas en busca de grandes triunfos que puedan contribuir un bienestar al país.



Dedicatoria Mauricio

Esta tesis se la dedico a mi familia...

A mi hermana que ha sido mi amiga y confidente desde que tengo memoria...

A mi hermano por ser mi ejemplo a seguir y siempre tener algo nuevo que enseñarme...

A mi papá que sin su apoyo y amor no estaría donde estoy...

Y a mi mamá por siempre cuidarme, educarme y darme tantísimo amor...

Les debo quien soy a ustedes y les agradezco por todo. Los amo.



INDICE DE CONTENIDO

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 OBJETIVO GENERAL	3
1.2 OBJETIVOS PARTICULARES	3
1.3 ALCANCE DEL PROYECTO	3
1.4 HIPÓTESIS DEL PROYECTO.....	3
CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES	4
2.1 GENERALIDADES DE FUNDICIÓN	5
2.2 GENERALIDADES DE LA ARENA	8
2.3 FUNDICIÓN EN ARENA	11
2.3.1 Descripción del proceso.....	12
2.3.2 Modelos.....	13
2.3.3 Noyos.....	14
2.3.4 Moldes.....	14
2.3.5 Sistemas de Moldeo.....	15
CAPÍTULO 3. COLD BOX FENÓLICO URETANO	20
3.1 CARACTERÍSTICAS DEL PROCESO	20
3.1.1 Ciclo de producción.....	22
3.1.2 Ventajas.....	23
3.1.3 Desventajas.....	24
3.2 SISTEMA AGLUTINANTE.....	25
3.2.1 Parte I.....	26
3.2.2 Parte II.....	28
3.2.3 Disolventes.....	29
3.3 POLIURETANO	31
3.3.1 Poliuretanos y las reacciones implicadas en su formación.....	31
3.4 CATALIZADORES	35
3.4.1 Proceso	35
3.4.2 Elección del catalizador.....	37
3.4.3 DMPA	38
3.4.4 Tecnologías.....	39
CAPÍTULO 4. DESARROLLO	43
4.1 DESCRIPCIÓN DEL PROCESO COLD BOX SIN ARENA	43
4.1.1 Equipos	44
4.1.2 Fabricación de corbatines.....	46
4.1.3 Diseño de experimentos	47
4.2 DESCRIPCIÓN DEL PROCESO COLD BOX CON ARENA	52
4.2.1 Equipos	53
4.2.2 Fabricación de un noyo.....	55
4.2.3 Diseño de experimentos	56
4.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	61



CAPÍTULO 5. RESULTADOS.....	63
5.1 PROCESO DE COLD BOX SIN ARENA	63
5.1.1 Pruebas preliminares.....	63
5.1.2 Relación de resinas.....	67
5.1.3 Proporción de resinas	68
5.1.4 Temperatura de resinas	70
5.1.5 Humedad en el catalizador	72
5.2 PROCESO DE COLD BOX CON ARENA	74
5.2.1 Proceso de Cold Box con arena	74
5.2.2. Efecto del tiempo de curado.....	75
5.2.3 Relación de resinas.....	77
5.2.4 Sinergia de resinas.....	78
5.2.5 Sinergia de catalizadores	78
5.2.6 Comparación de resistencias entre catalizadores.....	80
5.1.7 Comparación del volumen mínimo entre catalizadores	83
5.1.8 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	84
CAPÍTULO 6. ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	86
6.1 PROCESO DE COLD BOX SIN ARENA	86
6.1.1 Pruebas preliminares.....	86
6.1.2 Relación de resinas.....	87
6.1.3 Proporción de resinas	88
6.1.4 Temperatura de resinas	89
6.1.5 Humedad en el catalizador.....	90
6.2 PROCESO DE COLD BOX CON ARENA	91
6.2.1 Volumen mínimo de catalizador.....	91
6.2.2 Efecto del tiempo de curado.....	92
6.2.3 Relación de resinas.....	94
6.2.4 Sinergia de resinas.....	95
6.2.5 Sinergia de catalizadores	96
6.2.5 Microscopía Electrónica de Barrido.....	97
CAPÍTULO 7. CONCLUSIONES	98
7.1 CONCLUSIONES.....	98
7.2 RECOMENDACIONES	100
BIBLIOGRAFÍA.....	101
ANEXOS	103
ANEXO A. SISTEMA COLD BOX (SIN ARENA)	103
A.1 Relación de Resina	103
A.2 Proporción de Resina.....	107
A.3 Temperatura de Resina.....	110
A.4 Humedad en el catalizador.....	116
ANEXO B. SISTEMA COLD BOX (ARENA)	121
B.1 Volumen mínimo de catalizador	121



<i>B.2 Efecto del tiempo de curado</i>	122
<i>B.3 Relación de resinas</i>	124
<i>B.4 Sinergia de resinas</i>	125
<i>B.5 Sinergia de catalizadores</i>	126



INDICE DE TABLAS

Tabla 1	<i>Resumen de procesos de fundición</i>	7
Tabla 2	<i>Tamaño de grano de la arena</i>	9
Tabla 3	<i>Ejemplos de tecnologías Cold box</i>	18
Tabla 4	<i>Cronología de aglutinantes más usados en la industria</i>	19
Tabla 5	<i>Composición química de parte I</i>	27
Tabla 6	<i>Composición química de parte II</i>	29
Tabla 7	<i>Comparación entre aminas terciarias en el proceso PUCB</i>	37
Tabla 8	<i>Nomenclatura del sistema aglutinante y catalizadores</i>	44
Tabla 9	<i>Nomenclatura de los tiempos operativos del proceso</i>	48
Tabla 10	<i>Cantidades de resina utilizada de acuerdo con el porcentaje y relación establecidos</i>	49
Tabla 11	<i>Nomenclatura de los sistemas aglutinantes</i>	52
Tabla 12	<i>Nomenclatura de los catalizadores</i>	52
Tabla 13	<i>Medidas de la mezcla para un lote de pruebas experimentales de Cold box</i>	55
Tabla 14	<i>Nomenclatura de defectos en los noyos de arena</i>	57
Tabla 15	<i>Composición de las mezclas de catalizadores</i>	61
Tabla 16	<i>Técnicas empleadas en el proyecto</i>	61
Tabla 17	<i>Resultados de condiciones de reacción para Catalizador 1</i>	63
Tabla 18	<i>Resultados de condiciones de reacción para Catalizador 2</i>	63
Tabla 19	<i>Resultados de condiciones de reacción para Catalizador 3</i>	63
Tabla 20	<i>Resultados de condiciones de reacción para Catalizador 4</i>	63
Tabla 21	<i>Resultado de pruebas mecánicas y pesos moleculares</i>	65
Tabla 22	<i>Resultados de volumen mínimo para el proveedor A (1.2-1.4%)</i>	74
Tabla 23	<i>Resultados de volumen mínimo para el proveedor A (1.4-1.6%)</i>	74
Tabla 24	<i>Resultados de volumen mínimo para el proveedor B a (1.2-1.4%)</i>	74
Tabla 25	<i>Resultados de volumen mínimo para el proveedor B a (1.4-1.6%)</i>	74
Tabla 26	<i>Comparación del volumen esperado y el volumen real utilizado de las mezclas de catalizadores</i>	97
Tabla 27	<i>Características físicas de las probetas fabricadas del proveedor A de las resinas</i>	103
Tabla 28	<i>Características físicas de las probetas fabricadas del proveedor B de las resinas</i>	104
Tabla 29	<i>Características de las probetas fabricadas para la determinación de la tensión máxima y el porcentaje de deformación del proveedor A de las resinas</i>	107
Tabla 30	<i>Características de las probetas fabricadas para la determinación de la tensión máxima y el porcentaje de deformación del proveedor B de las resinas</i>	108
Tabla 31	<i>Características de las probetas fabricadas para la determinación de la tensión máxima y el porcentaje de deformación del proveedor A de las resinas</i>	110
Tabla 32	<i>Condiciones experimentales para la elaboración de corbatines, en parámetros de Temperatura</i>	111
Tabla 33	<i>Condiciones experimentales para el parámetro de Humedad con proveedor A de resinas</i>	116



Tabla 34 Características de fabricación de las probetas fabricadas (tiempos, % de humedad, % de deformación y esfuerzo a la tensión) con proveedor A de resinas	117
Tabla 35 Características de las probetas para la determinación del volumen mínimo de catalizador requerido para el aglutinante del proveedor A	121
Tabla 36 Descripción de las probetas para la determinación del volumen mínimo de catalizador requerido para el aglutinante del proveedor B.....	121
Tabla 37 Características de las probetas de la prueba de efecto del tiempo de curado a volumen mínimo de catalizador, empleando el aglutinante del proveedor A.....	122
Tabla 38 Características de las probetas de la prueba de efecto del tiempo de curado a volumen mínimo de catalizador, empleando el aglutinante del proveedor B.....	123
Tabla 39 Características de las probetas de la prueba de efecto del tiempo de curado a volumen estándar de catalizador, empleando el aglutinante del proveedor A	123
Tabla 40 Características de las probetas de la prueba de efecto del tiempo de curado a volumen estándar de catalizador, empleando el aglutinante del proveedor B.....	124
Tabla 41 Características de las probetas fabricadas para el estudio de la relación de resinas.	124
Tabla 42 Características de las probetas para evaluar la sinergia entre la resina parte I del proveedor A y la resina parte II del proveedor B.....	125
Tabla 43 Características de las probetas para evaluar la sinergia entre la resina parte I del proveedor B y la resina parte II del proveedor A.....	126
Tabla 44 Características de las probetas para evaluar las mezclas de catalizadores empleando el aglutinante del proveedor A.....	126
Tabla 45 Características de las probetas para evaluar las mezclas de catalizadores empleando el aglutinante del proveedor B.....	126



INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Morfología de los granos de arena	10
Figura 2. Tipos de granos de arena.....	10
Figura 3. Esquema del proceso de fundición en arena	13
Figura 4. Configuración del grupo uretano.	31
Figura 5. Síntesis de Poliuretano.	32
Figura 6. Formación de poliuretano a partir de polioliol y diisocianato.	33
Figura 7. Mecanismo de reacción del poliuretano a partir del catalizador amínico terciario.	34
Figura 8. Estructura química de las aminas más usadas en el proceso PUCB.	35
Figura 9. Diseño del prototipo “corbatín”	43
Figura 10. Mezcladora.	44
Figura 11. Balanza Analítica.	45
Figura 12. Termómetro infrarrojo.....	45
Figura 13. Prensa de tracción.....	45
Figura 14. Mezclador “Caframo” utilizado en el sistema experiemntal.	47
Figura 15. Poliuretano rígido con el diseño de un corbatín.....	47
Figura 16. Representación del sistema experimental al momento de adicionar el catalizador.	47
Figura 17. Molde de poliuretano realizado con el diseño de un corbatín.....	47
Figura 18. Diseño experimental para la evaluación de temperatura de resinas.....	50
Figura 19. Diseño experimental para evaluar el efecto de humedad en las catalizadores.....	51
Figura 20. Noyos de arena después del ensayo a la tracción.....	52
Figura 21. Mezcladora de arena y aglutinante	53
Figura 22. Test Pieces Blower.	53
Figura 23. Contenedor a la izquierda y el empaque a la derecha.	54
Figura 24. Amine Vaporizer.....	54
Figura 25. Electronic Universal Sand Strength Machine.	55
Figura 26. Diseño experimental para evaluar el efecto del tiempo de curado.	59
Figura 27. Diseño experimental para evaluar la sinergia entre resinas.	60
Figura 28. Diseño experimental para evaluar el efecto de la sinergia entre catalizadores.....	61
Figura 29. Ilustración del marcador de dosificación del catalizador.	64
Figura 30. Promedio de esfuerzos a la tracción y % de deformación para el sistema Cold Box sin arena.	65
Figura 31. Distribución de pesos moleculares para los cuatro catalizadores.	66
Figura 32. Promedios de esfuerzos a la tracción y PDI.....	66
Figura 33. Curvas de deformación del prov. A, proporción de 1.2–1.4% para el catalizador 2.	67
Figura 34. Curvas de deformación del prov. B, proporción de 1.2-1.4% para el catalizador 2.	68
Figura 35. Curvas de deformación a proporción de 1.2-1.4% para el catalizador 2.	69
Figura 36. Curvas de deformación a proporción de 1.2-1.4% para el catalizador 2.	69
Figura 37. Curva de temperatura (baja) de reacción para el Catalizador 2, a 50/50 y 1.2-1.4% de proporción.....	70



Figura 38. Curva de temperatura (alta) de reacción para el Catalizador 2, a 50/50 y 1.2-1.4% de proporción.....	71
Figura 39. Curva de deformación, con proveedor A a 50/50 de resina.....	71
Figura 40. Curva de deformación, con proveedor B a 50/50 de resina.....	72
Figura 41. Gráfica de esfuerzo de tensión vs % deformación, para pruebas de humedad del catalizador 2 con uso de proveedor A de resinas.	73
Figura 42. Gráfica de esfuerzo de tensión vs % deformación, para pruebas de humedad del catalizador 2 con uso de proveedor B de resinas.	73
Figura 43. Resistencias de ambos proveedores en función del tiempo de curado para el volumen mínimo, a 1.2-1.4 y 1.5%.	75
Figura 44. Resistencias de ambos proveedores en función del tiempo de curado para el volumen estándar, a 1.2-1.4 y 1.4-1.6%.	76
Figura 45. Comparativa de desempeño para las relaciones de resina en el sistema Cold Box.	77
Figura 46. Comparación entre el desempeño de la sinergia entre las resinas de los proveedores A y B.....	78
Figura 47. Resistencias en función del tiempo de curado para las tres mezclas evaluadas (A, B y C) con el proveedor A.....	79
Figura 48. Resistencias en función del tiempo de curado para las tres mezclas evaluadas (A, B y C) con el proveedor B.....	79
Figura 49. Comparación de resistencias en función del tiempo de curado para los 4 catalizadores, empleando el aglutinante del proveedor A (1.2-1.4%).	80
Figura 50. Comparación de resistencias en función del tiempo de curado para los 4 catalizadores, empleando el aglutinante del proveedor B (1.2-1.4%).	81
Figura 51. Comparación de resistencias en función del tiempo de curado para los 4 catalizadores, empleando el aglutinante del proveedor A (1.4-1.6%).	82
Figura 52. Comparación de resistencias en función del tiempo de curado para los 4 catalizadores, empleando el aglutinante del proveedor B (1.4-1.6%).	82
Figura 53. Volumen mínimo para los cuatro catalizadores utilizando el proveedor A.	83
Figura 54. Volumen mínimo para los cuatro catalizadores utilizando el proveedor B.	83
Figura 55. Comparación del volumen mínimo de los cuatro catalizadores y sus mezclas respectivas empleando aglutinante del proveedor A y un porcentaje másico de resina en arena de 1.2-1.4%.	84
Figura 56. Fotografías de la unión de los granos de arena por medio de una capa fina de poliuretano.....	85
Figura 57. Comparación de las resistencias obtenidas con ambas mezclas de aglutinantes para evaluar la sinergia entre componentes de diferentes proveedores.....	95
Figura 58. Curva de deformación para los 4 catalizadores con resinas del proveedor A, con proporción de 1.2-1.4% a 45/55 de relación.	104
Figura 59. Curva de deformación para los 4 catalizadores con resinas del proveedor A, con proporción de 1.2-1.4% a 50/50 de relación.	105
Figura 60. Curva de deformación para los 4 catalizadores con resinas del proveedor A, con proporción de 1.2-1.4% a 55/45 de relación.	105



Figura 61. Curva de deformación para los 4 catalizadores con resinas del proveedor B, con proporción de 1.2-1.4% a 45/55 de relación.	106
Figura 62. Curva de deformación para los 4 catalizadores con resinas del proveedor B, con proporción de 1.2-1.4% a 50/50 de relación.	106
Figura 63. Curva de deformación para los 4 catalizadores con resinas del proveedor B, con proporción de 1.2-1.4% a 55/45 de relación.	107
Figura 64. Curva de deformación para el catalizador 1 con resinas del proveedor A y B, con proporción de 1.2-1.4% y 1.4-1.6%.	108
Figura 65. Curva de deformación para el catalizador 2 con resinas del proveedor A y B, con proporción de 1.2-1.4% y 1.4-1.6%.	109
Figura 66. Curva de deformación para el catalizador 3 con resinas del proveedor A y B, con proporción de 1.2-1.4% y 1.4-1.6%.	109
Figura 67. Curva de deformación para el catalizador 4 con resinas del proveedor A y B, con proporción de 1.2-1.4% y 1.4-1.6%.	110
Figura 68. Gráfica de temperatura baja de reacción para Catalizador 1, a relación 50/50.	111
Figura 69. Gráfica de temperatura alta de reacción para Catalizador 1, a relación 50/50.	112
Figura 70. Curvas de deformación del Catalizador 1 – Proveedor A.	112
Figura 71. Curvas de deformación del Catalizador 1 – Proveedor B.	113
Figura 72. Gráfica de temperatura baja de reacción para Catalizador 3, a relación 50/50.	113
Figura 73. Gráfica de temperatura alta de reacción para Catalizador 3, a relación 50/50.	114
Figura 74. Curvas de deformación del Catalizador 3 – Proveedor A.	114
Figura 75. Curvas de deformación del Catalizador 3 – Proveedor B.	115
Figura 76. Gráfica de temperatura baja de reacción para Catalizador 4, a relación 50/50.	115
Figura 77. Gráfica de temperatura alta de reacción para Catalizador 4, a relación 50/50.	116
Figura 78. Resistencias mecánicas del catalizador 1 (Proveedor A de resinas) para pruebas de humedad.	117
Figura 79. Resistencias mecánicas del catalizador 1 (Proveedor B de resinas) para pruebas de humedad.	118
Figura 80. Resistencias mecánicas del catalizador 3 (Proveedor A de resinas) para pruebas de humedad.	118
Figura 81. Resistencias mecánicas del catalizador 3 (Proveedor B de resinas) para pruebas de humedad.	119
Figura 82. Resistencias mecánicas del catalizador 4 (Proveedor A de resinas) para pruebas de humedad.	119
Figura 83. Resistencias mecánicas del catalizador 4 (Proveedor B de resinas) para pruebas de humedad.	120



Capítulo 1. Introducción

Recientemente la industria automotriz se encuentra en creciente demanda, por ser un sector competitivo de cuerpo completo, que busca generar una ampliación de mercado, servicios y empleos (AMIA, 2019), aportando un crecimiento económico (20.7% de PIB en julio de 2019) y generación de divisas, atrayendo inversión extranjera e incrementación en el percentil del Producto Interno Bruto (PIB) (PROMEXICO, 2018). Actualmente, México sigue siendo destacado como uno de los mejores productores automotrices a nivel regional en Latinoamérica.

La economía de México, a pesar de experimentar un decaimiento en el mercado con respecto a los reportes del 2018, se mantiene con actividad manufacturera y de exportaciones, colocándose por encima de Alemania y China, siendo éste, el sexto productor y tercer exportador de vehículos y autopartes a nivel mundial.

El pronóstico de mercado global de resinas de Cold Box 2020-2025 (MarketWatch, 2020), ofrece una visión completa de los próximos desafíos del mercado y oportunidades para mostrar el crecimiento de la industria de resinas de Cold Box durante un periodo de 2020 y 2025, donde están asociados aspectos clave con el mercado global que presentan un crecimiento, confines, estimaciones e impulsores; además, el índice de demanda y el desarrollo de datos revolucionarios son elementos de competencia, dejando un área de oportunidades extensa.

Uno de los procesos más utilizados en la industria automotriz para la fabricación de autopartes y motores, es el proceso de Cold Box de poliuretano, PUCB (Kroker & Wang, 2014) por sus siglas en inglés, ya que presenta métodos y desarrollo de alto rendimiento, especializado para la producción de fundiciones de acero y aluminio, que se caracteriza por su alta fiabilidad y productividad, además de contener una mayor calidad con respecto a otros procesos de moldeo.

Dentro de las fuentes de información que explican la metodología del proceso de Cold Box, tienen el enfoque de la utilización de resinas y las eficiencias que produce cuando se cambian diferentes catalizadores, sin embargo, la etapa de parámetros del proceso



es casi nula; por consecuencia la información de este proceso ha quedado un tanto abandonada. Por otra parte, no se tiene un estudio para el proceso de Cold Box sin la utilización de arenas, es por esto, un tanto más complicado llevarlo a la práctica, ya que resulta más complejo a la hora de fabricar moldes.

Con lo anterior es claro objetivo para un buen análisis de estudio y por su poco desarrollo, un excelente blanco para modelar y estandarizar diferentes parámetros para la fabricación de moldes con y sin arena, teniendo un control de calidad a nivel industrial.

Esto permitirá un avance significativo y sustancial, puesto que, con la ayuda del desarrollo teórico extraídas en fuentes de información, llevarlo a nivel experimental, es capaz de predecir las condiciones y arrojar datos confiables, de lo que sucede internamente en la estructura del molde, teniendo rendimientos del proceso de Cold Box. Como consecuencia, se tendrían: mejoras operativas, reducción de costos de proceso, mayor seguridad y cuidado del medio ambiente.

Para este proyecto de investigación, se presentan los antecedentes que conlleva el proceso de Cold Box, sustentando el planteamiento de los modelos a variar, a diferentes condiciones y comparaciones con otras sustancias empleadas durante el proceso de fabricación de moldes con y sin arena. Finalmente se analizan los resultados obtenidos, se dan conclusiones y las mejores recomendaciones acerca de la parametrización del proceso de Cold Box.



1.1 Objetivo general

Analizar el desempeño de una trialkilamina catalítica (con cantidades de DMPA en su mayoría) para el proceso de ColdBox, en la elaboración de moldes de poliuretano con y sin arena.

1.2 Objetivos particulares

Determinar los parámetros físicos para la síntesis de poliuretano, con y sin arena en la fabricación de moldes con los mejores rendimientos.

Analizar el desempeño de la trialkilamina en la fabricación de moldes mediante el proceso de ColdBox al modificar las variables de operación más importantes.

Analizar y evaluar las propiedades físicas de resinas con diferentes proveedores.

Realizar pruebas de caracterización a los moldes de poliuretano obtenidos con DMPA y correlacionar las resistencias mecánicas a la tracción con el mejor desempeño de la trialkilamina durante el proceso de ColdBox.

1.3 Alcance del proyecto

El presente trabajo se enfoca únicamente al efecto que tiene la trialkilamina DMPA en la fabricación de moldes de arena, para ello, se estudia la propiedad mecánica de los moldes a través de pruebas de tracción y su propiedad química por medio de cromatografía por permeación de gel. Para demostrar las ventajas o desventajas de emplear dimetilpropilamina se hacen comparaciones con las otras tres aminas sin abordar en detalle los resultados particulares de dichas aminas.

1.4 Hipótesis del proyecto

La síntesis de poliuretano se ve favorecida por la basicidad de la trialkilamina (DMPA: pH 11, 23 °C, 50 g/L) lo que influirá en la alta reactividad a menores cantidades de catalizador.



Capítulo 2. Antecedentes

El uso de metales ha tenido un gran impacto en el desarrollo de la humanidad. Comenzó con el hombre prehistórico, aprovechando las vetas de cobre que se encontraban en la superficie para crear adornos y herramientas (Portillo, 2009). Posteriormente, se descubrió que al calentar el mineral y llevarlo a un proceso de martilleo, el material se volvía maleable y se podían obtener formas más complejas. Esto dio origen a la metalurgia, donde las civilizaciones (con este avance tecnológico), fueron capaces de separar el cobre del resto de los minerales por medio de la fundición (Hoernes & Behn, 1934).

Con el cobre, se crearon utensilios del hogar, adornos, herramientas, armas, etc. Después, observaron que al fundirlo con estaño se obtenía un material aún más resistente, el bronce. Se fabricaron armas y materiales de construcción con mayor dureza y durabilidad. Sin embargo, cuando las civilizaciones fueron capaces de alcanzar la temperatura necesaria para fundir el hierro, éste último, tuvo mayor importancia, ya que a pesar de no ser tan resistente como el bronce, era mayor en abundancia (Hoernes M. , 1945). El hierro permitió la fabricación en serie de armas y herramientas, revolucionando así las civilizaciones.

En la actualidad, los productos de la metalurgia son tan importantes, que están en todos nuestros alrededores, como parte de nuestros celulares, como adornos, llaves, material de construcción de nuestras casas, etc. Para obtener estos productos existen cuatro familias de procesos de producción (DeGarmo, Black, & Kohser, 2003):

- **Fundición:** este proceso permite fabricar formas extremadamente complejas, pero, la pieza final puede presentar defectos debido a la contracción y porosidad.
- **Eliminación de metal:** con este método se puede lograr una gran precisión, pero se van generando desechos conforme se corta el material.
- **Deformación:** ofrecen una alta tasa de producción, no obstante, los equipos necesarios para el proceso son costosos.



- **Consolidación:** este proceso permite obtener piezas largas y complejas, pero en unión pueden llegar a presentar diferentes propiedades a las del material.

2.1 Generalidades de fundición

Los primeros objetos obtenidos por fundición se fabricaron entre los años 4,000 y 3,000 a.C., donde se empleaba piedra y metal para fundir cobre (Kalpakjian & Schmid, 2008). Hoy en día el proceso de fundición ha evolucionado y se ha diversificado a causa de las diferentes necesidades que tienen las industrias, generando una gran variedad de procesos que difieren en características como; el nivel de complejidad deseado, la calidad del acabado superficial, la precisión dimensional, la tasa de producción, el costo, las propiedades específicas del molde, etc.

De forma general, los procesos de fundición se llevan a cabo en tres etapas principales; el vaciado del metal fundido en un molde, que le dará la forma que se desea manufacturar, la solidificación del metal al dejarlo enfriar a temperatura ambiente, y por último, la separación de la pieza del molde (Villacís, 2015; Blair & Stevens, 1995).

Las principales diferencias entre los procesos son: el material del molde, el proceso de fabricación, y la forma de alimentar el metal fundido. La clasificación más conocida es por el tipo de molde.

2.1.1 Moldes desechables

Su nombre se debe a que son de un único uso, ya que después de verter el metal fundido y dejar que se solidifique, se rompe el molde para obtener la pieza. Se compone de un material refractario, esto significa que no se descompone a la alta temperatura a la que se encuentra el metal fundido. Además, por lo regular contiene una mezcla de aglutinantes que le otorga al molde propiedades específicas, de acuerdo con su aplicación. El material más usado para estos procesos es la arena, sin embargo, también se usa el yeso, la cerámica y materiales similares (Kalpakjian & Schmid, 2008).



La elección del material para el proceso de fundición dependerá de la dimensión, forma, peso, costo y cantidad de moldes a producir. Un aspecto importante para considerar en la industria es que la tasa de producción de piezas dependerá del tiempo que toma fabricar los moldes. Entre las ventajas que tienen estos procesos es que son ideales para cualquier tipo de metales o aleaciones y para fabricar piezas con formas complejas (Villacís, 2015).

2.1.2 Moldes permanentes

Son moldes de múltiple uso, ya que, por su diseño, al final de la fabricación de una pieza, se pueden retirar con facilidad. Están hechos de acero refractario o fundiciones de hierro aleadas que necesariamente deben estar recubierta con un material refractario, como silicato de sodio y arcilla, otra posibilidad para recubrir los moldes de hierro es rociar en su interior una película de grafito. Como es de esperar, estos tipos de moldes solo se les pueden verter metales con menor punto de fusión, por ejemplo; estaño, plomo, zinc, aluminio, cobre, entre otros. Si se desea fundir metales con mayor punto de fusión como el acero se emplean moldes de grafito o se adapta un sistema de refrigeración continua al molde (Villacís, 2015).

Emplear moldes de metal implica una mayor transferencia de energía con el medio, esto genera que la pieza solidifique con mayor rapidez, sin embargo, afecta a la microestructura y al tamaño de grano de la pieza (Kalpakjian & Schmid, 2008). Por otra parte, este proceso tiene una buena tolerancia dimensional, las piezas se obtienen con un buen acabado superficial y con propiedades mecánicas uniformes (Villacís, 2015).

El proceso se puede llevar a cabo, tanto de manera manual como de forma automatizada. Es posible obtener hasta miles de piezas con un molde. No obstante, con el uso, la precisión se va perdiendo y se debe reemplazar. A diferencia de los moldes desechables, los permanentes ofrecen menor flexibilidad en cuanto al diseño (Villacís, 2015).



2.1.3 Moldes compuestos:

Son fabricados con más de un material, poseen una parte desechable, así como una permanente, lo que les permite aumentar la resistencia del molde, modificar el costo de éste y tener un mayor control sobre la rapidez de enfriamiento (Kalpakjian & Schmid, 2008). En la Tabla 1, se presenta a detalle los beneficios de cada uno de estos procesos.

Tabla 1

Resumen de procesos de fundición

Proceso	Ventajas	Limitaciones
En arena	Casi cualquier metal fundido, sin límite en el tamaño, forma o peso de la parte; bajo costo del herramental.	Se requiere algún acabado; acabado superficial relativamente grueso; tolerancias amplias.
Molde en cáscara	Buena precisión dimensional y acabado superficial; alta capacidad de producción.	Tamaño limitado de la pieza; modelos y equipos costosos.
Molde evaporativo	La mayoría de los metales fundidos, sin límite de tamaño; partes de formas complejas.	Los modelos tienen baja resistencia y pueden ser costosos para pequeñas cantidades.
Molde de yeso	Partes de formas intrincadas; buena tolerancia dimensional y acabado superficial; baja porosidad.	Limitado a metales no ferrosos; límite al tamaño de la parte y al volumen de producción; tiempo relativamente largo para fabricar el molde.
Molde cerámico	Partes de formas intrincadas; partes con tolerancias cerradas; buen acabado superficial.	Tamaño limitado de la parte.
Por revestimiento	Partes de formas intrincadas; excelente acabado superficial y precisión; casi cualquier metal fundido.	Partes de tamaño limitado; modelos, moldes y mano de obra costosos.
Molde permanente	Buen acabado superficial y tolerancia dimensional; baja porosidad; alta capacidad de producción.	Alto costo del molde; partes de tamaño y complejidad limitados; no es adecuado para metales con alto punto de fusión.
A presión en matriz	Excelente precisión dimensional y acabado superficial; alta capacidad de producción.	Alto costo de la matriz; partes de tamaño limitado; generalmente limitado a metales no ferrosos; largo tiempo de entrega.
Centrífuga	Grandes partes cilíndricas o tubulares con buena calidad; alta capacidad de producción.	Equipo costoso; partes de forma limitada.

NOTA. Recuperado de "Manufactura, ingeniería y tecnología", de Kalpakjian, S. & Schmid, S., 2008, p. 286, Edo. México, México: PEARSON Educación.



2.2 Generalidades de la arena

La arena es un material inorgánico compuesto por granos de mineral (SiO_2) que varían en tamaño (aproximadamente 0.05 a 2 mm de diámetro) (Rojo, 2013). Para producir piezas desde tamaños de dimensiones y formas variables y complejas a partir de la fundición, es necesario el estudio de las arenas de moldeo con las cuales se estudiarán junto con el proceso de Cold Box, que garanticen un buen desarrollo efectivo de acabado superficial.

La principal arena empleada en la mayoría de las industrias de fundición es la arena sílica (SiO_2), seguida de arena de zirconio (ZrSiO_4), la olivina ($(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$), la mulita ($2\text{SiO}_2 - 3\text{Al}_2\text{O}_3$) y otras sintéticas (aluminosilicatos). Para la selección de la arena, debe de cumplir con las características apropiadas, tales como:

- Composición química
- Tamaño y forma del grano de arena
- Distribución granulométrica
- Compatibilidad con el sistema de aglutinación
- Estabilidad dimensional a exposición de altas temperaturas, y
- Costo

La *arena sílica* está formada por granos de dióxido de silicio (SiO_2), se caracteriza por tener una alta pureza y un comportamiento químico neutro, ya que su composición suele ser 100% de SiO_2 (46.7% de Si y 53.3% de O_2). Se emplea para la fabricación de moldes y corazones que se utilizan en el proceso de Cold Box, para la fundición de aluminio y hierro, por las siguientes razones:

- ✓ Es abundante en la naturaleza
- ✓ Fácil extracción en depósitos de minerales naturales
- ✓ Existen gran variedad de tamaños y distribuciones
- ✓ Altamente refractaria
- ✓ Resistencia a las altas temperaturas
- ✓ Mayor compatibilidad con la mayoría de los aglutinantes orgánicos e inorgánicos, y
- ✓ Bajo costo en relación con otras arenas



La selección de las materias primas utilizadas en la preparación de moldes para la fundición tiene que ser consecuencia de un análisis respecto a la forma en que dichos materiales deben responder a diferentes factores que influyen notablemente en el diseño y tamaño de la pieza, tales son el tipo de metal requerido, temperatura de vaciado y método de moldeo. Dichas características estudiadas sobre la arena son: granulometría de la arena, forma de los granos, porcentaje de humedad y densidad aparente.

2.2.1 Granulometría

La granulometría es la distribución de las partículas granulares de diversos tamaños y formas, que constituye una de las principales propiedades físicas de la arena de moldeo que impacta directamente sobre la resistencia y el producto final del fundido, indicando el tamaño o volumen del grano y la distribución que posee.

Existen índices de finura, impuestos por el comité de la división de arenas americana (AFS - GFN, por sus siglas en inglés) que indica el perfil o contorno físico de la arena, como un método de selección para determinados procesos, constituyendo un compromiso con las especificaciones superficiales de recubrimiento y la permeabilidad al gas. La distribución de los tamaños de las partículas se realiza mediante el empleo de mallas de aberturas cuadradas, de diferentes tamaños:

Tabla 2
Tamaño de grano de la arena

Tamiz ASTM C 33 ⁽¹⁾	Tamiz NOM C 111 ⁽²⁾	Abertura nominal, mm.
9.5	G 9-5	9.5
4.5 (No.4)	G 4.75	4.75
2.36 (No. 8)	G 2.36	2.36
1.18 (No.16)	M 1.18	1.18
0.600 (No.30)	M 0.600	0.600
0.300 (No.50)	M 0.300	0.300
0.150 (No.100)	M 0.150	0.150

NOTA. (1) Norma de Estandarización Internacional. (2) Norma Oficial Mexicana. Recuperado de "Granulometría de la arena", de Muciño, A. & Sana Ana, L., 2017, p. 4, México: Facultad de Arquitectura, UNAM.



En la norma ASTM C 33 se estipulan los requisitos que permiten una relativa amplitud de variación en la granulometría del agregado fino.

2.2.2 Forma del grano

Los granos de arena pueden clasificarse por su morfología, tales como: redondeados, subangulares, angulares y compuestos. Para definir de una manera más precisa la forma de los granos, se utiliza una relación de la superficie real del grano a la superficie externa que tendría.

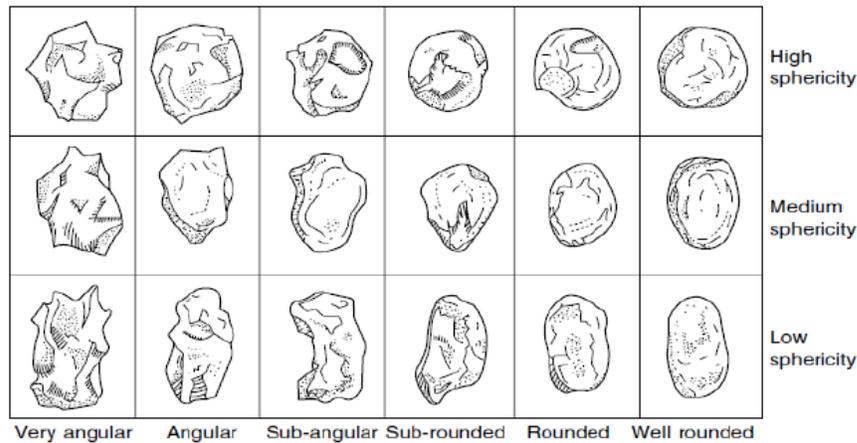


Figura 1. Morfología de los granos de arena (Rojo, 2013).

La forma subangular ofrece mejor compactación, homogeneidad en los granos, menor permeabilidad, cohesión y aptitud al moldeo intermedia entre un grano angular y uno redondeado. A pesar de que los granos redondeados presentan un mayor espaciamiento entre sí, los angulares se comprimen unos con otros con menor fuerza, teniendo una mayor permeabilidad.

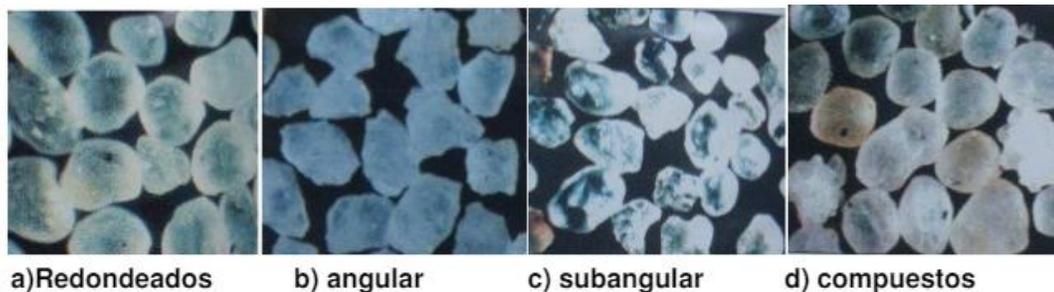


Figura 2. Tipos de granos de arena.



2.2.3 Densidad

La densidad relativa que presenta la cantidad de granos en un volumen determinado será clave circunstancial en la compactación, resistencia y permeabilidad en el moldeado.

Cumple con una relación equitativa donde, a mayor densidad, mayor resistencia tendrá el volumen del molde fabricado, esto se debe a la unión y formación de ordenamiento que tiene entre los granos y pueden proveer una densidad mayor.

Es por esto que los granos redondos poseen una buena compactación y pueden proveer una densidad entre 8 a 10% mayor que la de un grano angular.

2.2.4 Permeabilidad

La permeabilidad de la arena facilita el paso a través de su masa, los gases provenientes del interior del molde. Estos gases pueden ser el aire naturalmente encerrado dentro del molde que debe ser desplazado por el total líquido que ingresa por el sistema de alimentación de la pieza. Estos gases provienen de la reacción, son gases que se desprenden de la aleación al momento de solidificarse.

2.2.5 Durabilidad

La durabilidad determina los ciclos que puede hacer la arena en pruebas mecánicas antes de perder cualquiera de sus propiedades descritas anteriormente. La principal propiedad que desmejora con la rotación de la arena es la resistencia a compresión, debido a la calcinación de algunas sílices que se encuentran cuando entra en contacto con las aleaciones líquidas, ya que de ellas pierden su capacidad cohesionante (pierde la forma o tamaño del grano de la arena), así como también la introducción de nuevos contaminantes que produzcan una menor calidad de arena.

2.3 Fundición en arena

El proceso de fundición en arena ha sido y sigue siendo el más usado. De acuerdo con Black y Kohser (2012), es el responsable de más del 90% de todas las fundiciones de metal que se realizan. Un ejemplo claro de su importancia es Estados Unidos, donde al



año se producen 15 millones de toneladas de metal por este método (Kalpakjian & Schmid, 2008).

Su amplio uso, se debe a la posibilidad de obtener piezas fundidas con gran complejidad y su resistencia para soportar el colado de prácticamente cualquier metal, incluido el titanio, que posee una temperatura de fusión de 1,668°C. Entre sus aplicaciones. se encuentra la fabricación de bases para máquinas, impulsores de turbinas, propulsores, accesorios de plomería, autopartes y componentes de equipo agrícola y de ferrocarriles (Kalpakjian & Schmid, 2008)

2.3.1 Descripción del proceso

Al tratarse de una fundición, el proceso consiste, como se mencionó anteriormente, en tres etapas principales; vaciado, solidificación y remoción de la pieza. A continuación, se presenta el procedimiento donde se añade la etapa de la fabricación del molde de arena (Black & Kohser, 2012).

- a) En la arena se coloca el modelo (objeto usualmente de madera, plástico o metal que tiene la forma de la pieza a fabricar) para realizar la impresión. El molde se puede hacer en dos o más segmentos, para retirar el modelo antes de la colada.
- b) Para añadir el sistema de alimentación, se corta en la parte superior del molde una abertura llamada bebedero, y se conecta a unos canales horizontales que reciben el nombre de corredores.
- c) Se retira el modelo y se realiza la colada, usualmente por medio de gravedad. El metal fundido pasa los corredores y entra en la cavidad que dejó el modelo a través de aberturas que se denominan compuertas.
- d) Se deja pasar el tiempo necesario para que se solidifique el metal. Posteriormente, se rompe el molde.
- e) La pieza fundida se limpia y se realiza otro molde para la siguiente colada.

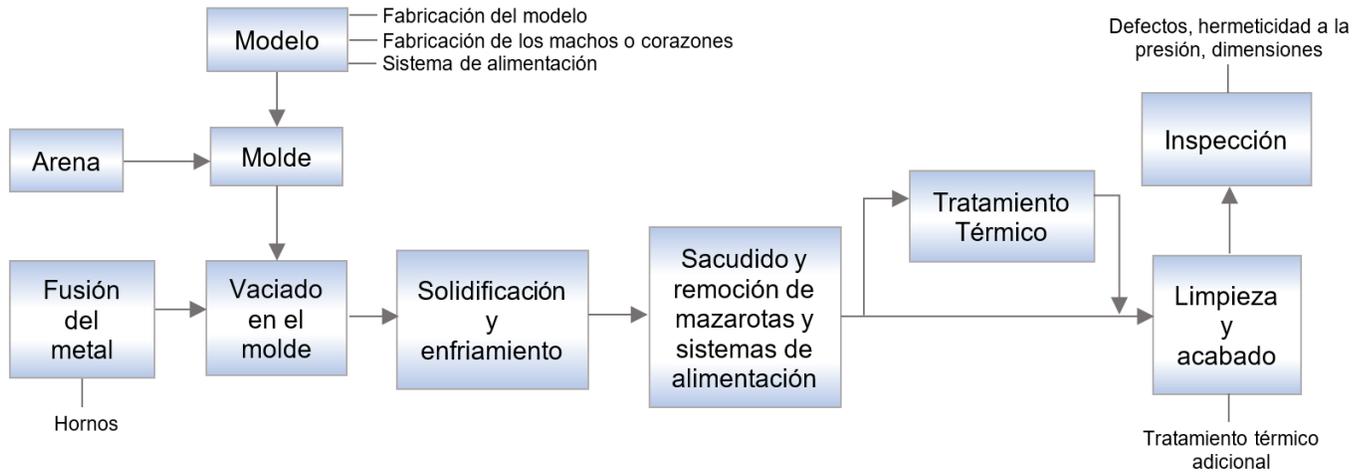


Figura 3. Esquema del proceso de fundición en arena. Recuperado de Manufactura, ingeniería y tecnología; Kapaljian, S., Schmid, S.; 5ta Edición; 2008.

2.3.2 Modelos

En la fabricación de los moldes, es necesario emplear un modelo o patrón, con el cual se le da a la mezcla de arena, la forma externa de la pieza de metal que se desea producir. Se diseñan a partir de las necesidades y aplicaciones específicas de cada proceso, como el tamaño y forma de la pieza de metal, precisión dimensional, sobredimensionamiento para un mecanizado posterior, contracción de metal, etc. Para adaptar el modelo a las aplicaciones mencionadas, éste se puede fabricar de madera, plástico o metal, considerando el número de fundiciones que el modelo debe realizar, ya que cada material tiene diferente resistencia y durabilidad.

La clasificación de los modelos es de acuerdo con el número de partes de las que se compone; modelos de una sólo parte, divididos y de placa bipartidos (Kalpakjian & Schmid, 2008).



- **Modelos de una sólo pieza:** también conocidos como modelos sueltos o sólidos, se fabrican principalmente de madera, por lo que son económicos, pero su uso se limita a piezas de formas simples y en la producción de pocos moldes por modelo.
- **Modelos divididos:** se componen de dos partes, donde cada una es una porción de la pieza de metal deseada, esto permite la fabricación de fundiciones más complejas.
- **Modelos de placa bipartidos:** por lo normal, se fabrican de metal y dan la posibilidad de automatizar el proceso a partir de máquinas de moldeo. Se basa en la construcción de modelos de dos partes, donde cada parte se coloca en los lados opuestos de una misma placa.

2.3.3 Noyos

También conocidos como machos o corazones, los noyos son necesarios cuando la pieza de fundición debe presentar cavidades o pasajes internos, esto se presenta regularmente en piezas para motores automovilísticos o en el cuerpo de una válvula. Su fabricación, principalmente, es por medio de agregados de arena, ya que deben poseer alta resistencia, permeabilidad, ser de un material refractario y tener buena colapsabilidad. No obstante, también se pueden llegar a fabricar con yeso, cerámicos o metal. Para darles la forma deseada, los noyos se crean a partir de las cajas de corazones, que son las semejantes a los modelos para la fabricación de moldes.

Uno de los problemas que se presentan en el uso de noyos, es hacer que se mantengan en una posición determinada durante el vaciado del metal fundido, por ello, se emplean soportes metálicos que los fijan en un lugar específico. Similar a los moldes, los noyos suelen fabricarse por el proceso shell, autofraguado, y cold box (Kalpakjian & Schmid, 2008).

2.3.4 Moldes

Como se ha explicado con anterioridad, el molde es una pieza fabricada con arena que contiene en su interior, un hueco con la forma de la pieza de fundición por fabricar. Sin



embargo, es un sistema conformado por los siguientes componentes (Kalpakjian & Schmid, 2008):

1. La caja: sirve como soporte del molde.
2. Copa de vaciado: también llamada basín, es por donde se vierte el metal fundido.
3. Bebedero: es la zona por la que desciende el metal fundido dentro del molde.
4. Canales de alimentación: son corredores que conectan el bebedero y la cavidad del molde. Las entradas a la cavidad se denominan compuertas.
5. Mazarotas: se encargan de añadir más metal fundido al molde conforme éste se empieza a contraer en la solidificación.
6. Noyos: piezas fabricadas usualmente por arena, se colocan y sujetan dentro de la cavidad para crear huecos en la pieza de fundición. También se pueden emplear para definir su superficie interior o exterior.
7. Respiradores: también denominados vientos, sirven para extraer los gases que se producen al contacto del metal fundido con el material del molde y los noyos, así como, para retirar el aire que se encuentra dentro del molde, conforme se introduce el metal fundido.

2.3.5 Sistemas de Moldeo

Para que la arena adquiriera la dureza necesaria para soportar el metal fundido, se le añaden sustancias adicionales y se somete a algún proceso de curado. A este conjunto de elementos se le denomina sistema de moldeo. El sistema más antiguo es el moldeo con arena verde; consiste en mezclar arena con arcilla, agua, y otros aditivos para proporcionar al molde propiedades específicas. Después de la segunda guerra mundial, se llevó a cabo un gran desarrollo en los sistemas de moldeo (Rojo, 2013), se crearon métodos que aportaban mejor resistencia a los moldes, mayor precisión dimensional, colapsabilidad, etc. Entre los sistemas de moldeo más destacados, se encuentran los siguientes: moldeo en verde, método de película seca, silicato de sodio-CO₂, hot box, cold box y autofraguado (o no bake).



En la actualidad, existen diferentes tecnologías para cada uno de los sistemas anteriores, que difieren principalmente en el tipo de aglomerante y catalizador que emplean. En la Tabla 4 se hace una recopilación de la evolución que han tenido.

2.3.5.1 Moldeo en verde

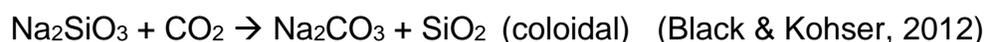
Se compone de una mezcla de arena, arcilla, agua y aditivos como; almidones, cereales o dextrinas, que aumentan la fuerza y dureza del molde. Se denomina “verde”, porque la arena aún se encuentra húmeda cuando se vierte el metal fundido. Es el método más usado para fabricar piezas fundidas, debido a que; es el método menos costoso, la arena se puede reciclar, y es posible fabricar piezas de gran tamaño, forma o peso (Black & Kohser, 2012). Una desventaja del sistema es su pobre tolerancia y acabado superficial del producto final, en comparación con los otros sistemas de moldeo, lo cual genera una limitación en la fabricación de piezas pequeñas y con gran complejidad. También, suele ser lenta la tasa de producción, posee un rendimiento entre el 50% y 85%, y la resistencia del molde, está por debajo de la obtenida con otros sistemas.

2.3.5.2 Método de película seca

En este sistema, se emplean mezclas similares a las del moldeo en verde, pero antes de verter el metal fundido, se seca el molde por medio de sopletes o por el contacto con aire. Los moldes al secarse adquieren mayor rigidez y resistencia, lo que permite su uso para fundiciones de gran tamaño (Villacís, 2015).

2.3.5.3 Silicato de Sodio - CO₂

El silicato de sodio también llamado vidrio soluble, sirve como aglutinante al encontrarse en estado líquido a temperatura ambiente. Para fabricar los moldes suele mezclarse la arena con 3 a 6% de silicato de sodio, colocarse en el modelo y hacer pasar una corriente gaseosa de CO₂, la cual inicia la reacción de endurecimiento que se presenta a continuación:





A diferencia de otros sistemas, el gas que se emplea para endurecer la mezcla no es tóxico, inflamable, o presenta mal olor. Sin embargo, después de verter el metal fundido, la resistencia del molde incrementa aún más, generando que estos moldes tengan una colapsabilidad muy baja, dificultando la separación de la pieza fundida del molde. Para corregir esto, se suelen añadir aditivos a la mezcla de arena y silicato de sodio, por lo que al añadir el metal fundido se queman los aditivos y mejora la colapsabilidad del material.

2.3.5.4 Hot Box

En este sistema, tal como en el método de la película seca, se seca el molde antes de verter el metal fundido, pero se realiza en hornos, con lo cual se disminuye aún más la humedad del molde, aumentando en gran medida la resistencia, mejorando la precisión dimensional y el acabado superficial del producto final. Por otra parte, el aglomerante es distinto al del moldeo en verde, en este sistema se suele emplear una resina orgánica.

Las desventajas que presenta son; una mayor distorsión del molde, mayor susceptibilidad de la pieza fundida hacia el desgarramiento en caliente, y una menor tasa de producción por el tiempo que tarda el molde en secarse (Villacís, 2015).

2.3.5.5 Autofraguante

También conocidos como procesos No-bake o Aiset, se desarrollaron después de los procesos de Hot-box con el objetivo de mejorar la productividad y eliminar el uso de hornos, para disminuir costos.

Se caracteriza por el bajo uso de aglomerante, utilizando entre 1% a 3%. Así como el proceso de silicato de sodio, la arena mezclada con el aglomerante presenta una consistencia moldeable hasta que se agrega un tercer componente, en este caso es un catalizador líquido, que le da dureza al molde. Junto con el sistema Cold-box, son llamados procesos de curado en frío, debido a que, el curado se produce a temperatura ambiente (Kalpakjian & Schmid, 2008).



2.3.5.6 Cold-box

En este sistema, se emplea una mezcla de arena, resina (compuesta por sustancias tanto orgánicas como inorgánicas), y un catalizador. Posee características parecidas como el autofraguante, la diferencia radica en que el catalizador se encuentra en estado gaseoso. Son excelentes para fabricar moldes o noyos de tamaño pequeño y con figuras complejas; sin embargo, son procesos más costosos que el moldeo en verde.

De acuerdo con Ashland-Südchemie-Kernfest GmbH (ASK Chemicals), el uso principal del sistema Cold box se encuentra en la industria de fundición automotriz de hierro y aluminio, para la producción de motores, discos de freno, turbocompresores, piezas hidráulicas, cabezas de cilindro y bloques de motor.

A continuación, se presentan algunos ejemplos, de diferentes tecnologías Cold box desarrolladas por ASK Chemicals y su nombre comercial:

Tabla 3

Ejemplos de tecnologías Cold box

Proceso	Nombre Comercial	Descripción
Phenolic urethane cold box (PUCB)	ISOCURE	Alta productividad y bajo costo.
Epoxy acrylic SO₂ cold box (EASO₂)	ECOCURE, HE, SL, RS, BLUE	El curado más rápido. La composición más baja en contaminantes y menor emisión de estos.
Hybrid phenolic epoxy (HPE)	ISOMAX	La precisión dimensional más alta.
Resol CO₂ (CO₂)	NOVANOL	Resina basada en agua. Funciona con la mayoría de las arenas.
Akaline Phenolic cold box (APCB)	BETASET	Excelentes propiedades de separación.



Tabla 4
Cronología de aglutinantes más usados en la industria

Introducción Comercial	Sistema	Aglomerante	Catalizador
Antes de 1950	Moldeo con arena verde (Ammen, 1979)	Agua, arcilla, 12.0-19.0%	Ninguno
1950	Moldeo con aceite	Combinaciones de aceite (hasta 20 ingredientes), cereal, agua, agente de liberación, 2-3%	Ninguno
1950	Shell	Resina fenólica novolak y hexametilentetramina	Ninguno
1952	Silicato/CO ₂	Silicato de sodio, agua, 3-5%	CO ₂
1953	Aceites autofraguantes al aire	-	-
1958	Autofraguante fenólico catalizado por ácido	Resina fenólica	-
1958	Autofraguante alcohol furfurílico catalizado por ácido	Resina reactiva tipo furano	Ácidos sulfúrico, sulfónico o fosfórico
1960	Autofraguante furánico	Alcohol furfurílico (de hojas de elote, cáscaras de arroz), 0.9-2.0%	-
1962	Hot-box fenólico/alcohol furfurílico	Fenol, alcohol furfurílico, urea, formaldehído, 1.5-2.0%.	Cloruro de amonio, nitrato de amonio
1965	Autofraguante Aceite Uretano	Resina de aceite, isocianato polimérico 1.0-2.0%	Amina y compuestos metálicos
1967	Cold-box fenólico CO ₂	Resina fenólica	CO ₂
1968	Cold-box fenólico/uretano/amina	Resina fenólica, isocianato polimérico, 0.8-1.5%	Amina
1968	Autofraguante silicato éster	Silicato de sodio, 2-4%	Éster
1970	Autofraguante Fenólico Uretano	Poliol fenólico, isocianato, 0.8-1.75%	Amina
1977	Alcohol furfurílico SO ₂	Furano fenólico modificado, silano, peróxido orgánico.	SO ₂
1978	Autofraguante poliol uretano	Resina de poliol, isocianato	Amina
1978	Warm-box alcohol furfurílico	20% menos de resina que en Hot box	Sales de cobre del ácido toluenosulfónico
1980	Cold-box fenólico alcalino	Resina fenólica alcalina 2.0-3.5%	CO ₂
1982	FRC SO ₂	Resina acrílica, 0.5-2.0%	SO ₂
1983	Epoxi SO ₂	Resina epoxi, 0.5-2.0%	SO ₂
1984	Autofraguado fenólico éster	Resina fenólica resol, 1.0-1.5%	Éster (orgánico, alcohol)
1985	Cold-box fenólico éster	Agua soluble	Éster (formiato de metilo)
1992	Fosfato de aluminio	Fosfato de aluminio, fosfato u oxido de zinc, oxido de magnesio, 2.0-8.0%	Ninguno
1998	GMBOND	Aglomerante basado en proteínas (colágeno), 1.0%	-
2000	Silicato curado sin CO ₂	Silicato de sodio, polímero de carbohidratos, 3.0%	Triacetina, diacetina

NOTA. Modificación de la Tabla 4 de "Handbook of environment and waste management: Volume 2: Land and groundwater pollution control", de Hung, Y., Wang, L. & Shamma, N., 2013, p. 503, World Scientific.



Capítulo 3. Cold Box Fenólico Uretano

Introducido comercialmente en 1968 por la empresa Ashland Oil & Refining Co. actualmente como ASK Chemicals, el proceso Phenolic-Urethane Cold Box (PUCB) fue desarrollado para ofrecer un sistema capaz de fabricar moldes y noyos de fundición a temperatura ambiente, con un tiempo de curado corto y a bajo precio (DE Patente nº 1583521, 1967). Semejante al proceso de silicato/CO₂; primero, se mezcla un aglutinante con arena, se vierte dentro de un modelo para darle la forma deseada, y se endurece la mezcla por medio de una corriente gaseosa.

El aglutinante es un sistema de dos componentes. El primero contiene un poliol con al menos dos grupos hidroxilo por molécula, usualmente, es una resina fenólica. El segundo componente es un poliisocianato con al menos dos grupos isocianato en su molécula (WO Patente nº 075351, 2017). Ambos componentes poseen diversos disolventes y aditivos que permiten que se lleve a cabo la reacción con el catalizador, y aportan diferentes propiedades al molde.

La corriente gaseosa, se compone de una amina terciaria que se transmite a la mezcla de arena a través de un gas inerte, como puede ser aire, CO₂ o N₂ (Beeley, 2001).

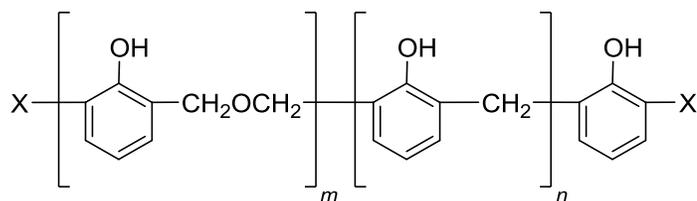
3.1 Características del proceso

Las primeras características con las que se definió al proceso PUCB fueron las siguientes (DE Patente nº 1583521, 1967):

1. La composición del sistema para la producción de núcleos de fundición y moldes está basada en resinas fenólicas líquidas o solubles en solventes, poliisocianatos orgánicos, catalizadores de curado (compuestas por aminas terciarias) y partículas de relleno inertes.
2. La resina fenólica es un producto de condensación de un fenol con formaldehído.



3. La resina fenólica es una resina novolak; posee la siguiente fórmula general:



4. El poliisocianato es un poliisocianato aromático; diisocianato de difenilmetano.
5. El disolvente es una mezcla de un disolvente aromático y uno polar.
6. El disolvente polar es furfural, alcohol furfurílico, acetato de 2-etoxietilo, etilenglicol monobutil éter, diatilenglicol monobutil éter, alcohol diacetona o una mezcla de estos.
7. Las composiciones de moldeo se tratan con una amina terciaria gaseosa a temperatura ambiente.
8. La amina terciaria se suspende en una corriente de gas inerte y se pasa a través del compuesto de moldeo.
9. Se usa trimetilamina o trietilamina.

En la actualidad, el proceso mantiene la mayoría de las características anteriores. Sin embargo, con la tecnología que se ha desarrollado y los requerimientos que deben cumplir los estándares de calidad, la composición de los disolventes se ha modificado con el fin de reducir las sustancias peligrosas tanto para el medio ambiente como para la salud. En cuanto a las aminas, actualmente las más empleadas en el proceso son las siguientes; dimetilpropilamina, dimetilisopropilamina, dietilmetilamina y trietilamina.



3.1.1 Ciclo de producción

Las etapas del proceso siguen siendo las mismas. A través de un ciclo rápido, se hace la secuencia de soplado, gaseado, purga y extracción de la pieza o molde (Esquivel, 2010).

3.1.1.1 Soplado

De acuerdo con Knop & Pilato (1985), para iniciar la producción del molde, se mezcla la arena con la resina fenólica por medio de una mezcladora, de forma continua o por lotes. Posteriormente, se le adiciona la resina con diisocianato, lo que da como resultado una arena con buena fluidez y con un tiempo de trabajo de 2.5 horas.

Después, la arena obtenida es introducida por medio de tubos de soplado dentro del herramental, que puede ser, tanto una caja de corazones o un modelo. El aire dentro del herramental se expulsa a través de los respiraderos de escape, lo que permite la compactación de la mezcla y evita defectos en el molde o noyo (Esquivel, 2010 y Bakhtiyarov & Overfelt, 2003).

3.1.1.2 Gaseado

Esta etapa es la que diferencia al proceso PUCB sobre los otros, ya que endurece al molde o noyo de manera instantánea y tal como menciona Beeley (2001), el endurecimiento por gas se adapta bien a la producción de moldes a gran escala y no es particularmente difícil integrar el sistema gaseoso de curado rápido al ciclo de una máquina.

El catalizador (por lo regular una trietilamina) se atomiza y se mezcla con una corriente de aire o CO₂, se introduce por la entrada de gas de la máquina sopladora de corazones y pasa a través de la mezcla de arena, lo que endurece de manera instantánea a la arena (Knop & Pilato, 1985 y Aguirre, 2013). Se prefiere utilizar como gas inerte al CO₂, ya que los vapores de amina son altamente inflamables y pueden llegar a explotar a ciertos límites cuando se mezcla con aire. La cantidad de amina requerida es el 0.05% del peso de la arena (Knop & Pilato, 1985).



3.1.1.3 Purga y extracción

Posterior al proceso de endurecimiento, una corriente de aire se hace pasar a través del herramental y la arena, con el objetivo de eliminar el exceso de catalizador, este es absorbido mediante ácido fosfórico o incinerado (Knop & Pilato, 1985). Finalmente, el noyo o molde se retira del herramental y puede ser usado.

3.1.2 Ventajas

Los beneficios que ofrece el proceso Cold Box, se pueden dividir en tres grupos; propiedades del molde o noyos, aspectos del proceso, y beneficios económicos.

Propiedades del molde o noyos:

- Mayor calidad, en comparación con otros procesos de moldeo.
- Buena resistencia a la humedad.
- Alta resistencia a la tracción.
- El límite de tamaño del molde depende únicamente de los equipos.
- Alcanza una buena dureza con poco consumo de catalizador.
- Buenas características de rompimiento que facilitan la recuperación de la arena.
- Buena resistencia de los noyos durante el vaciado del metal fundido.

Proceso:

- Alta rapidez de curado.
- El proceso tiene un tiempo adecuado, independiente de la rapidez de curado.
- La mezcla arena/aglutinante posee alta fluidez, deformabilidad y plasticidad, por lo que es posible soplarla en formas geométricas complejas.
- Posibilidad de fabricación de noyos pequeños con gran complejidad.
- Es posible trabajar con cualquier tipo de arena, debido a la excelente adhesión del aglutinante.
- Se mejora la precisión dimensional al eliminar la contracción y expansión térmica relacionada al herramental.



Beneficios económicos:

- Se reemplazan varias herramientas y disminuye la mano de obra al no requerir calentamiento.
- Se requiere un nivel bajo de aglutinante.
- Al no necesitar una fuente de calor, se disminuye el gasto energético.
- Las resinas tienen una alta disponibilidad y poseen una larga vida útil. Su costo es relativamente bajo, pero está influenciado por el precio del petróleo.

3.1.3 Desventajas

Se debe tener en cuenta estrictas precauciones de salud y seguridad, porque los isocianatos y las aminas son compuestos altamente tóxicos (Knop & Pilato, 1985). El mal olor que poseen las aminas terciarias es de gran importancia, ya que, puede afectar a los trabajadores, así como a las zonas cercanas de la planta industrial. Por otro lado, en los últimos años, se ha optado por modificar el proceso original a uno más amigable con el ambiente, así como también, más seguro para los trabajadores, esto es, porque durante el proceso se da la evaporación de disolventes orgánicos. Los más peligrosos son los aromáticos, ya que, poseen bajo punto de ebullición, especialmente los que se producen a partir de destilación fraccionada del petróleo y organosilicatos. Además, si no se llevó a cabo totalmente la reacción entre el fenol y el formaldehído, estos monómeros pueden estar aún presentes en la resina Parte I. Ciertos aditivos, añadidos a las resinas con el fin de optimizar el desempeño del aglomerante, pueden llegar a ser tóxicos (ASK, 2016).



3.2 Sistema aglutinante

El sistema aglutinante que se emplea en el proceso PUCB, se divide en dos partes. La primera, es una resina fenólica que contiene un poliol con al menos dos grupos hidroxilo (-OH) en su molécula. La segunda, es un endurecedor poliisocianato con al menos dos grupos isocianato (-NCO) en su molécula. Ambos componentes se encuentran en estado líquido en solución con solventes, comúnmente orgánicos, y aditivos (Stancliffe, 2006; US Patente nº 0091758, 2019; US Patente nº 3676392, 1972).

El porcentaje en masa que se usa de aglutinante (parte I y II) en la mezcla con arena, es del 1 al 2% (Knop & Pilato, 1985). En la fundición de aluminio, bronces, latones y magnesio se emplean porcentajes entre 1.0% y 1.5%, mientras que, para hierros y aceros se usa del 1.5% a 2% de aglutinante. Lo más común es que la relación de los componentes sea 50:50, no obstante, puede llegar a emplearse relaciones, tales como, 40:60 y 45:55, donde predomina la parte II (Esquivel, 2010).

Stancliffe (2006) señala que, para que un aglutinante sea exitoso se debe intentar que la mayoría de sus propiedades cumplan con los requerimientos, sin que ninguna propiedad se convierta en una limitante por intentar maximizar las ganancias; por ejemplo, incrementar el porcentaje de aromáticos para aumentar la compatibilidad entre resinas pero descuidando el impacto ambiental del producto. Es importante denotar que casi siempre cualquier ajuste afecta una o más propiedades. Por ejemplo, los sistemas aglutinantes que por su alta reactividad permiten una alta resistencia inicial, tienen un tiempo de vida útil de la arena relativamente corto, a causa de su alta reactividad, mientras que los sistemas aglutinantes con un tiempo largo de vida útil de la arena tienen menor reactividad, por lo que presentan una resistencia inicial relativamente baja (US Patente nº 0091758, 2019).

A continuación, se detalla de manera general la química de cada componente, así como la importancia de los disolventes.

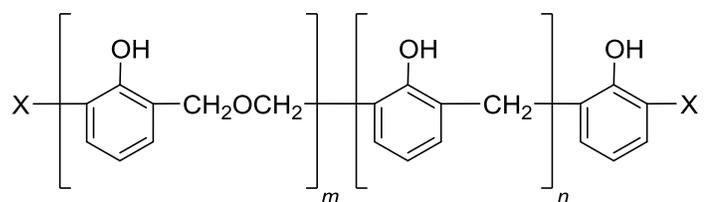


3.2.1 Parte I

Como se ha mencionado, la parte I del sistema aglutinante fenólico/uretano, se compone de una resina fenólica. En donde el término “resina fenólica” se refiere a cualquier producto de condensación polimérico obtenido de la reacción entre un fenol y un compuesto de carbonilo, preferiblemente un aldehído (DE Patente nº 1583521, 1967).

Existen dos tipos de resinas fenólicas, novolac y resol. Las resinas novolac, se preparan tradicionalmente condensando fenoles con aldehídos usando catalizadores ácidos y empleando un exceso molar de fenol sobre el aldehído. Las resinas resol, generalmente se preparan usando un catalizador alcalino con exceso de aldehído y dan como resultado polímeros que tienen una estructura altamente ramificada, por lo tanto, una alta concentración de grupos terminales de alquilol. Donde cada grupo alquilol constituye un sitio de reticulación potencial (US Patente nº 3676392, 1972).

Tanto las resinas novolacs “orto-orto” o “orto altas”, como las resinas resol, son empleadas en la tecnología de cold box. Los monómeros más usados para producirlas son el hidroxibenzeno y el formaldehído (US Patente nº 3676392, 1972; US Patente nº 0091758, 2019; Knop & Pilato, 1985). A continuación, se presenta la fórmula general de la resina fenólica:



Donde X, representa un átomo de hidrógeno o un grupo hidroximetilo; la suma de m y n, al menos 2; y la relación m:n, al menos 1.

Otros ejemplos de fenoles que se pueden emplear, son los siguientes: m-cresol, p-cresol, 3,5-xilenol, 3,4-xilenol, 2,3,4-trimetilfenol, 3-etilfenol, 3,5-dietilfenol, p-butilfenol, 3,5-dibutilfenol, p-amilfenol, p-ciclohexilfenol, p-octilfenol, 3,5-diciclohexilfenol, p-fenilfenol, p-crotilfenol, 3,5-dimetoxifenol, 3,4,5-trimetoxifenol, p-etoxifenol, p-butoxifenol, 3-metil-4-metoxifenol y p-fenoxifenol. Para el aldehído, se pueden usar compuestos tales



como acetaldehído, propionaldehído, furfuraldehído y benzaldehído (US Patente nº 3676392, 1972).

La composición de la parte I, es de preferencia 30% a 40% resina fenólica y el resto, disolventes y aditivos. La concentración específica de disolvente dependerá del tipo de resina y el peso molecular de esta. Los aditivos pueden tener una concentración del 1% al 5%, se emplean usualmente para mejorar propiedades del molde o corazón, como su resistencia a la humedad y su facilidad de separación del herramental (Aguirre, 2013; US Patente nº 0091758, 2019; DE nº 1583521, 1967).

A continuación, se muestra la composición de la parte I de un aglutinante comercial, que empleó en su investigación Esquivel (2010), por cuestiones de confidencialidad industrial no se puede revelar el nombre del producto ni del proveedor.

Tabla 5

Composición química de parte I

CAS	Compuesto	Formula
108-95-2	Fenol	C_6H_6O
91-20-3	Naftaleno	$C_{10}H_8$
64742-94-5	Solvente nafta	N.A.
68477-31-6	Destilados de bajo punto de ebullición	N.A.
106-65-0	Dimetil succinato	$C_6H_{10}O_4$
627-93-0	Dimetil adipato	$C_8H_{14}O_4$
1119-40-0	Dimetil glutarato	$C_7H_{12}O_4$

NOTA: Recuperado de “Desarrollo de un aglutinante orgánico para la fabricación de moldes y corazones de arena (Tesis de doctorado)”, de Esquivel, A., 2010, p. 53, Universidad Autónoma de Nuevo León.



3.2.2 Parte II

Se compone de un poliisocianato con al menos dos grupos isocianato por molécula. Entre los compuestos que se pueden emplear son los poliisocianatos alifáticos hexametilendiisocianato, los poliisocianatos alicíclicos como el 4,4'-diciclohexilmetano diisocianato y poliisocianatos aromáticos tales como diisocianato de 3,4 y 2,6 tolueno, diisocianato de difenilmetilo y los derivados de dimetilo de los mismos (US Patente nº 3676392, 1972).

Aunque todos los poliisocianatos reaccionan con la resina fenólica para formar una estructura polimérica reticulada, los poliisocianatos preferidos son los aromáticos, debido a que sus anillos aromáticos pueden aceptar electrones, haciéndolos especialmente reactivos (Szycher, 2013). Específicamente, se prefiere el uso de diisocianato de difenilmetano (MDI), isocianato de polimetileno polifenilo (MDI polimérico), o mezclas de ellos (US Patente nº 3676392, 1972; US Patente nº 0091758, 2019).

La parte II posee un contenido mayor al 70% en masa de poliisocianato, el porcentaje puede variar en función de las propiedades deseadas. Los aditivos ocupan desde 1% hasta 10%, suelen emplearse, al igual que en la parte I, para incrementar la resistencia a la humedad. El resto de la mezcla son los solventes que disminuyen la viscosidad (Esquivel, 2010; US Patente nº 0091758, 2019).

En la Tabla 6, se muestra un ejemplo de composición de la parte II que empleó en su investigación Esquivel (2010). Por cuestiones de confidencialidad, no se puede revelar el nombre del producto ni del proveedor.



Tabla 6

Composición química de parte II

CAS	Compuesto	Formula
9016-87-9	Polimetil polifenil poliisocianato (PDMI)	N.A.
101-68-8	4,4' - Difenilmetilendiisocianato	C ₁₅ H ₁₀ N ₂ O ₂
5873-54-1	2,4' - Difenilmetilendiisocianato	C ₁₅ H ₁₀ N ₂ O ₂
26447,40-5	Difenilmetilendiisocianato	C ₁₅ H ₁₀ N ₂ O ₂
91-20-3	Naftaleno	C ₁₀ H ₈
8008-20-6	Queroseno	N.A.
64742-94-5	Solvente Nafta	N.A.
68477-31-6	Destilados de bajo punto de ebullición	N.A.

NOTA: Recuperado de "Desarrollo de un aglutinante orgánico para la fabricación de moldes y corazones de arena (Tesis de doctorado)", de Esquivel, A., 2010, p. 53, Universidad Autónoma de Nuevo León.

3.2.3 Disolventes

La reacción entre el polioliol y el poliisocianato no es algo trivial, prácticamente es imposible que las moléculas estén en la posición y proximidad adecuadas para que los grupos reactivos lleven a cabo la reacción. Incluso, se complica más conforme las moléculas de poliuretano crecen en tamaño y la movilidad disminuye (Buist & Gudgeon, 1968). Aunado a esto, los dos componentes presentan una importante diferencia en su polaridad, por lo que los disolventes que son compatibles para ambas resinas son limitados. Esta compatibilidad es necesaria para lograr una reacción completa y curado del polímero (DE Patente n° 1583521, 1967).

Entonces, es sorprendente que los sistemas aglutinantes sean capaces de llevar a cabo la reacción en un tiempo extremadamente corto y a temperatura ambiente. Esto se debe al paquete de solventes diseñado para disolver la resina fenólica, el poliisocianato y el polímero de uretano fenólico.



Para disolver la resina fenólica, son adecuados los solventes polares del tipo prótico o aprótico, sin embargo, son compatibles solo con un número limitado de poliisocianatos. Mientras que, los solventes aromáticos que funcionan bien para los poliisocianatos, no se desempeñan de la mejor manera con las resinas fenólicas. Por esta razón, los paquetes de solventes son por lo regular mezclas de disolventes aromáticos y polares. Entre los disolventes aromáticos más empleados, se encuentran; el benceno, tolueno, xileno, etilbenceno y la mezcla de estos (DE Patente nº 1583521, 1967).

Otro compuesto importante en los paquetes de disolventes son los ésteres, ya que se observó que, al usar ésteres dibásicos, los moldes y noyos mantienen una resistencia a la tracción aceptable por más tiempo, lo que implicó un aumento casi del doble a la vida útil de banco que se obtenía antes de los 80's. También, aumentan la fluidez de la mezcla de aglutinante/arena, logran obtener una mayor densidad de compactación del molde o noyo, y mejoran la resistencia a la humedad (US Patente nº 4273179, 1981).

Actualmente la tecnología de los aglutinantes del sistema PUCB sigue en constante cambio, por una parte, la mayoría de los solventes empleados, son derivados del petróleo, lo que implica que el precio de éstos varía con respecto al precio del crudo. Pero, el factor que más influencia ha tenido en los cambios que han presentado los sistemas aglutinantes, son las regulaciones ambientales que exigen los gobiernos, así como también sus clientes, para disminuir las emisiones de contaminantes. En su investigación, Esquivel (2010) realizó un análisis de cromatografía de gases-masas al condensado de las resinas de un sistema aglutinante del proceso cold box, identificó 47 compuestos, entre los cuales se encontraban; tolueno, xileno, trimetilbenceno, etildimetilbenceno, fenol, cresol y naftaleno, los cuales son hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP's) que representan un peligro tanto para la salud, como para el ambiente.



3.3 Poliuretano

El término de poliuretano es un polímero que contiene un número significativo de grupos uretano (Figura 4), tal que da nombre como resina sintética. Se caracteriza por su escasa permeabilidad a los gases, baja conductividad térmica, alta resistencia química y mecánica, resistencias a los impactos por deformaciones y posee excelentes propiedades anticorrosivas, a cristalizaciones, al aislamiento eléctrico y térmico, así como a la tolerancia por altas presiones de carga. A diferencia de la mayoría de los polímeros como el polietileno, poliestireno o el cloruro de polivinilo, los poliuretanos tienen un sinfín de unidades que llegan a obtener múltiples formas y formulas empíricas para cada una de las aplicaciones que se desea emplear.

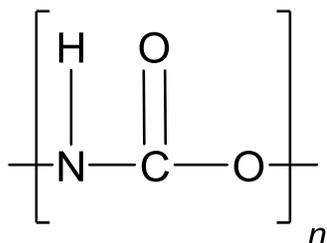


Figura 4. Configuración del grupo uretano.

3.3.1 Poliuretanos y las reacciones implicadas en su formación

El proceso de formación de espuma de poliuretanos implica una reacción competitiva, la reacción en gel, también llamada como reacción de polimerización condensada, en esta reacción implica la formación de un grupo isocianato ($\text{N}=\text{C}=\text{O}$) que contiene dos o más grupos isocianatos por molécula, junto con un grupo de alcohol ($\text{OH} - \text{R}$), que contiene dos o más grupos hidróxilos por molécula en presencia de un catalizador, aditivos y solventes. Esta reacción es exotérmica (libera calor), es muy rápida y dentro de las formulaciones, se admite múltiples variantes y aditivos. Dicha reacción libera gases, tal es el dióxido de carbono (CO_2) que forman burbujas dentro de la espuma.



La reacción para obtener los poliuretanos se lleva a cabo entre las funcionalidades entre isocianatos con polioles, que pueden ser mayores o iguales a dos. Debido a la cantidad de polioles y poliisocianatos disponibles, la variedad de poliuretanos es amplia, ya que existe una gran diversidad dependiendo de la reactividad, funcionalidad y largo de la cadena, donde existan diferencia entre ellos, mayormente el tipo de estructura química (aromática, alifática o cíclica), lo que conlleva a obtener diferentes espumas, las cuales pueden definir su aplicación.

La formación de los poliuretanos no solo implica la mezcla de polioles y poliisocianatos, sino que existen además otras variables que se deben controlar para la obtención de un producto adecuado para cada necesidad, entre ellas se menciona el tipo y cantidad de catalizador, relación entre resinas (poliol y poliisocianato) utilizado, método de producción seleccionado para la obtención de espumas, la agitación y tiempo de espumado.

La reacción en la síntesis de poliuretano es lenta y en ocasiones puede no llegar a completarse (Figura 5), es por esto que se usan diferentes tipos de catalizadores para incrementar la rapidez de reacción y asegurar que la reacción se complete. Entre los catalizadores usados para esta reacción se encuentran las aminas terciarias, sales metálicas y compuestos organometálicos. En el estudio de efecto de diferentes sustancias de cada uno en la síntesis de poliuretanos, las aminas terciarias son los más favorecidos, ya que tienen una actividad catalítica muy alta respecto a la formación del poliuretano y así mismo la estructura de la espuma.

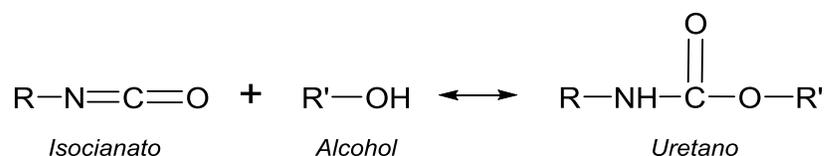


Figura 5. Síntesis de Poliuretano.

Se propone el mecanismo de reacción, en el que se lleva a cabo la reacción del diisocianato con poliol catalizada por una amina terciaria, mostrado en la Figura 6 y 7, mediante la formación del poliuretano.

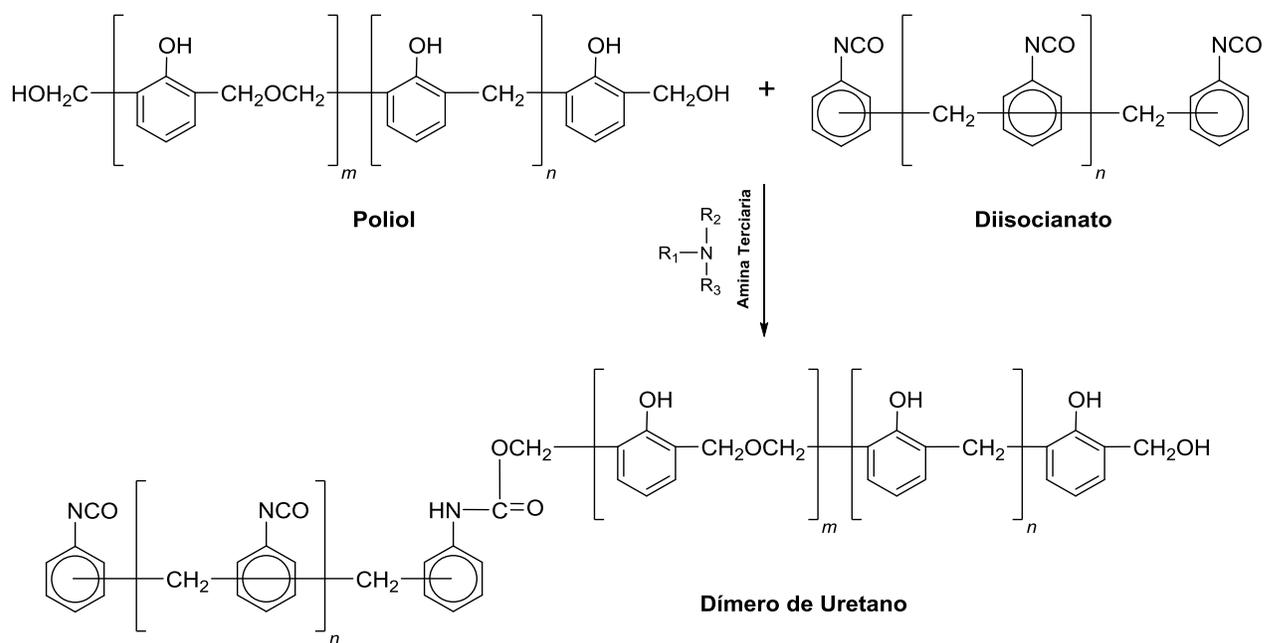


Figura 6. Formación de poliuretano a partir de polioli y diisocianato.
Fuente: Autores

El mecanismo de obtención de un poliuretano a partir de estos compuestos, un polioli y un diisocianato, principia mediante el uso de una molécula amínica terciaria que permite que los componentes principales polimericen (Figura 7).

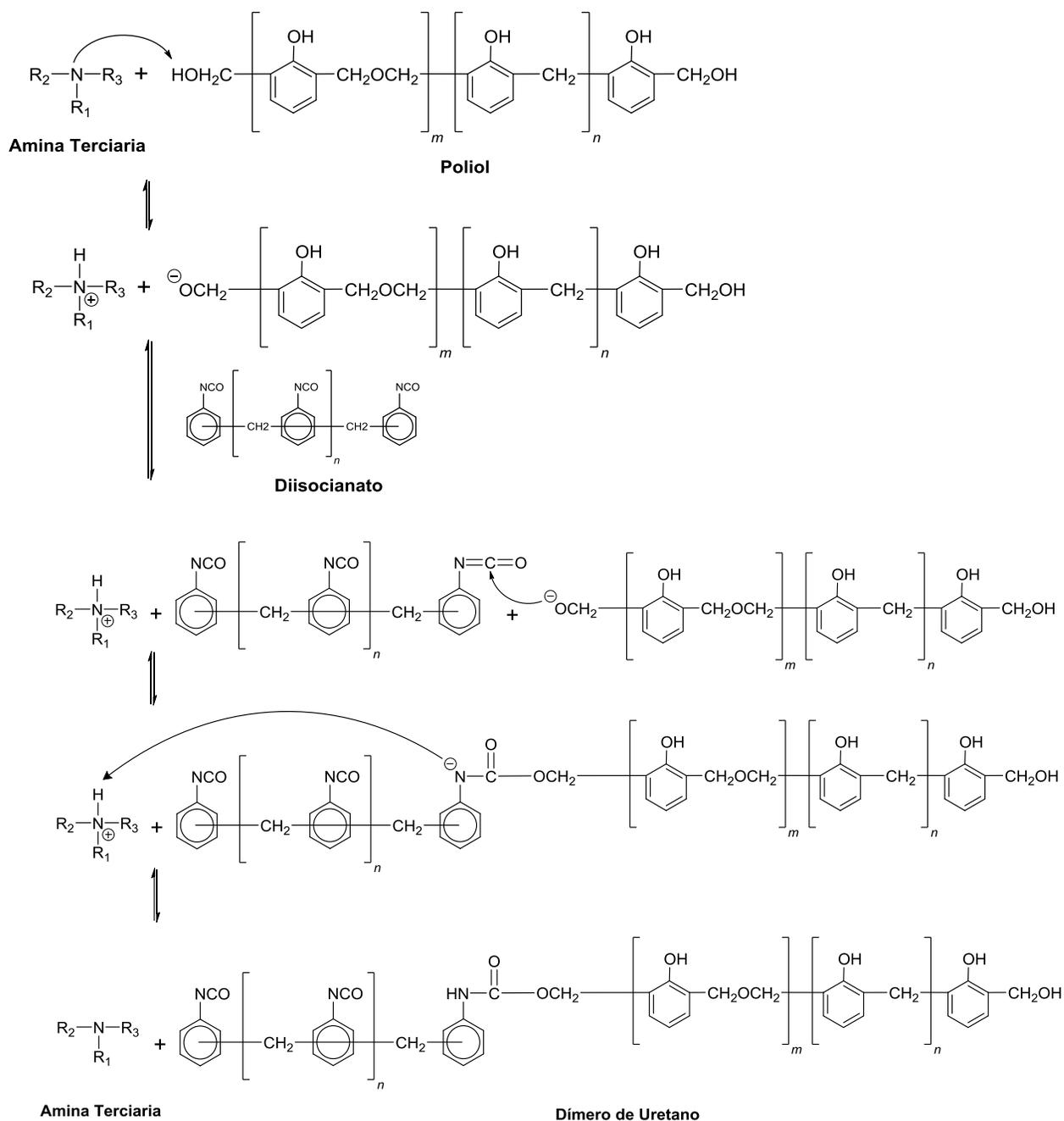


Figura 7. Mecanismo de reacción del poliuretano a partir del catalizador amínico terciario.

Fuente: Autores.



3.4 Catalizadores

Para que la reacción entre las resinas, parte I y parte II, se lleve a cabo, y se endurezca el aglomerado, se emplean aminas. Las cuales, son compuestos orgánicos que tienen aplicación en diversos sectores industriales. Son usadas como catalizadores o reticulantes en la síntesis de polímeros, generalmente en la de poliuretano, o también, son usadas como aditivos en lubricantes, pinturas, entre otros (US Patente nº 0340292, 2016).

Las aminas que se prefieren emplear son las aminas terciarias de bajo punto de ebullición, ya sea de manera individual o en mezcla. Entre ellas, dimetiletilamina, dimetilpropilamina, dimetilisopropilamina, y trietilamina (US Patente nº 6071985, 2000; Esquivel, 2010). A la fecha se cuenta con un amplio conocimiento sobre ellas, sin embargo, aún no se conoce la mejor manera de usarlas.

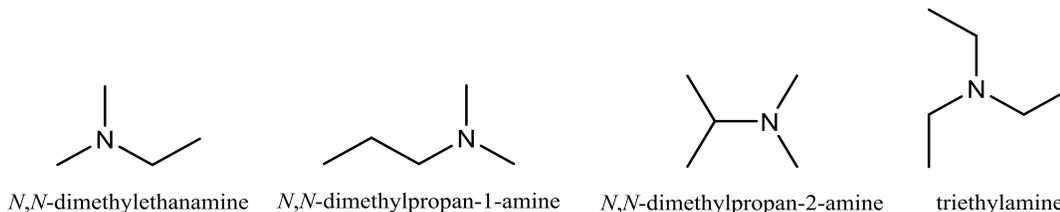


Figura 8. Estructura química de las aminas más usadas en el proceso PUCB.

3.4.1 Proceso

El proceso de endurecimiento se lleva a cabo típicamente, pero no exclusivamente, suspendiendo la amina terciaria en una corriente de gas inerte, que generalmente es nitrógeno, el cual, pasa a través del aglomerado hasta que este endurezca (DE Patente nº 1583521, 1967; US Patente nº 6071985, 2000). En ocasiones, al aglomerado también se le agregan sales metálicas, que funcionan también como catalizadores.

Para la fabricación de un molde se requiere muy poco volumen de amina, por lo que una concentración, que suele ser de 0.01% a 5% en volumen de amina, es suficiente para llevar a cabo el endurecimiento. No obstante, administrar al molde un exceso de amina no tiene un efecto negativo en sus propiedades finales (DE Patente nº 1583521, 1967).



Debido a que el tiempo de endurecimiento del molde, es extremadamente corto, es posible obtener de manera experimental, los tiempos óptimos a los cuales se obtiene una resistencia a la tracción suficiente, usando la menor cantidad posible de catalizador (DE Patente nº 1583521, 1967). A pesar de que un exceso de catalizador no perjudica las propiedades del molde, lo más conveniente es mantener el requerimiento de amina lo más bajo posible por las siguientes razones (MX Patente nº 2017000770, 2017):

- Las aminas al ser tóxicas tienen un límite permisible de exposición muy bajo. Por ello, es que después del gaseado se tiene que recuperar los residuos de amina. La forma en que se controla la emisión de estos compuestos, tóxicos y con características organolépticas poco agradables, es por medio de depuradores químicos. Dichos equipos separan al catalizador del gas acarreador, por medio de columnas de intercambio másico, donde la amina pasa de una fase gaseosa a una fase líquida, que usualmente, es una solución de ácido sulfúrico. Sin embargo, este procedimiento no soluciona el desagradable olor que las aminas desprenden antes de ser utilizadas para la fabricación de los moldes o noyos.
- Otro punto negativo de las aminas es que desprenden un olor a amoníaco, considerablemente fuerte, irritante y nauseabundo. El cual, tiende a impregnarse fácilmente en la piel y en la ropa. Además, los vapores llegan a irritar la piel, las membranas mucosas, y causan un fuerte efecto de cauterización tanto en la piel como en los ojos. Dependiendo de la intensidad de los vapores generados por la amina, se tiene que considerar el uso de cámaras cerradas o material de respiración, lo cual, implica problemas de logística y costos asociados.
- Otro factor importante para tomar en cuenta es el financiero. Donde no únicamente hay un ahorro en la cantidad de amina comprada, si no, que el equipo de succión puede resultar más barato si el requerimiento de amina es menor.



3.4.2 Elección del catalizador

En el proceso PUCB se emplean como catalizadores las aminas terciarias, ya que a pesar de que el amoníaco, las aminas primarias, y las secundarias, también pueden ser empleadas para sintetizar poliuretano, éstas últimas reaccionan con el isocianato reduciendo el rendimiento y la rapidez de reacción.

Las diferencias entre las aminas terciarias usadas en la industria es un tema razonablemente bien estudiado. A continuación, se presentan sus estructuras químicas y una tabla con la información pública disponible (US Patente nº 0126690, 2010; US Patente nº 6071985, 2000; Kroker & Wang, 2014):

Tabla 7

Comparación entre aminas terciarias en el proceso PUCB

Amina	Masa Molar (g/mol)	Punto de Ebullición (°C)	Densidad (g/mL)	Reactividad	Olor
<i>Dimetiletilamina</i>	73.14	37	101.19	Alta	Alto
<i>Dimetilpropilamina</i>	87.16	64.9	87	Media	Medio
<i>Dimetilisopropilamina</i>	87	66-67	87.16	Media	Medio
<i>Trietilamina</i>	101.19	89	0.73	Baja	Bajo

Las aminas terciarias que se pueden emplear para el proceso son únicamente aquellas que estén por debajo del punto de ebullición de trietilamina (89°C), ya que esta amina tiene a condensarse de la mezcla gaseosa en ciertos días de invierno donde la temperatura es baja, lo que genera un mal curado del molde o noyo. El límite inferior lo determina dimetiletilamina, ya que por su bajo punto de ebullición (37°C), desprende un intenso olor a amoníaco, y es fácil que se impregne en la piel y en la ropa. Además, es más complicado trabajar con una amina con menor punto de ebullición que dimetiletilamina, tal es el ejemplo de trietilamina, que se encuentra en estado gaseoso a temperatura ambiente, lo que dificulta su manejo (WO Patente nº 013015, 2013; US Patente nº 6071985, 2000).



El parámetro que se relaciona al punto de ebullición es el peso molecular, el cual, debe ser lo suficientemente bajo, para permitir la difusión de la amina gaseosa a través de la mezcla arena/aglutinante (WO Patente nº 013015, 2013). En otras palabras, cuanto más pequeño sea el tamaño de la molécula, mayor será su difusión, especialmente en zonas como las esquinas del molde. Es por ello, que se ha observado que dimetiletilamina proporciona una rapidez de curado considerablemente mayor que trietilamina (US Patente nº 6071985, 2000).

Lo ideal es que el catalizador a emplear posea una concentración de agua menor al 0.2% en peso, ya que, el poliisocianato reacciona en presencia con agua, y forman un compuesto estable diferente al poliuretano, lo que afecta a la reacción de endurecimiento (US Patente nº 6071985, 2000). También, se pueden llegar a presentar impurezas de aminas primarias o secundarias, pero, siempre y cuando su concentración no sea tan grande como para modificar el punto de ebullición y el peso molecular del catalizador, no deberían tener un efecto negativo en las propiedades del molde.

3.4.3 DMPA

Cuando se patentó el primer proceso PUCB, también llamado Ashland, en 1967, el catalizador que se empleaba era trietilamina o trietilamina, después, también se empezó a usar dimetiletilamina, la cual era más reactiva que la trietilamina. Fue iniciando el siglo XXI que Brambila (2000), en la patente US6071985, expone por primera vez, la fabricación y uso de la dimetilpropilamina en el proceso PUCB. La designó como N, N-Dimetilpropilamina ($C_5H_{13}N$).

La introducción de DMPA fue importante, ya que tiene un olor menos intenso que la dimetiletilamina, y prácticamente no se impregna en la piel o en la ropa. Otro aspecto que resaltar, es que es considerablemente más reactiva que trietilamina, logrando curar al aglomerado casi a la misma rapidez que dimetiletilamina. Esto fue inesperado, ya que, el peso molecular de DMPA es significativamente más alto, y tal como se mencionó anteriormente, conforme más pequeño sea este valor, la difusión de la amina es mayor, y por lo tanto la rapidez de curado también.



La fabricación de esta amina terciaria se lleva a cabo, por medio de la reacción de dimetilamina con alcohol propílico en fase gaseosa, sobre un catalizador con cobalto o níquel, óxido de cobalto u óxido de níquel, y en presencia de hidrógeno.

Brambila (2000), en sus pruebas experimentales obtuvo con DMPA, noyos con un promedio de resistencia a la tracción de 231.5 psi, así mismo, con dimetiletilamina obtuvo un promedio de 235 psi. Lo que implica que DMPA tiene un desempeño tan bueno como la dimetiletilamina, pero no posee la desventaja de un olor tan pronunciado. Por otra parte, una amina sumamente parecida es la dimetilisopropilamina, la cual, tiene propiedades químicas prácticamente iguales. El uso entre DMPA y dimetilisopropilamina únicamente difiere por la región geográfica (Kroker & Wang, *Advancements in Cold Box Gassing Processes*, 2014).

3.4.4 Tecnologías

A pesar de conocer considerablemente bien la reactividad de las aminas, hasta el momento no existe una tecnología capaz de emplear los catalizadores y reducir satisfactoriamente los problemas que conllevan. No obstante, se han diseñado diversos inventos que buscan solucionar dichos inconvenientes y se presentan a continuación.

3.4.4.1 Cocatalizadores (MX Patente nº 2017000770, 2017)

Este sistema añade un elemento más a la mezcla de aglutinante, un cocatalizador, el cual es una amina bloqueada o amidina bloqueada. También llamadas aminas protegidas, los cocatalizadores se producen tapando aminas terciarias o amidinas por medio de compuestos ácidos, generalmente los agentes bloqueadores son ácidos o fenoles. El cocatalizador tiene que cumplir con ser líquido a temperatura ambiente, y a tener nula o casi nula actividad catalítica en el rango de temperatura de 10°C a 45°C aproximadamente.

El objetivo de este invento es que el cocatalizador ayude al endurecimiento del aglomerado, evitando de esta manera, que se tenga que aumentar la temperatura para obtener el resultado deseado. Por otra parte, utilizando esta tecnología se observó un



efecto positivo en la relación de cantidad de aglutinante empleado, por cantidad de amina terciaria utilizada.

El porcentaje de cocatalizador necesario, es aproximadamente del 0.3% al 4% en peso, tomando como total a los reactivos de los aglutinantes sin considerar disolventes y aditivos. Mientras que en relación con los dos paquetes de resina (reactivos, disolventes y aditivos) se recomienda emplear del 0.1% al 2% en peso.

3.4.4.2 Dosificación Secuencial (WO Patente nº 013015, 2013)

En esta tecnología, el curado de la mezcla arena/aglutinante se realiza a partir de un gaseado de al menos dos catalizadores diferentes, donde cada uno es capaz de curar individualmente al aglomerado.

El proceso de gaseado consiste en primero, hacer pasar a través de la mezcla de arena/aglutinante un primer catalizador, con o sin gas acarreador, con lo cual la mezcla se endurece parcialmente. Posteriormente, se hace pasar la segunda amina terciaria, la cual, cura por completo al molde o noyo.

Se prefiere usar como primer catalizador una amina menos reactiva que la segunda, por lo que preferentemente se emplea trietilamina, y como segundo catalizador, dimetiletilamina, dimetilpropilamina o dimetilisopropilamina. Después, de la etapa de gaseado las aminas se recuperan y se separan aprovechando su diferencia de puntos de ebullición.

3.4.4.3 Mezcla de Aminas (US Patente nº 0126690, 2010)

Esta invención, busca aprovechar la reactividad de las aminas con bajo punto de ebullición, y a la vez, solucionar el problema del intenso e irritante olor, por medio de aminas de alto punto de ebullición.

Empleando mezclas de aminas en el proceso Cold box, se han observado, al menos 3 ventajas: la primera es que la cantidad de mezcla de amina requerida para endurecer el aglomerado, es menor que la que se espera teóricamente; la segunda, es la posibilidad de modular la rapidez de curado de la mezcla de arena/aglutinante, ya que, además de



poder utilizar diferentes combinaciones de aminas, también es posible modificar la relación de catalizadores (50:50, 80:20, 20:80, etc.), lo que da como resultado una actividad catalítica distinta para cada mezcla. Por último, el manejo y almacenamiento de una mezcla de aminas, es más seguro al reducir la intensidad del olor a amoníaco y la inflamabilidad, en comparación a utilizar una sola amina de bajo peso molecular.

El invento reporta, que las mezclas que presentan mejor sinergia son; dimetiletilamina/dimetilpropilamina (20:80), dimetiletilamina/trietilamina (20:80) y dimetiletilamina/trietilamina (80:20). Esto es, porque presentan un mejor rendimiento que el teórico y, además, tienen mayor actividad catalítica que si se usa de manera individual a la amina con mayor punto de ebullición.

3.4.4.4 Amina Reactiva (US Patente nº 0051078 A1, 2004)

Esta tecnología, reemplaza las aminas terciarias volátiles como catalizadores y en su lugar, emplea aminas terciarias capaces de condensar al momento de entrar en contacto con la mezcla arena/aglutinante. Los compuestos que cumplen con este requerimiento son 1-dimetilamino-2-propanol (DMA-2P), monoetanolamina (MEA), dimetilamino-propilamina (DMAPA), etc.

El uso de aminas terciarias reactivas tiene como objetivo, disminuir el costo del tratamiento de residuos, disminuyendo significativamente el contenido de catalizador en el efluente. Para ello, se introduce una amina terciaria modificada estructuralmente para poseer un grupo funcional reactivo (por ejemplo, -OH), lo que permite que la amina forme parte en la reacción de condensación a través de la adición de la molécula al grupo isocianato, y, en consecuencia, formar parte del poliuretano. De esta manera, se evita realizar un tratamiento de residuos al efluente, además de reducir el olor residual a amoníaco.

Como evidencia de la efectividad de esta tecnología Gernon, Trumpfheller y Picker (2005) reportan en sus resultados, que al utilizar como catalizador DMA-2P la cantidad residual de amina en el efluente, se redujo en más del 90%, en comparación con



trietilamina, que es la amina menos volátil entre los catalizadores más empleados en el proceso PUCB.

3.4.4.5 Enmascaramiento (US Patente nº 0340292, 2016)

Para solucionar el problema del intenso y molesto olor de las aminas, se han propuesto un par de soluciones, entre las que se encuentran las siguientes; la patente JP8302383, donde se propone una composición perfumante, basada en al menos un aldehído y un éster. La cual, se rocía hacia las zonas contaminadas por el olor de las aminas. Y la aplicación internacional WO2012/121359, que describe una composición basada en al menos un ácido dicarboxílico, un ácido tricarboxílico, y sales ácidas de metales. Esta composición desodorizante, reacciona con los residuos amínicos, neutralizándolos.

A pesar de que las invenciones anteriores abordan eficazmente el problema del mal olor de los residuos amínicos, no dan solución al problema de que, al trabajar y manipular a las aminas, el irritante e intenso olor a amoníaco sigue presente. Para ello, Ruppín y Forquy (2016) en la aplicación US0340292, proponen que el catalizador, este compuesto en un 95% a 99.5% en peso de una amina primaria, secundaria o terciaria, y el porcentaje restante sea un agente enmascarador de olor. Este agente, está conformado por, al menos un éter, una oxima y un terpeno/terpenoide. Es una alternativa prometedora ya que, el agente enmascarador no modifica el color de la amina, es estable por al menos 3 meses y reduce significativamente el desagradable olor de las aminas.



Capítulo 4. Desarrollo

En el presente trabajo, se estudia un catalizador para el proceso Cold Box, la amina terciaria dimetilpropilamina (DMPA). Se busca ampliar el conocimiento que existe sobre el efecto que tienen ciertos parámetros operacionales sobre el desempeño del catalizador en la fabricación de moldes y noyos. Para ello, los ensayos experimentales se dividieron en dos categorías, la primera corresponde a la fabricación de probetas de poliuretano sin arena, con el objetivo de estudiar el efecto del catalizador sobre el polímero formado. La segunda, es la elaboración de noyos de arena para observar de manera directa cómo actúa el catalizador en el proceso Cold box.

4.1 Descripción del proceso Cold Box sin arena

Para la fabricación de los corbatines de poliuretano sin arena, se utilizó: moldes en forma de corbatín con dimensiones 12 x 5 x 0.5 cm, dos sistemas de aglutinantes para el proceso de Cold Box de dos diferentes proveedores y cuatro diferentes catalizadores. Por cuestiones de secrecía industrial no tenemos la autorización para revelar el nombre de los proveedores. Sin embargo, ambos sistemas aglutinantes cuentan con compuestos principales similares, la mayor diferencia entre ellos es la formulación de disolventes y aditivos.

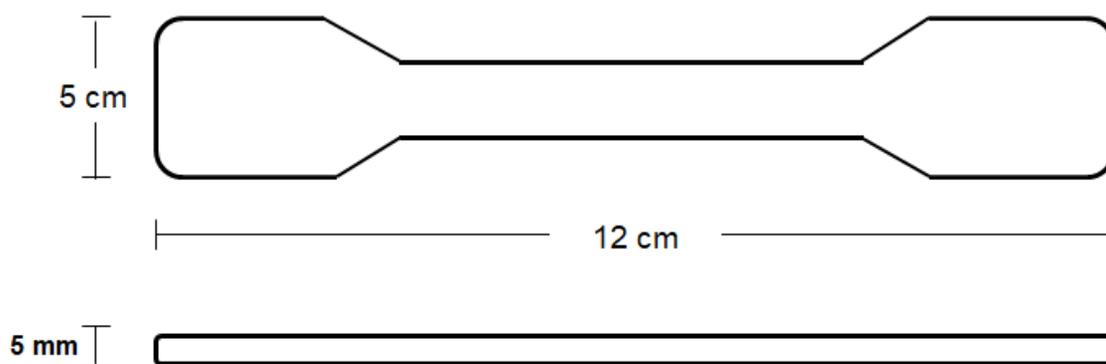


Figura 9. Diseño del prototipo "corbatín".



Se llevó a cabo una nomenclatura con especificaciones de cada componente y proveedor para diferentes parámetros a modificar:

Tabla 8

Nomenclatura del sistema aglutinante y catalizadores

Proveedor	Componente	Nomenclatura	Catalizador	Nomenclatura
Proveedor A	Parte I	PIA	Triquilamina	Cat 1
	Parte II	PIIA	DMPA	Cat 2
Proveedor B	Parte I	PIB	Triquilamina	Cat 3
	Parte II	PIIB	Triquilamina	Cat 4

4.1.1 Equipos

A continuación, se presentan los equipos que se utilizaron para el proceso experimental, así como una breve descripción de su uso.



➤ Mezcladora:

El equipo de la marca Caframo, está diseñado específicamente para uso de laboratorio e industrial para mezclar numerosos líquidos con diferentes propiedades y aplicaciones.

Figura 10. Mezcladora.



➤ Balanza Analítica

La balanza analítica se empleó para medir con precisión el peso adecuado de las resinas y los catalizadores.

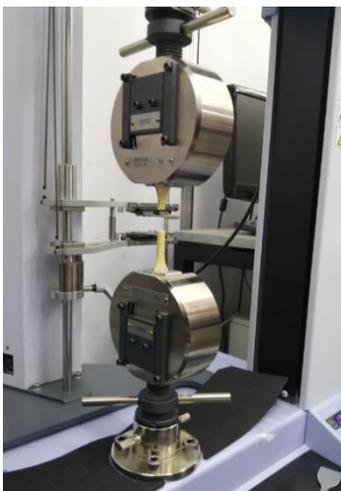
Figura 11. Balanza Analítica.



➤ Termómetro infrarrojo

El termómetro infrarrojo se empleó para tomar medidas de temperatura sin contacto directo a la mezcla de resinas y de poliuretano.

Figura 12. Termómetro infrarrojo.



➤ Prensa de tracción

La prensa de tracción, de la marca Shimadzu, se empleó para las pruebas mecánicas para las probetas sin arena.

Figura 13. Prensa de tracción.



4.1.2 Fabricación de corbatines

La finalidad de fabricar los corbatines es probar las resistencias a la tracción y estudiar los efectos de temperatura, humedad, proporción y relación de resinas durante la experimentación.

A continuación, se presenta la metodología general para la fabricación de corbatines:

1. En un vaso de polipropileno, se pesa 7.5 gramos de resina parte I. Al momento de adicionar el peso equivalente de resina parte II, se registra el tiempo de banco de dos minutos, como parte de establecimiento de condiciones experimentales.
2. Utilizando una jeringa de 3 mL, se mide una muestra de catalizador con un volumen de 0.1 mL.
3. Se acondiciona el mezclador digital (marca Caframo) a 1000 RPM para tener una agitación constante (como se muestra en la Figura 14).
4. Al tiempo cero, es decir, en el momento cuando el vaso de polipropileno mezcle las resinas, se toma el tiempo de agitación.
5. Después de pasar 20 segundos posteriores al arranque de la mezcla, se agrega el catalizador y se registra el tiempo de adición (Figura 16).
6. Se mantiene la agitación hasta observar cambio de coloración o consistencia viscosa. En ese instante, se deja de mezclar y se vacía la mezcla en el molde con el diseño del corbatín (Figura 15).
7. Se registra el tiempo de gelado o curado, cuando se endurece por completo el poliuretano rígido (Figura 17).



Figura 14. Mezclador “Caframo” utilizado en el sistema experimental.



Figura 16. Representación del sistema experimental al momento de adicionar el catalizador.



Figura 15. Poliuretano rígido con el diseño de un corbatín.



Figura 17. Molde de poliuretano realizado con el diseño de un corbatín.

4.1.3 Diseño de experimentos

Para estudiar en detalle la metodología de fabricación de moldes sin arena mediante el proceso de Cold Box, se realizaron por bloques, una serie de experimentos donde se estudian los efectos de:

- ✓ Relación de resinas
- ✓ Proporción de resinas
- ✓ Temperatura baja, alta y ambiental de resinas
- ✓ Humedad en el catalizador

Cada serie experimental muestra resultados diferentes para cada bloque, con observaciones cualitativas de la formación de poliuretano, así como el establecimiento de las condiciones experimentales.



4.1.3.1 Establecimiento de condiciones experimentales

El objetivo principal para realizar los ensayos preliminares es disminuir la cantidad de variaciones y errores experimentales, estableciendo las condiciones de operación para tener una comparativa por cada bloque.

Se examina que, un mayor grado de agitación, afecta a la rapidez de reacción, es decir, las partículas catalíticas se difunden por toda la mezcla de resina parte I y parte II, mientras que, el dióxido de carbono (CO_2) se desprende de la mezcla reactiva, como producto de la reacción, ocasionando pequeñas burbujas dentro del poliuretano curado.

Las condiciones establecidas son:

- Volumen de 0.1 mL definitivo para la adición del catalizador
- La condición de agitación será de 1000 RPM
- El modo y dosificación del catalizador debe ser constante y moderado

Adicionalmente, como parte fundamental de las condiciones experimentales, son los tiempos de operación:

Tabla 9

Nomenclatura de los tiempos operativos del proceso

Nomenclatura	Tiempo	Descripción
Tb	Tiempo de banco	Tiempo de contacto entre ambas partes de resinas sin realizar el mezclado
Tag	Tiempo de agitación	Tiempo donde comienza la agitación hasta que finaliza
Tad	Tiempo de adición	Tiempo de dosificación del catalizador
Ted	Tiempo de endurecimiento	Tiempo donde se vierte el poliuretano dentro de los moldes hasta que cure completamente

4.1.3.2 Relación de resinas

La relación de resinas está estrechamente vinculada con el sistema de Cold Box con arena, donde las cantidades de resinas utilizadas fueron establecidas para elaborar dos corbatines, como se muestra en la Tabla 10:



Tabla 10

Cantidades de resina utilizada de acuerdo con el porcentaje y relación establecidos

Proporción	Arena (g)	1200		Cantidad total utilizada (g)
	RELACION (PI/PII)	PI	PII	
1.2 - 1.4%	45/55	6.48 – 7.56	7.92 – 9.24	14.4 – 16.8
	50/50	7.2 - 8.4	7.2 - 8.4	14.4 – 16.8
	55/45	7.92 – 9.24	6.48 – 7.56	14.4 – 16.8
1.4 – 1.6%	45/55	7.56 - 8.64	9.24 – 10.56	16.8 – 19.2
	50/50	8.4 – 9.6	8.4 – 9.6	16.8 – 19.2
	55/45	9.24 – 10.56	7.56 - 8.64	16.8 – 19.2

4.1.3.3 Porcentaje de resinas

Los porcentajes, así como la relación de resinas, tiene la particularidad de tener variables relacionadas entre sí, ya que, cada proporción tiene tres relaciones que definen la cantidad de resina empleada (Tabla 10). Tal es, que, acuerdo con el proceso de fundición en donde se vaciarán sobre los moldes de poliuretano, ya sea de aluminio o hierro, se emplea un porcentaje de resinas (1.2 - 1.4% y 1.4 - 1.6%, respectivamente).

4.1.3.4 Efecto de Temperatura de resinas

La temperatura de las resinas (parte I y II), toma un papel importante en la reactividad del poliuretano. El diisocianato y el polioliol, al mezclarse a temperatura ambiente, ocasionan una serie de reacciones químicas que conducen a la estructuración de poliuretanos, generando energía exotérmica, lo que eleva la temperatura de la reacción y ocasiona el desprendimiento de vapores.

Para estudiar el efecto que la temperatura de reacción tiene sobre la resistencia a la tracción del poliuretano formado, se decidió variar la temperatura de las resinas directamente, puesto que, si se modificaba la temperatura de los catalizadores, pueden llegar a volatilizarse completamente, imposibilitando completamente la realización de la prueba. Se plantearon dos escenarios para las pruebas de temperatura, donde:

- 1. Al disminuir la temperatura de resinas, la reacción tiende a ser más reactiva, por lo que, se adiciona menor cantidad de catalizador.*
- 2. Al aumentar la temperatura de las resinas, la reacción tiende a ser más reactiva, por lo que, se adiciona mayor cantidad de catalizador.*



Utilizando la metodología experimental anterior descrita, se realizó el siguiente diseño del efecto de temperatura en resinas (Parámetro I):

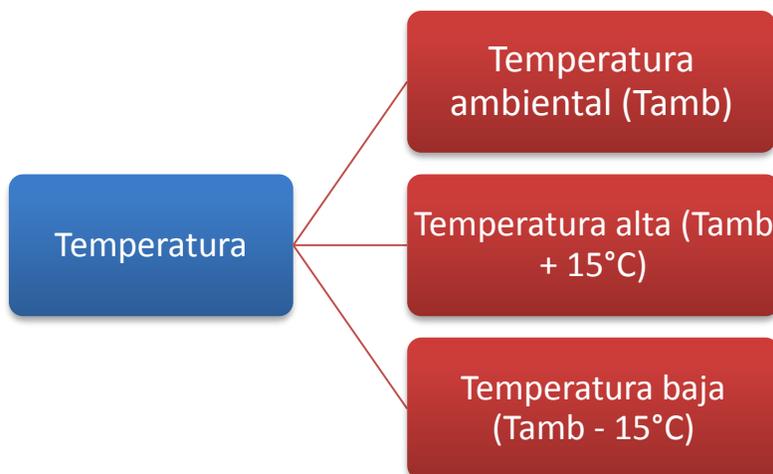


Figura 18. Diseño experimental para la evaluación de temperatura de resinas.

Se escogió un rango de $T_{amb} \pm 15^{\circ}\text{C}$ debido a que nuestro límite superior era la temperatura de ebullición del compuesto más volátil (DMEA: 37°C), así como también el límite inferior era la temperatura del baño de hielo.

4.1.3.5 Efecto de Humedad de resinas

Se pretende tomar el parámetro de humedad para evaluar el porcentaje que contiene cada catalizador, y observar el comportamiento de reacción. Para la evaluación de este parámetro se diseña una metodología experimental que atribuye a cuantificar la humedad presente en aminas con contenidos apreciables (mayores a 1%), mediana (entre 0.5 y 1%) y baja (especificación de producto). Este sistema reactivo en presencia de humedad, es muy sensible a la contaminación por pequeñas cantidades de agua en la reacción, que puede hacer que el poliuretano dé como resultados la formación de especies de urea, y puede precipitarse de la solución en forma de sólidos blancos (BASF – MDI Handbook).

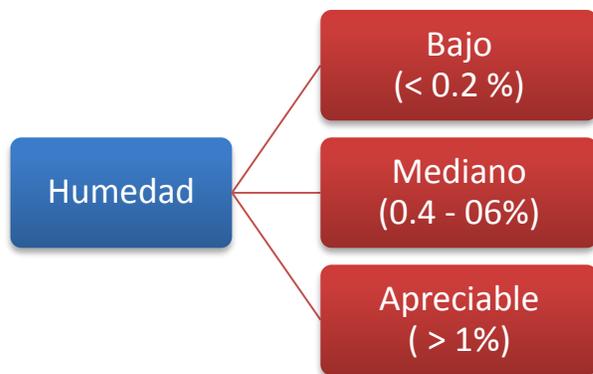


Figura 19. Diseño experimental para evaluar el efecto de humedad en las catalizadores.



4.2 Descripción del proceso Cold Box con arena

Para la fabricación de los noyos de arena (Figura 20) se utilizó; arena sílica (SiO_2) de malla 50/55, dos sistemas aglutinantes para el proceso Cold box de distintos proveedores y cuatro diferentes catalizadores. A continuación, se especifica la nomenclatura para los materiales:

Tabla 11

Nomenclatura de los sistemas aglutinantes

Proveedor	Componentes	Nomenclatura
Proveedor A (PA)	Parte I	PIA
	Parte II	PIIA
Proveedor B (PB)	Parte I	PIB
	Parte II	PIIB

Tabla 12

Nomenclatura de los catalizadores

Catalizador	Nomenclatura
Trialquilamina	Cat 1
DMPA	Cat 2
Trialquilamina	Cat 3
Trialquilamina	Cat 4



Figura 20. Noyos de arena después del ensayo a la tracción.



4.2.1 Equipos

- Mezcladora: se empleó para distribuir adecuadamente las resinas en los granos de arena.



Figura 21. Mezcladora de arena y aglutinante

- Test Pieces Blower: equipo de la marca Simpson Technologies, está diseñado específicamente para realizar noyos a partir del proceso cold box, hotbox, warmbox o shell, a nivel laboratorio.



Figura 22. Test Pieces Blower.

- Contenedor: parte extraíble del equipo Test Pieces Blower que sirve para introducir la arena. Se compone de dos elementos; un contenedor y un cartucho. El primero se llena con la mezcla de arena/aglutinante, y se embona con el segundo, el cual, al poseer un orificio en su superficie, es el que permite el flujo de arena cuando se realiza el soplado.



Figura 23. Contenedor a la izquierda y el empaque a la derecha.

- Amine Vaporizer: también perteneciente al catálogo de Simpson Technologies, el Amine Vaporizer controla tres funciones importantes del proceso. La principal, es la evaporación y administración del catalizador amínico por medio de tiempos de gasificación. La segunda, es la purga del sistema, donde se emplea una corriente de aire caliente para retirar los residuos de catalizador de las mangueras y del noyo fabricado. La tercera y última función, es mandar una corriente de aire caliente en intervalos determinados, para asegurar que las mangueras se encuentren a una temperatura adecuada, y así, evitar que el catalizador condense.

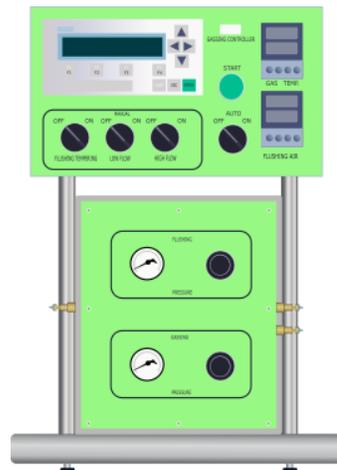


Figura 24. Amine Vaporizer.

- Electronic Universal Sand Strength Machine: perteneciente a Simpson Technologies, el uso de este equipo permite llevar a cabo los ensayos de tracción sobre los noyos fabricados. El equipo ejerce presión sobre el noyo hasta que se obtiene la fuerza máxima a la que se rompe, y reporta el resultado en la pantalla digital, con las unidades previamente elegidas.

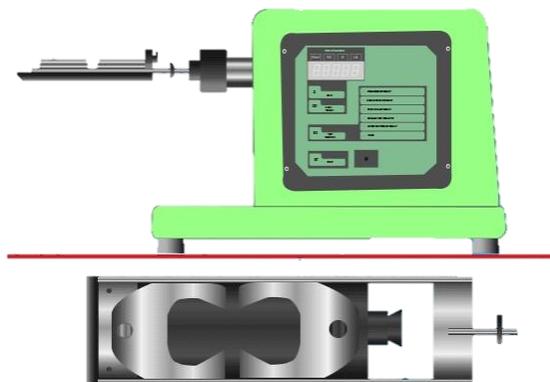


Figura 25. Electronic Universal Sand Strength Machine.

4.2.2 Fabricación de un noyo

La propiedad física con la que se estudió al catalizador fue la resistencia a la tracción. Por ello, se fabricaron noyos de arena para todas las series experimentales. El procedimiento para su elaboración es similar para cada experimento. A continuación, se presenta la metodología general para la fabricación de noyos.

1. Se coloca el recipiente metálico de la mezcladora, sobre una balanza digital y con la tecla tara, se ajusta a cero.
2. Con una pipeta pasteur, se adiciona a la arena la cantidad de resina parte I señalada en la Tabla 13.
3. Se coloca el recipiente metálico en la mezcladora y se agita por un minuto. Después, se agita el recipiente manualmente, y, por último, se vuelve a agitar con la mezcladora durante un minuto.
4. Se regresa el recipiente a la balanza y se procede a añadir la resina parte II de acuerdo con la Tabla 13.
5. Se repite el paso 3.

Tabla 13

Medidas de la mezcla para un lote de pruebas experimentales de Cold box

Porcentaje (%)	Relación	Parte I (g)	Parte II (g)	Arena (g)
1.2 – 1.4	50/50	3.6 – 4.2	3.6 – 4.2	592.8 - 591.6
1.4 – 1.6	50/50	4.2 – 9.6	4.5 – 9.6	591.6 – 590.4



6. Se retira el recipiente de la mezcladora y se rellena el contenedor (Figura 23) con la mezcla de arena/aglutinante.
7. Se sella el contenedor con su empaque.
8. El empaque y el contenedor, ya embonados, se introducen en la máquina Test Pieces Blower (Figura 22).
9. Se sopla la arena desde el contenedor hacia el herramental (etapa de soplado).
10. Con el equipo Amine Vaporizer (Figura 24) se hace pasar la corriente gaseosa, con el catalizador, a través de la mezcla de arena/aglutinante (etapa de gasificación).
11. Después, se envía por el mismo sistema, una corriente de aire para retirar residuos de amina (etapa de purga).
12. Se retira el herramental del equipo Test Pieces Blower.
13. Se extrae el noyo del herramental (etapa de extracción).
14. Con el equipo Electronic Universal Sand Strength Machine (Figura 25) se le realiza el ensayo de tracción al noyo fabricado.
15. Se anota la resistencia máxima obtenida y las observaciones pertinentes.

4.2.3 Diseño de experimentos

Para estudiar el proceso de fabricación de moldes de arena mediante el proceso cold box, se realizaron cinco series de experimentos que se enlistan a continuación:

- Volumen mínimo de catalizador
- Efecto del tiempo de curado
- Sinergia de resinas
- Sinergia de catalizadores

Cada serie experimental arrojó como resultado, un valor de resistencia a la tracción del noyo formado y una observación cualitativa de la integridad de este.



4.2.3.1 Volumen mínimo de catalizador

Esta prueba experimental, tiene como objetivo, localizar la mínima cantidad de catalizador que logra endurecer al noyo en su totalidad, sin que este, presente defectos externos (Tabla 14).

Es posible dividir en dos razones la importancia de encontrar el volumen mínimo necesario de catalizador. La primera, es evitar la gasificación de un exceso de catalizador a los noyos, debido a que esto puede traer como consecuencia resultados no diferenciables entre catalizadores. La segunda, es debido a que este valor es una medida de la eficiencia de cada catalizador.

Tabla 14

Nomenclatura de defectos en los noyos de arena

Nomenclatura	Defecto del Noyo	Descripción
LD	Curado incompleto	El noyo se formó casi en su totalidad, pero el catalizador no logró curar el catalizador en las orillas.
A	Aglomeración	Durante el ensayo de tracción, la superficie en donde se quiebra el noyo, presenta una prominencia, que sugiere un curado heterogéneo.
BNR	Bordes no rígidos	Al aplicar fuerza en los bordes del noyo, parte de la arena se desprende, lo que sugiere fragilidad en el curado de la superficie del noyo.
DSB	Desprendimiento	Al remover el noyo del herramental, se observa desprendimiento de arena, en las caras con mayor área superficial.
CD	Corte Diagonal	En un lado del noyo se observa una fisura, que indica un defecto de fabricación.



El procedimiento que se llevó a cabo fue el siguiente:

- **Proveedor A**

Composición: 1.2–1.4% en masa de aglutinante en la mezcla total.

1. Se fabrica un noyo con un bajo volumen de catalizador (40 μL) y se anotan las observaciones obtenidas.
2. Los siguientes noyos, se elaboran incrementando el volumen de catalizador inicial en 5 μL .
3. El aumento de volumen se detiene al obtener el primer noyo sin defectos internos o externos.
4. El volumen usado para la obtención del noyo es el volumen mínimo de catalizador para el rango de porcentaje de 1.2–1.4%.

Composición: 1.4 – 1.6% en masa de aglutinante en la mezcla total.

1. Se fabrica un noyo con el valor obtenido para el rango de porcentaje de 1.2–1.4%.
2. Si el noyo presenta defectos, se incrementa el volumen en 5 μL .

- **Proveedor B**

Composición: 1.2–1.4% en masa de aglutinante en la mezcla total.

1. Se emplea el valor obtenido con el proveedor A, para el mismo porcentaje.
2. En caso de observar defectos, se hace un incremento de 5 μL .
3. En el caso contrario, en donde se obtiene un noyo sin defectos, se disminuye en 5 μL .

Composición: 1.4–1.6% en masa de aglutinante en la mezcla total.

1. Se emplea como primer volumen el valor anterior.
2. En caso de observar defectos, se hace un incremento de 5 μL .
3. En el caso contrario, se disminuye en 5 μL el volumen, hasta obtener el volumen correcto.



4.2.3.2 Efecto del tiempo de curado

El tiempo de curado es un parámetro que en varias investigaciones se reporta y significa el tiempo que transcurre desde que se fabrica el noyo hasta que se le realiza la prueba de tracción. Su equivalente en la industria es el tiempo entre que se fabrica el molde, hasta que se utiliza para la fundición. Es por esta razón, que es importante analizar el comportamiento que tiene la resistencia en función del tiempo de curado.

Utilizando el procedimiento antes descrito, se realizó el siguiente diseño de experimentos:

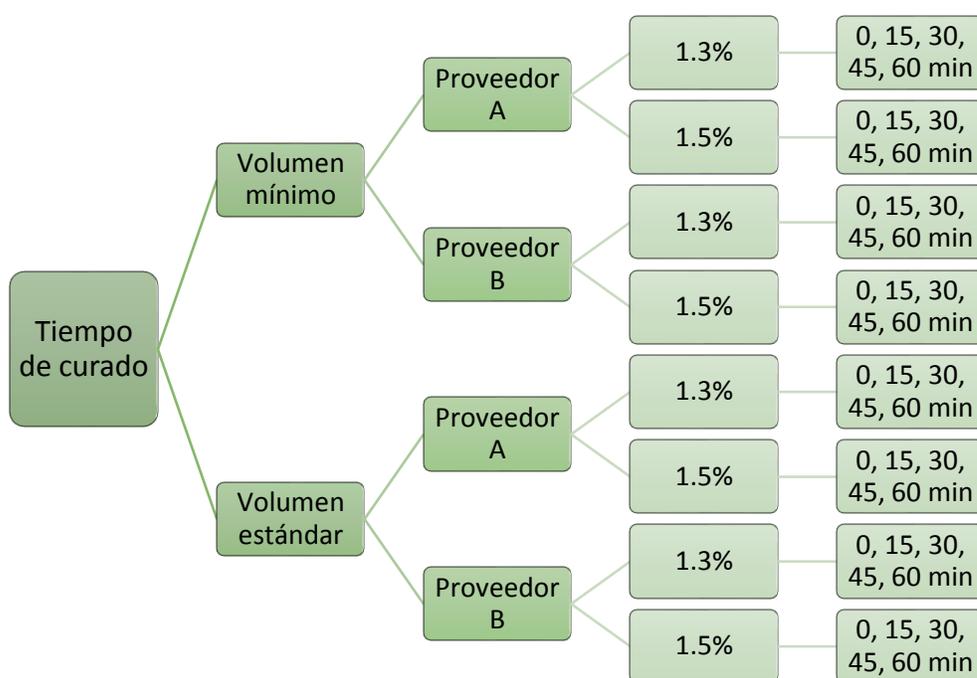


Figura 26. Diseño experimental para evaluar el efecto del tiempo de curado.

Las pruebas a volumen mínimo son aquellas donde se empleó el volumen mínimo de catalizador determinado en los experimentos anteriores. Las pruebas a volumen estándar son en las que se usó un volumen de catalizador por encima del volumen mínimo, con el fin de ser pruebas comparables con los demás catalizadores.



4.2.3.3 Sinergia de resinas

El aglutinante empleado en el proceso cold box se compone de dos resinas. La primera, contiene como compuesto principal un polioliol, mientras que la segunda un poli-isocianato. Es bien sabido que cada fabricante maneja diferentes formulaciones para las resinas, y por esta razón, dependiendo del proveedor se pueden obtener diferentes beneficios entre los que se encuentran mayor tiempo de banco, eficiencia, resistencia inicial, fluidez de la mezcla, etc.

Con esta serie de experimentos se busca determinar el efecto que tiene el uso de resinas de distinto proveedor sobre la resistencia a la tracción de los noyos. Para ello, se realizó el análisis de la resistencia en función del tiempo de curado mezclando el polioliol del proveedor A (PIA) y el poliisocianato del proveedor B (PIIB). Posteriormente, se realiza lo mismo mezclando el polioliol del proveedor B (PIB) y el poliisocianato del proveedor A (PIIA).

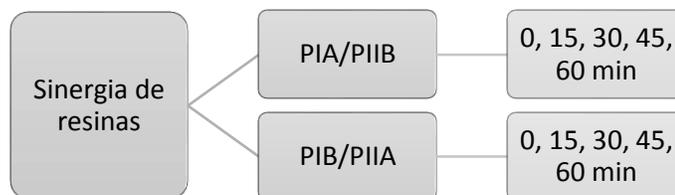


Figura 27. Diseño experimental para evaluar la sinergia entre resinas.

4.2.3.4 Sinergia de catalizadores

En estas pruebas experimentales se estudió la posibilidad de emplear una mezcla entre los catalizadores disponibles. Se conoce ampliamente que un catalizador con alta reactividad desprende un olor muy intenso e irritante, además de ser costoso. Por el contrario, un catalizador de baja reactividad es menos oloroso, y posee un precio más bajo. Por ende, una mezcla de un catalizador reactivo y uno menos reactivo, abre la posibilidad de una formulación con olor más amigable y menos costosa.



Empleando como catalizador base al catalizador 2, se obtuvieron tres mezclas (Tabla 15). Para cada mezcla, se analizó el comportamiento de la resistencia a la tracción de las probetas en función del tiempo de curado, y se hizo la comparativa entre ellas.

Tabla 15

Composición de las mezclas de catalizadores

Mezcla	Componentes	Proporción
A	Cat2/Cat1	50/50
B	Cat2/Cat3	50/50
C	Cat2/Cat4	50/50

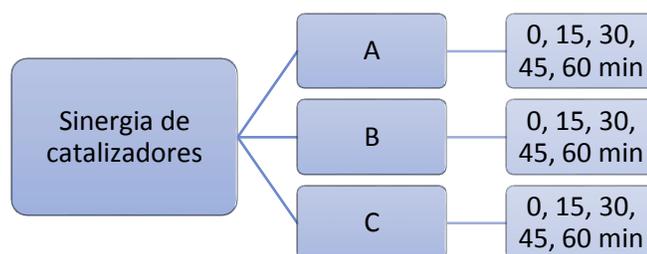


Figura 28. Diseño experimental para evaluar el efecto de la sinergia entre catalizadores.

4.3 Técnicas de caracterización

Las técnicas de caracterización y el objetivo por el cual se realizaron se resumen en la Tabla 16.

Tabla 16

Técnicas empleadas en el proyecto

TÉCNICA	OBJETIVOS
TENSIÓN	Por extensión. Determina las propiedades mecánicas del material (con y sin arena): resistencia máxima a la tensión, % de elongación en el punto de rompimiento.
GPC	Observar el peso molecular del poliuretano con respecto a la formación del material
SEM	Observar la formación del poliuretano sobre los granos de arena con respecto a la resistencia mecánica del material.



4.3.1 Pruebas de tensión

Se realizaron con un equipo Universal / Tensile Testing, de la marca Shimadzu, a una velocidad de deformación constante de 100 mm/min a temperatura ambiente. Los ensayos se realizaron con los corbatines sin arena con la forma completa. Para los ensayos con arena, se realizaron con el equipo Electronic Universal Sand Strength Machine, de la marca Simpson Technologies.

4.3.2 Análisis por cromatografía de permeación en gel, GPC (por sus siglas en inglés)

Se realizó con un equipo de cromatografía de permeación en gel de la marca Polymer Laboratories modelo PL – GPC220. De cada ensayo se prepararon soluciones del PU a concentraciones 0.1 – 0.3 mg/mL con patrones de poliestireno.

4.3.3 Análisis por microscopía electrónica de barrido, SEM (por sus siglas en inglés)

Se realizó con un microscopio electrónico de barrido de la marca JEOL modelo JSM 5610. Las muestras sólidas se observaron con dimensiones de 100 x 100 μm recubiertas de película delgada de oro por sputtering y evaporador de carbón.



Capítulo 5. Resultados

5.1 Proceso de Cold Box sin arena

En esta sección se muestran los resultados obtenidos, empezando con las pruebas preliminares que se realizaron con el objetivo de estandarizar la velocidad de agitación y el volumen de catalizador. Así como los resultados de los 4 diferentes parámetros establecidos; porcentaje de resinas, relación de resinas, temperatura y porcentaje de humedad.

5.1.1 Pruebas preliminares

Para establecer las condiciones de operación, se ensayaron pruebas preliminares con diferentes velocidades de agitación (RPM) para cada catalizador. En las Tablas 17, 18, 19 y 20 se muestran los resultados obtenidos a partir del establecimiento de condición a proporción 50/50 y 1.2–1.4%.

Tabla 17

Resultados de condiciones de reacción para Catalizador 1

RPM	Ted (seg)	Observaciones
2100	4	curó demasiado rápido
1750	5	curó demasiado rápido
1200	22	curó demasiado rápido
1000	128	se logró hacer un corbatín

Tabla 19

Resultados de condiciones de reacción para Catalizador 3

RPM	Ted (seg)	Observaciones
1400	11	curó demasiado rápido
1200	49	curó demasiado rápido
1000	76	se logró tener un corbatín

Tabla 18

Resultados de condiciones de reacción para Catalizador 2

RPM	Ted (seg)	Observaciones
1400	6	curó demasiado rápido
1200	30	curó demasiado rápido
1000	116	se logró hacer un corbatín

Tabla 20

Resultados de condiciones de reacción para Catalizador 4

RPM	Ted (seg)	Observaciones
1400	22	curó demasiado rápido
1200	125	se logró hacer un corbatín
1000	148	se logró hacer un corbatín



Se llevaron a cabo diferentes rangos de agitación (mayor a menor), puesto que el Catalizador 1 y 3 requirieron más pruebas, por la formación de sólidos al momento de añadir a velocidades grandes de agitación. A partir de los rangos de velocidad, se observaron que, a 1000 RPM, todas curan a un tiempo promedio. En el caso del catalizador 3, presenta una mayor reacción, es con esto que el agregado también es un factor que debe ser intervenido por una misma persona quien dosifique correctamente en un punto establecido (Figura 29).

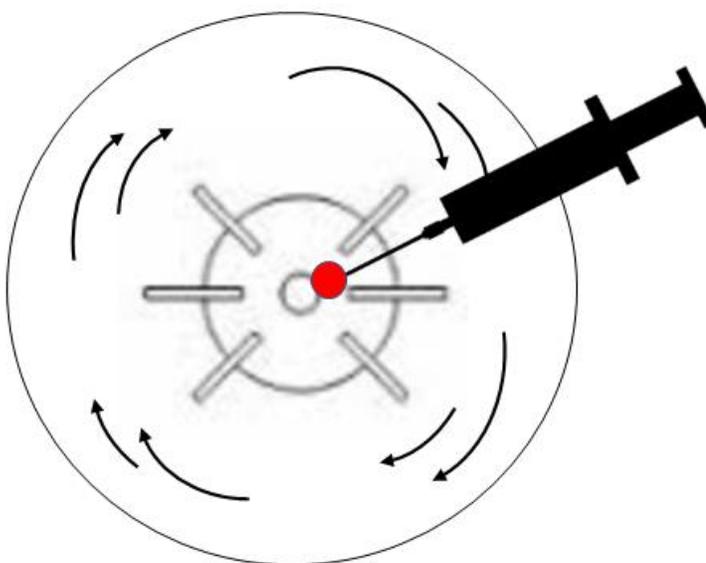


Figura 29. Ilustración del marcador de dosificación del catalizador.

En la Tabla 21, se muestran los resultados de las pruebas mecánicas de tensión, junto con la caracterización del material, donde se definió el peso molecular promedio en número y en peso, así como su índice de polidispersidad de cada una de los catalizadores, a proporciones de 1.2–1.4% y relación 50/50, realizadas con resina de proveedor A.

A través de las pruebas mecánicas de tensión realizadas, se determinó la tensión máxima en el punto justo antes del rompimiento y el % de deformación en dicha tensión,



siguiendo el método ASTM 638, Standard Test Method For Tensile Properties of Plastics.

Tabla 21

Resultado de pruebas mecánicas y pesos moleculares

Fórmula	Peso molecular numero (Mn)	Peso molecular peso (Mw)	Indice de polidispersidad (PDI)	Esfuerzo máximo (psi)	% deformación	Módulo de Young (psi)
Cat 1	147,781	243,781	1.65	524.28	1.84	284.31
Cat 2	163,802	279,907	1.709	805.81	2.49	324.27
Cat 3	92,180	142,147	1.542	803.54	2.38	337.21
Cat 4	121,249	161,881	1.335	1080.79	2.44	443.49

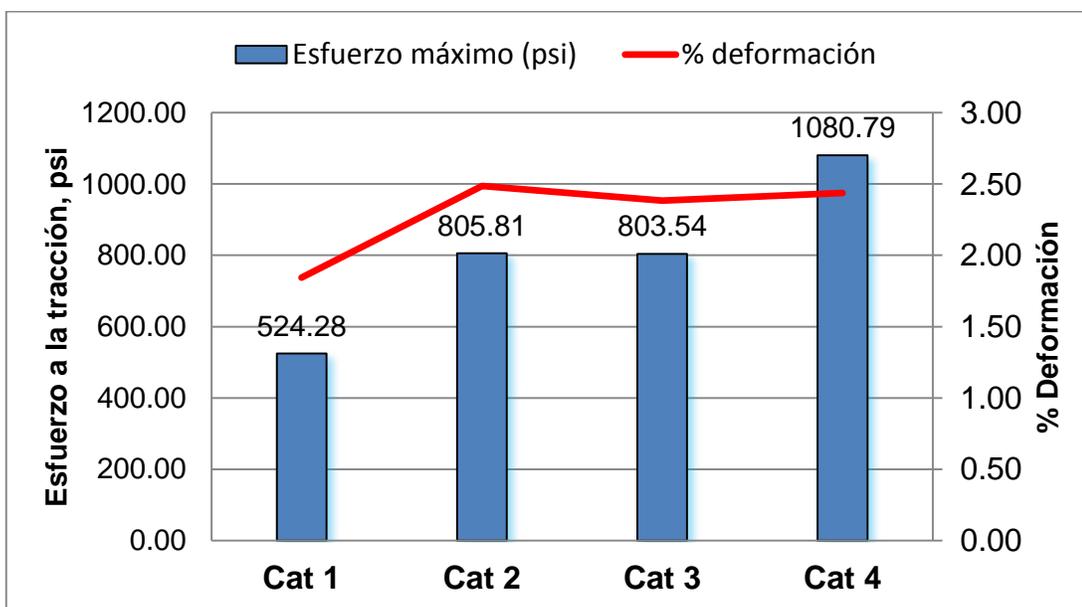


Figura 30. Promedio de esfuerzos a la tracción y % de deformación para el sistema Cold Box sin arena.

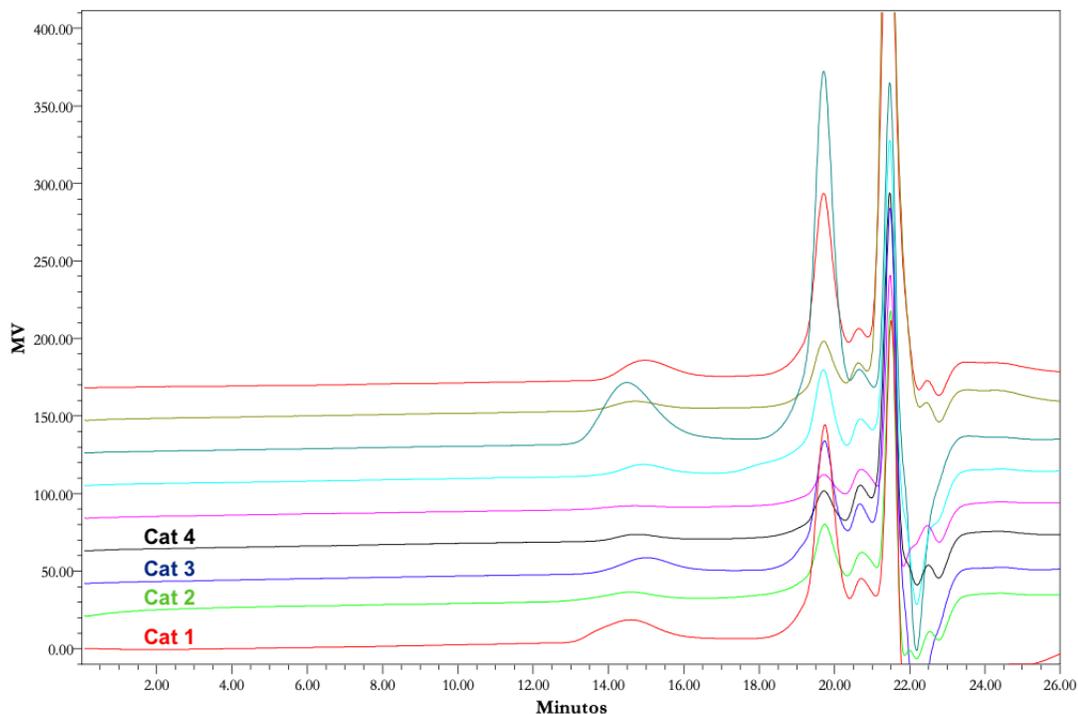


Figura 31. Distribución de pesos moleculares para los cuatro catalizadores.

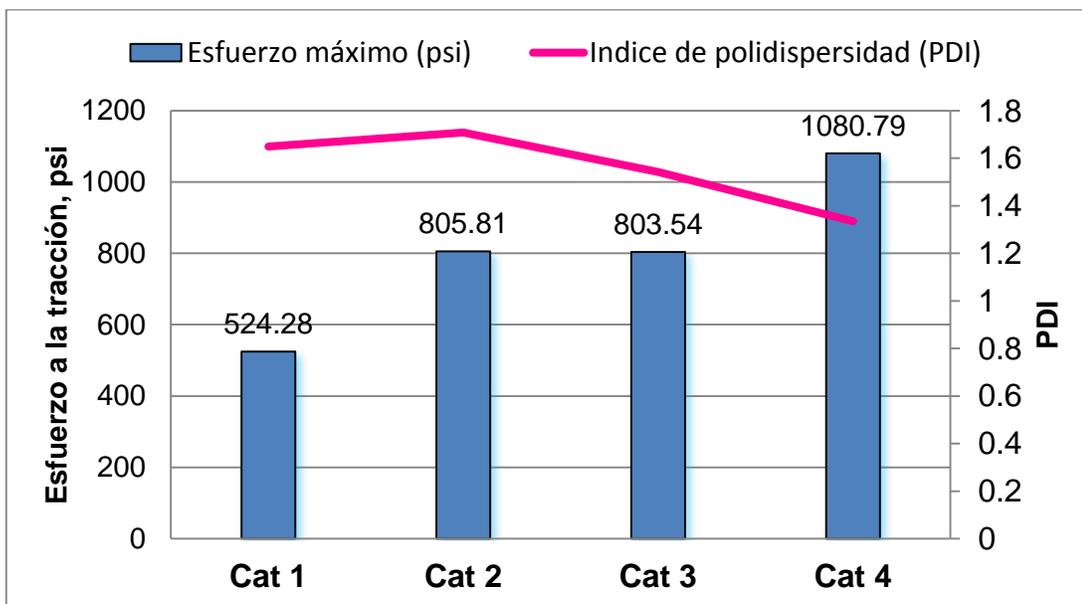


Figura 32. Promedios de esfuerzos a la tracción y PDI.

En la Figura 31, se muestra la gráfica obtenida en el análisis de cromatografía de permeación en gel. Se puede destacar la presencia de tres picos en cada curva, esto nos da información sobre la forma en que se lleva a cabo la polimerización. Primero, se



forman moléculas de bajo peso molecular (dímeros de uretano, trímeros de uretano, etc.), las cuales se combinan entre sí para dar lugar a cadenas de poliuretano de mayor peso molecular, y estas a su vez se combinan para generar las cadenas de mayor peso molecular y mayor abundancia. Este comportamiento concuerda con la polimerización en etapas.

Finalmente, la Figura 32, representa la columna de esfuerzos a la tracción con sus respectivos PDI, donde el catalizador 4 presenta una mayor resistencia y un menor índice de polidispersidad. En el caso contrario, se muestra el catalizador 1 con baja resistencia, pero con uno de los índices de polidispersidad más altos. Y finalmente, el catalizador 2 y 3 presentan resistencias intermedias y similares.

5.1.2 Relación de resinas

Para este parámetro, se ha modificado la cantidad de resina parte I así como la parte II, para observar cómo afectan las diferentes combinaciones de propiedades mecánicas del producto acabado. En la Figura 33 y 34, se grafican los valores de la tensión aplicada a los corbatines en PSI en función del porcentaje de deformación o bien, su elongación producida para diferentes relaciones y proveedores de resinas. Los detalles del desarrollo experimental se presentan en el anexo A.

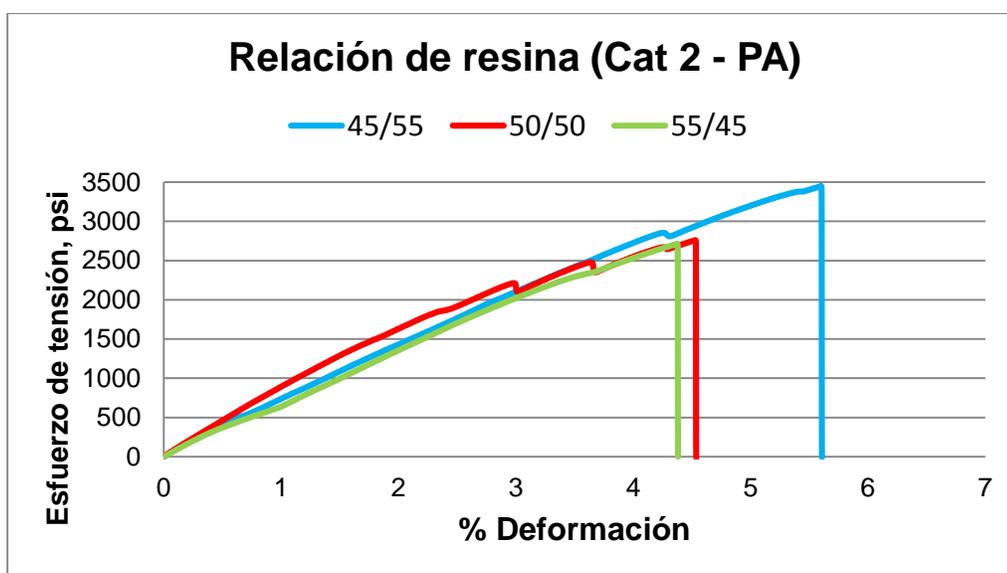


Figura 33. Curvas de deformación del proveedor A, a proporción de 1.2–1.4% para el catalizador 2.

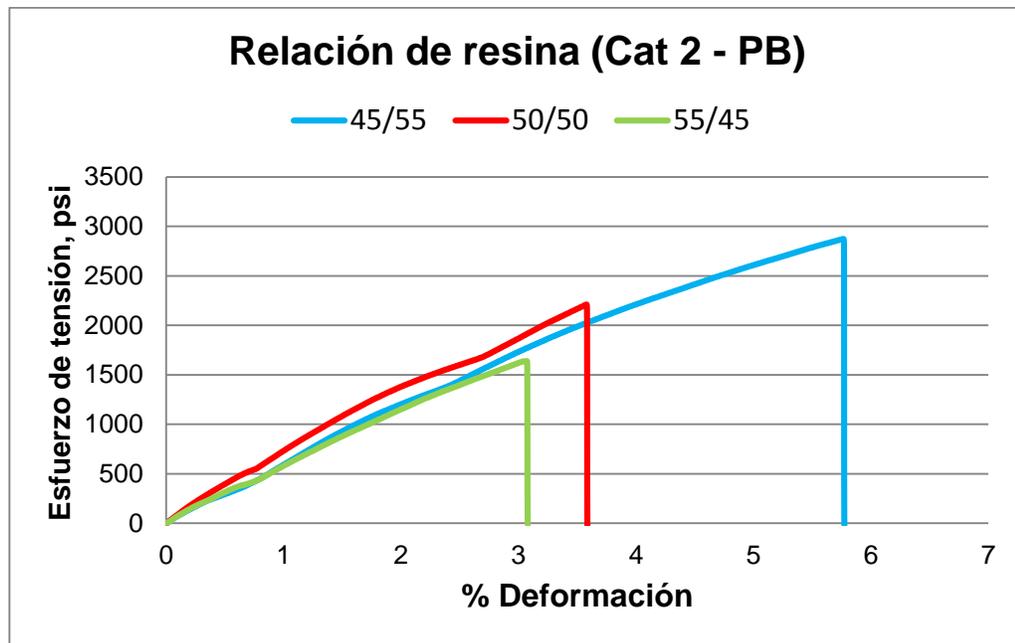


Figura 34. Curvas de deformación del proveedor B, a proporción de 1.2-1.4% para el catalizador 2.

Se observa que la resistencia de los corbatines aumenta con relaciones 45/55, y en el caso contrario, la resistencia disminuye con relaciones de 55/45, también se identifica la elongación de deformación proporcional para esfuerzos mayores, es decir, a mayor esfuerzo de tensión, mayor porcentaje de deformación.

5.1.3 Proporción de resinas

Los resultados obtenidos en este parámetro se clasificaron por proveedores de resina y por proporción. Los detalles de la fabricación de los corbatines para cada catalizador con los esfuerzos de tensión máxima se presentan en el anexo A, así como sus gráficas correspondientes para cada catalizador.

En este parámetro se busca determinar la diferencia de esfuerzos de tensión con proporción distinta, así como el porcentaje de deformación del material para diferentes proveedores de aglutinantes (estos parámetros están con relaciones equitativas).

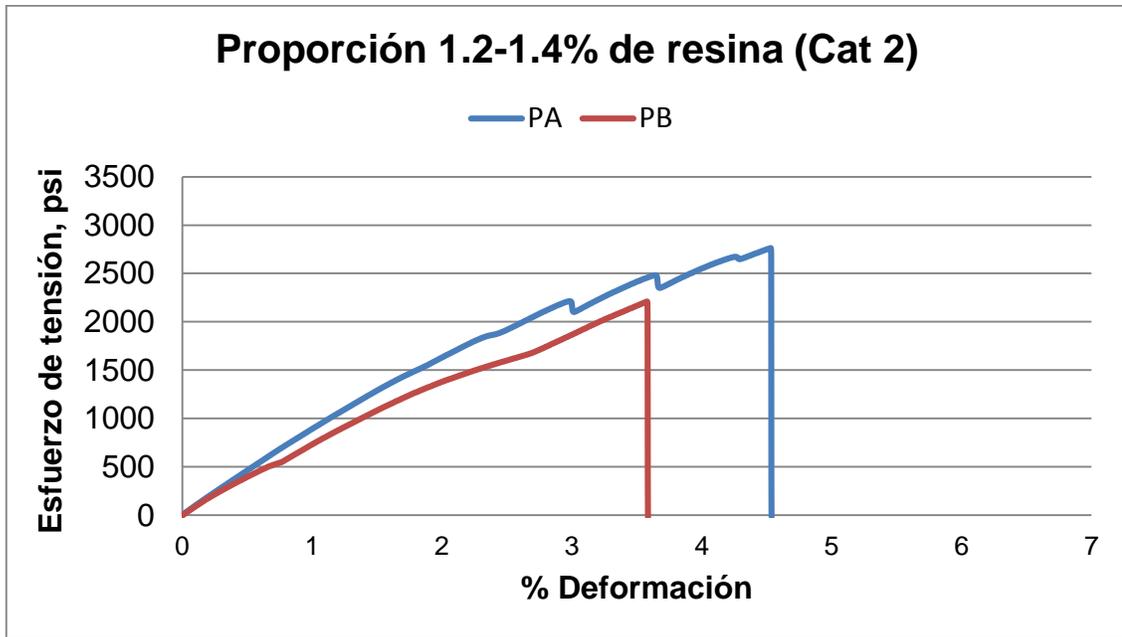


Figura 35. Curvas de deformación a proporción de 1.2-1.4% para el catalizador 2.

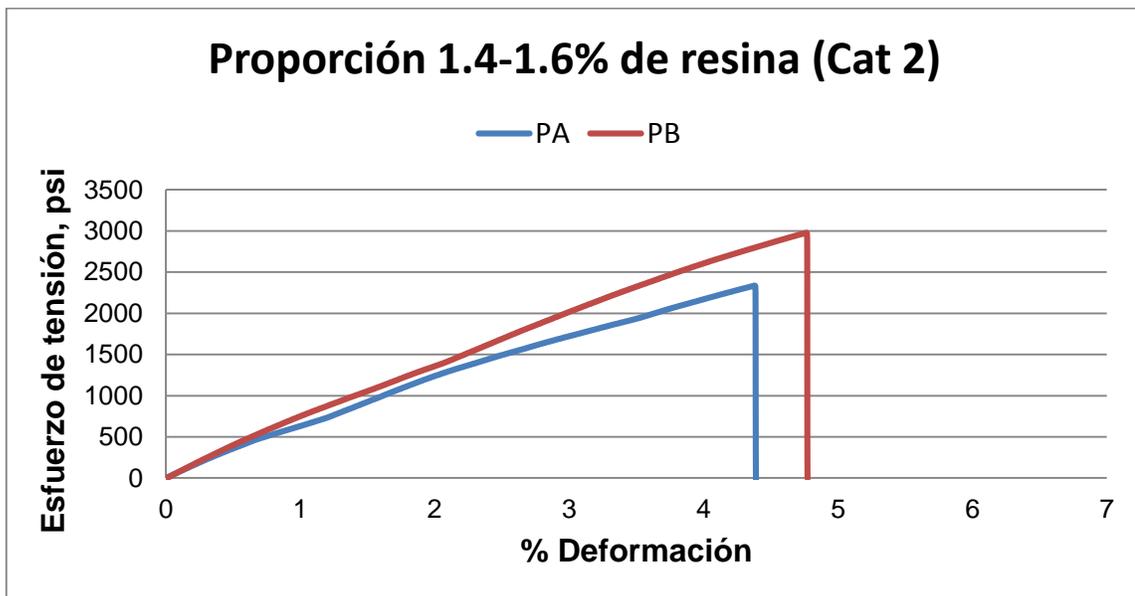


Figura 36. Curvas de deformación a proporción de 1.4-1.6% para el catalizador 2.

Se observa que las proporciones 1.4-1.6% presentan comportamientos más tenaces y con rangos mayores de elongación del material, mientras que proporciones de 1.2-1.4% con baja resiliencia, es decir, la deformación elástica del material se presenta a bajos esfuerzos de tensión, con unas elongaciones mayores.



5.1.4 Temperatura de resinas

La reacción de poliuretano está estrechamente relacionada con la formación de las cadenas ramificadas, es esto lo que causa un incremento de temperatura exotérmica en todas las pruebas realizadas, por lo tanto, se mide la temperatura de resinas a tres diferentes condiciones: temperatura baja ($T - 10^{\circ}\text{C}$), temperatura ambiente (T_{amb}) y temperatura alta ($T + 10^{\circ}\text{C}$). Con la ayuda de un termómetro infrarrojo, se cuantificó la temperatura de reacción para obtener curvas representativas de la reacción exotérmica para cada una de las condiciones (Figura 37 y 38). Para más información de los detalles de fabricación en el parámetro de temperatura, se muestran en el Anexo A, apartado A.3 Temperatura de resinas.

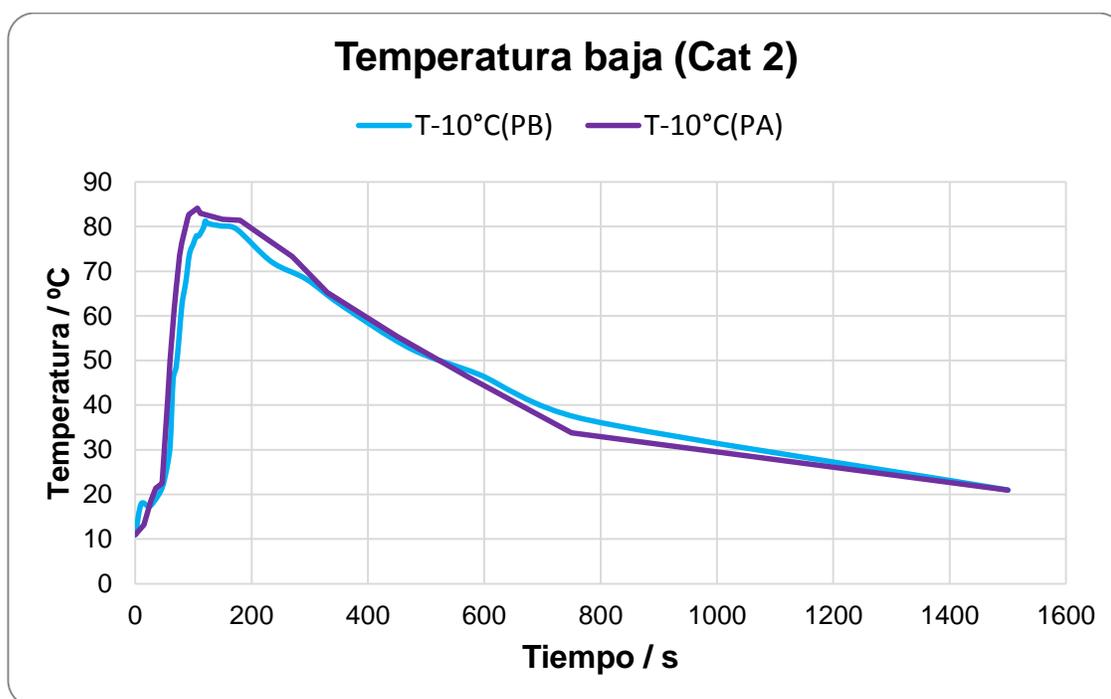


Figura 37. Curva de temperatura (baja) de reacción para el Catalizador 2, a 50/50 y 1.2-1.4% de proporción.

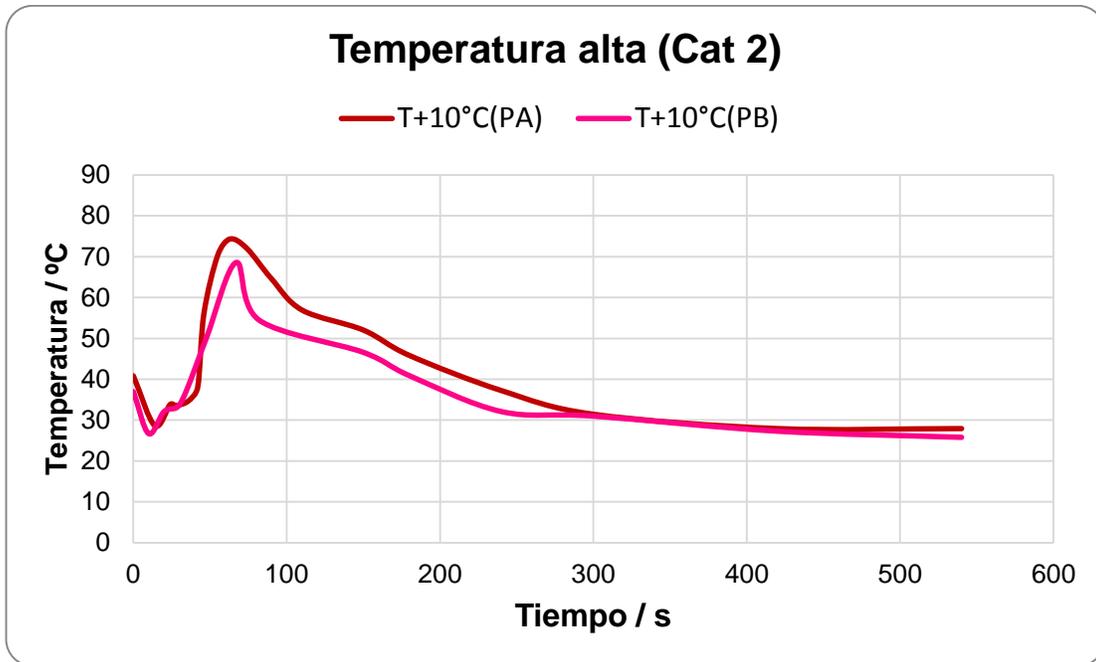


Figura 38. Curva de temperatura (alta) de reacción para el Catalizador 2, a 50/50 y 1.2-1.4% de proporción.

De igual forma, se representa las siguientes pruebas mecánicas de los resultados de esfuerzo de tensión vs. % deformación, en ambos proveedores de resina.

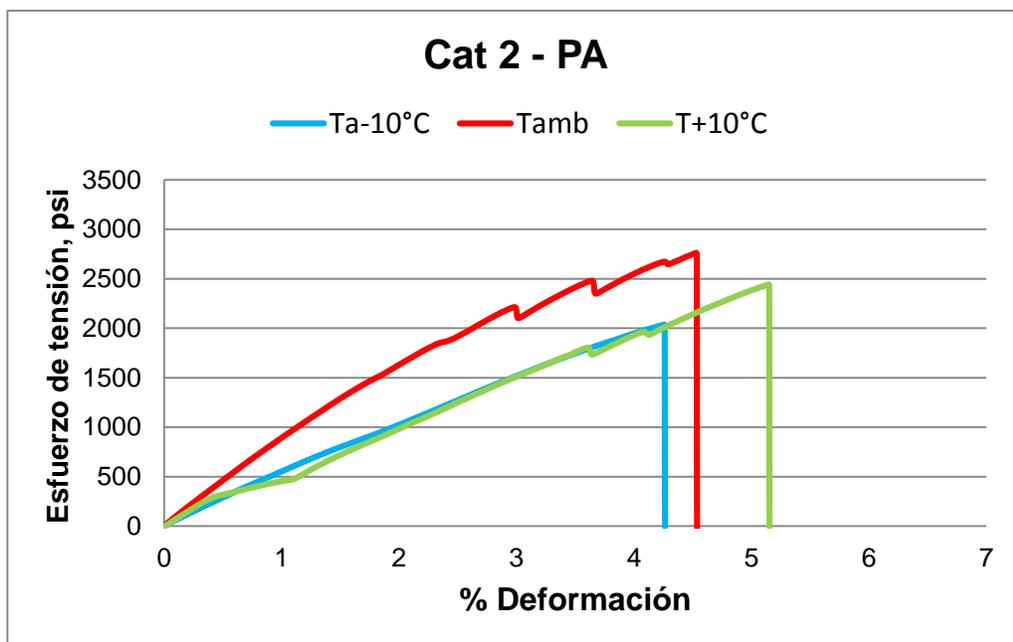


Figura 39. Curva de deformación, con proveedor A a 50/50 de resina.

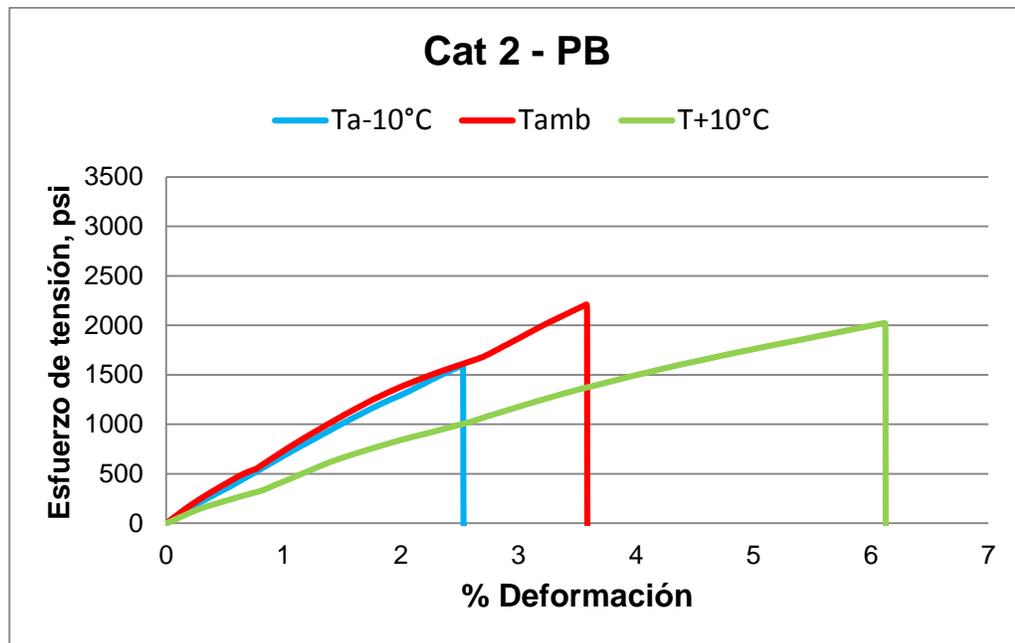


Figura 40. Curva de deformación, con proveedor B a 50/50 de resina.

Las curvas de temperatura de reacción arrojan resultados similares para ambos casos de proveedores de resinas. Para la temperatura baja, presenta máximas temperaturas por encima de los 90°C, mientras que la temperatura alta está por los 75°C. La evolución de la reacción con los tiempos de endurecimiento aparente y de adición, son menores (Ver Anexo A.3), por el cambio de temperatura de resina.

De igual forma, las resistencias mecánicas tienen un comportamiento inverso a las curvas de temperatura. Las pruebas con temperatura baja presentan una mayor fragilidad en el material con poca elongación, mientras que, para temperatura alta, el material persiste con una tenacidad mayor y una elongación alta.

5.1.5 Humedad en el catalizador

Los resultados del último parámetro se midieron a partir de las resistencias mecánicas a la tracción, para observar la tenacidad del polímero en presencia de humedad en el catalizador 2 (Figura 41 y 42).

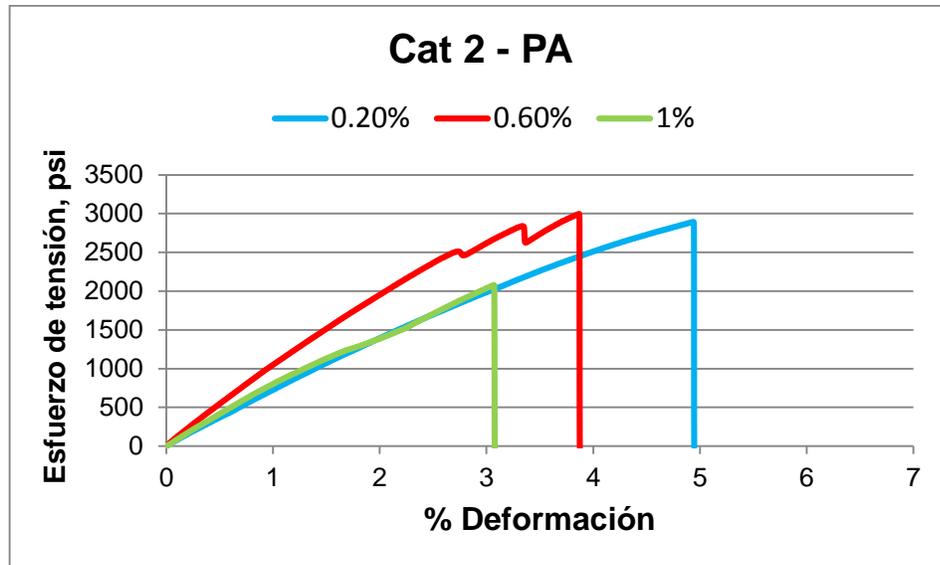


Figura 41. Gráfica de esfuerzo de tensión vs % deformación, para pruebas de humedad del catalizador 2 con uso de proveedor A de resinas.

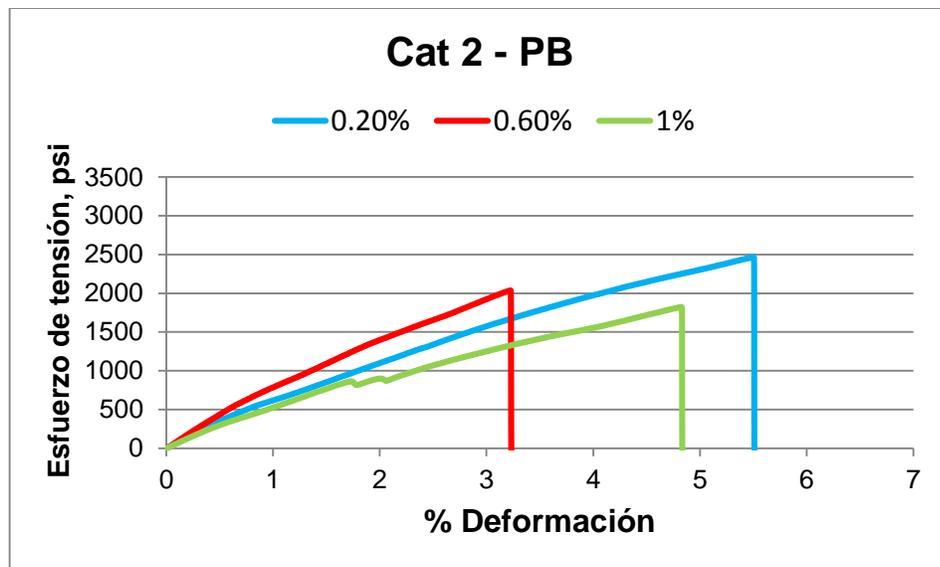


Figura 42. Gráfica de esfuerzo de tensión vs % deformación, para pruebas de humedad del catalizador 2 con uso de proveedor B de resinas.

Se observa que la resistencia disminuye para porcentajes mayores de 1% de humedad, mientras que 0.2% de humedad, presenta mayor deformación y altas resistencias mecánicas a la tracción. Las propiedades del proveedor A obtuvieron mejores resistencias que las del proveedor A.



5.2 Proceso de Cold Box con arena

En esta sección se muestran los resultados obtenidos, divididos de acuerdo con el parámetro estudiado; volumen mínimo de catalizador, efecto del tiempo de curado, relación de resinas, y, sinergia de resinas y catalizadores. Además, se realiza la comparativa del Cat 2 con la resistencia y volumen mínimo obtenidos con los demás catalizadores.

5.2.1 Proceso de Cold Box con arena

En las Tablas 22 y 23, se muestran los resultados obtenidos empleando el aglutinante del proveedor A, y en las Tablas 24 y 25, los resultados con el proveedor B. En el anexo B se encuentran las características de fabricación de cada probeta.

Tabla 22

Resultados de volumen mínimo para el proveedor A (1.2-1.4%)

Volumen (µL)	Resistencia Máxima Promedio (psi)	Observaciones
40 - 45	216	INC
50 - 55	171.5	INC/A
60 - 65	218.8	INC/LD
70 - 75	225.8	BNR
80 - 85	199.8	

Tabla 24

Resultados de volumen mínimo para el proveedor B a (1.2-1.4%)

Volumen (µL)	Resistencia Máxima Promedio (psi)	Observaciones
60-65	92.2	LD
70-75	131	
80-85	172.4	

Tabla 23

Resultados de volumen mínimo para el proveedor A (1.4-1.6%)

Volumen (µL)	Resistencia Máxima Promedio (psi)	Observaciones
80 - 85	304.6	LD/A
85 - 90	300.6	

Tabla 25

Resultados de volumen mínimo para el proveedor B a (1.4-1.6%)

Volumen (µL)	Resistencia Máxima Promedio (psi)	Observaciones
70-75	168.3	



La determinación del volumen mínimo de catalizador empleando aglutinante del proveedor A y 1.2-1.4% de resina en la mezcla (Tabla 22), requirió más pruebas ya que fue el primer volumen determinado. A partir de ese volumen se observó que para porcentajes de 1.4-1.6% se requerían aproximadamente solo 5 μ L más. En el caso del proveedor B se obtuvieron menores volúmenes, así como también resistencias más bajas.

5.2.2. Efecto del tiempo de curado

Para mostrar los resultados de este parámetro, se muestran en una misma gráfica (Figura 43) las curvas de resistencia obtenidas para cada proveedor y en sus respectivos porcentajes de resina empleados.

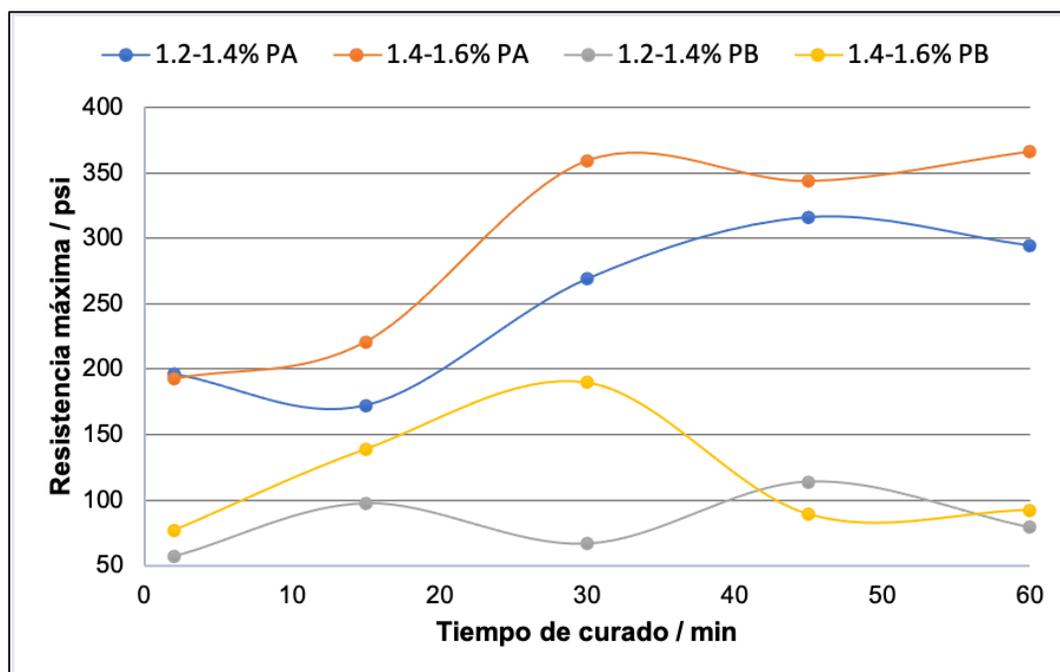


Figura 43. Resistencias de ambos proveedores en función del tiempo de curado para el volumen mínimo, a 1.2-1.4 y 1.5%.

El objetivo de la Figura 43, es observar el comportamiento de la resistencia cuando se utiliza el volumen mínimo de catalizador. Se observa que las curvas del proveedor A incrementan con respecto al tiempo de curado hasta llegar a un valor prácticamente constante. En el caso del proveedor B, existe un incremento en los primeros minutos y después las resistencias decrecen o se mantienen prácticamente constantes.



Las resistencias del proveedor A, son claramente mayores que las del proveedor B cuando se emplea el volumen mínimo de catalizador necesario para curar por completo un noyo sin que este, presente defectos externos. En cuanto a los porcentajes, se observa que al utilizar 1.4-1.6% se obtienen resistencias mayores para ambos proveedores.

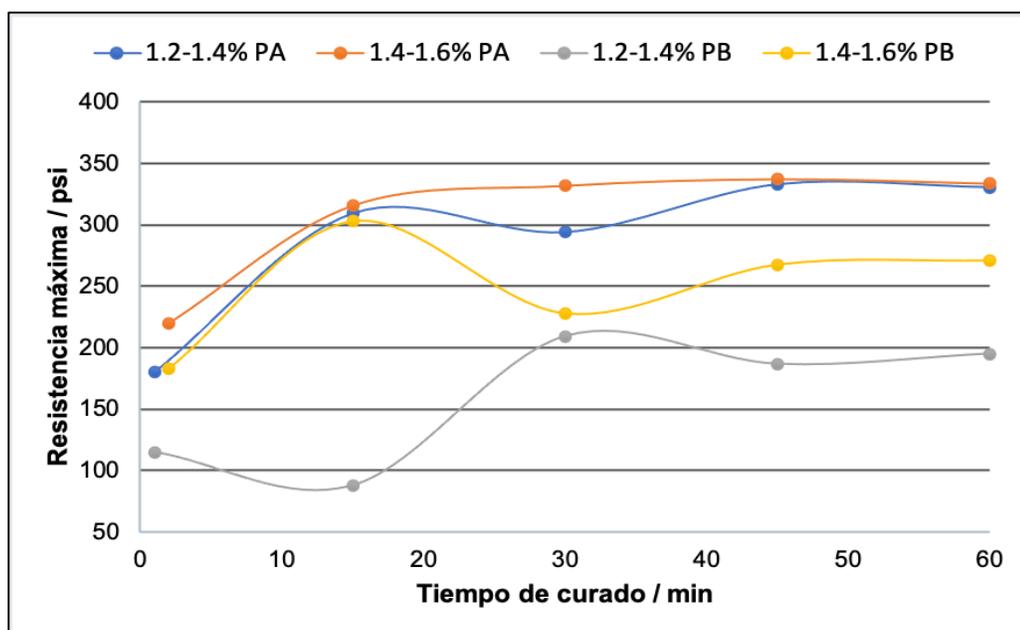


Figura 44. Resistencias de ambos proveedores en función del tiempo de curado para el volumen estándar, a 1.2-1.4 y 1.4-1.6%.

En la Figura 44, se muestran los resultados obtenidos cuando se emplea para ambos proveedores, un volumen de catalizador estándar y superior al mínimo que se necesita para curar el noyo.

En el caso del proveedor A es más evidente el comportamiento de la resistencia, la cual en los primeros minutos de curado incrementa hasta llegar a un valor constante. La curva de resistencia a 1.4-1.6% de aglutinante del proveedor B también muestra dicho comportamiento. Sin embargo, la curva de 1.2-1.4%, presenta en el minuto 15 un valor muy por debajo del esperado, esto es debido a que la probeta presentó aglomeración, tal como se indica en sus características de fabricación (Anexo B). Pero, con base en las demás resistencias obtenidas para esta curva, es posible afirmar que también sigue el comportamiento observado, ya que los demás valores de resistencia son mayores y se mantienen prácticamente constantes.



La diferencia entre resistencias según el porcentaje de aglutinante empleado es más evidente para el proveedor B que para el proveedor A, ya que, para este último, las curvas de resistencias son prácticamente iguales.

5.2.3 Relación de resinas

En la Figura 45, se presenta la resistencia máxima que soportaron los noyos fabricados con diferentes relaciones de resina y el cambio que presentan en función del tiempo de curado. Los noyos se realizaron con 1.2-1.4% de aglutinante del proveedor A en la mezcla y un volumen de catalizador de 85 μ L. Los detalles de las condiciones de fabricación de cada noyo se presentan en el anexo A.

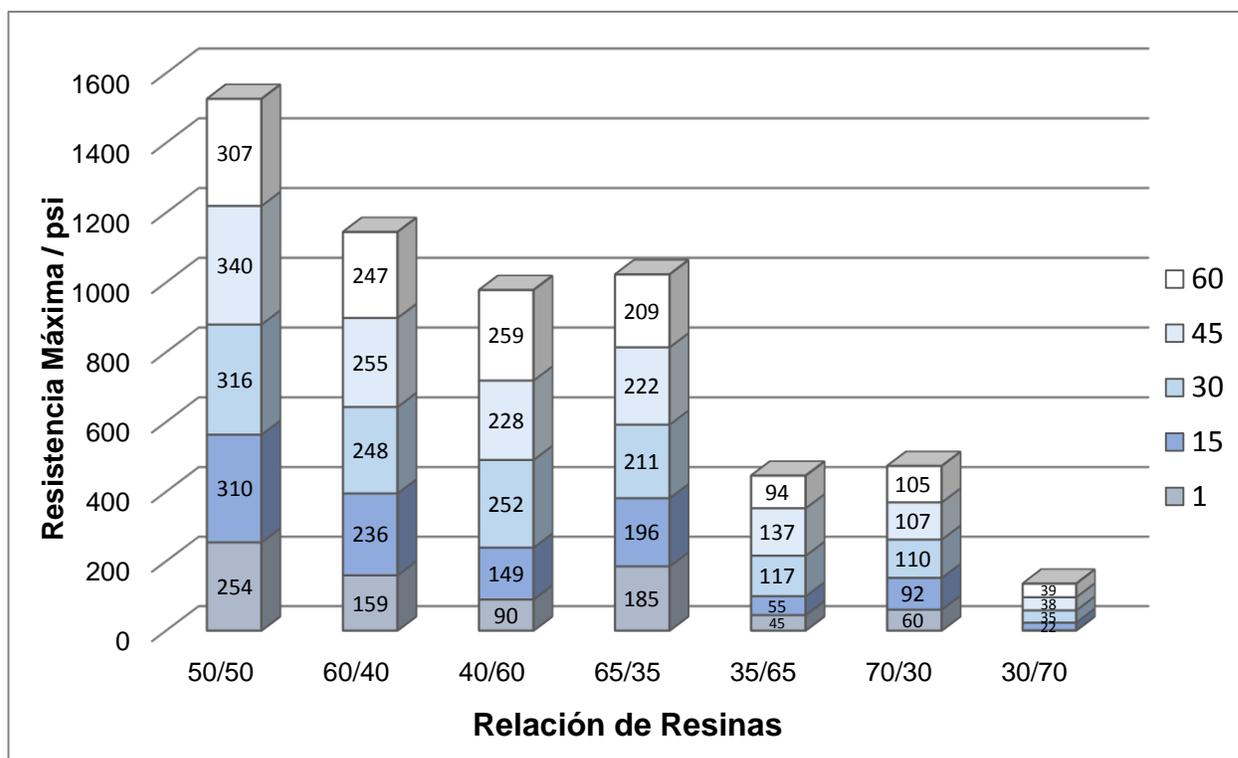


Figura 45. Comparativa de desempeño para las relaciones de resina en el sistema Cold Box.

Se observa que la resistencia de los noyos aumenta, de acuerdo con la cercanía que tiene la relación de resinas hacia una proporción semejante (50/50), y en el caso contrario, la resistencia disminuye conforme la diferencia en la cantidad agregada de cada resina es mayor.



5.2.4 Sinergia de resinas

Para evaluar la sinergia de las resinas se utilizó un porcentaje de aglutinante de 1.2-1.4% y 85 μ L de catalizador. En la Figura 46 se compara el desempeño que tiene cada sistema aglutinante, así como la sinergia entre ellos.

La mayor resistencia la presenta el sistema aglutinante del proveedor A, después la mezcla de la resina PAI con la resina PBII. El aglutinante que peor desempeño presentó fue la mezcla de PBI con PAII.

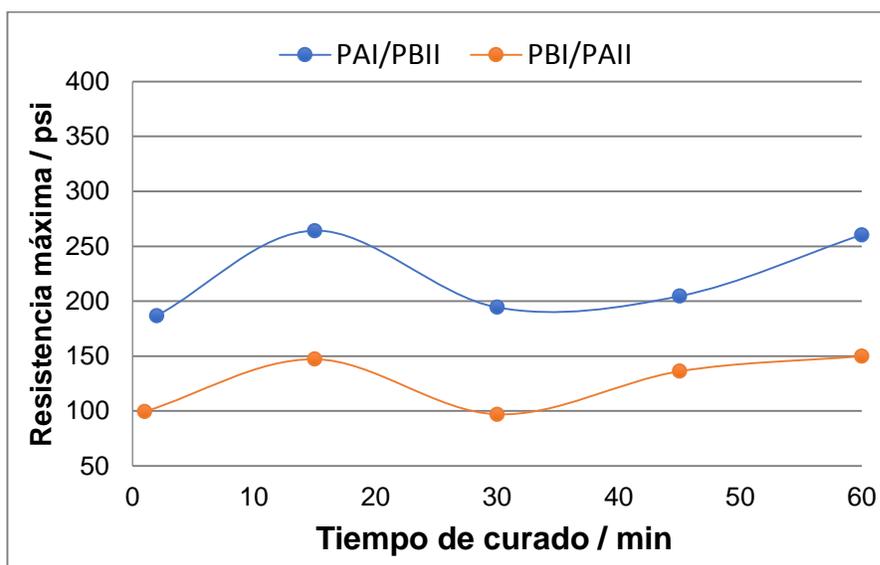


Figura 46. Comparación entre el desempeño de la sinergia entre las resinas de los proveedores A y B.

5.2.5 Sinergia de catalizadores

En las Figuras 47 y 48 se presentan los resultados obtenidos para la evaluación de la sinergia entre catalizadores. Los noyos se realizaron con un porcentaje de aglutinante de 1.2-1.4% y 85 μ L de catalizador.

En la Figura 47, se observa que en los resultados obtenidos para el proveedor A, la mejor mezcla es la B, la cual consta de una mezcla 50/50 de catalizador 2 y catalizador 3. No obstante, las tres mezclas presentaron una resistencia final alta, mayor a 300 psi.

En la Figura 48, se muestran los resultados del proveedor B. La mezcla con mejor desempeño es nuevamente la B. Sin embargo, la mezcla A presenta resistencias



similares. En general las resistencias que se obtuvieron utilizando el aglutinante del proveedor B son menores que las obtenidas con el otro proveedor.

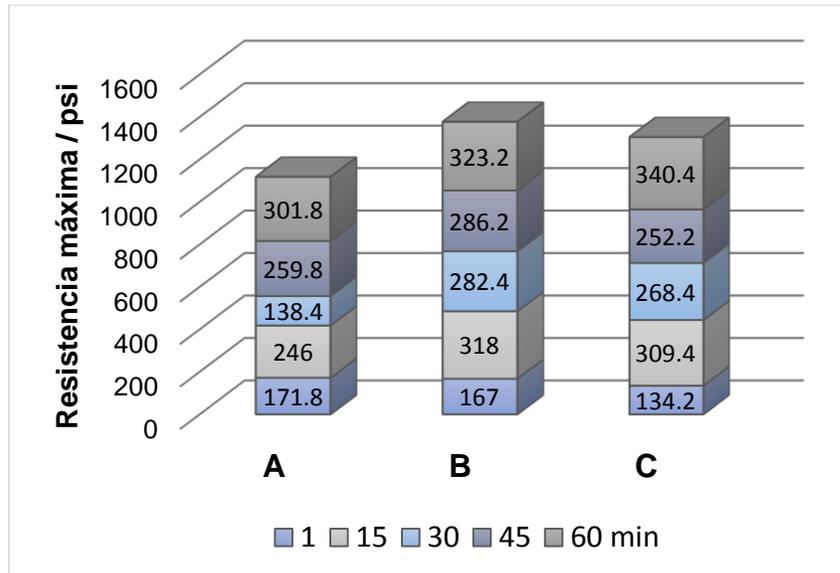


Figura 47. Resistencias en función del tiempo de curado para las tres mezclas evaluadas (A, B y C) con el proveedor A.

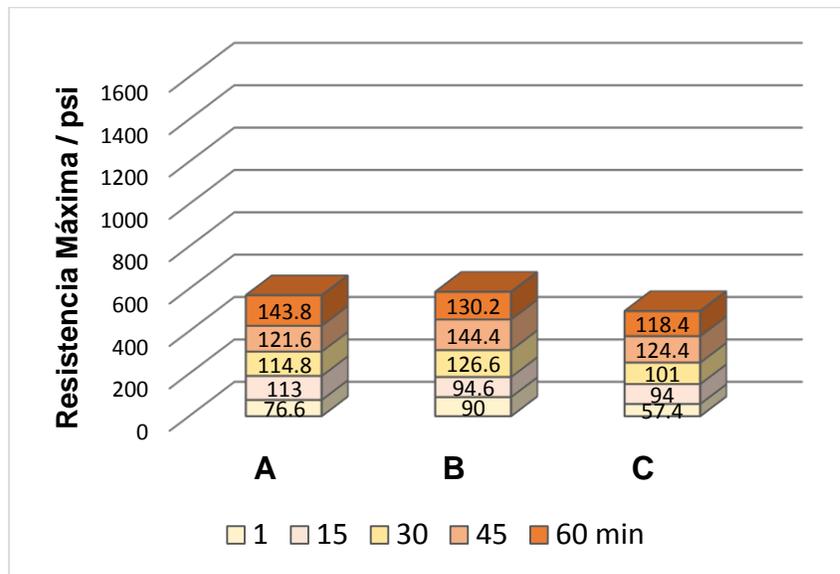


Figura 48. Resistencias en función del tiempo de curado para las tres mezclas evaluadas (A, B y C) con el proveedor B.



5.2.6 Comparación de resistencias entre catalizadores

Con el objetivo de determinar cuál de los catalizadores es el que otorga mayor resistencia al noyo fabricado, se realizó la comparación de las curvas de resistencia de los cuatro catalizadores. Se utilizó un volumen estandarizado de 85 μL , y las condiciones señaladas en el anexo B. Las Figuras 49 y 50 abordan la comparativa empleando los aglutinantes A y B, con un porcentaje de resinas en la mezcla de 1.2-1.4%. Mientras que las Figuras 51 y 52, contienen las curvas de resistencia para el proveedor A y B, respectivamente, manejando porcentajes de 1.4-1.6%.

Los resultados obtenidos con el proveedor A (1.2-1.4%), muestran que el catalizador 1 es la que otorga mayor resistencia a los noyos, mientras que el catalizador 3 es el que otorga las menores resistencias a estas condiciones de fabricación. Los catalizadores 1 y 4, presentan un comportamiento de la resistencia intermedio y similar entre ambas.

Para la curva del catalizador 4 no se obtuvo el dato de la resistencia después de una hora de curado. No obstante, en esa área de la curva y a las condiciones de fabricación utilizadas, el valor de la resistencia permanece constante, por lo que es posible asumir que su valor es similar al obtenido a 45 minutos de curado.

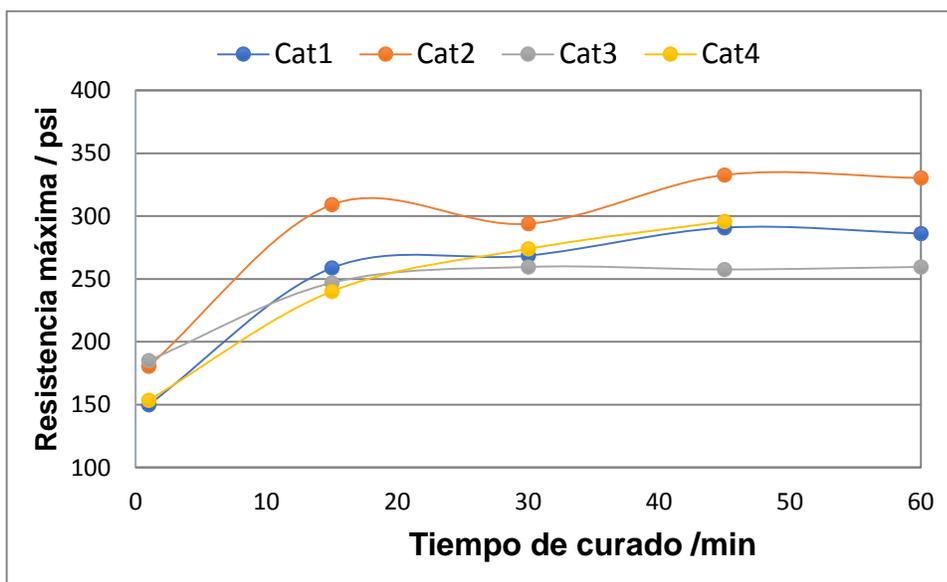


Figura 49. Comparación de resistencias en función del tiempo de curado para los 4 catalizadores, empleando el aglutinante del proveedor A (1.2-1.4%).



Para el proveedor B (1.2-1.4%), el catalizador 1 es la que mejor desempeño mostró y se observa claramente el comportamiento que tiene la resistencia en función del tiempo de curado, a diferencia de los catalizadores 2 y 4, que presentan una disminución de la resistencia al inicio del tiempo de curado.

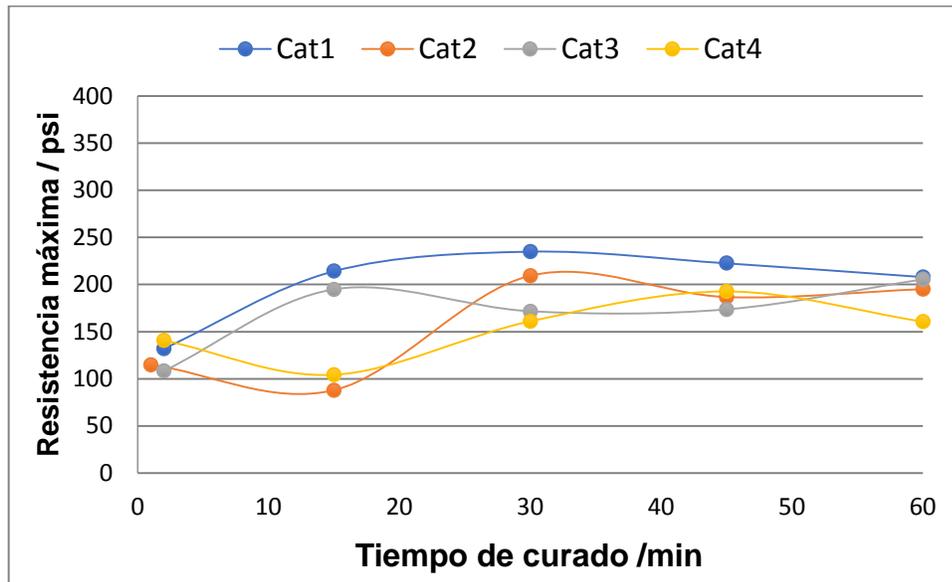


Figura 50. Comparación de resistencias en función del tiempo de curado para los 4 catalizadores, empleando el aglutinante del proveedor B (1.2-1.4%).

En la Figura 51 se muestran las curvas de resistencia para el proveedor A (1.4-1.6%), se observa que los catalizadores 1 y 2 son los que mejores desempeños presentaron a dichas condiciones, alcanzando desde los 15 minutos de curado, resistencias mayores a 300 psi.

Con el proveedor B (1.4-1.6%) el catalizador 1 tiene un desempeño muy bajo (Figura 52), mientras que el catalizador que presentó las resistencias más altas es el 1. Se observa una gran disminución en la resistencia para el catalizador 3, la cual se debe a que el noyo presentó un problema de aglutinación.

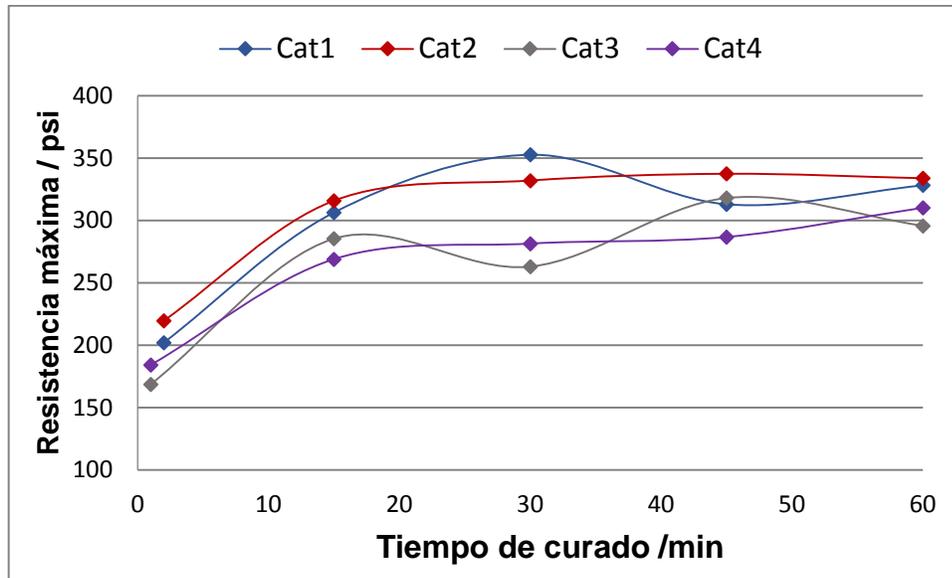


Figura 51. Comparación de resistencias en función del tiempo de curado para los 4 catalizadores, empleando el aglutinante del proveedor A (1.4-1.6%).

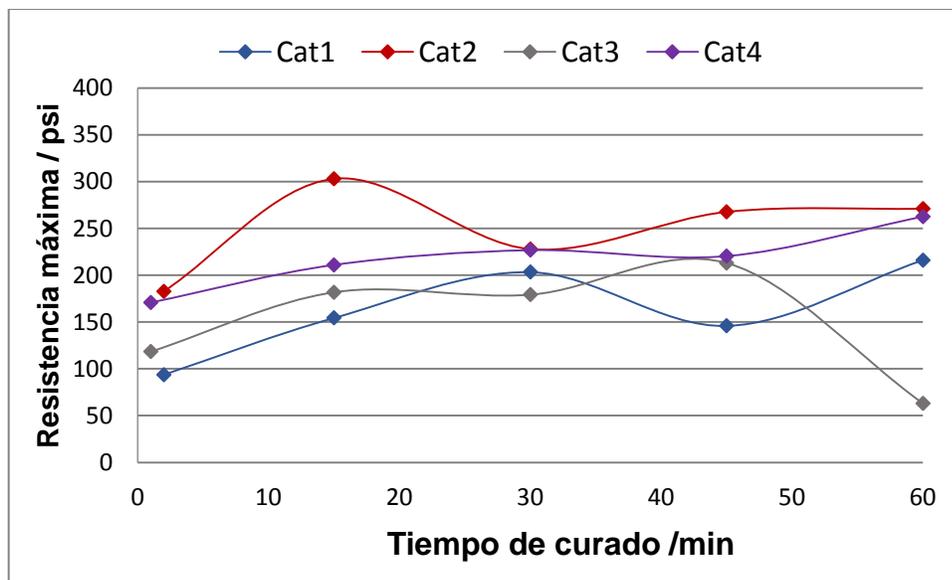


Figura 52. Comparación de resistencias en función del tiempo de curado para los 4 catalizadores, empleando el aglutinante del proveedor B (1.4-1.6%).



5.1.7 Comparación del volumen mínimo entre catalizadores

En la Figura 53, se observa que para el proveedor A, el catalizador que mayor volumen requiere para una probeta sin defectos externos es el 2. Mientras que los catalizadores 3 y 4 presentaron el mismo volumen mínimo.

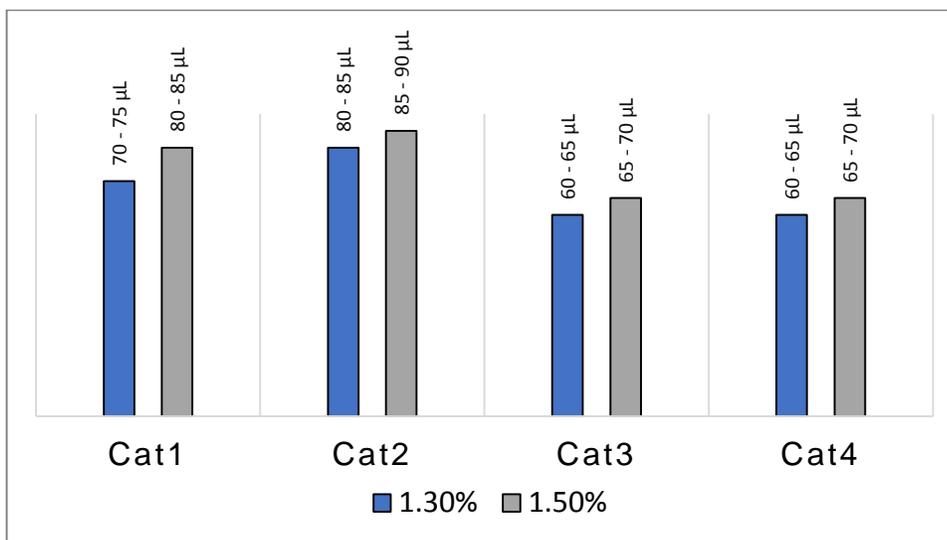


Figura 53. Volumen mínimo para los cuatro catalizadores utilizando el aglutinante del proveedor A.

Para el proveedor B (Figura 54), el comportamiento de los catalizadores con respecto al volumen mínimo es similar al obtenido con el proveedor A, el catalizador 2 requiere mayor volumen que las demás, y los catalizadores 3 y 4 también presentaron volúmenes similares.

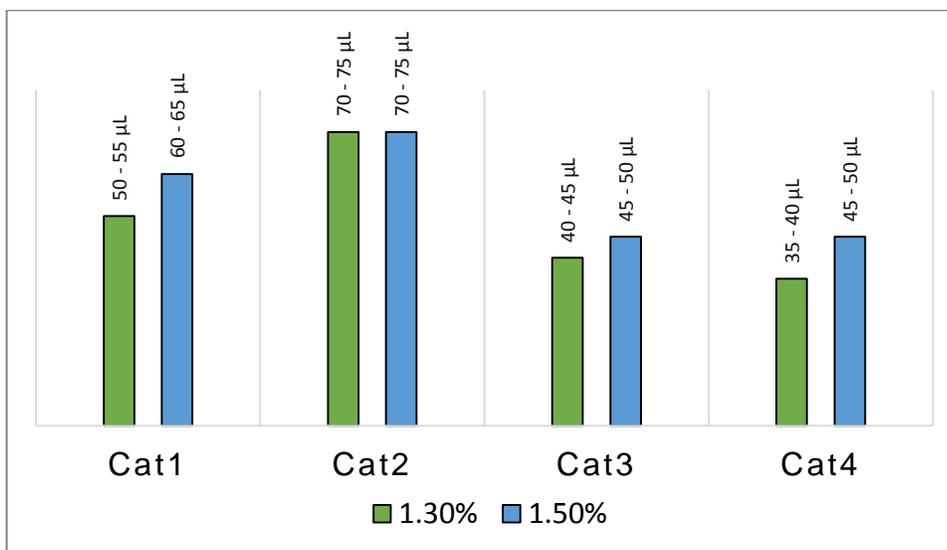


Figura 54. Volumen mínimo para los cuatro catalizadores utilizando el aglutinante del proveedor B.



En la Figura 55, se muestran los resultados obtenidos de volumen mínimo para las mezclas A, B y C, y se comparan con los resultados de los catalizadores puros. Se observa que la mezcla C, requiere un volumen más cercano al del catalizador 2, siendo los catalizadores con mayor requerimiento. La mezcla A, requiere el mismo volumen que el catalizador 1, y la mezcla B, un volumen más cercano al del catalizador 3, siendo la mezcla con menor requerimiento de volumen.

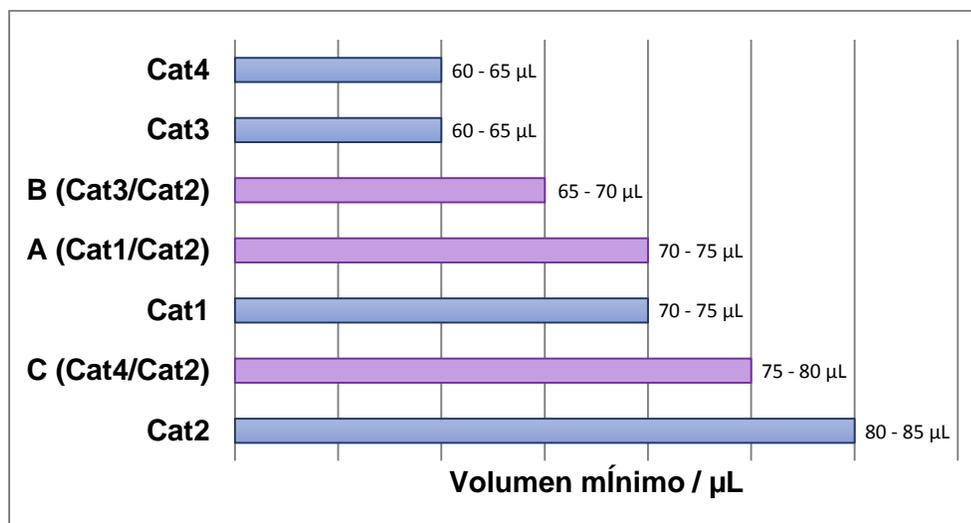


Figura 55. Comparación del volumen mínimo de los cuatro catalizadores y sus mezclas respectivas empleando aglutinante del proveedor A y un porcentaje másico de resina en arena de 1.2-1.4%.

5.1.8 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

En la Figura 56 se presentan las imágenes tomadas por medio de la microscopía electrónica de barrido a las muestras de un corazón fabricado por Cold Box. Se observa en la imagen superior, múltiples granos de arena aglomerados y conforme el aumento es mayor se observa un puente de poliuretano entre dos granos de arena.

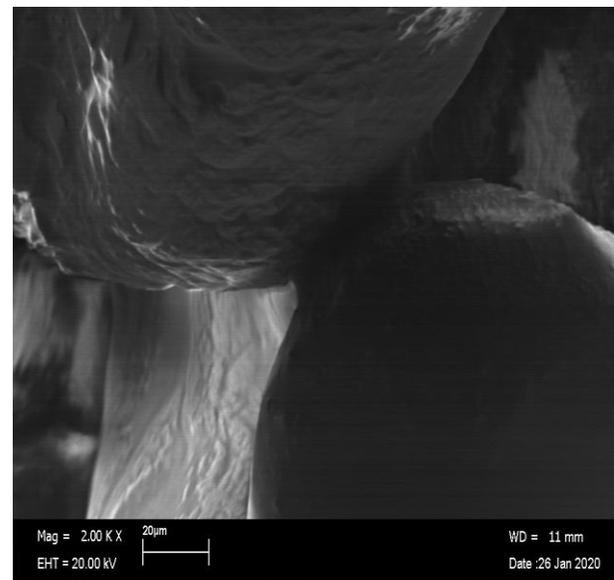
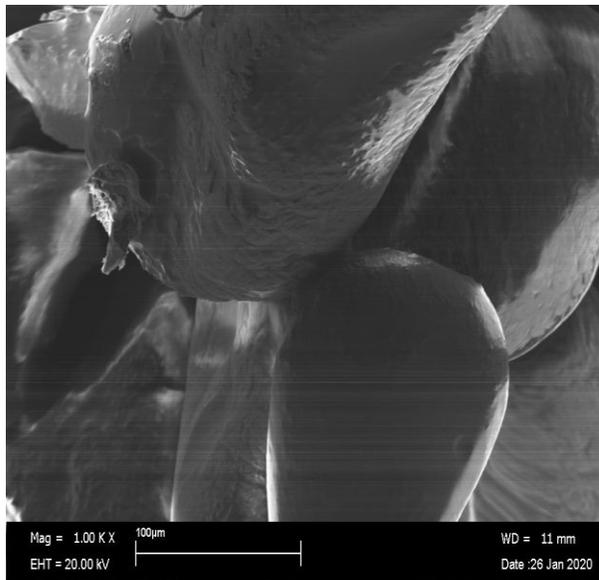
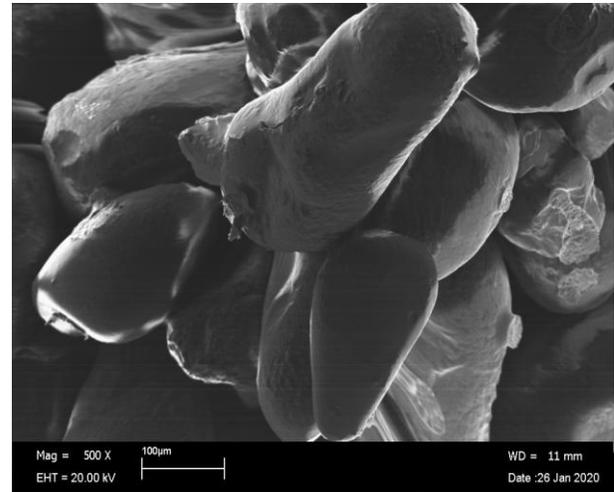
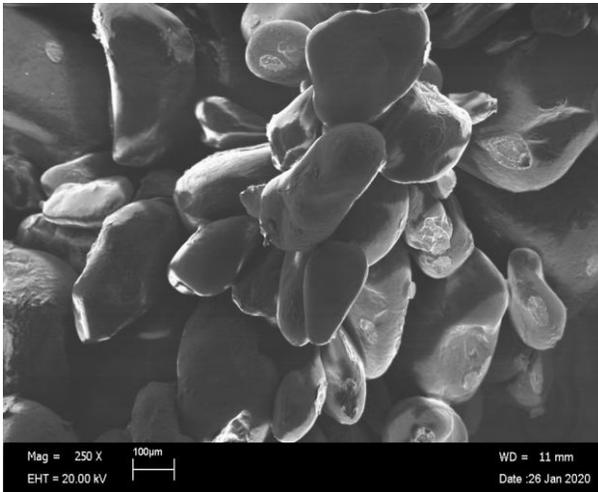


Figura 56. Fotografías de la unión de los granos de arena por medio de una capa fina de poliuretano. La muestra proviene de un noyo fabricado con el sistema aglutinantes del proveedor B.



Capítulo 6. Análisis de Resultados

6.1 Proceso de Cold Box sin arena

6.1.1 Pruebas preliminares

Para las probetas fabricadas con el proveedor A de resinas, comparando los resultados obtenidos a partir de la caracterización química y mecánica, los valores de resistencia a la tracción observadas en la Figura 30, muestran la siguiente tendencia:

Cat 4 > Cat 2 > Cat 3 > Cat 1

Obteniéndose que, para Cat 2, obtiene un 70% de resistencia generada por Cat 4, y un pequeño valor por encima del Cat 3. Mientras tanto, los valores de propensión no concuerdan con los valores del sistema Cold Box con arena, debido a la ausencia de arena, ya que el sistema sin arena presenta un desempeño catalítico que depende de la reactividad de las resinas parte I y parte II y su interacción con el catalizador.

Pese a esto, el Catalizador 4 presenta mejores propiedades de funcionamiento. Se puede asociar su alta resistencia a la tracción a su índice de polidispersidad (PDI = 1.335), debido a la cercanía unitaria del PDI, que indica una distribución polimérica estrecha y uniforme, lo que implica que se trata de un polímero monodisperso, es decir, presenta uniformidad en la cadena polimérica, obteniendo un mejor desempeño mecánico.

Mientras que, los catalizadores 2 y 3, presentan un parecido en sus propiedades mecánicas, con altos pesos moleculares (mayor amplitud de distribución molecular del poliuretano), con medianas resistencias. Aunque el catalizador 2, obtiene un alto índice de polidispersidad que todos los catalizadores, se relaciona directamente con el porcentaje de deformación, ya que es indicio de una estructura entrecruzada y termoestable. Otro aspecto en común que presentan estos dos catalizadores es que, a pesar de ser isómeros entre sí, el Cat 2 presenta casi el doble del peso molecular del Cat 3. Sin embargo, el desempeño mecánico se ve favorecido para el Cat 3, por su baja distribución molecular.



Por último, para el catalizador 1, con el más bajo esfuerzo de tracción, su poliuretano presenta una deformación menor, y con un PDI alto, lo que indica que la distribución de las moléculas fue aglomerada, debido al efecto de ramificaciones largas, reduciendo el giro de la molécula del polímero, lo que lo hace más frágil al presentar una carga de fuerza, por lo que es un catalizador no tan favorable en cuestiones de esfuerzos a la tracción, pero si a conservar la mínima deformidad del molde (más elástico).

6.1.2 Relación de resinas

Todos los materiales en mayor o menor medida presentan cambios en sus propiedades mecánicas por efecto de una desproporción estequiométrica. Además, como consecuencia de este factor, con el paso del tiempo existen otros agentes externos que pueden variar las propiedades del material, tal es el envejecimiento físico, desgaste mecánico, entre otros. El análisis de tensión hace notar esta diferencia de la propiedad estructural del poliuretano.

Como se observa en el apartado A.1 del Anexo A (Tabla 28), existe ligera variedad en la cantidad agregada de catalizador en el sistema, es decir, con una relación 45/55 y 55/45, disminuye el volumen del catalizador que la empleada para la relación estequiométrica (50/50).

En el catalizador 2, observamos que la diferencia de resistencias mecánicas se ve favorecida para el sistema 45/55, pese que existe un déficit en la parte I de resina, mientras que el exceso de la parte II lo consigue, es decir, la molécula de isocianato puede endurecer sin la presencia de una molécula de polioliol, ya que tiende a formar mayores cadenas entrecruzadas formando redes entre sí; el sistema tiende a favorecer una alta resistencia aunque, seguramente carecerá de otras propiedades, tal es como la flexibilidad. En el caso contrario, a una relación de 55/45, donde se ve un pequeño exceso de la parte I que de la parte II, consigue resistencias menores, y se debe a que, cuando hay un exceso de moléculas de alcohol, tardará en curar (o endurecer) el corbatín, así como sus cadenas serán frágiles por una escases de cadenas entrecruzadas, y esto se ve reflejado en los tiempos de endurecimiento (ted), donde los mejores tiempos son de relaciones 45/55 y 50/50.



Ahora bien, se puede notar una diferencia de la calidad de proveedores de resinas que pueden favorecer para este catalizador, donde el proveedor A, obtiene mejores propiedades de resistencias que las del proveedor B. Pudiera ser, los componentes adicionales que posee la tecnología del proveedor A, lo que hace que no pierdan cualidades mecánicas de ambas resinas, y que sean una polimerización estrecha y resistente. Por el otro lado, para las resinas del proveedor B, conservan propiedades flexibles o frágiles, lo que tiende a conservar cadenas largas y de alto peso molecular.

Para el Catalizador 1 y 3 pasa lo contrario, con los aglutinantes del proveedor B, cuando hay exceso de polioliol, pasa a una resistencia alta que con el producto del proveedor A, y esto se deriva a que la amina (por su reactividad alta a temperatura ambiente) se favorezca a polimerizar con tiempos cortos de curado, y pasa el mismo caso para relación equitativa (50/50) para la resina del proveedor A. Es curioso observar que cuando hay un exceso de isocianato, tiende a deformarse mucho, pero con muy poca resistencia a la tracción, y así como se dio en la explicación para el Cat 2, conserva cadenas largas y de alto peso molecular.

Por último, el Cat 4 obtiene muy bajas resistencias con aglutinantes del proveedor A, lo que hace que sus aditivos se aglomeren y formen una polimerización de gran peso molecular, lo que lo vuelve menos tenaz. Sin embargo, el producto del proveedor B, obtiene altas resistencias en relación equimolar y con un exceso de isocianatos, pero cuando existe excedente de polioliol, se vuelve muy frágil y con pequeñas deformaciones.

6.1.3 Proporción de resinas

En las Figuras 35 y 36, observamos los cambios de proporción de resina agregada al sistema para la misma cantidad de catalizador añadida (los detalles de experimentación se pueden observar en el apartado A.2 del anexo A). Se utilizaron las mismas cantidades que se emplearon para el sistema de Cold Box con arena con sus respectivas proporciones.

Se añadió la misma cantidad de catalizador, por lo que el desempeño catalítico depende directamente de la capacidad reactiva de ambas resinas y su interacción, que es lo que



marca una diferencia del sistema de Cold box con arena. Para este caso, a mayor proporción de resinas empleadas, mayor formación de cadenas entrecruzadas de poliuretano tendrá, tal como se observa en las curvas de deformación. Con proporciones 1.4-1.6% de resina, observamos que tienen mayor elongación y con resistencias promedio, es decir, con rangos superiores de 2000 psi. Esto se puede explicar tomando en cuenta que normalmente se necesita más fuerza para romper un material con mayor cantidad de resina y con formaciones entrecruzadas que uno con menor cantidad, es decir, a medida que el poliuretano esté presente en mayores cantidades en el sistema Cold Box sin arena, fomentará a la formación de enlaces de entrecruzamiento entre la resina polioliol y el isocianato, así mismo, a medida que disminuye el contenido de aglutinantes, le otorgará al material menor esfuerzo a la ruptura. Tal como reporta en el sistema híbridos Sperling (1981), que al aumentar la cantidad de poliuretano el esfuerzo a la ruptura se incrementa.

Sin embargo, si tomamos la comparativa de ambos proveedores, el que tiende a proporcionar una mejor tenacidad, es el proveedor B, ya que su comportamiento es lineal (proporcional el esfuerzo empleado con su porcentaje de deformación) hasta el punto de fractura. Mientras que para el corbatín del proveedor A, con proporción 1.2-1.4%, obtiene deformaciones permanentes cuando éste alcanzó un límite elástico menor (el primer límite de elasticidad).

6.1.4 Temperatura de resinas.

Estas pruebas tienen como objetivo evaluar el desempeño mecánico al modificar las temperaturas de los aglutinantes, sea baja y alta temperatura, con la finalidad de conservar las propiedades de los catalizadores.

De acuerdo con los resultados que se presentan en las gráficas exotérmicas, se puede destacar que, para temperatura baja de resinas, llega a una máxima temperatura con propiedades mecánicas de poca tenacidad, es decir, una pequeña deformidad para el proveedor B; en cambio, para el producto del proveedor A, obtiene mejores resultados de resistencia con una deformidad mayor. Cabe resaltar que los tiempos de gelificación comienzan a partir de los 20 °C, cuando el punto de inflexión incrementa rápidamente



del calor exotérmico, hasta el punto máximo de temperatura, es entonces que endurece completamente el poliuretano, y son prolongados a diferencia de la temperatura alta de resinas, su temperatura máxima es menor que la temperatura baja y sus tiempos de endurecimiento son menores.

Además, al momento de calentar en baño María las resinas, éstas desprendieron vapores con un fuerte olor, lo que indica que algunos solventes o aditivos fueron evaporados, dándonos unas resistencias poco altas que las resinas de temperatura baja, pero con muchísima deformación. Esto es posible a que, con el desprendimiento de estos aditivos, se pierden propiedades mecánicas, es decir, que tengan mayor peso molecular al momento de polimerizar y se ablanden las cadenas ramificadas.

6.1.5 Humedad en el catalizador.

En este último parámetro, se determina cuanta humedad obtiene cada catalizador y el método más común para determinar el contenido en agua es la valoración por el método de Karl Fisher. Además, la característica por la cual no se le agrega agua al poliuretano, es debido a sus enlaces covalentes, al no ser compatibles con el agua, volviéndolo una sustancia hidrofílica. Además, la resistencia está sometida a condiciones de humedad que no depende del efecto que ésta tenga sobre el propio material polimérico. Cuando el agua accede a la interfase polimérica, tiende a desplazar la resina en el momento de curado, donde existen enlaces secundarios produciendo tensiones sobre los menos numerosos enlaces químicos de la interfase, presentando fenómenos de adsorción.

Si observamos claramente en las curvas de deformación, a menor porcentaje de humedad en los catalizadores, mayor resistencia tendrá el material. Sin embargo, si excede al menos, el uno por ciento de agua en el catalizador, se puede decir que está contaminado, y obtendremos un material mucho más frágil y con dificultades de endurecimiento, tal es el caso con los tiempos de endurecimiento largos, que claramente el catalizador tiene dificultades al reaccionar con las resinas.

Debido a la elevada reactividad del grupo isocianato con el agua, el cual condiciona la estructura morfológica de los poliuretanos, es decir, el grupo isocianato puede



reaccionar con alcoholes, agua, uretanos y ureas para dar distintos subproductos, sin embargo, el agua residual de los reactivos conduce a la formación de ácidos carbámicos que, al ser inestables, se descomponen, dando lugar al dióxido de carbono y aminas, obteniendo ureas y no uretanos. Es por tal circunstancia, que, durante la síntesis de poliuretano, se elimine las humedades o trazas de agua dentro del catalizador y resinas, para obtener una estructura de poliuretanos lineales.

6.2 Proceso de Cold Box con arena

6.2.1 Volumen mínimo de catalizador

Empleando el aglutinante del proveedor A, se observó que para curar completamente un noyo usando los rangos de porcentajes 1.2-1.4% y 1.4-1.6%, se requieren 80-85 μ L y 85-90 μ L del catalizador 2, respectivamente. En cambio, para el proveedor B, el requerimiento es de 70-75 μ L para ambos porcentajes.

El aumento en el requerimiento de volumen de catalizador, cuando se emplea un mayor porcentaje de aglutinante, es el comportamiento esperado, puesto que, un mayor porcentaje implica más enlaces uretano que se deben formar. Este comportamiento no se observa con el proveedor B, incluso es importante señalar, que a pesar de que el núcleo formado posee baja resistencia a la tracción, se fabricó con menor volumen de catalizador que con el proveedor A. Esto puede ser, a causa de que las resinas empleadas ya habían perdido una importante cantidad de solventes debido a su repetido uso. Tal como describe Esquivel (2010), la falta de solventes provoca que el sistema aglutinante pierda fluidez al momento de soplado, generando un mayor espaciamiento entre los granos de arena y bajas propiedades mecánicas. Evidencia del distanciamiento entre granos, es el menor peso que presentan las piezas (Anexo B), ya que el peso de los noyos fabricados con el proveedor B se encuentran en el rango de 95 - 100 gramos, en cambio, aquellos fabricados con el proveedor A, pesan mínimo 100 gramos. El espaciamiento tiene relación con el menor requerimiento de catalizador, debido a que una menor cantidad de granos en un mismo volumen implica menor área superficial que



cubrir con aglutinante y, por lo tanto, menos enlaces uretanos que formar. Además, se facilita la difusión del catalizador en el sistema.

En la Figura 53, donde se compara el volumen mínimo de los cuatro catalizadores comerciales, se obtuvo que para el aglutinante A, el requerimiento de catalizador para cualquier porcentaje es el siguiente: $Cat2 > Cat1 > Cat3 = Cat4$. En cambio, se observó que el proveedor B (Figura 54), a 1.2-1.4% presentó el comportamiento antes mencionado, pero a 1.4-1.6%, el catalizador 4 requirió menor volumen que el catalizador 3, es decir, $Cat2 > Cat1 > Cat3 > Cat4$.

Estos resultados señalan, que el catalizador más reactivo es el 4 y el menos reactivo, el 2. Tomando como reactividad, la capacidad para formar enlaces uretanos en todo el sistema utilizando el menor volumen posible de catalizador. Dichos resultados, difieren con el comportamiento esperado a partir de los pesos moleculares de las aminas ya que, el catalizador 2 tiene menor peso molecular que el catalizador 4. Y se sabe que, a menor peso molecular los compuestos presentan mayor difusión en el sistema y, por lo tanto, mayor rapidez de curado.

La baja reactividad que presenta el catalizador 2, es debido a su contenido de humedad que es mayor al de los demás catalizadores. Es bien sabido en el arte del poliuretano, que la presencia de agua genera la producción de enlaces urea, impidiendo así la formación de enlaces uretano.

6.2.2 Efecto del tiempo de curado

En la Figura 43, se comparó la resistencia a la tracción de los noyos fabricados con la mínima cantidad de catalizador. Como se esperaba, una mayor cantidad de aglutinante favorece la resistencia mecánica de la pieza, tanto para el sistema aglutinante A como para el B. Esto es debido a que una mayor cantidad de macromoléculas de poliuretano mejoran el entrecruzamiento y, por lo tanto, la resistencia del polímero. También, se identifica fácilmente que el sistema aglutinante A, generó noyos más resistentes que aquellos donde se empleó el sistema B. Las bajas resistencias del segundo aglutinante, como se mencionó con anterioridad, son debido a la pérdida de solventes que sufrieron



las resinas por su repetido uso. Además, los noyos fabricados a 1.4-1.6% con el proveedor B presentaron aglomeración, por lo que su resistencia fue aún menor de la esperada. Es probable que dichos noyos, hayan presentado defectos debido a que se empleó un volumen de catalizador ligeramente inferior al que en realidad requiere el noyo a las condiciones mencionadas.

La comparativa de las curvas de resistencia a un volumen estándar (Figura 44), permite observar de manera clara el comportamiento que sigue la resistencia de un noyo con respecto al tiempo de curado. La resistencia inicial es sumamente inferior a la resistencia alcanzada después de 15 minutos, y después, la resistencia se mantiene prácticamente constante. La baja resistencia inicial es debido a que la reacción de polimerización no se ha llevado a cabo en su totalidad, por lo que el entrecruzamiento de las cadenas de poliuretano aún no es el suficiente para obtener altas resistencias (Esquivel, 2010).

Por otra parte, de acuerdo con las curvas, pareciera que se llega a un valor constante de resistencia con el tiempo, sin embargo, la realidad es que la resistencia se sigue incrementando, pero a una rapidez menor, tal como se observó en los resultados obtenidos por Kahraman et al. (2018), en donde se determinó la resistencia después de 24 horas y se observó que fue mayor que la obtenida después de 3 horas de curado. Esto demuestra uno de los puntos favorables del proceso Cold box, ya que es posible almacenar los moldes o noyos durante más de 24 horas y la resistencia de este no se verá afectada.

En la Figura 43, es clara la diferencia de resistencias cuando se emplea menos aglutinante. Sin embargo, empleando un exceso de catalizador (Figura 44) se observa que las curvas de resistencia a 1.2-1.4% y 1.4-1.6% para el proveedor A son prácticamente iguales, lo que sugiere que un exceso de catalizador compensa la disminución en el aglutinante. Esto tiene importancia industrial, ya que da pauta a estudios de optimización de las materias primas, en función de los costos de los catalizadores y resinas.

Los resultados de la comparativa entre catalizadores, empleando un volumen estándar de 85 μ L, indican que los catalizadores que fabrican noyos con mayor resistencia a la



tracción, son los catalizadores 2 y 1, en el orden mencionado. De acuerdo con nuestra búsqueda bibliográfica, no se encontró ninguna publicación que aborde la comparativa de resistencias de todos los catalizadores que se abordan en el presente trabajo. No obstante, Brambila (2000), señaló que, en sus pruebas dimetilpropilamina generó noyos con un promedio de resistencia a la tracción de 231.5 psi, y dimetiletilamina, un promedio de 235 psi, lo cual se ajusta a nuestros resultados obtenidos. Así mismo, se observó que empleando el sistema aglutinante del proveedor A a 1.4 - 1.6%, las curvas de resistencias de los catalizadores 1 y 2, tienen valores sumamente cercanos.

Cabe señalar que el catalizador 1, no presentó altas resistencias cuando se empleó el proveedor B. Sin embargo, estos datos son poco confiables, debido al estado en el que se encontraban las resinas de dicho sistema aglutinante.

6.2.3 Relación de resinas

Con las pruebas realizadas para evaluar el efecto de la relación de resinas, se determinó que este parámetro sí influye en las resistencias de los noyos. Específicamente se observó que las mayores resistencias se obtenían cuando la relación era más cercana a 50/50. Lo que sugiere que una misma masa de resina parte I, contiene una cantidad de grupos funcionales similar a la que contiene una masa semejante de resina parte II.

En la Figura 45, se aprecia que aquellas piezas en las cuales predominó el componente poli-ol, presentaron una mayor resistencia que aquellas en donde el componente poli-isocianato se encontraba en mayor cantidad.

Es importante señalar que, a diferencia de los catalizadores, las tecnologías para sistemas aglutinantes son más extensas. Es por ello, que existe una gran variedad de opciones según el uso que se le dará al molde y a las necesidades del proceso. Cada sistema difiere en cuanto a solventes, aditivos, composición, etc. Lo que genera, que el efecto de la relación de resina sea diferente para cada sistema de aglutinación. Un ejemplo claro, es el estudio realizado por Kahraman et al. (2018), donde concluyeron que, para los sistemas aglutinantes estudiados, la parte I de ambos sistemas presentó



similitudes en su contenido y propiedades, en cambio, la parte 2 fue la que difirió para cada sistema y fue la responsable de los cambios en la resistencia de los noyos.

6.2.4 Sinergia de resinas

Estas pruebas tenían como objetivo evaluar la viabilidad de utilizar una mezcla de resinas de diferente proveedor. Lo cual sería útil en caso de que uno de los componentes de algún sistema se terminara, pero se contara con un componente semejante de otro proveedor.

De acuerdo con los resultados que se presentan en la Figura 46, se puede destacar que ninguna de las mezclas de resinas, logra tener un mejor desempeño que los sistemas aglutinantes originales. Sin embargo, este comportamiento es normal debido a que sistema del proveedor B generó noyos con baja resistencia en las pruebas pasadas.

Se observó que el poli-ol, es el componente con mayor importancia en el curado de la mezcla. Como se puede apreciar en la Figura 57, las piezas que se fabricaron con el poli-ol del proveedor A, presentaron una resistencia máxima sustancialmente mayor que los noyos fabricados con el componente poli-isocianato del proveedor A, lo que sugiere que el compuesto que tiene mayor impacto en la resistencia final de la pieza es el poli-ol.

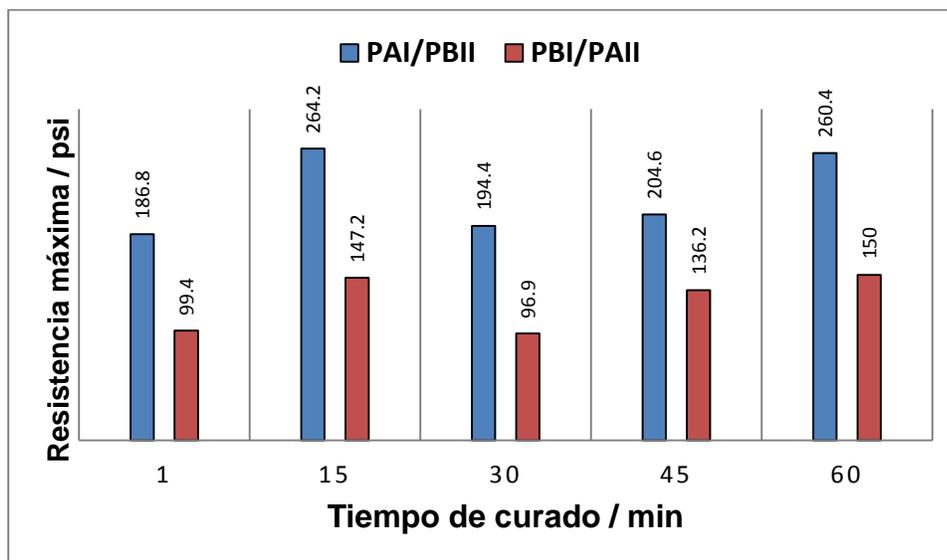


Figura 57. Comparación de las resistencias obtenidas con ambas mezclas de aglutinantes para evaluar la sinergia entre componentes de diferentes proveedores.



6.2.5 Sinergia de catalizadores

A partir de las pruebas realizadas para las tres mezclas de catalizadores, se observó claramente que con el proveedor A, la mezcla que genera mayores resistencias en promedio es la B, que corresponde al catalizador 2 con 3. Seguida de la mezcla C, que se compone del catalizador 2 con 4. En el caso del proveedor B, en promedio, las resistencias de las mezclas A y B son semejantes, mientras que la mezcla C es la que presenta las resistencias más bajas. Por lo que existe una diferencia en el desempeño de las mezclas en función del sistema aglutinante que se emplee.

Los resultados del volumen mínimo para las mezclas de catalizadores (Figura 53 y 54), señalan que la mezcla más eficiente fue la B, esto debido a que reduce el volumen necesario de catalizador de 80-85 μ L a 65-70 μ L, lo que es un requerimiento menor al esperado, tal como se aborda en la Tabla 26. La siguiente mezcla con mejor eficiencia fue la A, que inesperadamente, mantuvo el volumen necesario de catalizador igual al del catalizador 1 y menor al esperado. Por último, el peor desempeño lo presentó la mezcla C, al requerir un volumen de catalizador mayor al esperado teóricamente.

Por el análisis de las resistencias obtenidas y el volumen requerido, se puede afirmar que utilizar una mezcla de catalizadores es viable. Sin embargo, no sería posible afirmar que una mezcla es en general mejor que otra, debido a que esto dependerá de las necesidades del proceso. En la patente US-0126690 (2010), que detalla la tecnología existente en mezclas, indican que utilizar una mezcla de catalizadores tiene al menos tres ventajas. La primera es un volumen de catalizador menor al requerido teóricamente, donde la mezcla A y B cumplen adecuadamente, en cambio la C, no otorga dicha ventaja. La segunda es la posibilidad de modular la rapidez de curado de la mezcla, concretamente la capacidad de aumentar o disminuir el porcentaje del catalizador más reactivo, en este aspecto la mezcla C tiene ventaja sobre las otras pues contiene a la amina terciaria menos reactiva reportada en la literatura, trietilamina, por lo que es la que mejor puede controlar la rapidez de curado. La tercera ventaja es la disminución del olor irritante característico de las aminas más volátiles, donde nuevamente la mezcla C es la que mejor puede reducir el olor, seguida de la B.



Aparte de las ventajas anteriores, es importante considerar que el costo de cada catalizador es diferente, y este será un factor para considerar al momento de seleccionar la mezcla que mejor se adapte al proceso.

Tabla 26

Comparación del volumen esperado y el volumen real utilizado de las mezclas de catalizadores.

Mezcla	Vol. esperado (μL)	Vol. Real (μL)
A	75-80	70-75
B	70-75	65-70
C	70-75	75-80

6.2.5 Microscopía Electrónica de Barrido

A partir de las imágenes obtenidas por medio de la microscopía electrónica de barrido, se pudo detectar que existe un “puente” de poliuretano que une cada grano de arena. Lo cual, concuerda con las imágenes de SEM obtenidas por Rojo (2013), en donde cada grano está recubierto con el poliuretano y también forma “puentes” entre cada grano.

Este resultado significa que, en el proceso, cuando la arena se mezcla con las dos resinas, la mezcla recubre cada grano con una capa fina y al momento de que la capa hace contacto con el catalizador, se endurece formando el poliuretano. Este fenómeno, sirve para entender con mayor claridad la importancia de los disolventes del sistema aglutinante, ya que si no se emplea un paquete de disolventes efectivo, que logre hacer posible la miscibilidad de los componentes polioliol y poliisocianato, la formación del poliuretano será incompleta y por lo tanto, la unión entre granos de arena será defectuosa, disminuyendo en gran medida la resistencia a la tracción de los noyos.



Capítulo 7. Conclusiones

7.1 Conclusiones

Para este sistema de Cold Box sin arena, el catalizador que tuvo un mejor desempeño, es el Catalizador 2, ya que demostró mejores desempeños catalíticos ante los cuatro parámetros a evaluar. No obstante, los demás catalizadores no son despreciables, esto quiere decir que, en términos generales, pueden funcionar correctamente a diferentes condiciones y de acuerdo a las necesidades del cliente (disminución de olor, costo, resistencia del molde de arena, tiempo de curado, etc).

Es importante eliminar cualquier traza o residuo de agua en los catalizadores y/o resinas (si es que llega al caso), para obtener una reacción de poliuretanos. Además de medir con el método de Karl Fisher, y asegurar con calidad el producto a fabricar.

En cuanto a los estándares de proporción de resinas, es fundamental declarar hacia qué sistema de fundición se va a emplear, de acuerdo con la literatura, es necesario determinar las proporciones adecuadas para realizar un modelamiento polimérico.

Sin embargo, en cuanto a las relaciones de resinas, y diferente al comportamiento del sistema de Cold Box con arena, es importante conservar la estequiometría equimolar, puesto que, si se añade mayor cantidad de isocianato en la fabricación del molde, puede llegar a ser extremadamente difícil desprender cualquier material fundido dentro del molde, por las propiedades mecánicas altas que presenta.

Durante el estudio del proceso Cold Box con hoyos de arena, se observó que el equipo utilizado estaba diseñado principalmente para estudiar diferentes sistemas aglutinantes, pero no para el estudio de parámetros más específicos como volumen mínimo de catalizador o relación de resinas, por lo que se llegó a tener ciertas dificultades que atrasaron el desarrollo de la experimentación. Sin embargo, se logró solucionar dichos impedimentos y a partir de la metodología planteada, se determinó satisfactoriamente la forma en que algunos parámetros afectan a la resistencia final del hoyo.



En la fabricación de noyos de arena, el tiempo de curado, el porcentaje de resina, la relación de resina, la elección de catalizador y sistema aglutinante, son parámetros que influyen en la resistencia de la pieza. A mayor tiempo de curado, mayor es la resistencia del noyo. Conforme los componentes del aglutinante se acercan a una relación 50/50, la resistencia de los noyos aumenta. Cuando se emplea el volumen mínimo de catalizador, un mayor porcentaje de resina otorga mayor resistencia a los noyos. Sin embargo, los resultados sugieren que, con un exceso de catalizador, la resistencia de los noyos es prácticamente igual en el intervalo de 1.2-1.6% masa de aglutinante en la mezcla. Comparando los cuatro catalizadores, el que otorga mayor resistencia a los noyos es DMPA, seguida del catalizador 1, y se comprobó, que tal como señala la literatura, una mayor humedad en el catalizador, disminuye la resistencia final de la pieza.

Aunado al estudio de los parámetros que influyen en la resistencia de los noyos, se encontró que una mezcla de catalizadores es viable, ya que permite la disminución de olores, un mejor control de la reacción, y en el caso de las mezclas A y B, la disminución del volumen requerido.



7.2 Recomendaciones

- Eliminar las cantidades de agua dentro de los catalizadores para evitar que se logren subproductos no deseados, además de obtener pequeñas resistencias y aglomeraciones amorfas.
- Utilizar arenas más finas y redondas (de medidas inferiores a los 0.1 mm de diámetro) si se desea compactar más la resina, para obtener mayores resistencias.
- Hacer uso de un sistema aglutinante nuevo para descartar problemas de fabricación relacionados a la pérdida de solventes.
- Emplear como sistema de aglutinación componentes de distintos proveedores no es recomendado, debido a que cada componente posee un paquete de disolventes y aditivos específico para mezclarse con su componente complementario. Utilizar componentes de distinto proveedor, afecta al grado de mezclado y por lo tanto a la formación de los enlaces uretanos. Obteniendo noyos con considerablemente menor resistencia a la tracción.



Bibliografía

- AMIA. (2019). Asociación de la Industria Automotriz. *Boletín de Prensa*.
- MarketWatch. (Abril de 2020). *Cold Box Resin Market – Global Countries Data, Industry Size, Trends, Growth, Insights and Research Report*.
- Kroker, J., & Wang, X. (Mayo de 2014). *WFC - Advancements in Cold Box Gassing Processes*.
- PROMEXICO, S. d. (2018). La industria Automotriz Mexicana: Situación actual, retos y oportunidades. 21.
- Portillo, L. (5 de Febrero de 2009). *Edad de los metales: Cobre, Bronce y Hierro*. Obtenido de Historia Universal: <https://www.historialuniversal.com/2009/05/edad-metales-cobre-bronce-hierro.html>
- Hoernes, M., & Behn, F. (1934). *Prehistoria: la edad de bronce, tomo II*. Barcelona, España: Labor.
- Hoernes, M. (1945). *Prehistoria: la edad de hierro, tomo III*. Barcelona, España: Labor.
- DeGarmo, E., Black, J., & Kohser, R. (2003). *Materials and Process in Manufacturing (novena edición)*. New Jersey, Estados Unidos: John Wiley & Sons, Inc.
- Kalpakjian, S., & Schmid, S. (2008). *Manufactura, ingeniería y tecnología*. México: PEARSON Educación.
- Villacís, E. (2015). *Análisis de la conducta de mezclas de moldeo para fundición aglomeradas con resinas autofraguantes fenólico uretanas (Tesis de licenciatura)*. Quito, Ecuador: Escuela Politécnica Nacional.
- Black, J., & Kohser, R. (2012). *Degarmo's Materials and Processes in Manufacturing (onceava edición)*. Estados Unidos: Jhon Wiley & Sons.
- Robins, J. (1967). *DE Patente nº 1583521*.
- Rogério, P. (2017). *WO Patente nº 075351*.
- Beeley, P. (2001). *Foundry Technology*. Bedfordshire: Butterworth-Heinemann.
- Esquivel, A. (2010). *Desarrollo de un aglutinante para la fabricación de moldes y corazones de arena (Tesis de doctorado)*. Nuevo León, Monterrey: Universidad Autónoma de Nuevo León.
- Knop, A., & Pilato, L. (1985). *Phenolic Resins*. Germany: Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- ASK. (Octubre de 2016). Newest technology platform for cold box binders. *International, Foundry Trade Journal Vol. 190*, 240-242. Obtenido de ASK chemicals: https://www.ask-chemicals.com/fileadmin/user_upload/Download_page/professional_articles/EN/Newest_technology.pdf
- Laégourdie, G., Egeler, N., & Díaz, J. (2019). *US Patente nº 0091758*.



-
- Robins, J. (1972). *US Patente nº 3676392*.
- Szycher, M. (2013). *Szycher's Handbook of Polyurethanes (segunda edición)*. Florida, USA: CRC Press.
- Buist, J., & Gudgeon, H. (1968). *Advances in polyurethane technology*. New York, USA: John Wiley and Sons.
- Gardikes, J. (1981). *US Patente nº 4273179*.
- Randall, D., & Lee, S. (2002). *The Polyurethanes Book (primera edición)*. Wiley.
- Ruppin, C., & Forquy, C. (2016). *US Patente nº 0340292*.
- Schaffer, G., Priebe, C., & Arndt-Rosenau, M. (2017). *MX Patente nº 2017000770*.
- Wang, X., Desmit, D., & Kroker, J. (2013). *WO Patente nº 013015*.
- Brambila, R., & Maya, G. (2000). *US Patente nº 6071985*.
- Kroker, J., & Wang, X. (2014). *Advancements in Cold Box Gassing Processes*. World Foundry Congress.
- Van Hemelryck, B., Vacelet, P., Roze, J., Muller, J., & Koch, D. (2010). *US Patente nº 0126690*.
- Gernon, M., Trumpfheller, C., & Picker, B. (2004). *US Patente nº 0051078 A1*.
- Ruppin, C., & Forquy, C. (2016). *US Patente nº 0340292*.
- Seinfeld, J., & Pandis, S. (2016). *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*. Wiley.
- Mandigan, M., Martinko, J., & Parker, J. (2004). *Biología de los microorganismos (10 ed.)*. Pearson.
- Waters. (Julio de 2020). *Waters The science of what's possible*. Obtenido de GPC Basic Chemistry: https://www.waters.com/waters/en_IN/GPC-Basic-Chemistry/nav.htm?locale=en_IN&cid=10167593
- BASF - MDI Handbook (2018). North America.



ANEXOS

ANEXO A. Sistema Cold Box (sin arena)

A continuación, se presentan las características de fabricación de las probetas, así como los esfuerzos de tensión usados en el estudio del sistema de Cold box sin arena. Entre los parámetros empleados, son:

- Relación de Resina (45/55, 50/50, 55/45)
- Proporción de Resina (1.2-1.4%, 1.4-1.6%)
- Temperatura (T – 10°C, Tamb, T + 10°C)
- Porcentaje de Humedad (≈0.2%, ≈0.6%, ≈1.0%)

Por último, se presentan la caracterización del poliuretano y los pesos moleculares para cada catalizador, así como sus índices de polidispersidad.

A.1 Relación de Resina

Tabla 27

Características físicas de las probetas fabricadas del proveedor A de las resinas

Proveedor A

Relación de resina	Catalizador	Vol. Amina (mL)	Ted (s)	Tad (s)	Total (min)	Tensión max (psi)	% Deformación
45/55	Cat 1	≈ 0.1	2220	18	74	1735.12	2.59
	Cat 2	≈ 0.1	1680	14	77	3450.09	5.60
	Cat 3	≈ 0.1	364	18	87	1343.53	3.41
	Cat 4	≈ 0.1	3120	25	170	1278.52	2.39
50/50	Cat 1	0.1	128	16	54	2971.52	4.41
	Cat 2	0.1	2100	17	67	2761.14	4.53
	Cat 3	0.1	15	24	46	3154.28	5.64
	Cat 4	0.1	148	15	50	1550.32	3.48
55/45	Cat 1	≈ 0.1	1740	15	51	2297.65	4.45
	Cat 2	≈ 0.1	2430	12	78	2713.67	4.38
	Cat 3	≈ 0.1	5400	10	94	2217.55	3.62
	Cat 4	≈ 0.1	420	18	226	1875.07	4.04



Tabla 28

Características físicas de las probetas fabricadas del proveedor B de las resinas.

Proveedor B

Relación de resina	Catalizador	Vol. Amina (mL)	Ted (s)	Tad (s)	Total (min)	Tensión max (psi)	% Deformación
45/55	Cat 1	≈ 0.1	1820	16	66	1531.58	5.49
	Cat 2	≈ 0.1	1550	11	79	2873.66	5.77
	Cat 3	≈ 0.1	116	13	49	1512.52	3.44
	Cat 4	≈ 0.1	667	20	112	2612.07	3.99
50/50	Cat 1	0.1	15	17	37	2220.95	3.90
	Cat 2	0.1	440	18	62	2210.89	3.58
	Cat 3	0.1	44	20	42	1963.46	3.47
	Cat 4	0.1	15	24	55	2519.80	4.82
55/45	Cat 1	≈ 0.1	1289	13	46	2757.81	4.82
	Cat 2	≈ 0.1	1260	10	75	1639.31	3.07
	Cat 3	≈ 0.1	3600	14	41	1399.36	2.56
	Cat 4	≈ 0.1	667	21	120	1106.47	3.14

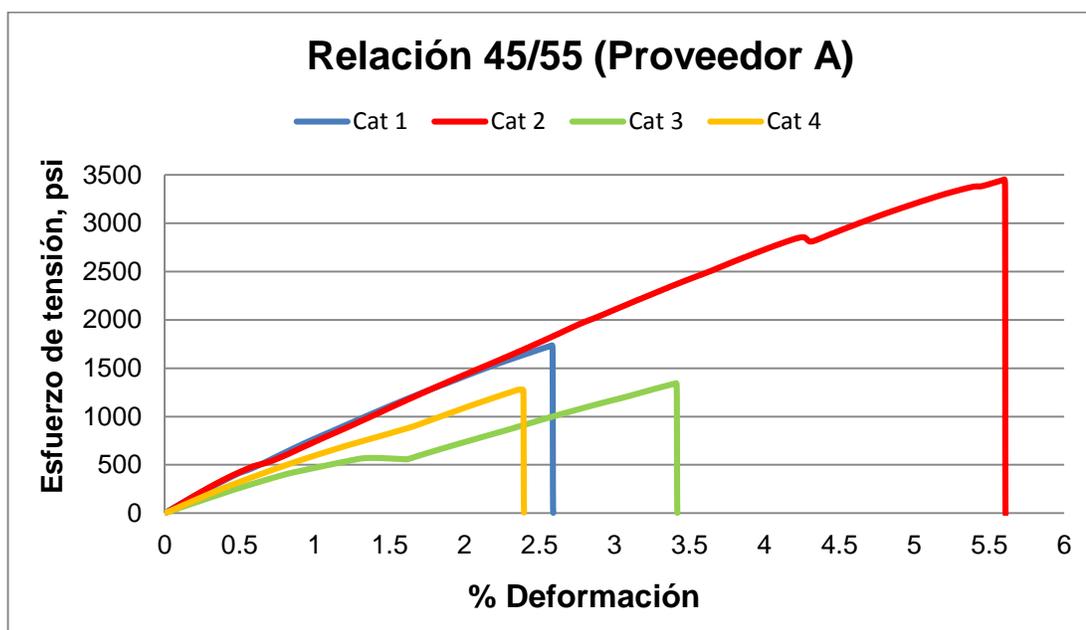


Figura 58. Curva de deformación para los 4 catalizadores con resinas del proveedor A, con proporción de 1.2-1.4% a 45/55 de relación.

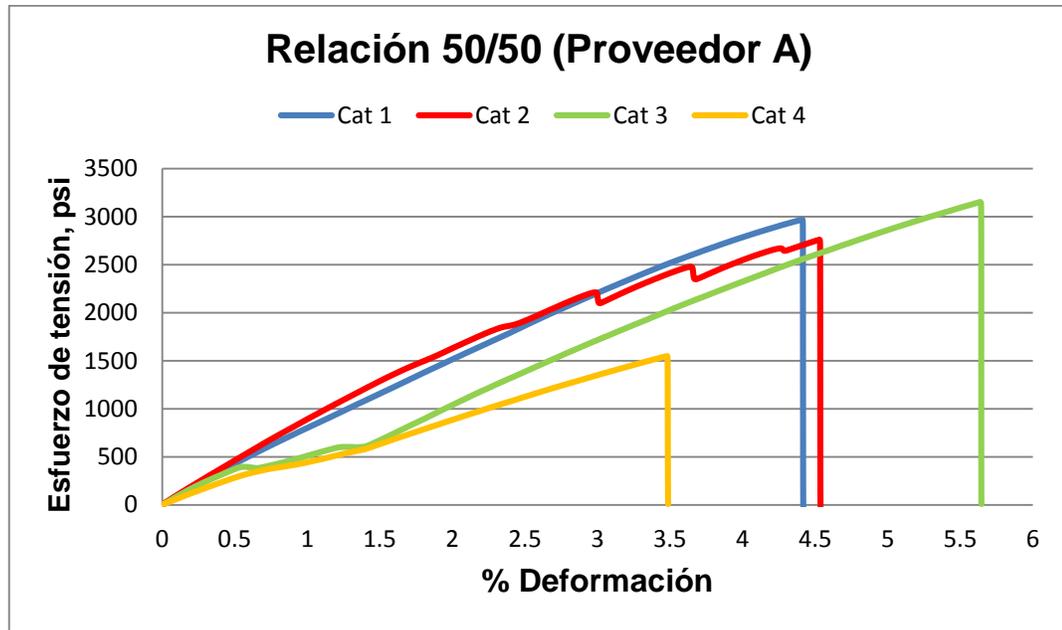


Figura 59. Curva de deformación para los 4 catalizadores con resinas del proveedor A, con proporción de 1.2-1.4% a 50/50 de relación.

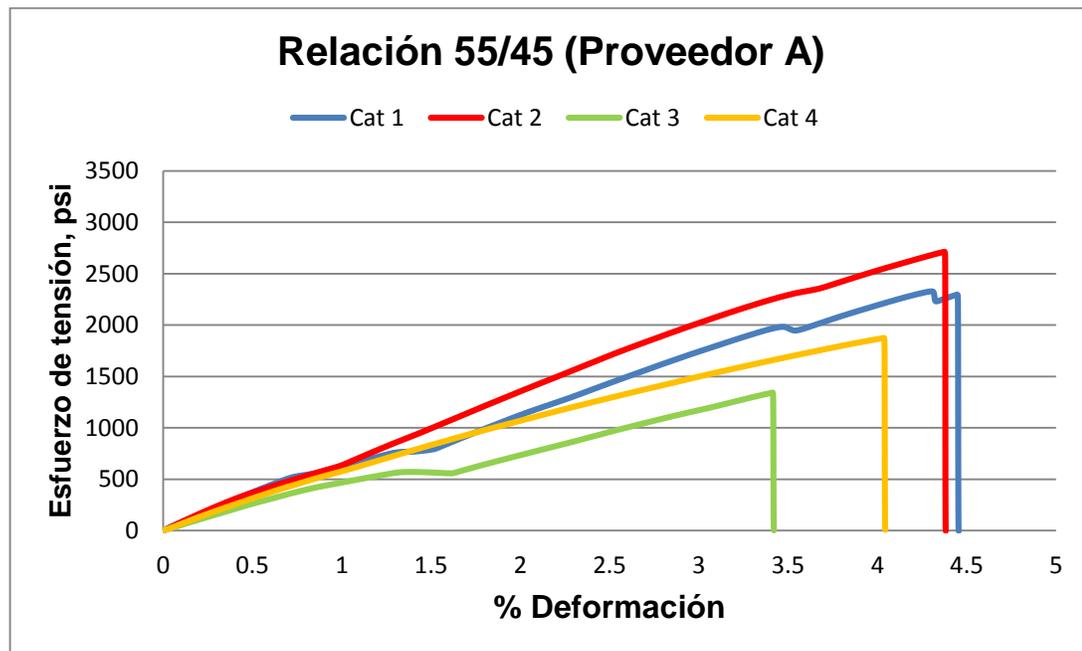


Figura 60. Curva de deformación para los 4 catalizadores con resinas del proveedor A, con proporción de 1.2-1.4% a 55/45 de relación.

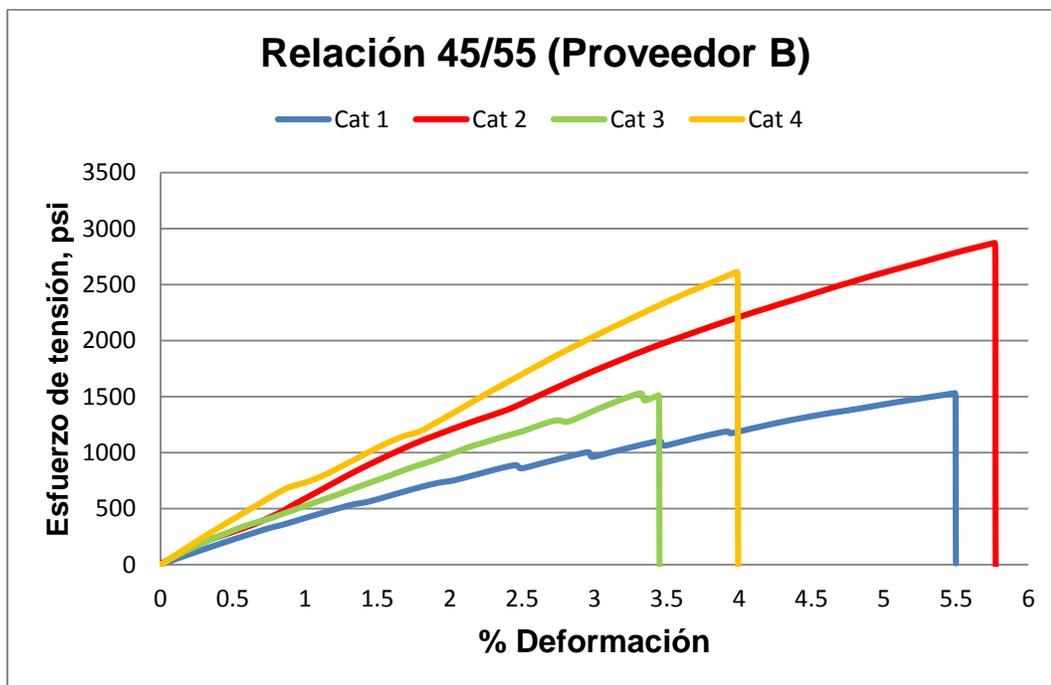


Figura 61. Curva de deformación para los 4 catalizadores con resinas del proveedor B, con proporción de 1.2-1.4% a 45/55 de relación.

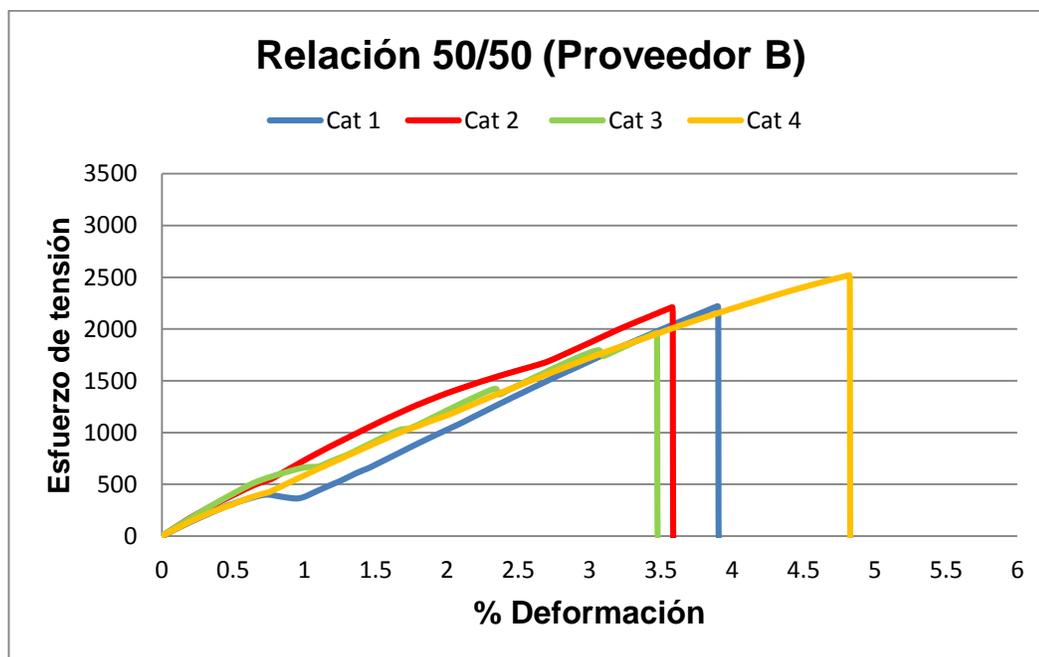


Figura 62. Curva de deformación para los 4 catalizadores con resinas del proveedor B, con proporción de 1.2-1.4% a 50/50 de relación.

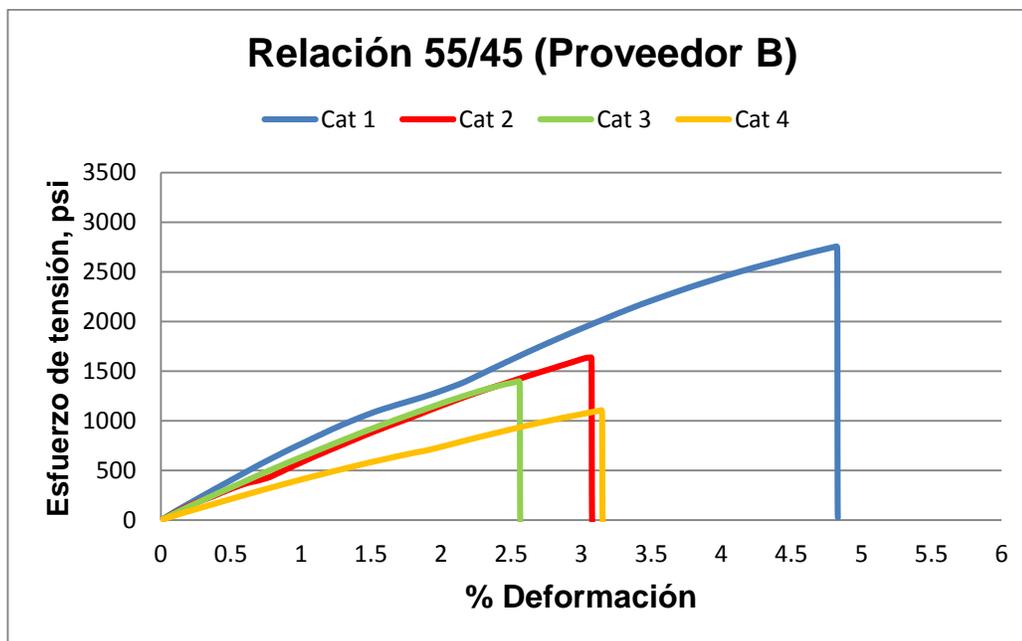


Figura 63. Curva de deformación para los 4 catalizadores con resinas del proveedor B, con proporción de 1.2-1.4% a 55/45 de relación.

A.2 Proporción de Resina

Tabla 29

Características de las probetas fabricadas para la determinación de la tensión máxima y el porcentaje de deformación del proveedor A de las resinas

Proveedor A

Proporción de resina	Catalizador	Vol. Amina (mL)	Ted (s)	Tad (s)	Total (min)	Tensión max (psi)	% Deformación
1.2 - 1.4%	Cat 1	0.1	2220	18	74	1735.12	2.59
	Cat 2	0.1	1680	14	77	3450.09	5.60
	Cat 3	0.1	364	18	87	1343.53	3.41
	Cat 4	0.1	3120	25	170	1278.52	2.39
1.4 - 1.6%	Cat 1	0.1	300	20	78	2710.94	4.49
	Cat 2	0.1	1320	17	86	2254.98	4.39
	Cat 3	0.1	71	14	116	2561.00	4.62
	Cat 4	0.1	720	15	335	2091.66	4.11



Tabla 30

Características de las probetas fabricadas para la determinación de la tensión máxima y el porcentaje de deformación del proveedor B de las resinas

Proveedor B

Relación de resina	Catalizador	Vol. Amina (mL)	Ted (s)	Tad (s)	Total (min)	Tensión max (psi)	% Deformación
1.2 – 1.4%	Cat 1	0.1	1820	16	66	1531.58	5.49
	Cat 2	0.1	1550	11	79	2873.66	5.77
	Cat 3	0.1	116	13	49	1512.52	3.44
	Cat 4	0.1	667	20	112	2612.07	3.99
1.4 – 1.6%	Cat 1	0.1	S/R	17	37	2995.66	4.87
	Cat 2	0.1	164	20	41	2898.18	4.77
	Cat 3	0.1	40	17	37	2088.27	3.77
	Cat 4	0.1	720	17	113.14	2286.27	3.29

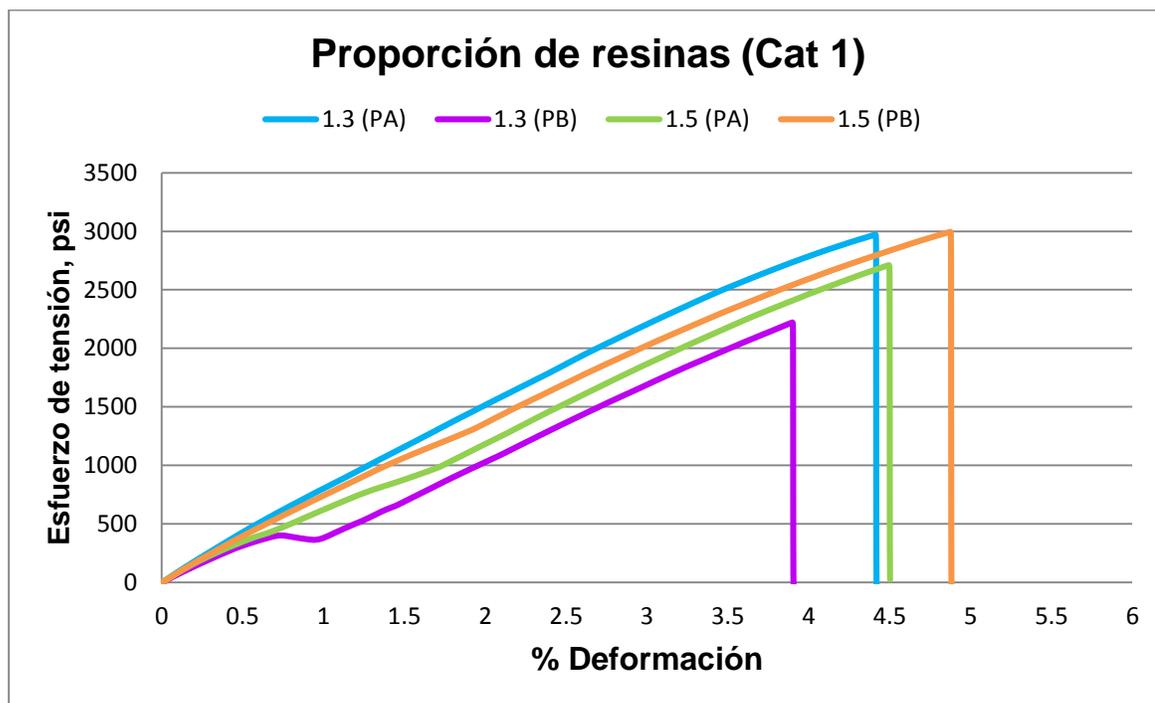


Figura 64. Curva de deformación para el catalizador 1 con resinas del proveedor A y B, con proporción de 1.2-1.4% y 1.4-1.6%.

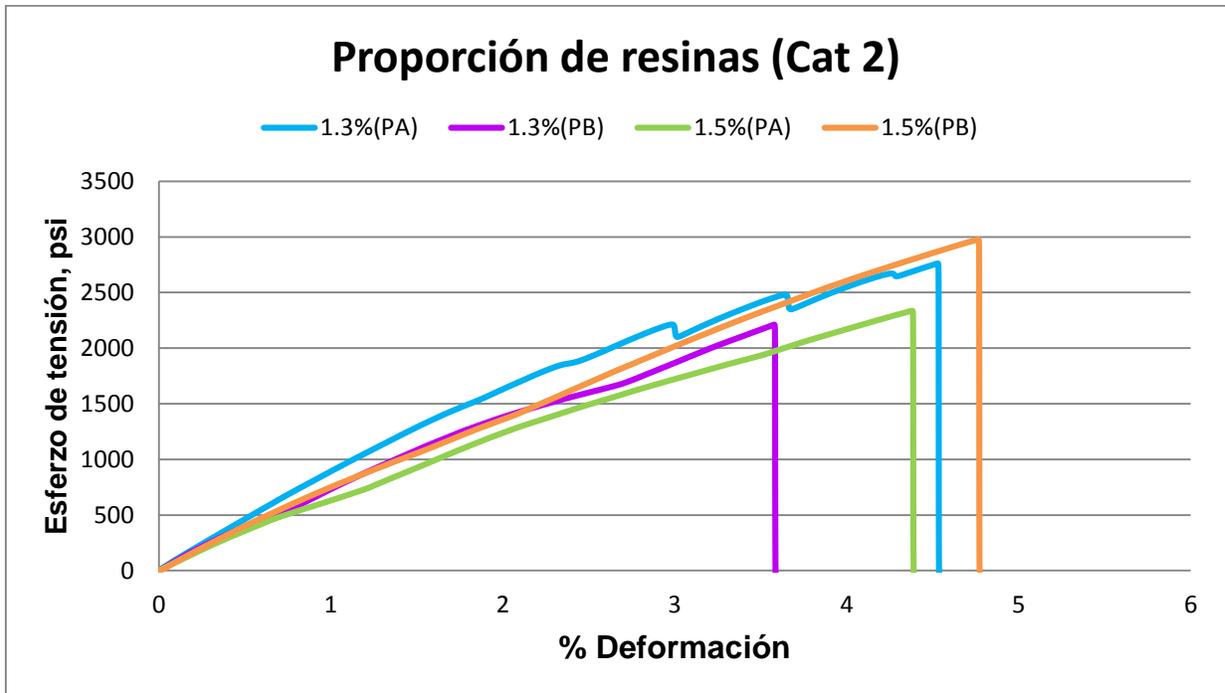


Figura 65. Curva de deformación para el catalizador 2 con resinas del proveedor A y B, con proporción de 1.2-1.4% y 1.4-1.6%.

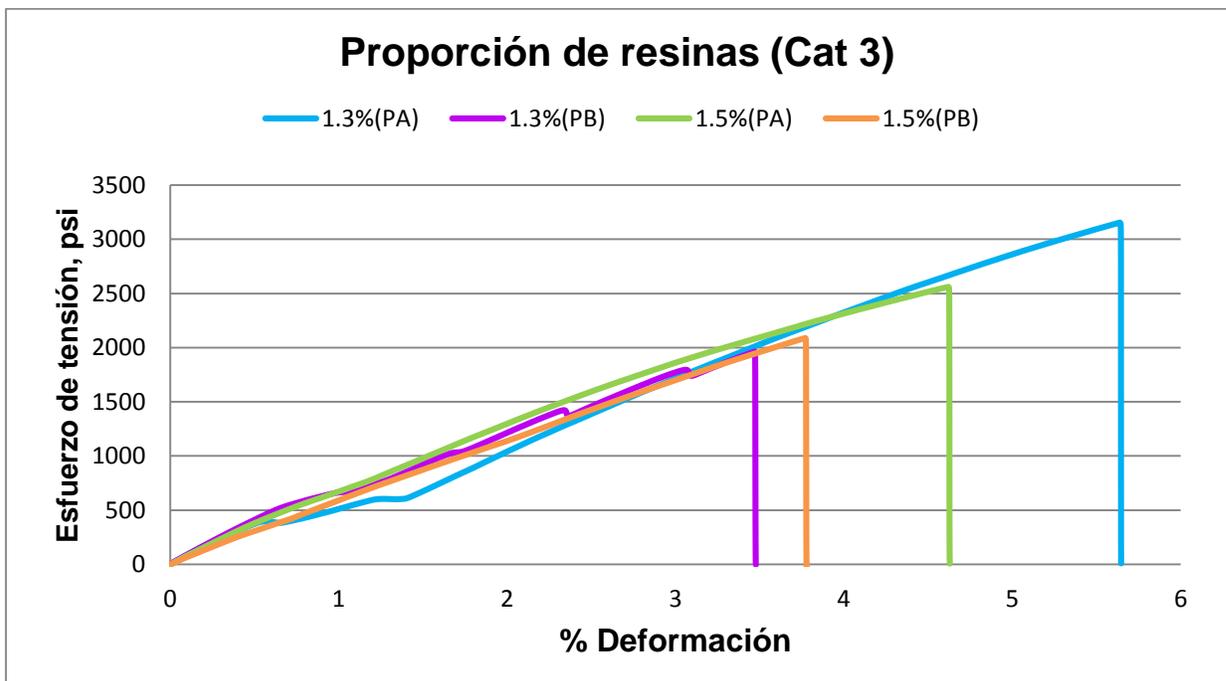


Figura 66. Curva de deformación para el catalizador 3 con resinas del proveedor A y B, con proporción de 1.2-1.4% y 1.4-1.6%.

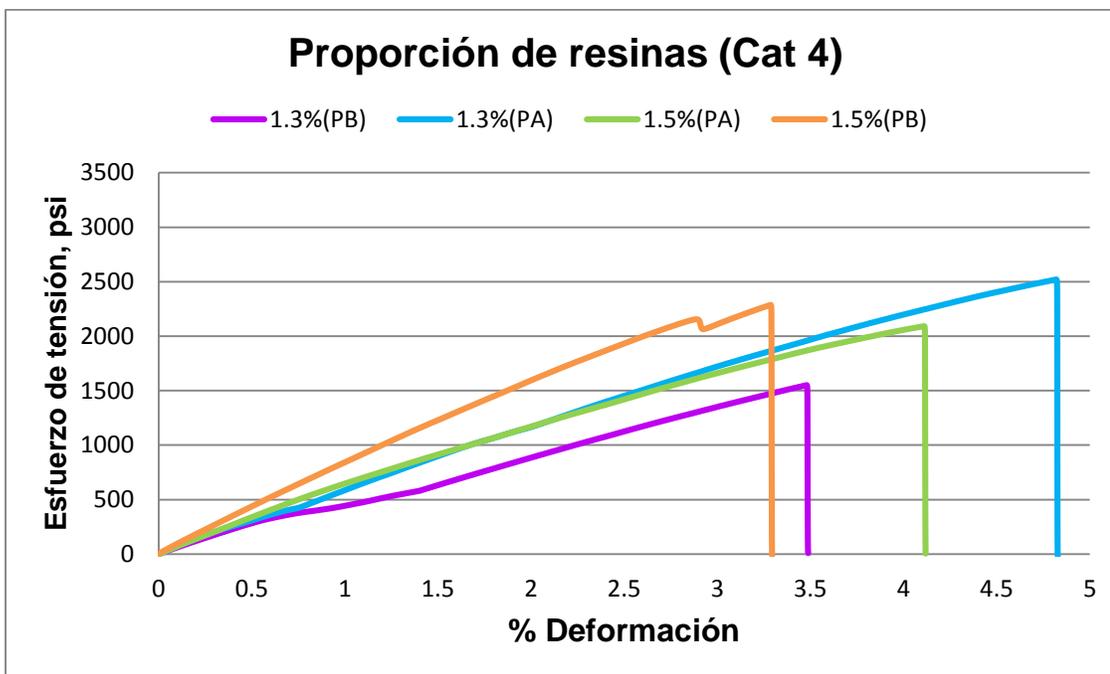


Figura 67. Curva de deformación para el catalizador 4 con resinas del proveedor A y B, con proporción de 1.2-1.4% y 1.4-1.6%.

A.3 Temperatura de Resina

Tabla 31

Características de las probetas fabricadas para la determinación de la tensión máxima y el porcentaje de deformación del proveedor A de las resinas

Catalizador	Vol. Amina (mL)	Temperatura inicial (°C)	Ted (s)	Tad (s)	Total (min)	Tensión max (psi)	% Deformación
Cat 1	0.1	10	126	18	81	2208.79	4.3
Cat 2	0.1	12.8	2280	22	203	2036.71	4.26
Cat 3	0.1	10.4	210	33	210	1517.26	3.19
Cat 4	0.1	10.8	42	52	76	1379	5.83
Cat 1	0.1	22	128	16	54	2971.52	4.41
Cat 2	0.1	22	440	18	62	2761.14	4.53
Cat 3	0.1	22	128	16	54	3154.28	5.64
Cat 4	0.1	22	148	15	50	1550.32	3.48
Cat 1	0.08	41.3	162	13	34	2485.29	5.4
Cat 2	0.08	32	23	43	65	2442.13	5.15
Cat 3	0.08	35,6	77	20	46	1761.97	4.44
Cat 4	0.08	31.8	38	25	51	2012.48	3.92



Tabla 32

Condiciones experimentales para la elaboración de corbatines, en parámetros de Temperatura

Proveedor B

Catalizador	Vol. Amina (mL)	Temperatura inicial (°C)	Ted (s)	Tad (s)	Total (min)	Tensión max (psi)	% Deformación
Cat 1	0.1	7.9	1009	40	84	1760.41	3.91
Cat 2	0.1	12	2280	22	203	1597.45	2.53
Cat 3	0.1	10	210	33	210	1944.42	2.97
Cat 4	0.1	11.9	N/A	25	46	2160.74	5.50
Cat 1	0.1	22	15	17	37	2220.95	3.90
Cat 2	0.1	22	440	18	62	2210.89	3.58
Cat 3	0.1	22	44	20	42	1963.46	3.47
Cat 4	0.1	22	15	24	55	2519.80	4.82
Cat 1	0.08	33	N/A	17	20	2911.95	4.89
Cat 2	0.08	34.5	23	43	65	2022.67	6.12
Cat 3	0.08	31.6	6	28	48	1357.50	2.39
Cat 4	0.08	30.8	960	20.5	22.2	2100.72	4.98

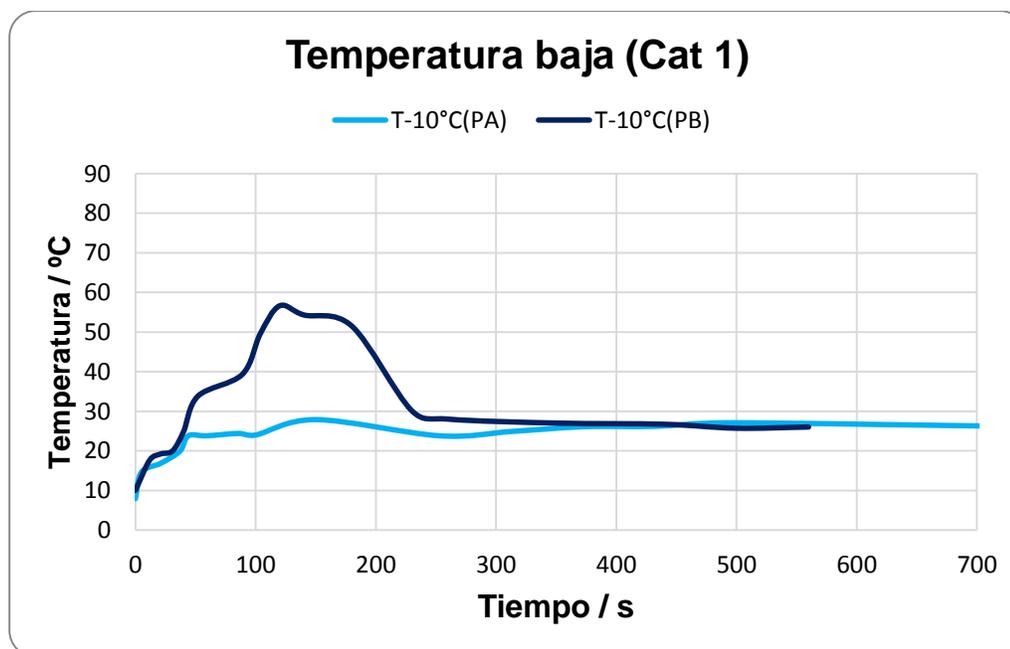


Figura 68. Gráfica de temperatura baja de reacción para Catalizador 1, a relación 50/50.

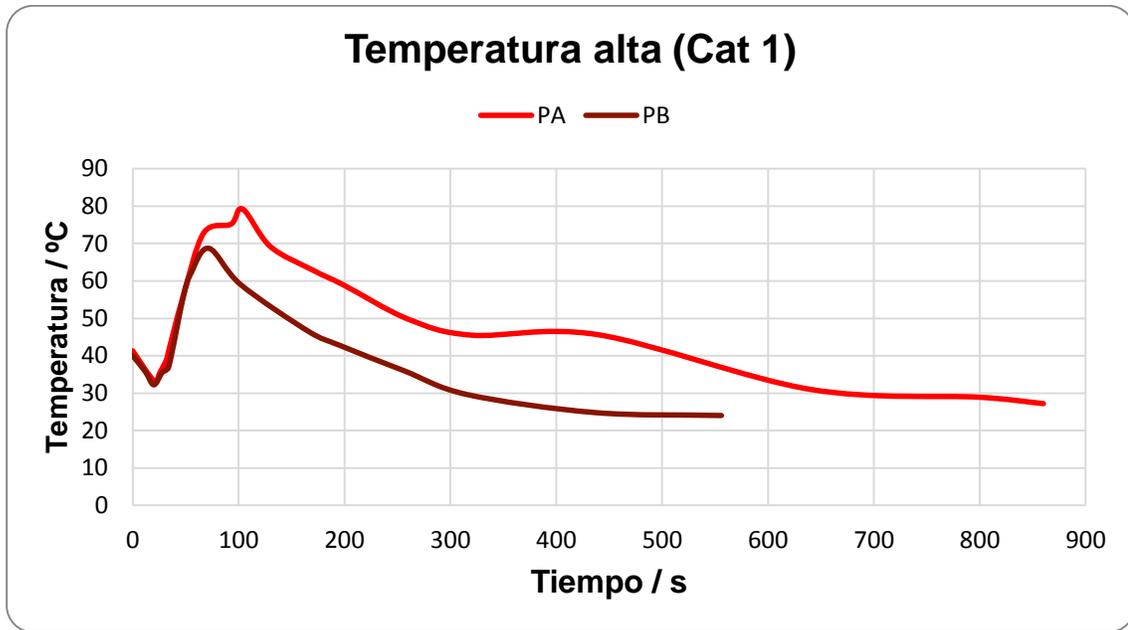


Figura 69. Gráfica de temperatura alta de reacción para Catalizador 1, a relación 50/50.

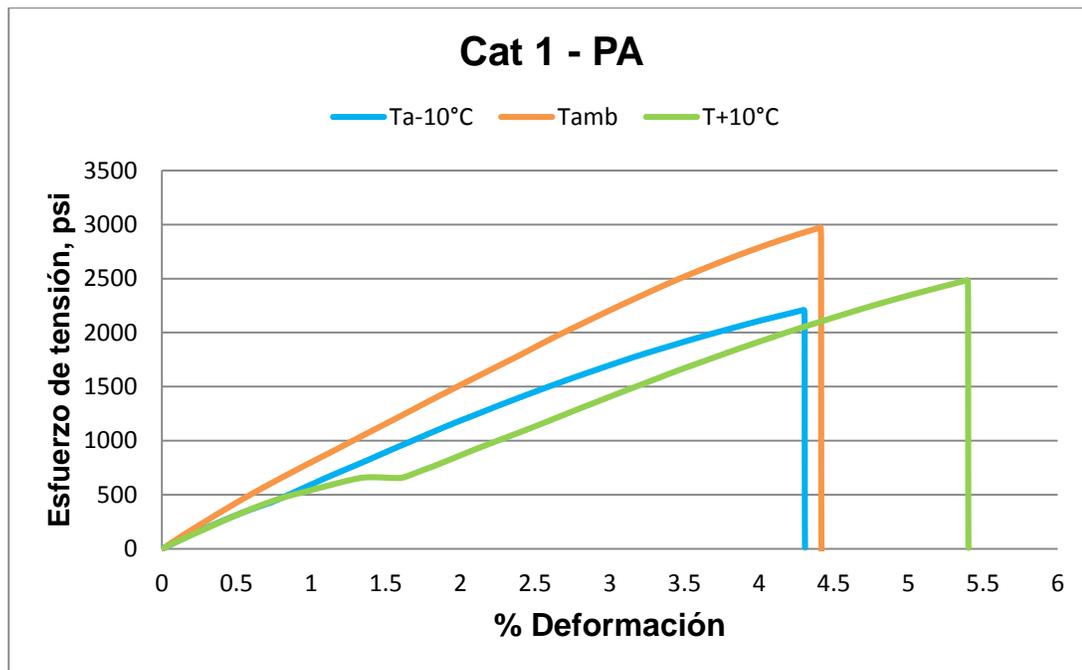


Figura 70. Curvas de deformación del Catalizador 1 – Proveedor A.

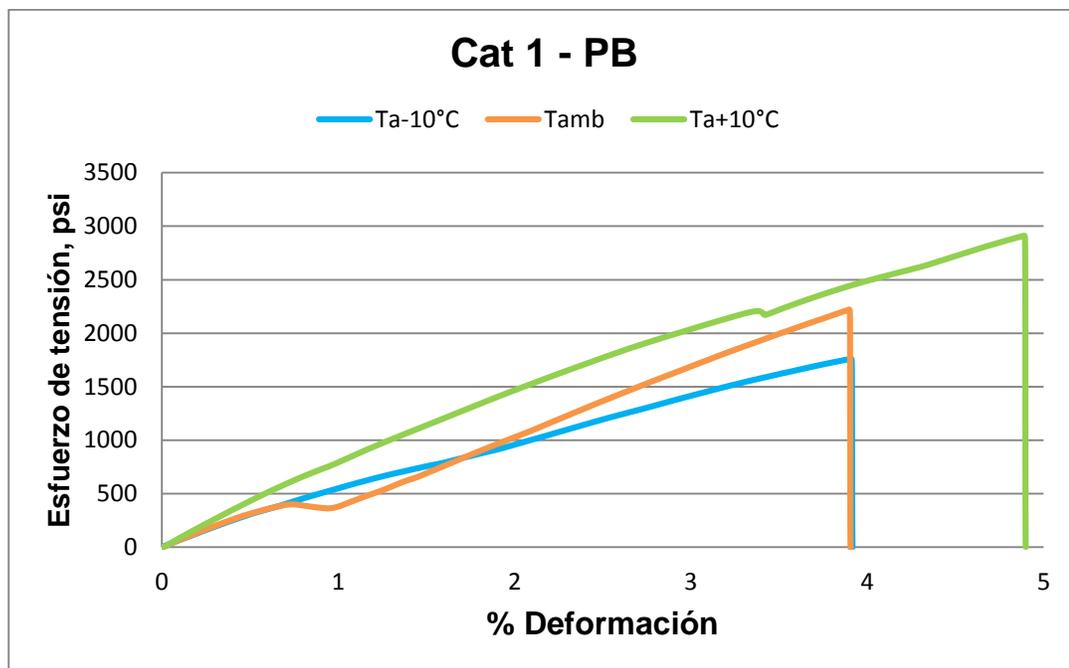


Figura 71. Curvas de deformación del Catalizador 1 – Proveedor B.

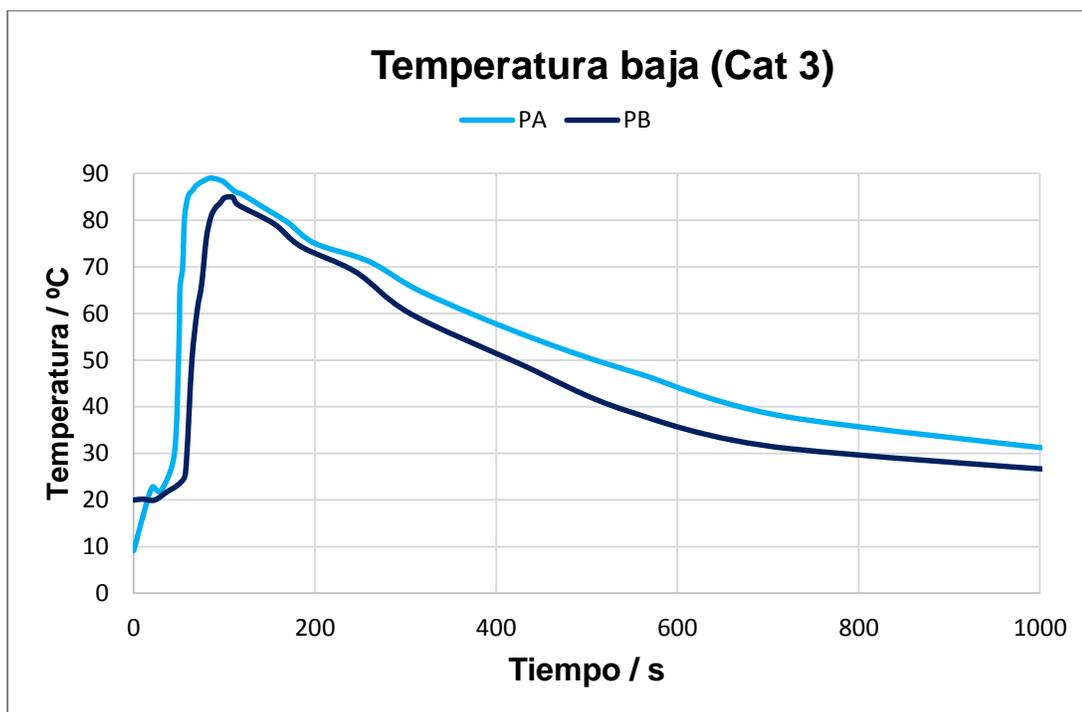


Figura 72. Gráfica de temperatura baja de reacción para Catalizador 3, a relación 50/50.

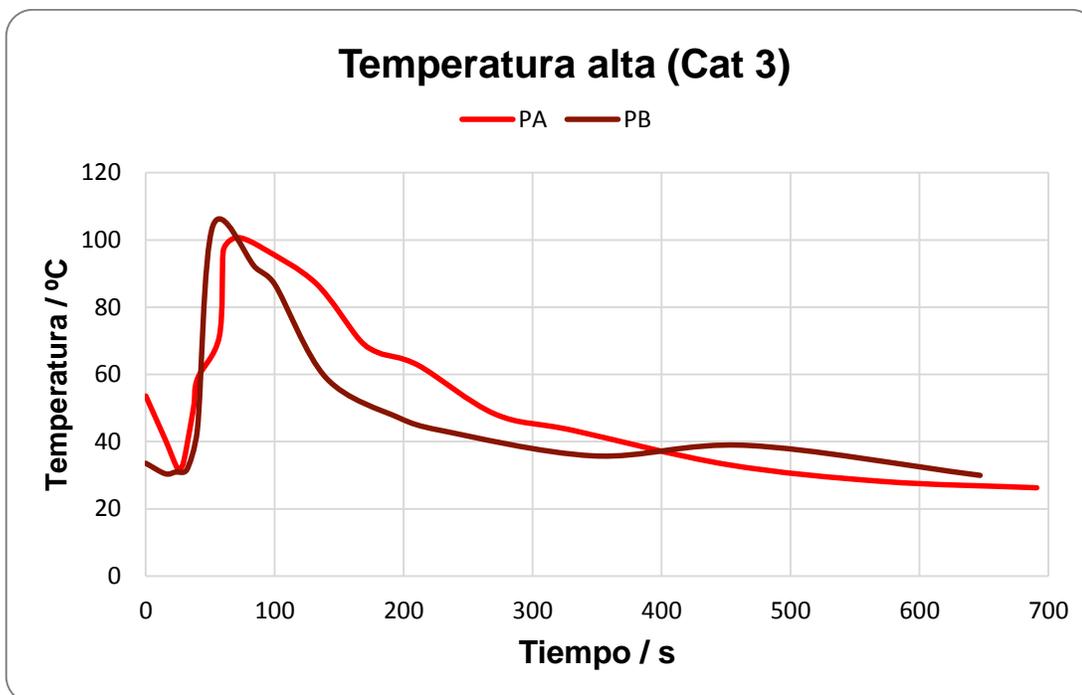


Figura 73. Gráfica de temperatura alta de reacción para Catalizador 3, a relación 50/50.

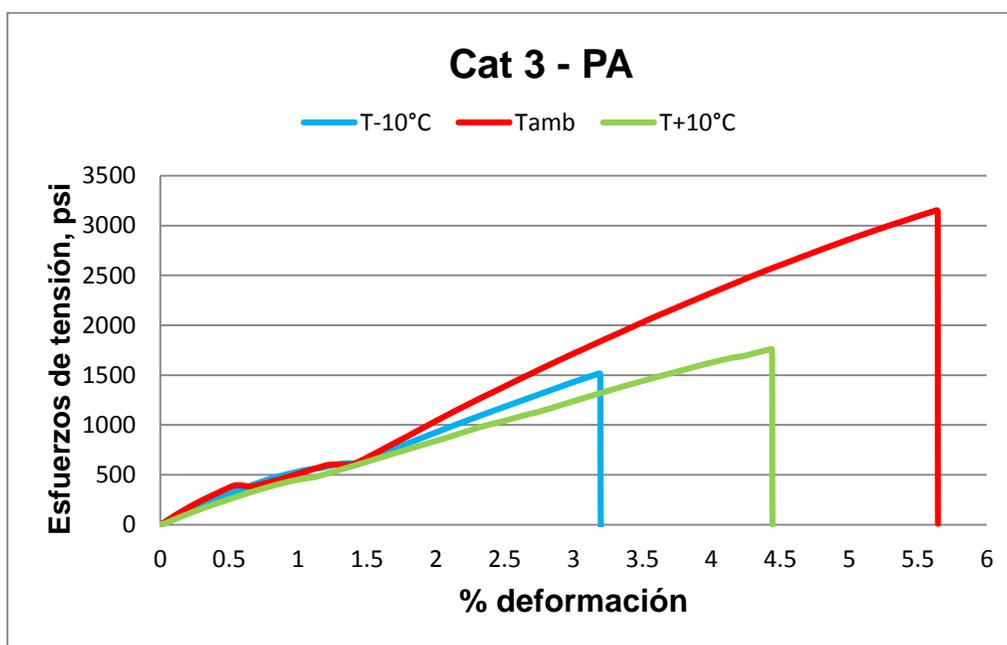


Figura 74. Curvas de deformación del Catalizador 3 – Proveedor A.

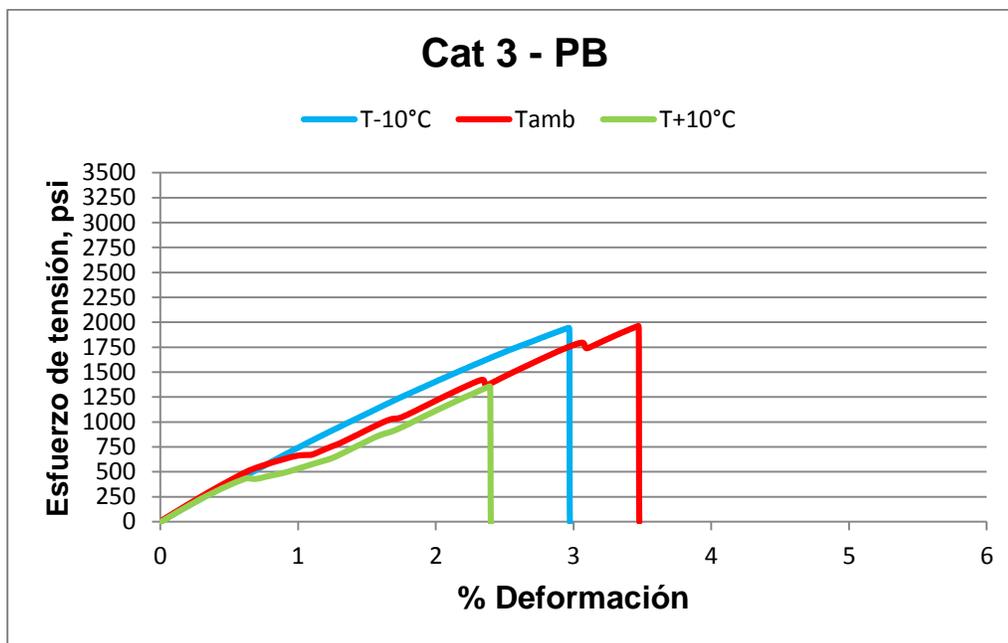


Figura 75. Curvas de deformación del Catalizador 3 – Proveedor B.

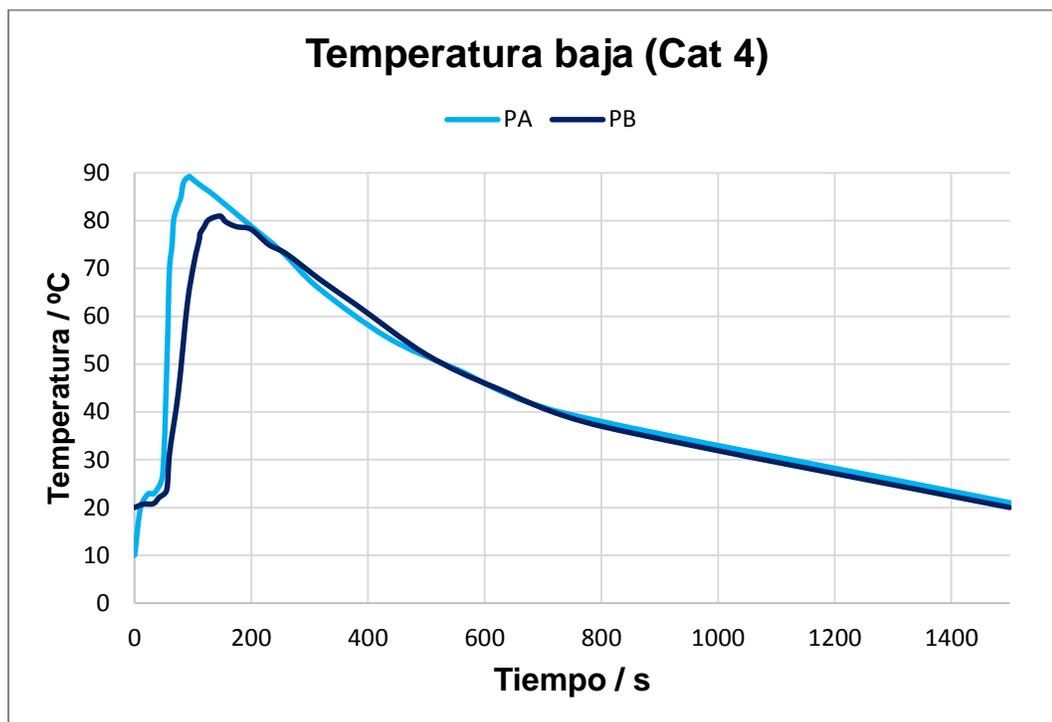


Figura 76. Gráfica de temperatura baja de reacción para Catalizador 4, a relación 50/50.

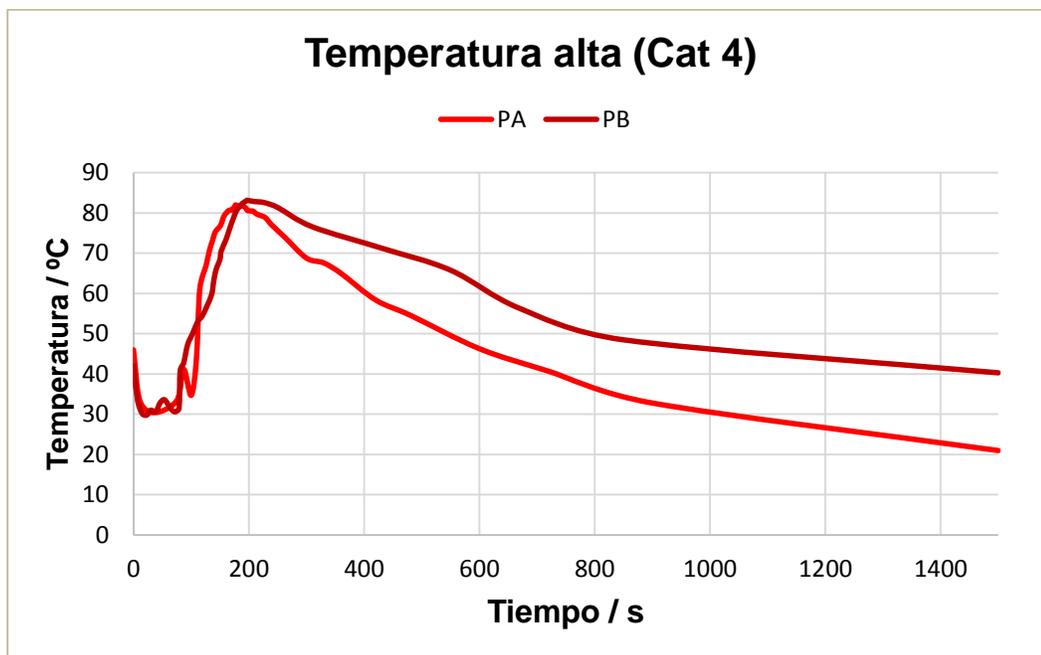


Figura 77. Gráfica de temperatura alta de reacción para Catalizador 4, a relación 50/50.

A.4 Humedad en el catalizador

Tabla 33

Condiciones experimentales para el parámetro de Humedad con proveedor A de resinas

Proveedor A

% Humedad	Catalizador	Vol. Amina (mL)	Ted (s)	Tad (s)	Total (min)	Tensión max (psi)	% Deformación
0.2%	Cat 1	0.08	900	30	74	2176.44	3.75
	Cat 2	0.1	129	35	62	2894.01	4.94
	Cat 3	0.1	53	32	40	1820.45	3.05
	Cat 4	0.1	445	28	57	2091.29	4.08
0.6%	Cat 1	0.1	128	16	54	1524.98	2.66
	Cat 2	0.1	30	39	48	2996.52	3.87
	Cat 3	0.1	66	46	50	2884.81	4.32
	Cat 4	0.1	1260	57	38	1483.72	2.11
1.0%	Cat 1	0.08	787	75	102	4379.83	5.46
	Cat 2	0.1	440	41	51	2078.82	3.07
	Cat 3	0.1	1 día	35	45	2574.10	4.27
	Cat 4	0.1	4500	55	70	1681.04	3.21



Tabla 34

Características de fabricación de las probetas fabricadas (tiempos, % de humedad, % de deformación y esfuerzo a la tensión) con proveedor A de resinas

Proveedor B

% Humedad	Catalizador	Vol. Amina (mL)	Ted (s)	Tad (s)	Total (min)	Tensión max (psi)	% Deformación
0.2%	Cat 1	0.08	900	30	74	2454.55	3.93
	Cat 2	0.1	645	48	52	2467.24	5.50
	Cat 3	0.1	47	43	140	1381.63	3.13
	Cat 4	0.1	270	35	57	1765.37	3.99
0.6%	Cat 1	0.1	128	16	54	2290.25	3.88
	Cat 2	0.1	60	38	43	2037.37	3.23
	Cat 3	0.1	630	52	40	2608.41	4.57
	Cat 4	0.1	800	57	38	1475.02	4.01
1.0%	Cat 1	0.08	787	75	102	2260.76	4.97
	Cat 2	0.1	440	41	51	1823.83	4.83
	Cat 3	0.1	38	30	29	2566.21	4.48
	Cat 4	0.1	4500	55	70	1037.72	1.85

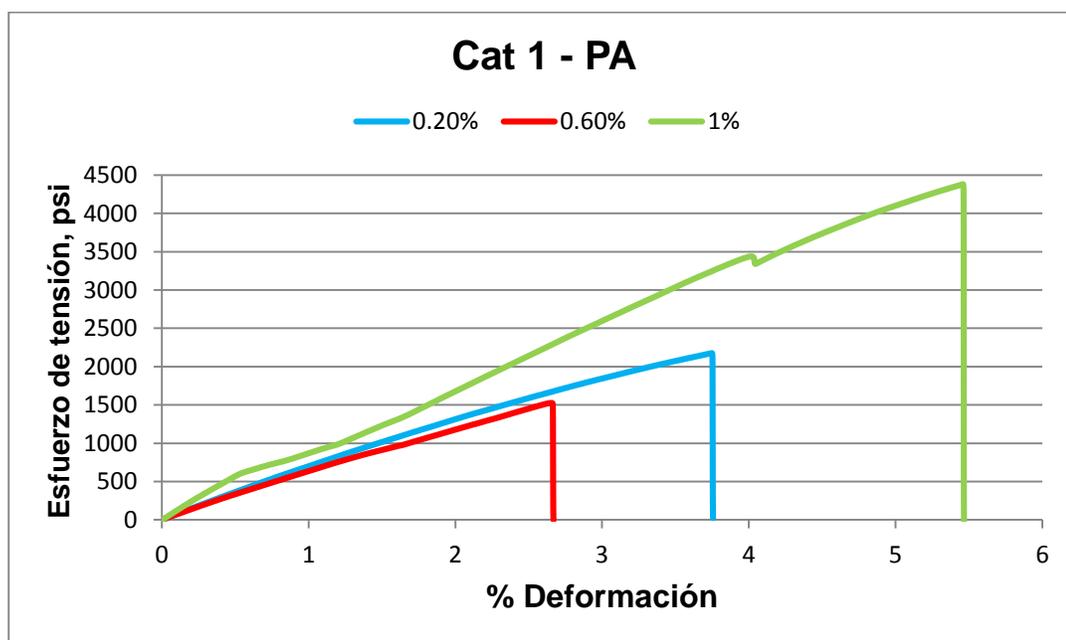


Figura 78. Resistencias mecánicas del catalizador 1 (Proveedor A de resinas) para pruebas de humedad.

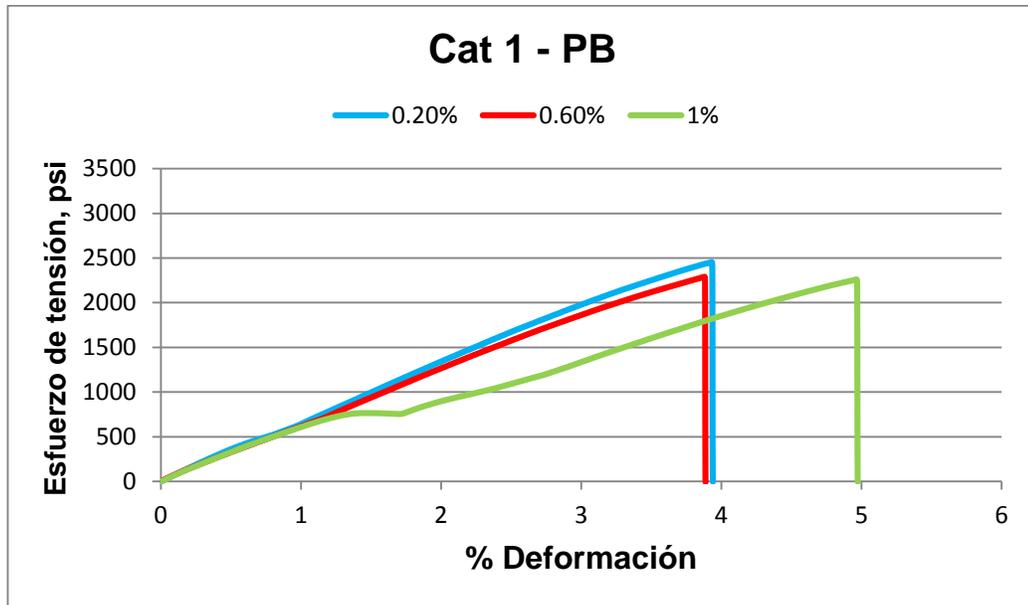


Figura 79. Resistencias mecánicas del catalizador 1 (Proveedor B de resinas) para pruebas de humedad.

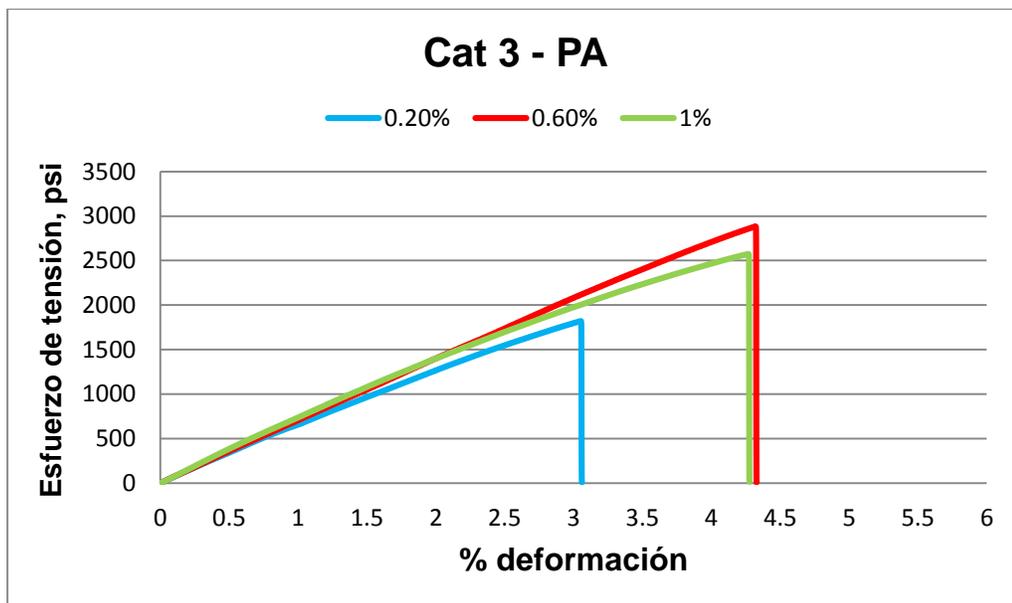


Figura 80. Resistencias mecánicas del catalizador 3 (Proveedor A de resinas) para pruebas de humedad.

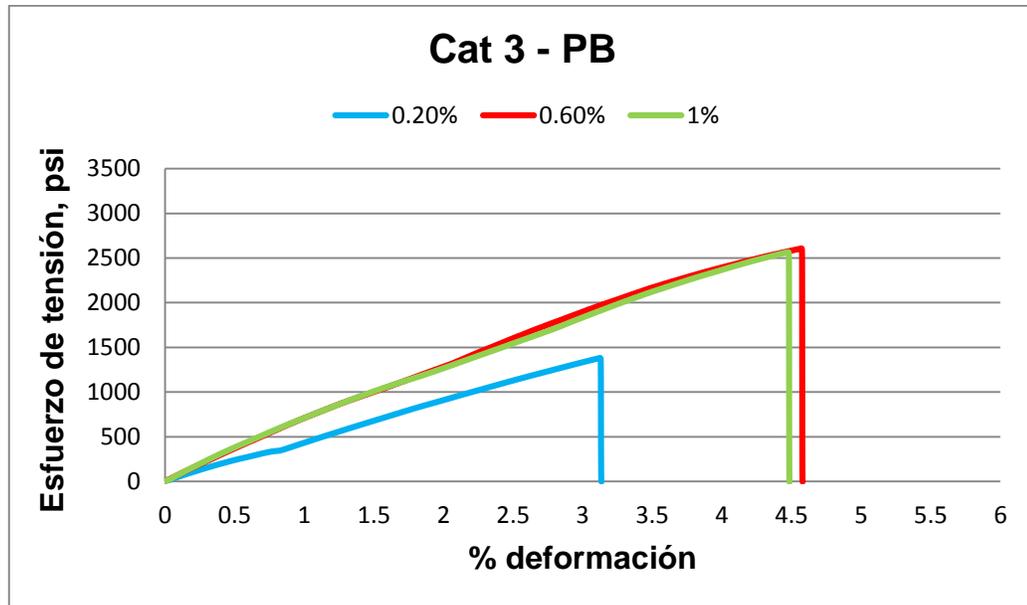


Figura 81. Resistencias mecánicas del catalizador 3 (Proveedor B de resinas) para pruebas de humedad.

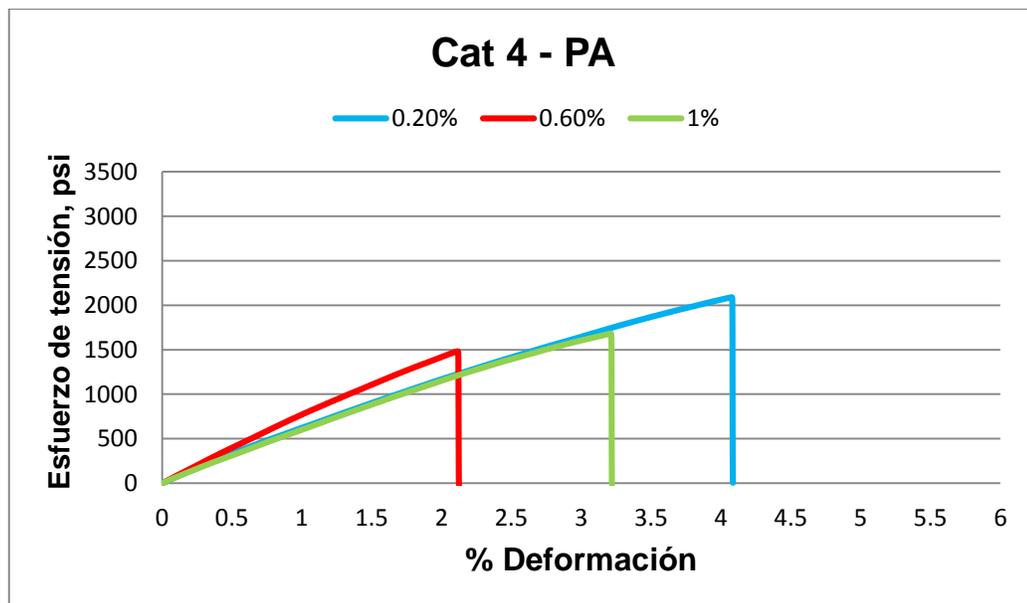


Figura 82. Resistencias mecánicas del catalizador 4 (Proveedor A de resinas) para pruebas de humedad.

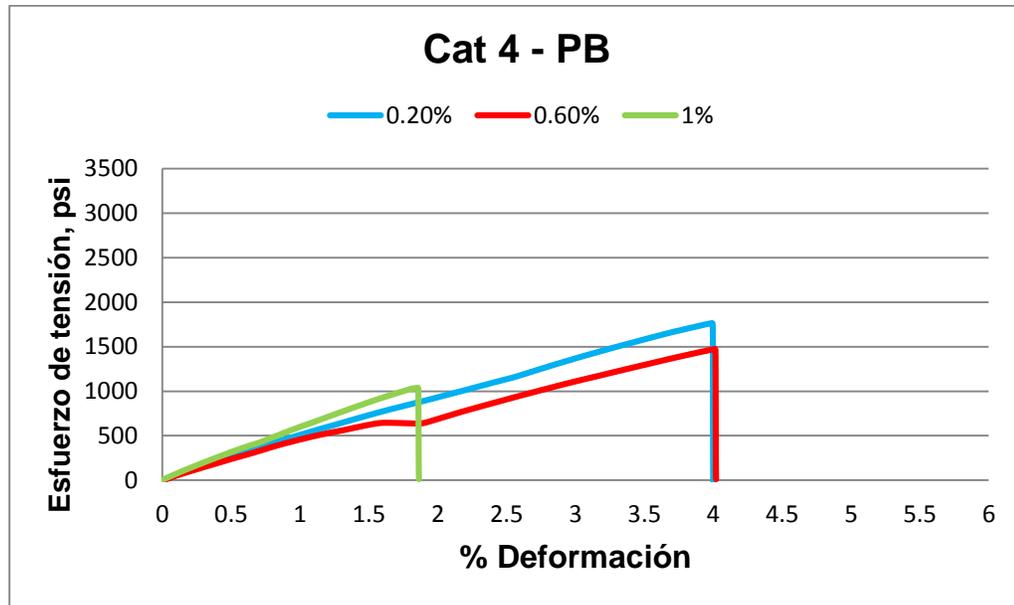


Figura 83. Resistencias mecánicas del catalizador 4 (Proveedor B de resinas) para pruebas de humedad.



ANEXO B. Sistema Cold Box (arena)

A continuación, se presentan las características de fabricación de los noyos usados en el estudio del sistema de cold box con arena. Entre las condiciones de fabricación empleadas, las siguientes se mantuvieron constantes para todos los noyos:

- Temperatura del herramental: 40-60 °C
- Temperatura de gasificación: 40-60 °C
- Presión de gasificación: 16-22 psig
- Temperatura del gas de purga: 45-65°C
- Presión de gas de purga: 35-55 psig, y
- Presión de soplado: 60-70 °C.

B.1 Volumen mínimo de catalizador

Tabla 35

Características de las probetas para la determinación del volumen mínimo de catalizador requerido para el aglutinante del proveedor A

Porcentaje de Resina %	Volumen (mL)	Resistencia (psi)	Tiempo de soplado bajo (s)	Tiempo de lavado (s)	Peso (g)	Observaciones
1.2 – 1.4%	35-45	215.2	4.2	5	91.5	INC
	40-50	216.8	4.1	4.9	93.5	INC
	45-55	196.6	4	5.1	101	INC
	50-60	146.4	4.1	5.1	101	INC/A
	55-65	234.4	4	4.9	103	INC
	60-70	203.2	4.1	5.1	102	LD
	70-80	225.8	4.1	5	101	BNR
	75-85	199.8	4.1	4.9	101	
1.4 – 1.6%	80-90	200.2	4.3	5.1	102	
	75-85	304.6	4.1	5.1	101	LD/A
	80-90	300.6	4.2	5.2	101	

**Tabla 36**

Descripción de las probetas para la determinación del volumen mínimo de catalizador requerido para el aglutinante del proveedor B

Porcentaje de Resina %	Volumen (mL)	Resistencia (psi)	Tiempo de Soplado bajo (s)	Tiempo de lavado (s)	Peso (g)	Observaciones
1.2 – 1.4%	55-65	92.2	4.2	5	99.9	LD
	65-75	131	4.1	5	102.1	
	75-85	172.4	4	5	98.6	
1.4 – 1.6%	65-75	198.4	4.7	4.8	97.8	
	70-80	138.2	4.4	4.9	97.2	

B.2 Efecto del tiempo de curado

Tabla 37

Características de las probetas de la prueba de efecto del tiempo de curado a volumen mínimo de catalizador, empleando el aglutinante del proveedor A

Porcentaje de Resina %	Tiempo de curado (min)	Resistencia (psi)	Tiempo de soplado bajo (s)	Tiempo de lavado (s)	Tiempo de Banco (min.s)	Peso (g)	Observaciones
1.2 – 1.4%	2	196.2	4	4.9	5.46	101	LD
	15	172.4	3.7	4.9	7.42	89.1	
	30	268.8	4.2	5	10.49	101	
	45	315.8	4.1	5.1	13.09	101	
	60	294.2	4.2	5	14.5	100	
1.4 – 1.6%	2	192.4	3.9	5	7.21	102	A LD
	15	220.8	4	5.1	9.37	99.8	
	30	359.4	3.9	4.8	13	103	
	45	343.8	3.9	4.9	15.09	101	
	60	366.4	4	4.9	17.46	103	

**Tabla 38**

Características de las probetas de la prueba de efecto del tiempo de curado a volumen mínimo de catalizador, empleando el aglutinante del proveedor B

Porcentaje de Resina %	Tiempo de curado (min)	Resistencia (psi)	Tiempo de soplado bajo (s)	Tiempo de lavado (s)	Tiempo de Banco (min.s)	Peso (g)	Observaciones
1.2 – 1.4%	2	56.8	4.5	4.8	7.39	95.6	LD
	15	97.4	4.1	5	9	97.5	
	30	66.6	4.2	4.8	10.25	96.8	A
	45	114	4.3	5	11.48	97.1	
	60	79	4.4	5.2	13.23	96.6	A
1.4 – 1.6%	2	76.6	4.4	5.3	8.04	97.6	
	15	139	4.3	4.9	9.23	95.4	A
	30	190	4	5.2	10.45	98.8	
	45	89	4.3	5.4	12.5	98.1	A
	60	92.2	4.3	5	14.2	99.2	A

Tabla 39

Características de las probetas de la prueba de efecto del tiempo de curado a volumen estándar de catalizador, empleando el aglutinante del proveedor A

Porcentaje de Resina %	Tiempo de curado (min)	Resistencia (psi)	Tiempo de soplado bajo (s)	Tiempo de lavado (s)	Tiempo de Banco (min.s)	Peso (g)	Observaciones
1.2 – 1.4%	1	180.7	4.2	5.1	6.59	99.4	
	15	309.2	4.3	5.2	8.2	100	
	30	294	4.3	5	10.24	101	
	45	332.8	4.3	5.1	12.48	102	
	60	330.4	4.4	5	4.36	100	
1.4 – 1.6%	2	219.6	4.3	5.1	6.47	99.2	
	15	315.8	4.2	4.8	8.56	98.9	
	30	332	4	4.9	10.3	99.6	
	45	337.4	4.4	4.9	12.5	102	
	60	333.8	4.4	5	5	99.7	

**Tabla 40**

Características de las probetas de la prueba de efecto del tiempo de curado a volumen estándar de catalizador, empleando el aglutinante del proveedor B

Porcentaje de Resina %	Tiempo de curado (min)	Resistencia (psi)	Tiempo de soplado bajo (s)	Tiempo de lavado (s)	Tiempo de Banco (min.s)	Peso (g)	Observaciones
1.2 – 1.4%	1	114.8	4.4	4.8	5.53	97.9	A
	15	87.8	4.3	5	7.55	99	
	30	209.2	4.5	5.1	10	97.7	
	45	186.6	4.2	4.8	11.47	97.7	
	60	195	4.3	5	13.25	97.2	
1.4 – 1.6%	2	182.6	4.5	4.9	5.45	100.5	A
	15	303	4.4	4.9	7.52	101.1	
	30	227.8	4.2	5.1	9.4	97.6	
	45	267.6	4.2	5.1	11.28	96.5	
	60	271	4.4	5	13.42	100	

B.3 Relación de resinas

Tabla 41

Características de las probetas fabricadas para el estudio de la relación de resinas

Relación	Tiempo de curado (min)	Resistencia (psi)	Soplado bajo (s)	Lavado (s)	Peso (g)	Observaciones
50/50	1	254	4.5	5	101.3	
	15	309.6	3.8	4.9	103	
	30	315.8	4.5	4.9	100.9	
	45	339.8	4.1	4.9	103	
	60	307	4.1	5	100.5	
65/35	1	185.2	4	4.9	101.7	
	15	196.2	4.2	5	100.8	
	30	210.8	4.2	4.9	101	
	45	221.8	4.4	5.4	100.9	
	60	209	4.2	5	99.5	



35/65	1	44.6	3.5	4.9	102.4	A
	15	54.6	4.2	4.9	100.4	A
	30	116.6	4.2	5.2	98.7	
	45	136.6	4.2	5	99.11	A
	60	93.6	4.2	4.9	100.3	
30/70	1	1.2	4.2	5	98.3	INC
	15	22	4.2	4.9	98	INC
	30	35.2	4.2	4.7	98.9	INC
	45	37.8	4.1	4.7	99.4	INC
	60	39.2	4	4	102.8	INC
70/30	1	60.4	4.3	4.9	100.4	
	15	91.8	4.2	4.7	100.9	
	30	110	4	4.2	101.2	
	45	107	3.8	4	100.9	
	60	104.6	4.2	5	102.4	
40/60	1	89.6	4	4.8	100.5	A
	15	149.2	4.1	4.8	103.1	A
	30	252.2	4.4	4.8	102.9	
	45	227.8	4.2	4.8	101.1	
	60	259.4	4	4.9	102.4	
60/40	1	159.2	4	4.9	101.1	
	15	235.8	3.9	4.8	95.3	
	30	247.8	4.1	4.8	100.8	
	45	255.2	4.1	4.9	101	
	60	246.6	4.1	4.8	101.1	

B.4 Sinergia de resinas

Tabla 42

Características de las probetas para evaluar la sinergia entre la resina parte I del proveedor A y la resina parte II del proveedor B

Tiempo de curado (min)	Resistencia (psi)	Tiempo de soplado bajo (s)	Tiempo de lavado (s)	Tiempo de Banco (min.s)	Peso (g)	Observaciones
2	186.8	4.4	5	7.57	97.3	
15	264.2	4.5	4.9	9.4	101.3	
30	194.4	4.2	5.1	10.52	98.9	A
45	204.6	4.2	5.1	12.15	98.9	A
60	260.4	4.3	5.2	14.35	99.8	

**Tabla 43**

Características de las probetas para evaluar la sinergia entre la resina parte I del proveedor B y la resina parte II del proveedor A

Tiempo de curado (min)	Resistencia (psi)	Tiempo de soplado bajo (s)	Tiempo de lavado (s)	Tiempo de Banco (min.s)	Peso (g)	Observaciones
1	99.4	4.5	5.2	6.45	99.6	
15	147.2	4.3	5.1	8.24	96.7	A
30	96.9	4.5	5.3	9.4	99.8	A
45	136.2	4.4	5.2	11.08	97.3	
60	150	4.5	5.3	12.55	97.4	

B.5 Sinergia de catalizadores

Tabla 44

Características de las probetas para evaluar las mezclas de catalizadores empleando el aglutinante del proveedor A

Mezcla	Tiempo de curado (min)	Resistencia (psi)	Tiempo de soplado bajo (s)	Tiempo de lavado (s)	Tiempo de Banco (min.s)	Peso (g)	Observaciones
A	2	171.8	4.4	4.9	4.46	103.6	LD
	15	246	4.4	5.2	6.33	98.8	
	30	138.4	4.3	5.1	8.14	98.4	A
	45	259.8	5	5.1	9.47	98.9	
	60	301.8	4.5	5.2	11.58	100.7	
B	1	167	4.5	5	5.4	98.1	
	15	318	4.4	5.2	7.13	102.5	
	30	282.4	4.3	5.1	9.1	101.7	
	45	286.2	4.4	5.2	10.35	99.1	
	60	323.2	4.3	5	12.1	100.4	
C	2	134.2	4.3	5	5.48	95.5	LD
	15	309.4	4.5	5.5	7.58	104.4	
	30	268.4	4.2	5.2	9.22	98	
	45	252.2	4.2	5	10.5	96.7	
	60	340.4	4.6	5.1	13.25	100	



Tabla 45

Características de las probetas para evaluar las mezclas de catalizadores empleando el aglutinante del proveedor B

Mezcla	Tiempo de curado (min)	Resistencia (psi)	Tiempo de soplado bajo (s)	Tiempo de lavado (s)	Tiempo de Banco (min.s)	Peso (g)	Observaciones
A	2	76.6	4.2	4.9	13	95.5	
	15	113	4.3	5.1	14.25	96.1	
	30	114.8	4.3	4.8	15.33	96.6	
	45	121.6	4.4	4.9	16.5	97.7	
	60	143.8	4.4	5.1	18.27	97.1	
B	1	90	4.3	5.2	13.25	96.2	
	15	94.6	4.4	5.1	14.38	96.8	
	30	126.6	4.3	5.1	16	95.5	
	45	144.4	4.3	5.2	17.09	98.2	
	60	130.2	4.3	4.9	18.27	96.3	
C	2	57.4	4.6	5.1	9.35	95.3	
	15	94	4.4	5.2	10.57	96	
	30	101	4.4	5.2	12.1	96.3	LD
	45	124.4	4.3	5.2	13.23	101.6	
	60	118.4	4.7	5.1	14.5	96.4	Q