

UNIVERSIDADE DO EXTREMO SUL CATARINENSE – UNESC

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS - PPGCEM**

JOREL GHIZONI ANTUNES

**BENTONITAS E AREIAS RECICLADAS DE MACHARIA:
AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES AGLOMERANTES NA
MOLDAGEM A VERDE**

CRICIÚMA

2022

JOREL GHIZONI ANTUNES

**BENTONITAS E AREIAS RECICLADAS DE MACHARIA:
AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES AGLOMERANTES NA
MOLDAGEM A VERDE**

Dissertação de Mestrado apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Elídio Angioletto

Coorientador: Prof. Dr. Márcio Roberto da Rocha

CRICIÚMA

2022

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

A636b Antunes, Jorel Ghizoni.

Bentonitas e areias recicladas de macharia :
avaliação das propriedades aglomerantes na
moldagem a verde / Jorel Ghizoni Antunes. - 2022.
97 p. : il.

Dissertação (Mestrado) - Universidade do
Extremo Sul Catarinense, Programa em Ciência e
Engenharia de Materiais, Criciúma, 2022.

Orientação: Elídio Angioletto.

Coorientação: Márcio Roberto da Rocha.

1. Bentonita. 2. Areia reciclada. 3. Areia
verde. 4. Areia de fundição. I. Título.

CDD 23. ed. 620.191

Bibliotecária Eliziane de Lucca Alosilla - CRB 14/1101
Biblioteca Central Prof. Eurico Back - UNESC

Jorel Ghizoni Antunes

Estudo das propriedades aglomerantes de diferentes tipos de bentonitas em areias recicladas de macharia.

Esta Dissertação foi julgada adequada à obtenção do grau de Mestre(a) em Ciência e Engenharia de Materiais pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais - PPGCEM (Área de concentração: Tecnologia de Materiais) da Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC.

Criciúma, SC, 30 de setembro de 2022.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Eduardo Junca

Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC

Prof. Dr. Thauan Gomes

Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC

Profª Drª Marilena Valadares Folgueras

Universidade do Estado de Santa Catarina - UDESC

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, pois sem ele não haveria razão para existência.

Aos meus pais, Hildo e Juceli, que sempre me proporcionaram a melhor condição e me incentivaram, incessantemente, a me desenvolver tanto pessoalmente quanto profissionalmente. Aos meus irmãos Tiago, Caroline e Joana, também à minha cunhada Silvana por todo apoio prestado ao longo desses anos, sem vocês este trabalho não seria possível.

Ao professor Dr. Wilson Luiz Guessser (*in memoriam*), grande incentivador da minha carreira. Infelizmente nosso convívio foi curto e não tivemos a oportunidade de concluir esta etapa juntos.

Ao meu orientador professor Dr. Elidio e coorientador professor Dr. Márcio, por todas as valiosas e importantes orientações para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus amigos, Carolina, Jaqueline, David, Gabriela, Thais, Getúlio, Pedro, Cledson, Ana Janete e Rafael, por todos os momentos legais e conselhos proporcionados.

Ao grupo Urussanga Minérios, em especial ao Frederico, Luís Gabriel, Gabriel e Júlio, que incentivaram meu desenvolvimento profissional, contribuindo muito para que este trabalho fosse realizado. À Susana, Cledson e Anderson, por me auxiliarem neste projeto

A todos os colegas de trabalho, que seria muito difícil citar todos, entretanto gostaria de mencionar alguns, Vanessa, Gesiel, Giuliano, Andrea, Eduardo, Ricardo, Thiago, Heitor, Carol, Angélica, Wandeir, Hernan, Sílvio, Isabela, Manolo, Vitor e tantos outros nesse grande setor nacional.

Aos colegas da fundição Spillroad, Emerson, Geovana e Samurai por me fornecer as areias deste trabalho.

A todos os colaboradores da Unesc, em especial aos integrantes do PPGCEM por todos os conhecimentos fornecidos, também a todos do LabValora por realizar parte dos ensaios deste trabalho.

RESUMO

A moldagem a verde é uma técnica amplamente empregada na indústria de fundição, destacando-se por sua eficiência e viabilidade econômica. No entanto, o crescente interesse em práticas sustentáveis tem impulsionado a busca por materiais alternativos e reaproveitáveis que mantenham o desempenho técnico do processo. Esta dissertação tem como objetivo principal investigar as propriedades aglomerantes de diferentes tipos de bentonita (sódica, cálcica, natural e ativada) aplicadas a misturas com areias recicladas de macharia. As amostras foram submetidas a ensaios de resistência à compressão axial, resistência à tração, permeabilidade e compactabilidade, com o intuito de avaliar a viabilidade técnica das misturas produzidas. Os resultados demonstraram que a adição de bentonitas sódicas ativadas proporcionou desempenho superior, mesmo em presença de frações elevadas de areia reciclada. Observou-se que, embora as areias de macharia apresentem maior variabilidade e presença de contaminantes, sua utilização adequada em combinação com aglomerantes específicos pode preservar, e em alguns casos até melhorar, as propriedades desejadas para moldagem. O trabalho também evidenciou o impacto da granulometria, teor de finos e perda ao fogo na performance das misturas moldáveis. A pesquisa contribui para a aplicação de práticas mais sustentáveis no setor metalúrgico, promovendo o reaproveitamento de resíduos e a economia circular. Os dados obtidos reforçam a possibilidade de substituir parcial ou totalmente a areia nova por reciclada, desde que acompanhada de ajustes na formulação do aglomerante.

Palavras-chave: bentonita; areia reciclada; moldagem a verde; fundição; propriedades aglomerantes.

ABSTRACT

Green sand molding is widely used in the foundry industry due to its efficiency and cost-effectiveness. However, increasing environmental concerns have driven the search for sustainable and reusable materials that preserve the technical performance of molding processes. This dissertation investigates the binding properties of different types of bentonite (sodium, calcium, natural, and activated) when mixed with reclaimed core sand. The samples underwent mechanical testing, including axial compression strength, tensile strength, permeability, and compactability, in order to assess the technical feasibility of the developed mixtures. Results showed that activated sodium bentonites offered superior performance even when higher percentages of recycled sand were used. Although core sands present greater variability and contamination, their proper use in conjunction with suitable binders can preserve—and in some cases enhance—the desired properties for green molding. The study also highlighted the influence of particle size distribution, fines content, and loss on ignition on the overall performance. This research supports the adoption of sustainable practices in the metallurgical industry by encouraging waste reuse and promoting circular economy principles. The findings confirm the feasibility of partially or even fully replacing new sand with reclaimed core sand, provided that the binder formulation is properly.

Keywords: bentonite; reclaimed sand; green molding; foundry; binding properties.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

| | |
|--|----|
| Figura 1 – Processos de fundição..... | 17 |
| Figura 2 – Diagrama esquemático representando o Ciclo de fundição. | 19 |
| Figura 3 – Dilatação térmica de areias usadas em fundição..... | 23 |
| Figura 4 – Microscopias de areia quartzosa para fundição. | 25 |
| Figura 5 – Molde e sua peça após fusão | 26 |
| Figura 6 – Estrutura da montmorilonita. | 32 |
| Figura 7 – Forças de adesão e coesão em areia de moldagem | 34 |
| Figura 8 – Força de coesão da bentonita..... | 35 |
| Figura 9 – RCV de diferentes bentonitas. | 37 |
| Figura 10 – RTU de diferentes bentonitas. | 38 |
| Figura 11 – Influência da areia de macharia nas resistências dos moldes a verde..... | 40 |
| Figura 12 – Halo ensaio de AAM | 56 |
| Figura 13 – Teor de material volátil das areias | 65 |
| Figura 14 – Distribuição do tamanho de partícula das areias | 68 |
| Figura 15 – Difração de raios X da bentonita BU..... | 73 |
| Figura 16 – Difração de raios X da bentonita BA..... | 74 |
| Figura 17 – Difração de raios X da bentonita BP | 75 |

| | |
|--|----|
| Figura 18 – DTA/TG..... | 76 |
| Figura 19 – DTA/TG amostra BA..... | 77 |
| Figura 20 – DTA/TG amostra BP | 77 |
| Figura 21 – Análise termogravimétrica diferencial das amostras de bentonita..... | 79 |
| Figura 22 – Resistência à compressão a verde das misturas | 81 |
| Figura 23 – Resistência a tração a úmido das misturas | 82 |
| Figura 24 – Permeabilidade das misturas..... | 84 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1 – Especificação típica de areia de quartzo..... | 24 |
| Tabela 2 – Especificação de bentonita para fundição..... | 29 |
| Tabela 3 – Tipos de areias..... | 42 |
| Tabela 4 – Certificado de qualidade resina Pepset..... | 45 |
| Tabela 5 – Certificado de qualidade da resina ColdBox..... | 46 |
| Tabela 6 – Coeficientes de módulo de finura..... | 50 |
| Tabela 7 – Nomenclatura das amostras de bentonita..... | 51 |
| Tabela 8 – Ensaio de bentonita..... | 52 |
| Tabela 9 – Dimensões do misturador de areia..... | 61 |
| Tabela 10 – Ensaio realizado nas misturas de areia e bentonita..... | 62 |
| Tabela 11 – Módulo de finura obtido para as areias base (AB) sem aditivos, para as areias provenientes do processo coldbox (CB) e petset (PS)..... | 66 |
| Tabela 12 – Resultados apresentados pelas bentonitas sódicas provenientes do Uruguai (BU), da Argentina (BA) e do Brasil (BP). | 69 |
| Tabela 13 – Composição química das bentonitas..... | 71 |
| Tabela 14 – Temperaturas de perda de água estrutural das bentonitas..... | 79 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|-----------|--|
| ABIFA | Associação Brasileira de Fundição; |
| AAM | Adsorção de azul de metileno; |
| AAM 550°C | Adsorção de azul de metileno calcinado; |
| AFS | Associação americana de fundição, usado também como unidade em alguns casos que referem a suas normas; |
| BSA | Bentonita Sódica Ativada; |
| BSN | Bentonita Sódica Natural; |
| CEMP | Comissão de Estudos de Matéria Prima; |
| CerTec | Laboratório de Cerâmica Técnica; |
| DRX | Difração de raios X; |
| IET | Índice de estabilidade térmica; |
| IPARQUE | Parque Científico e Tecnológico; |
| LabValora | Laboratório de Valoração de Resíduos; |
| MEV | Microscopia eletrônica de varredura; |
| RCV | Resistência a compressão à verde; |
| RTU | Resistência à tração à úmido; |
| TG | Termogravimetria; |
| U | Umidade; |

SUMÁRIO

| | |
|---|-----------|
| 1 INTRODUÇÃO | 11 |
| 2 OBJETIVOS..... | 15 |
| 2.1 OBJETIVO GERAL | 15 |
| 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS | 15 |
| 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... | 16 |
| 3.1 AREIAS PARA MOLDAGEM..... | 21 |
| 3.1.1 <i>Areia para macharia</i> | 25 |
| 3.2 BENTONITA PARA FUNDIÇÃO | 28 |
| 3.2.1 <i>Teoria da ação ligante</i> | 31 |
| 3.2.2 <i>Propriedades tecnológicas das bentonitas</i> | 36 |
| 4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL..... | 41 |
| 4.1 MATERIAIS..... | 41 |
| 4.2 MÉTODOS..... | 41 |
| 4.2.1 <i>Areias</i> | 42 |
| 4.2.2 <i>Bentonitas</i> | 51 |
| 4.2.3 <i>Misturas de areia e bentonita</i> | 59 |
| 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO | 64 |
| 5.1 AREIAS..... | 64 |

| | |
|--|-----------|
| 5.1.1 <i>Ensaio térmico das areias</i> | 64 |
| 5.1.2 <i>Ensaio físico das areias</i> | 66 |
| 5.2 BENTONITAS | 69 |
| 5.2.1 <i>Composição química das bentonitas</i> | 71 |
| 5.2.2 <i>Difração de Raios-X</i> | 72 |
| 5.2.3 <i>Análise térmica DTA/TG</i> | 76 |
| 5.3 MISTURA DAS AREIAS COM BENTONITAS | 80 |
| 6 CONCLUSÃO | 86 |
| 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS | 88 |
| 8 REFERÊNCIAS | 89 |

1 INTRODUÇÃO

A fundição de metais tem estado ao lado da humanidade há quase cinco mil anos. Desde as primeiras ferramentas forjadas nas culturas suméria e egípcia, o controle do metal sobre a produção foi capaz de gerar mudanças estruturais, tecnológicas e industriais na capacidade produtiva da sociedade. Ainda hoje, mesmo com os processos de fabricação modernos que existem, a fundição se mostra um dos processos mais versáteis e essenciais para a obtenção de peças metálicas de diferentes geometrias, dimensões e características (HERMANN et al., 2014; DE LIRA, 2022).

De acordo com o World Casting Census, publicado pela revista *Modern Casting* (WETZEL, 2019), a produção de fundidos metálicos no mundo alcançou em 2018 a marca de 112 milhões de toneladas, o que representa um aumento de 2,6% em relação ao ano anterior. Mais de 49 milhões de toneladas provêm da China, que ocupa a liderança, seguida por Índia, Estados Unidos e Alemanha. O Brasil é o oitavo maior produtor do mundo, com uma produção estimada em 2,28 milhões de toneladas, e continua a ser um dos líderes do hemisfério ocidental (ABIFA, 2020; ABIFA, 2022). A fundição no Brasil possui uma cadeia produtiva ampla e variada, servindo a indústrias automobilística, agrícola, ferroviária, da construção civil e de bens de capital, com cerca de 42 mil funcionários e movimentando bilhões por ano (SCHEUNEMANN, 2005).

Um dos processos centrais da fundição é a confecção de moldes, que é onde o metal líquido será depositado. A moldagem em areia é a técnica mais utilizada no mundo todo, principalmente por ser de baixo custo, adaptável e pela facilidade de regeneração da areia. Dentre esses sistemas, o de areia a verde é o mais utilizado, empregando uma mistura composta majoritariamente por areia silicosa, bentonita, aditivos carbonáceos e água, essa combinação resulta em resistência, plasticidade e estabilidade térmica ao molde (ROMANUS, 2005; TILCH et al., 2020).

As bentonitas, que fazem parte da família das esmectitas (SANTOS, 1975), são argilas de estrutura lamelar, constituídas em grande parte por montmorilonita, e são essenciais para a moldagem a verde em função da sua alta capacidade de troca catiônica, expansão, reidratação e forte adesão aos grãos de areia. Bentonitas sódicas naturais são os melhores ligantes, e as bentonitas cálcicas ativadas, que são bastante utilizadas no Brasil, têm um desempenho intermediário, mas estão facilmente disponíveis no mercado (GUESSER, 1982; COELHO & JÚNIOR, 2010; ZYMANKOWSKA-KUMON, 2014). As propriedades essenciais, como resistência à compressão a verde (RCV), resistência à tração em umidade (RTU) e estabilidade térmica (IET), são diretamente afetadas pela qualidade e composição da bentonita (HERMANN, REINERT & DUARTE, 2014).

Simultaneamente ao sistema de moldagem a verde, as fundições utilizam resinas químicas, como Cold Box, Pepset e ureia-furânica, para produzir machos que criam cavidades internas nas peças fundidas. Estes sistemas garantem uma precisão dimensional elevada,

mas empregam resinas que, em casos de vazamento, nem sempre se degradam por completo. Em machos mais espessos ou em áreas de baixa temperatura, uma porção da resina carbonizada fica grudada na areia, resultando em um resíduo que, mais tarde, se incorpora ao sistema de areia verde (HOLTZER et al., 2011; KUBIAK et al., 2012).

Contaminada com resina, a areia é um dos principais responsáveis pela queda de performance do sistema a verde. Segundo BOYLU (2011) e TILCH et al. (2020), resíduos poliméricos diminuem a umidade disponível, comprometem a formação da película de argila, aumentam a hidrofobicidade dos grãos de areia e interferem nas ligações por pontes de hidrogênio estabelecidas pela bentonita. Como resultado, características como RCV e RTU são consideravelmente diminuídas, o que eleva a propensão a defeitos como deslocamentos, escamas, veiamentos, erosão e penetração metálica (ROMANUS, 2005; GUESSER et al., 2021).

Portanto, é essencial entender como bentonitas de diferentes origens, Brasil, Argentina e Uruguai, reagem em sistemas parcialmente contaminados por resinas, a fim de aprimorar o desempenho da moldagem. Conforme a literatura, existem variações significativas em relação à pureza mineralógica, tipo de cátion predominante, área superficial específica e estabilidade térmica. Essas características influenciam diretamente como as bentonitas reagem à presença de contaminantes orgânicos (HOLTZER et al., 2021; ZYMANKOWSKA-KUMON, 2014).

Portanto, este trabalho tem como objetivo estudar os efeitos da contaminação por resinas nas propriedades aglomerantes de bentonitas comerciais utilizadas em areia reciclada de macharia, visando contribuir com informações que favoreçam o controle do processo e promovam práticas sustentáveis, de economia circular e de redução de rejeitos na fundição.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar o desempenho aglomerante de diferentes bentonitas comerciais quando aplicadas em sistemas de areia reciclada de macharia, investigando como os resíduos de resina presentes nessas areias influenciam as propriedades tecnológicas da moldagem a verde.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar fisicamente e termicamente as areias recicladas de macharia, identificando os efeitos dos diferentes teores de resina residual sobre parâmetros como módulo de finura, voláteis e distribuição granulométrica.
- Caracterizar as bentonitas comerciais de diferentes origens (Brasil, Argentina e Uruguai), avaliando composição química, mineralógica, estabilidade térmica e capacidade de adsorção.
- Avaliar a viabilidade técnica do uso de areia reciclada de macharia em sistemas de moldagem a verde, indicando limites práticos, riscos industriais e potenciais implicações para qualidade das peças fundidas.

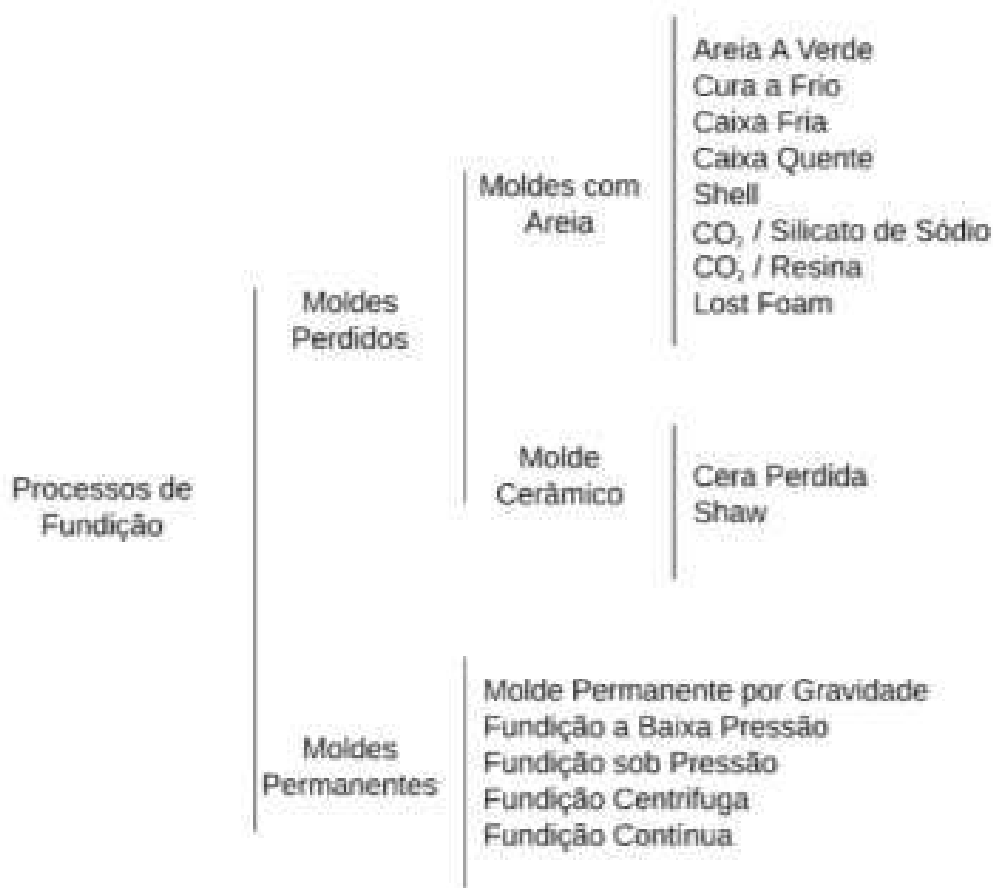
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Um dos mais antigos processos industriais conhecidos pelo homem é a fundição de metais. Arqueologicamente, há indícios de que, nas primeiras dinastias da Suméria e do Egito, no terceiro milênio a.C., já era possível fabricar peças metálicas moldadas de maneira controlada, não acidental. Esse controle sobre o metal simbolizou um grande avanço na tecnologia, possibilitando a criação de ferramentas, armas e utensílios que mudaram radicalmente a estrutura social e econômica das sociedades antigas. Quando o homem passou a entender as potencialidades de transformação dos minerais pelo calor, a fundição se estabeleceu como uma atividade essencial, percorrendo séculos como alicerce indispensável da manufatura (HERMANN et al., 2014; DE LIRA, 2022).

À medida que a tecnologia evoluiu e a metalurgia moderna se estabeleceu, a fundição tornou-se um processo altamente especializado, capaz de criar peças complexas e de alto desempenho para uma variedade de indústrias, incluindo as automotiva, agrícola, ferroviária, de máquinas e equipamentos. A evolução dos processos de moldagem, dos fornos e dos controles térmicos tornou o processo muito mais eficiente e reprodutível, e a fundição continua a ser um dos pilares da indústria de transformação (ROMANUS, 2005; TILCH et al., 2020).

Os principais processos de fundição usados hoje em dia, incluindo moldagem em areia, moldagem permanente, coquilha, injeção a pressão, cera perdida, etc. estão resumidos na Figura 1.

Figura 1 – Processos de fundição



Fonte: Hermann et al. (2014).

Cada um deles tem suas particularidades em relação ao tipo de molde, liga metálica, qualidade da superfície e custo, possibilitando que diferentes necessidades do setor metalmeccânico sejam atendidas (HOLTZER et al., 2011; HERMANN et al., 2014).

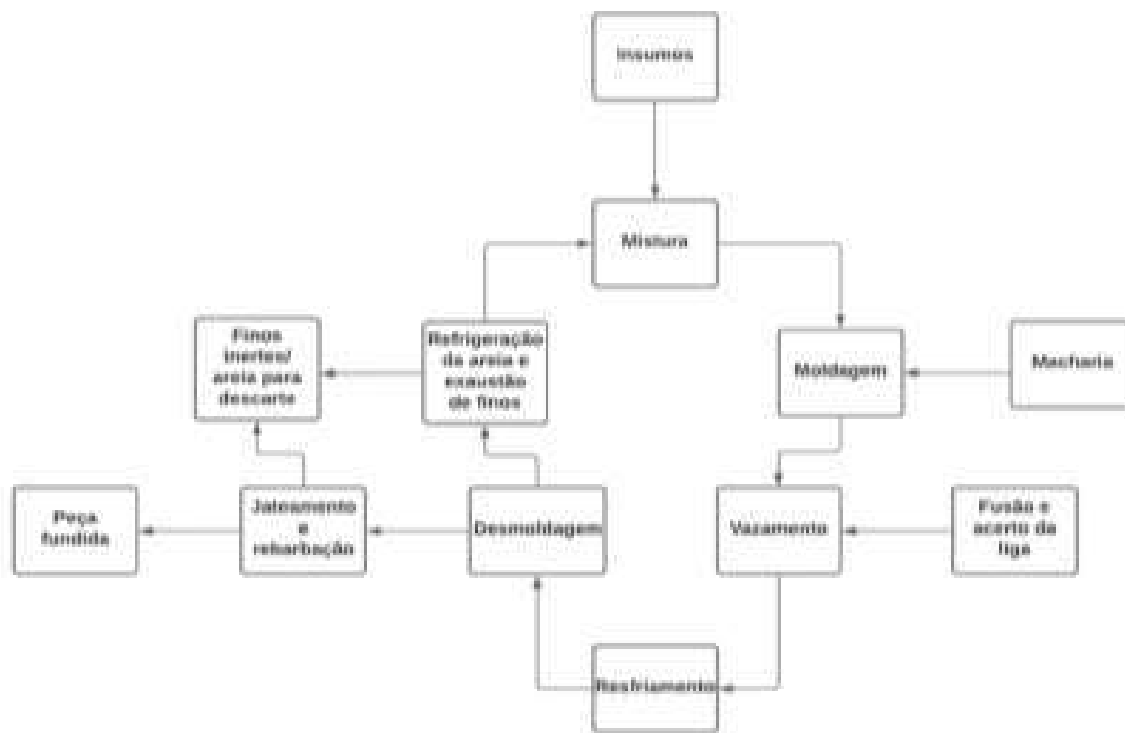
Entre os vários tipos de moldagem usados na indústria de fundição, a moldagem em areia a verde é, sem dúvida, o método mais amplamente empregado em todo o mundo. Esse sistema é utilizado em cerca de 76% das fundições no mundo todo, o que se justifica pela versatilidade, o baixo custo de operação e a alta capacidade de reciclagem

(ZYMANKOWSKA-KUMON, 2014). Seu apelo ecológico é grande: aproximadamente 95% da bentonita que age como aglomerante pode ser reidratada e reaproveitada no próximo ciclo de moldagem, o que diminui a geração de resíduos e o uso de matéria-prima virgem (GUESSER et al., 1993).

A areia a verde é, geralmente, formulada com uma base de areia silicosa, para a qual se adiciona entre 5 e 10% de bentonita, de 1,5 a 3% de aditivo carbonáceo (comumente conhecido como Cardiff) e de 2 a 5% de água, dependendo do tipo de peça que está sendo fundida, do grau de compactação e da robustez do processo de produção (BOYLU, 2011; TILCH et al., 2020). É a combinação desses elementos que confere ao sistema as propriedades imprescindíveis de plasticidade, resistência mecânica e estabilidade térmica, permitindo que suporte o gotejamento do metal líquido.

O ciclo completo de moldagem em areia verde, da mistura à moldagem, do vazamento à desmoldagem, passando pelo resfriamento e pela recuperação da areia, é convencionalmente esquematizado em fluxogramas, como o simplificado da Figura 2. Esse processo incessante ressalta a natureza dinâmica do sistema, onde a areia é continuamente reativada com bentonita e água para preservar seu desempenho e estabilidade durante toda a produção (TILCH et al., 2020; HOLTZER et al., 2021).

Figura 2 – Diagrama esquemático representando o Ciclo de fundição.



Fonte: Baseado em Tilch et al., (2020).

Como se observa na Figura 2, após o vazamento e a solidificação do metal, o próximo passo é a desmoldagem, quando o molde é quebrado para retirar a peça fundida. É nesse momento que começa a exaustão de fins, que são partículas oriundas da degradação térmica da bentonita, da oxidação parcial dos aditivos carbonáceos e de grãos de areia quebrados em decorrência do desgaste mecânico típico do processo (ROMANUS, 2005). A soma de temperatura elevada, impacto mecânico e atrito interno eleva, ciclo após ciclo, a fração de fins durante a reutilização.

Após serem desmoldadas, a areia é reciclada pelo circuito, passando primeiro pela etapa de resfriamento, que é fundamental para

restaurar a faixa de temperatura ideal para as próximas operações. Temperaturas elevadas comprometem a reidratação da bentonita e a correção da umidade, além de afetar a compactabilidade e a resistência da mistura (HOLTZER et al., 2011; TILCH et al., 2020).

Uma vez resfriada, ela é enviada para o misturador, onde o sistema é reativado. Nessa fase, são reintroduzidos os insumos que se deterioraram durante o ciclo. Esses aditivos devolvem à mistura as suas características essenciais, como a resistência ao estado verde, plasticidade, coesão e estabilidade térmica, garantindo que o material continue a apresentar um desempenho satisfatório em vários ciclos consecutivos (GUESSER et al., 1993).

O funcionamento de desgaste e reposição caracteriza a areia a verde como um sistema dinâmico, onde o equilíbrio entre degradação termomecânica e reativação, que depende dos insumos, é o que garante a qualidade do molde final (HOLTZER et al., 2021; TILCH et al., 2020).

A partir desse momento, e levando em conta a relevância de cada elemento para o desempenho geral da mistura, os seguintes tópicos da revisão bibliográfica farão uma investigação minuciosa sobre os dois insumos indispensáveis do sistema de areia a verde: em primeiro lugar, as areias de moldagem e suas propriedades físico-químicas; e em segundo lugar, as bentonitas, abrangendo estrutura, funcionamento e propriedades tecnológicas.

Esse enfoque segmentado possibilitará uma análise individual do comportamento de cada material, o que tornará mais simples entender os efeitos combinados nas misturas que estão sendo estudadas aqui.

3.1 AREIAS PARA MOLDAGEM

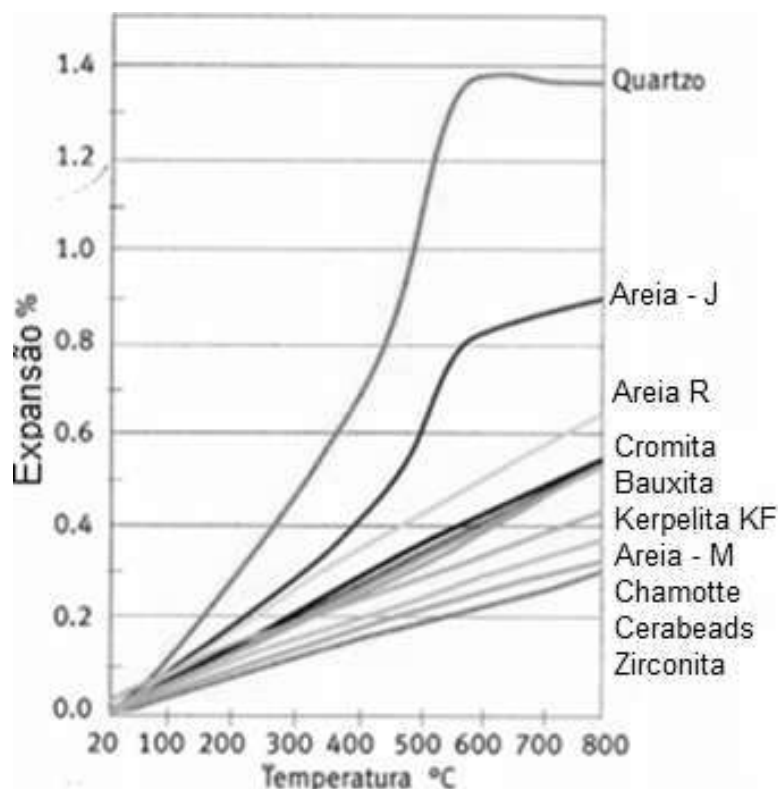
O principal constituinte das areias utilizadas nas misturas de moldagem é a areia base, que é um agregado fino, principalmente silicoso, com granulação variando entre 0,02 mm e 2 mm, e que pode ser obtida de maneira natural ou fabricada, segundo Amaral (2014). A areia é um fator crucial no desempenho do molde, uma vez que suas propriedades físico-químicas têm um impacto direto em aspectos como permeabilidade, compactabilidade, resistência mecânica e estabilidade dimensional do sistema de moldagem. Apesar de existirem vários tipos de areia para moldagem em sistemas a verde, a areia quartzosa (SiO_2) é a mais utilizada em todo o mundo, devido ao seu baixo custo, à sua disponibilidade geológica e ao comportamento amplamente conhecido e documentado na literatura. Entretanto, a sílica tem um alto coeficiente de dilatação térmica, o que pode causar defeitos como veamento, trincas superficiais e instabilidade dimensional, principalmente em ligas mais reativas ou em situações de altas temperaturas (SCHWARZ, 2022; AFS, 2019). Quando a precisão dimensional é crucial, ou quando a reatividade entre o metal e a areia é elevada, especialmente na fundição de ligas de aço, ferros-liga e metais não ferrosos de alto ponto de fusão, é aconselhável utilizar areias

especiais no lugar da sílica. As opções mais comuns incluem cromita ($\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$) e zirconita (ZrSiO_4), que possuem baixa expansão térmica e alta refratariedade, ainda que sejam muito mais caras (HOLTZER et al., 2021; SCHWARZ, 2022).

Também em guias técnicos de grande uso na área, como os da American Foundry Society (AFS, 2019) e do Recycled Materials Resource Center (BRADSHAW, 2011), é enfatizada a seleção criteriosa da areia base. Esses documentos apontam que o comportamento do molde depende não só da composição química da areia, mas também da sua morfologia, da roundness dos grãos, da pureza mineralógica e do teor de finos, todos fatores que se relacionam diretamente à qualidade da peça fundida.

A Figura 3 ilustra a comparação entre diversas areias de moldagem, evidenciando como cada uma se comporta em termos térmicos. Nota-se que as areias de quartzo apresentam uma expansão muito superior à das outras, o que reforça a importância de um controle rigoroso sobre as características granulométricas e a interação com os ligantes usados no sistema de moldagem (TILCH et al., 2020; HOLTZER et al., 2021).

Figura 3 – Dilatação térmica de areias usadas em fundição.



Fonte: Tilch et al., (2020).

Romanus (2005) apresenta uma especificação padrão para a areia quartzosa utilizada em fundição, com faixas de referência que são bastante aceitas no controle de qualidade desse insumo no setor, e estão descritos na tabela 1. Dentre os parâmetros analisados, podem ser citados: módulo de finura, teor de finos, permeabilidade e teor de argila AFS. A American Foundry Society, cuja sigla é AFS, é a entidade que estabelece normas e metodologias largamente empregadas no setor de fundição. Além disso, é usual que “AFS” seja empregado no setor não apenas como referência à entidade, mas também como unidade prática em diversos

ensaios, como granulometria e de permeabilidade, visto que os procedimentos padronizados pela AFS deram origem a escalas próprias, como a permeabilidade AFS e o módulo de finura AFS.

Tabela 1 – Especificação típica de areia de quartzo.

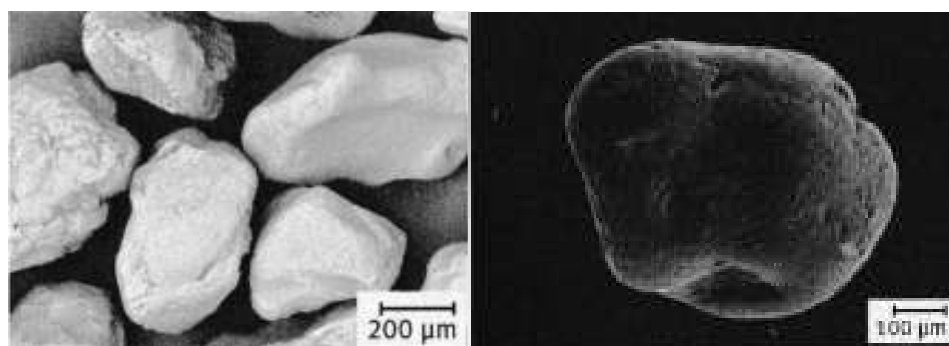
| Propriedade da areia | Valores típicos |
|------------------------|-----------------|
| Módulo de finura (AFS) | 60 - 70 |
| Teor de finos (%) | 0,5 - 1,5 |
| Permeabilidade (AFS) | 80 - 110 |
| Teor de argila AFS (%) | <0,5 |

Fonte: Baseado em Romanus (2005).

Oliveira (2014) afirma que a forma dos grãos de areia tem um papel crucial no desempenho do sistema de moldagem. Grãos mais arredondados geralmente consomem menos aglomerante, devido à menor área superficial específica, o que facilita um recobrimento uniforme pela bentonita e uma melhor distribuição da água no sistema. Kremenovega et al. (2011) também encontraram resultados similares, indicando que grãos arredondados aumentam a permeabilidade e reduzem a necessidade de ligante, tornando o processo de moldagem mais eficiente. Ademais, grãos mais esféricos minimizam o atrito interno no processamento, o que diminui a formação de finos inertes nos ciclos térmicos e mecânicos, conforme estudos que mostram que partículas angulosas demandam um teor maior de aglomerante e têm um desempenho inferior em resistência mecânica (GYARMATI et al., 2021). As diferenças estão evidenciadas

na Figura 4, onde se pode notar que a maior esfericidade dos grãos na imagem a direita, frente a da esquerda.

Figura 4 – Microscopias de areia quartzosa para fundição.



Fonte: Tilch et al., (2020).

3.1.1 Areia para macharia

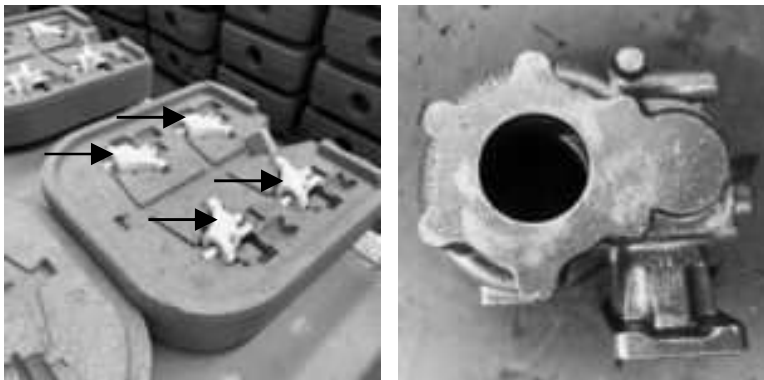
Assim como a moldagem, a macharia também emprega, em boa parte, areia quartzosa como agregado principal. Entretanto, devido à sua função na criação das cavidades internas, canais e geometrias complexas nas peças fundidas, áreas que demandam alta precisão dimensional e estabilidade térmica, é frequente que várias fundições utilizem areia de cromita ($\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$) na produção dos machos. A menor dilatação térmica da cromita, aliada à sua maior refratariedade e melhor resistência ao ataque químico de ligas metálicas mais reativas, resultam em menos defeitos provocados por expansão térmica ou colapsos prematuros dos machos (TADESSE et al., 2020; SCHWARZ, 2022).

Os machos precisam ter uma resistência maior do que a necessária para moldes a verde, já que, frequentemente, são componentes

delgados, intrincados e expostos a altas pressões metalostáticas, particularmente em ferros e aços. Além disso, devem manter sua estabilidade dimensional enquanto o metal se solidifica ao redor, sem deformar ou fraturar. Por isso, para o desempenho do macho, a qualidade do sistema aglomerante é tão importante quanto o tipo de areia base utilizado (GHOSH et al., 2021).

Esse exemplo fica claro na Figura 5: à esquerda, temos um macho posicionado no interior do molde, indicado pelas setas pretas; à direita, está a peça fundida resultante, que evidencia o papel crucial do macho na formação das cavidades internas e nos detalhes geométricos da peça.

Figura 5 – Molde e sua peça após fusão



Fonte: Página da Benerti Fundição e Usinagem (2020).

Os machos podem ser fabricados usando diferentes tipos de sistemas resinosos, cada um com suas próprias propriedades de cura, resistência mecânica e desempenho térmico. Um dos sistemas que se destaca é o Cold-Box, que é bastante empregado nas fundições por sua reatividade e rapidez na cura. Esse método é resultado da combinação de

dois elementos principais, uma resina fenólica ou poliuretânica, juntamente com um agente co-reativo, aos quais se adiciona um catalisador gasoso, geralmente uma amina terciária, que provoca a polimerização imediata da mistura (KIM et al., 2020).

Outro sistema amplamente utilizado é o Pepset, que emprega resinas de base alquídica ou furânica, geralmente fornecidas em um único componente líquido, ao qual se adiciona apenas o catalisador no ato da mistura. O Pepset é conhecido por sua cura rápida, ótima estabilidade dimensional e alto desempenho em formas complexas, sendo especialmente usado em machos de grande massa térmica ou em peças que necessitam de um excelente acabamento superficial (GHOSH et al., 2021).

Independentemente do sistema utilizado, é habitual que as fundições empreguem de 1,5% a 3% em massa de resina sobre a areia base. Teores superiores a este intervalo elevam os custos do processo, aumentam a geração de gases durante o vazamento e podem aumentar a formação de resíduos carbonizados que contaminam o sistema de moldagem em areia verde. Por outro lado, teores mais baixos geralmente prejudicam a resistência mecânica do macho, a estabilidade dimensional e a resistência à pressão metalostática durante o processo de fundição (TADESSE et al., 2020).

3.2 BENTONITA PARA FUNDIÇÃO

Bentonita para fundição é a denominação que se dá ao conjunto de argilas esmectíticas que conferem ao sistema de moldagem as propriedades indispensáveis de resistência a verde, resistência a quente e resistência à erosão pelo contato direto com o metal líquido durante o derrame (SOUSA SANTOS, 1975). Isso acontece, sobretudo, devido à estrutura lamelar da montmorilonita, mineral que predomina nas bentonitas, cuja alta capacidade de troca catiônica e a reidratação permitem a formação de uma película uniforme sobre os grãos de areia, conferindo coesão e estabilidade térmica ao molde.

Na indústria, é crucial que o molde suporte a pressão metalostática, mantenha a geometria da cavidade e resista aos fluxos turbulentos do metal fundido, evitando problemas como erosão, deslocamento de areia e perda de dimensões (HOLTZER et al., 2021; ZYMANKOWSKA-KUMON, 2014).

A norma CEMP E04 (2015) define os critérios técnicos que uma bentonita deve atender para ser considerada adequada para fundição, abordando aspectos como índice de expansão, umidade, absorção, poder de ligação e resistência mecânica da mistura. As propriedades listadas na Tabela 2 são usadas como padrão de qualidade no mercado das argilas e são comumente empregadas na seleção e controle de bentonitas em sistemas de moldagem a verde.

Tabela 2 – Especificação de bentonita para fundição.

| Características | | Classe | | | | |
|----------------------------|------------------|----------------|----------------|--------------|--------------|------------|
| | | Sódica Natural | Sódica ativada | | | Cálcica |
| | | | Tipo I | Tipo II | Tipo III | |
| Umidade (%) | | 9 - 13 | 9 - 13 | 9 - 13 | 9 - 13 | 9 - 13 |
| Inchamento (ml/2g) | | Min. 30 | Min. 35 | Min. 30 | Min. 26 | — |
| Teor de partículas grossas | Peneira 40# (%) | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | Peneira 200# (%) | Máx. 15 | Máx. 15 | Máx. 15 | Máx. 15 | Min. 15 |
| AAM Original (ml/0,5g) | | Min. 35 | Min. 29 | Min. 25 | Min. 25 | Min. 50 |
| AAM 550°C (ml/0,5g) | | Min. 35 | Min. 29 | Min. 31 | Min. 23 | Min. 25 |
| RCV (N/cm ²) | | Min. 11 | Min. 12 | Min. 12 | Min. 14 | Min. 14 |
| RTU (N/cm ²) | | Min. 0,28 | Min. 0,30 | Min. 0,29 | Min. 0,27 | — |

Fonte: Adaptado de CEMP E04 - Bentonitas para fundição (2015).

Na indústria de fundição brasileira, as bentonitas são, em geral, classificadas em três categorias principais, de acordo com o cátion que

predomina em sua estrutura e a origem geológica do depósito. Essa diferenciação é amplamente aceita tanto pela indústria quanto pela literatura técnica nacional, como mencionam Perrony e Guessser (2020), que ressaltam a importância da composição mineralógica e da estabilidade térmica para o desempenho das bentonitas em moldagem a verde.

- Bentonita sódica natural:

Originada, na maior parte, de contextos sedimentares marinhos, essa bentonita tem o sódio como cátion trocável principal, o que resulta em uma notável capacidade de expansão, rápida reidratação e um bom desempenho aglomerante. No Brasil, as principais fontes têm origem na bacia de Neuquén, na Argentina, e nos depósitos de Wyoming, nos Estados Unidos. A bentonita argentina é especialmente comum porque o custo de transporte é baixo e a estabilidade térmica é boa (PERRONY; GUESSER, 2020; ZYMANKOWSKA-KUMON, 2014).

- Bentonita sódica ativada de origem estrangeira:

Trata-se de bentonitas inicialmente ricas em cálcio que passaram por um tratamento de ativação com um agente alcalino, onde o cálcio é trocado por sódio, intensificando o efeito aglutinante da argila. Uruguai, México, Turquia e Grécia estão entre os grandes depósitos deste tipo de argila. No Brasil, a bentonita uruguaia se sobressai, sendo a escolha mais comum para fundições devido à sua combinação de desempenho, disponibilidade e preço (PERRONY; GUESSER, 2020; HOLTZER et al., 2021).

- Bentonita sódica ativada brasileira:

São inclusas as bentonitas brasileiras, que são, em sua grande maioria, cálcicas no estado natural e que precisam ser ativadas para

desempenharem adequadamente na fundição. A maior parte das jazidas se localiza nos estados da Paraíba e Bahia, onde a exploração comercial é intensa. Depois de ativadas, essas bentonitas têm propriedades tecnológicas comparáveis, mas o desempenho depende da qualidade mineralógica da argila bruta e da eficácia do tratamento alcalino (GUESSER, 1982; COELHO; JÚNIOR, 2010).

Portanto, essa classificação é crucial para que se possa escolher o ligante mais apropriado para o sistema de moldagem, visto que o cátion que compõe a estrutura da montmorilonita afeta características como: capacidade de troca catiônica, resistência a verde, plasticidade e estabilidade térmica, características que influenciam, em última análise, o comportamento reológico e mecânico da areia a verde.

3.2.1 Teoria da ação ligante

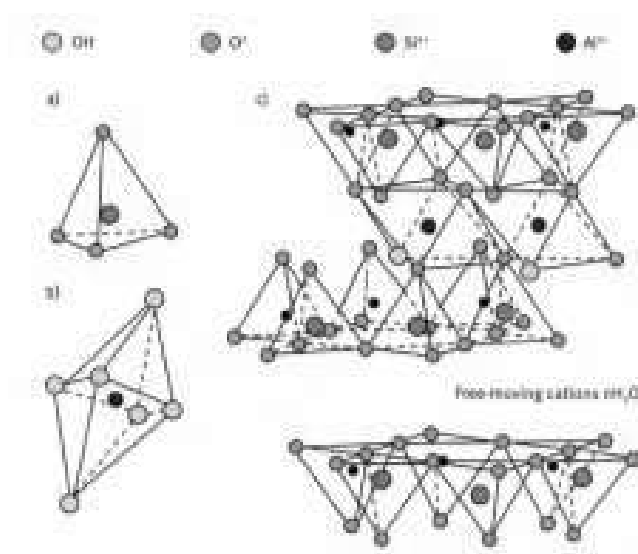
A bentonita é uma argila que faz parte do grupo dos argilominerais esmectíticos, que se destacam por sua alta capacidade de troca catiônica e pela lamelaridade expansível de sua estrutura. Dentre os principais minerais desse grupo, a montmorilonita, a beidelita, a nontronita, a volconscoíta, a saponita, a sauconita e a hectorita merecem destaque, sendo a montmorilonita o componente que predomina nas bentonitas de interesse industrial (SANTOS, 1975).

Estes argilominerais têm uma estrutura cristalina do tipo 2:1, que é composta por duas camadas tetraédricas de sílica que envolvem uma camada octaédrica de alumínio ou magnésio. Essa estrutura possibilita a intercalação de água e cátions entre as lamelas, o que confere à bentonita uma expansão volumétrica, reidratação, plasticidade e a

capacidade de gerar filmes coesivos sobre os grãos de areia, características indispensáveis para o papel da bentonita como ligante na moldagem a verde. Pesquisas mineralógicas recentes indicam que pequenas alterações na proporção de esmectitas, assim como na composição química da camada octaédrica, são capazes de modificar de forma significativa o desempenho tecnológico da bentonita em aplicações de fundição (KAPLAN et al., 2020; CHEN et al., 2019).

A estrutura lamelar típica das esmectitas, com seu empilhamento de camadas e o interlamelar que permite os processos de hidratação e troca catiônica, está representada na Figura 6. Essa estrutura específica é o que confere à bentonita as características que a tornam o aglomerante eficaz para ser usado em sistemas de areia a verde.

Figura 6 – Estrutura da montmorilonita.



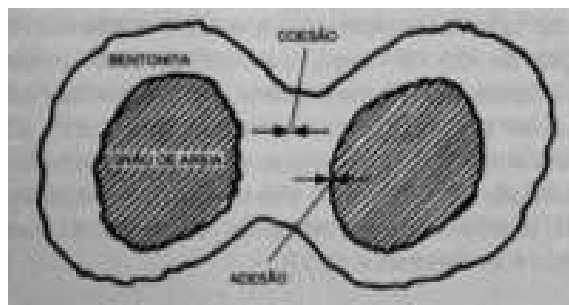
Fonte: Tilch et al., (2020).

A bentonita tem uma estrutura esmectítica que, devido a algumas substituições isomórficas, como a troca de Si^{4+} por Al^{3+} nas camadas tetraédricas ou de Al^{3+} por Mg^{2+} e Fe^{2+} nas camadas octaédricas, resultando em um desbalanceamento de carga. Este desequilíbrio é neutralizado pela presença de cátions que se encontram entre as camadas, que normalmente são Na^+ , Ca^{2+} , K^+ ou Mg^{2+} . O tipo de cátions presente afeta características fundamentais da argila, como a capacidade de troca catiônica, o nível de hidratação e a força de aglutinação. Entre esses cátions, o sódio é o mais eficaz em moldagem a verde, pois causa uma expansão maior e resulta em filmes coesivos de melhor formação (PÉREZ-CALVO et al., 2020; LIU et al., 2019).

Ao ser misturada com areia úmida, a bentonita se espalha e cria uma camada uniforme em torno dos grãos. Essa película gera duas interações básicas: as forças de adesão (que fixam a argila na superfície do grão de areia) e as forças de coesão (que mantêm unidos os grãos já revestidos pela argila). A eficácia dessas interações é influenciada pela organização interlamelar da bentonita, pelo tipo de cátion que está principalmente adsorvido e pelo nível de hidratação do sistema, o que afeta diretamente a resistência a verde, a compactabilidade e a estabilidade dimensional da mistura (CHEN et al., 2019).

A figura 7 representa esquematicamente a importância da diferença entre adesão e coesão para o desempenho da moldagem.

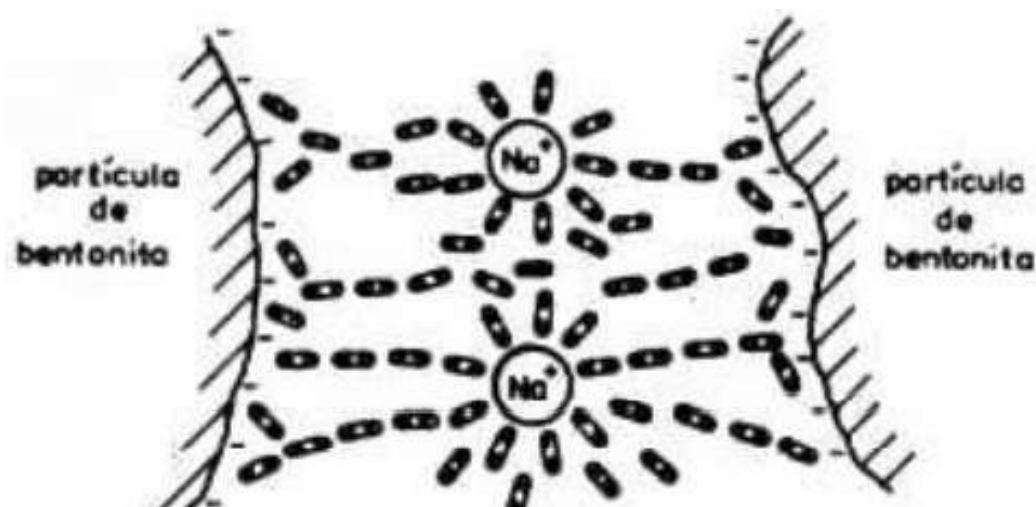
Figura 7 – Forças de adesão e coesão em areia de moldagem



Fonte: Dematté, (2003).

A coesão é, sobretudo, fruto da interação entre as lamelas da bentonita hidratada que envolvem os grãos de areia. São essas as interações que ocorrem por meio das forças de Van der Waals e das atrações dipolo-íon, ambas favorecidas pela presença de cátions trocáveis que se encontram adsorvidos no espaço interlamelar da montmorilonita. Quando estão úmidas, as lamelas se aproximam e criam uma rede contínua de conexões físicas, que é a principal responsável pela alta resistência a verde que se observa no sistema. A intensidade dessas forças varia conforme o cátion predominante, o nível de hidratação e como as partículas de argila estão organizadas, questões que são detalhadamente abordadas na literatura mineralógica atual (MARTÍN-POSADILLO et al., 2020). Esse mecanismo de interação interlamelar é esquematizado na Figura 8.

Figura 8 – Força de coesão da bentonita



Fonte: Boenisch, apud Guessser e Masieiro (2003).

A Figura 8 também demonstra a organização de moléculas de água entre duas partículas, através de ligações por pontes de hidrogênio. Para fundição é muito importante a maior organização possível de momentos dipolos, sendo assim o cátion sódio se faz necessário, pois este detém uma afinidade maior com a água, quando comparados com os demais cátions, como cálcio, potássio e lítio.

Contaminantes ânions em sistemas de areia a verde podem reduzir bastante o poder aglutinante da bentonita. Isso se dá pelo fato de que vários ânions competem diretamente com as moléculas de água e cátions trocáveis que se encontram entre as lamelas, o que reduz a hidratação interlamelar e desestabiliza a teia de ligações de hidrogênio que mantém as forças de coesão. Pesquisas recentes indicam que ânions como cloreto (Cl^-), sulfato (SO_4^{2-}) e, especialmente, carbonato (CO_3^{2-}) são nocivos, pois enfraquecem a energia de ligação entre as lamelas, elevam a tendência de colapamento da estrutura esmectítica e diminuem

a expansão volumétrica da argila (DRAGULET et al., 2022; KIM et al., 2020). Em sistemas de fundição, esses íons podem entrar pela água de reposição, por causa de aditivos químicos impróprios ou por areia de macharia contaminada. Dessa forma, qualquer elevação na concentração desses ânions no circuito diminui a coesão, torna mais difícil o recobrimento dos grãos e reduz a resistência a verde, impactando diretamente a estabilidade do molde.

3.2.2 Propriedades tecnológicas das bentonitas

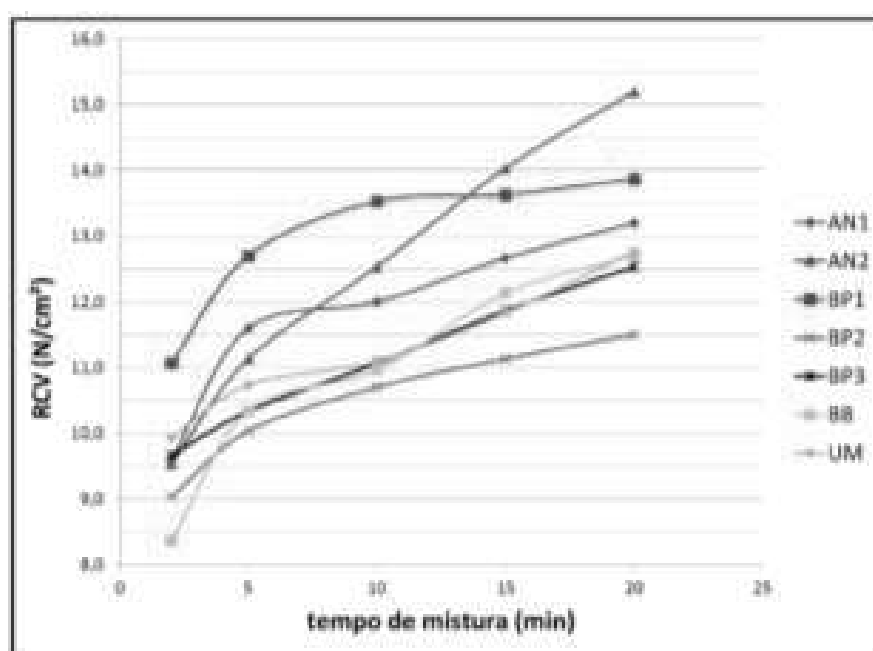
As propriedades tecnológicas mencionadas referem-se a todos os testes realizados para medir o desempenho mecânico de misturas de areia e bentonita, de modo a quantificar a qualidade do sistema de moldagem e seu comportamento no processo de fundição (GUESSER, 1982). Entre essas características, três se destacam: a resistência à compressão a verde (RCV), que avalia a integridade do molde enquanto ainda está úmido; a resistência à compressão a seco (RCS), que indica a estabilidade do molde durante a desmoldagem; e a resistência à tração a úmido (RTU), crucial para entender como o molde suportará o choque térmico causado pelo metal líquido.

No seu trabalho, Guesser et al. (2021) estudaram como a RCV e a RTU evoluem ao longo do tempo em diferentes bentonitas para entender o efeito do tempo de mistura nas propriedades mecânicas da areia. Os ensaios foram conduzidos com areia de uma jazida em

Descalvado (SP), cujo módulo de finura é 54 AFS, e o teor de bentonita foi ajustado para 5 partes por 100 de areia. Os dados mostrados nas Figuras 9 e 10 indicam que as bentonitas não têm um desempenho uniforme, sendo que o tempo de mistura é um fator importante que afeta o controle e a estabilidade do sistema de areia a verde.

Nas Figuras 9 e 10,, as siglas das bentonitas têm a seguinte correspondência: AR1 e AR2 são de origem argentina; BP1, BP2 e BP3 são de procedência paraibana; BB é baiana; e UM é uruguaia.

Figura 9 – RCV de diferentes bentonitas

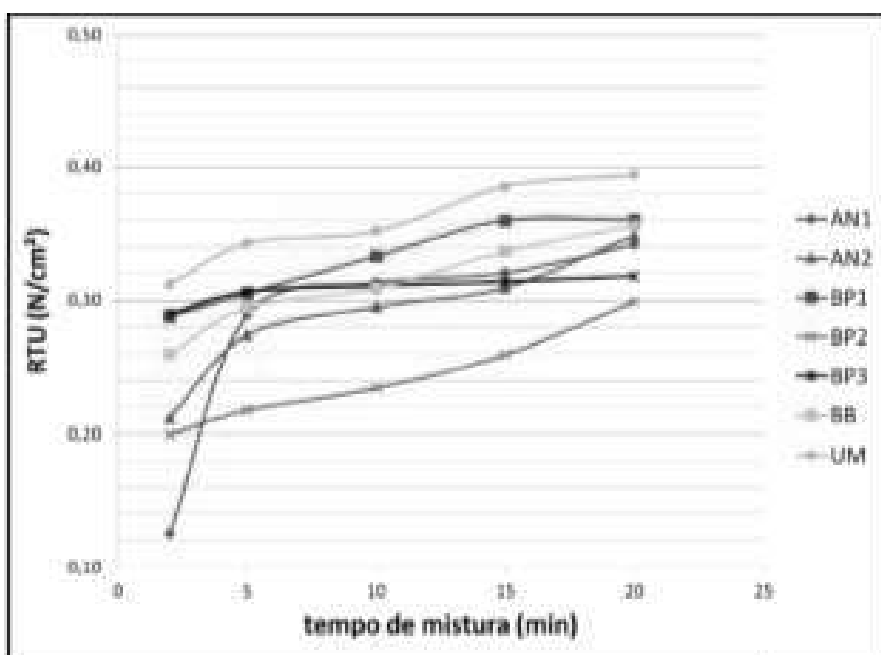


Fonte: Guesser et al. (2021).

Romanos (2006) indica que as empresas fundidoras devem trabalhar sempre numa faixa superior a 18 N/cm², para que se obtenha bons moldes. A propriedade de RCV é sempre associada a

resistência que um molde pode sofrer, sem impactar significativamente sua precisão dimensional, ou sem se partir, por isso esta é uma característica muito observada em sistemas de areia a verde.

Figura 10 – RTU de diferentes bentonitas.



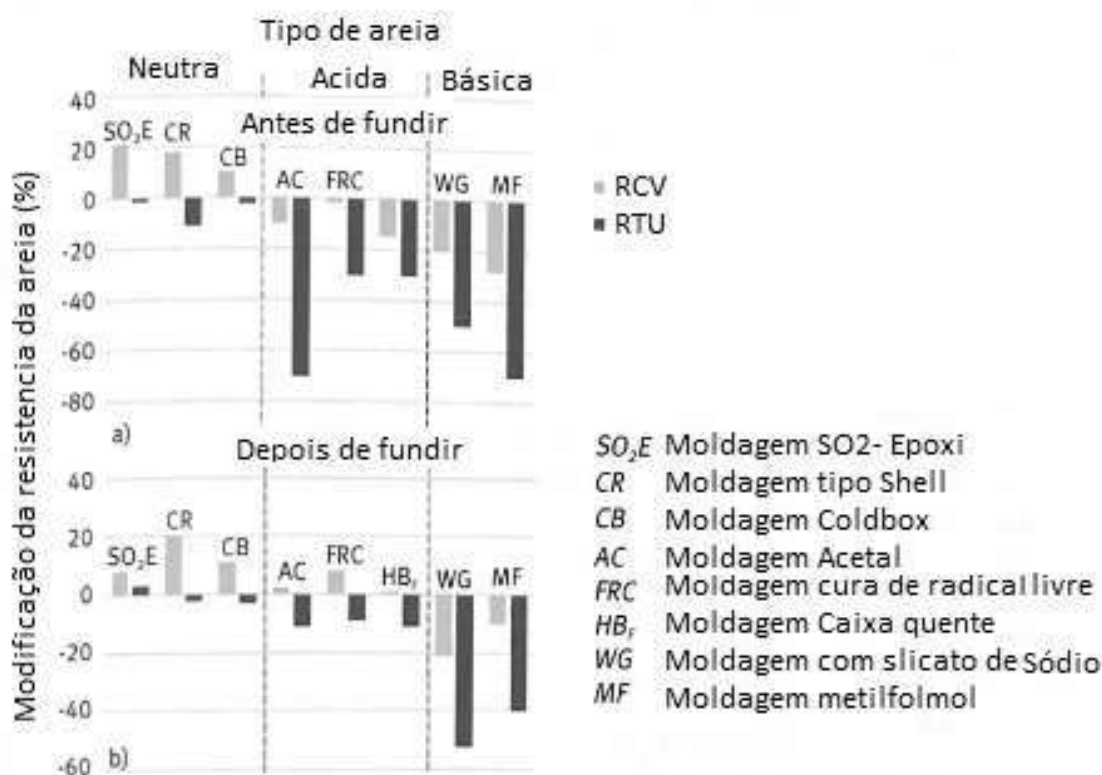
Fonte: Guessier et al. (2021).

Assim como no RCV o RTU também se mostrou muito dependente do tempo de mistura, tendo um acréscimo com o aumento do tempo de mistura. Romanos (2006) indica que as fundições devam trabalhar numa faixa acima de $0,2 \text{ N/cm}^2$, a falta de RTU em um sistema de areia, sempre está associada a qualidade da bentonita utilizada, ou então a contaminantes, como sais vindos da água até a própria areia de macharia. A falta de RTU normalmente causa defeitos conhecidos com “escamas” e “veiamento” oriundos do deslocamento de partes do molde.

É comum nas fundições o tempo de mistura ser inferior a 2 min, entretanto quando levado em consideração o tempo de mistura acumulado, que segundo Guessser (1982) é o tempo em que a areia circula até ser totalmente desativada termicamente, chega a valores de 30 min, ou mais a depender do grau de renovação do sistema.

Tilch et al. (2020) testaram o comportamento de vários aglomerantes usados na macharia quando estes, mesmo em pequenas proporções, estavam presentes em sistemas que normalmente são ligados por bentonita. Os resultados indicam que a adição desses componentes pode modificar o desempenho que se espera da areia a verde, particularmente em relação à RTU e à coesão da mistura. Essa influência resulta do fato de que restos de resinas e outros ligantes alteram o ambiente químico da argila, prejudicando as interações que tornam ela eficaz como ligante. Na Figura 11, são mostrados os resultados que indicam como essas mudanças podem acontecer, destacando a importância de monitorar as contaminações no circuito de areia.

Figura 11 – Influência da areia de macharia nas resistências dos moldes a verde.



Fonte: Tilch et al., (2020), adaptado pelo autor.

Observa-se que o RTU é a propriedade mais sensível a contaminantes, a maior parte dos tipos de macharia trazem malefícios ao sistema de areia a verde, já que ocorre o decréscimo das propriedades tecnológicas, no caso do silicato chega a patamares de 60% de redução. Acredita-se que isso ocorra, pois esses contaminantes influenciam nas ligações fracas das bentonitas (forças de Van der Waals), já que podem fornecer ânions que quebram a ação ligante descrita na Figura 8.

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 MATERIAIS

Na realização deste estudo foram utilizados três bentonitas comerciais, areias quimicamente ligadas com diferentes teores de resinas ColdBox e Pepset e água deionizada.

4.2 MÉTODOS

Para uma abordagem sistemática foram feitos três grupos de materiais, um investigando as areias quimicamente ligadas, com diferentes teores de resina, e tendo como base a mesma areia comercial isenta de qualquer aditivo. O segundo grupo de investigação, trata das propriedades de três bentonitas extraídas e comercializadas na América do Sul, já o terceiro grupo trata de uma abordagem da iteração de cada bentonita com cada tipo de areia quimicamente ligada, comparando com as propriedades na mesma areia nova.

O desenvolvimento experimental envolveu três grupos de amostras, com as seguintes variações:

Grupo 1 - Análise do efeito de diferentes quantidades de resina adicionadas nas areias de sílica, sem adição de outros aditivos;

Grupo 2 - Caracterização das propriedades apresentadas por três bentonitas de origem sulamericana (Uruguai, Argentina e Brasil);

Grupo 3 - Estudo do comportamento ligante das três bentonitas caracterizadas quando adicionadas a areia silicosas quimicamente ligadas.

A seguir se apresenta o detalhamento aplicado em cada um dos grupos.

4.2.1 Areias

As areias utilizadas neste trabalho foram fornecidas por uma fundição da região o Caravaggio-SC. Este lote foi utilizado para confeccionar as amostras de areia com diferentes teores de resina e para esta etapa se utilizou o misturador de mós verticais industrial, para que fosse adicionadas as resinas nas areias. A Tabela 3 detalha o trabalho realizado em cada amostra de areia.

Tabela 3 – Tipos de areias.

| Tipo de areia | Característica |
|-----------------------|--|
| Areia nova | Areia quartzosa isenta de ligantes. Amostra retirada no silo antes de entrar nas máquinas de confecção de machos. |
| Areia coldbox 1% | Areia ligada com 1,0% de resina coldbox. Retirada pela abrasão de um macho no outro, para evitar aumento no teor de finos. |
| Areia coldbox 2,5% | Areia ligada com 2,5% de resina coldbox. Retirada pela abrasão de um macho no outro, para evitar aumento no teor de finos. |

| | |
|-----------------------|--|
| Areia coldbox 5,0% | Areia ligada com 5,0% de resina coldbox. Retirada pela abrasão de um macho no outro, para evitar aumento no teor de finos. |
| Areia pepset 1,0% | Areia ligada com 1,0% de resina pepset. Retirada pela abrasão de um macho no outro, para evitar aumento no teor de finos. |
| Areia pepset 2,5% | Areia ligada com 2,5% de resina pepset. Retirada pela abrasão de um macho no outro, para evitar aumento no teor de finos. |
| Areia pepset 5,0% | Areia ligada com 5,0% de resina pepset. Retirada pela abrasão de um macho no outro, para evitar aumento no teor de finos. |

Fonte: Do Autor (2022).

4.2.1.1 *Mistura das areias com as resinas*

Em uma fundição na região de Caravaggio-SC, foram feitas as misturas da areia com a resina, a fim de simular a areia utilizada no processo de moldagem com areia quimicamente ligada. Para isso utilizou-se um misturador de mós verticais, com capacidade aproximada de 200 kg, adicionou-se ao misturador cerca de 100 kg de areia nova, calculou-se o teor de resina a ser pesada e adicionada ao misturador. Após a adição da resina, misturou-se por cerca de 60 s, o tempo máximo antes que houvesse a aglutinação de toda areia.

Foram utilizados dois tipos de resinas, uma denominada pepset, e outra coldbox, as fabricantes desta resina não serão citadas. As propriedades usuais das resinas, descritas no certificado de qualidade estão nas Tabelas 4 e 5.

Tabela 4 – Certificado de qualidade resina Pepset

| Propriedade | Unidade | Resultado |
|------------------------------|-------------------|-----------------------------|
| Viscosidade copo ford n4 | s | 26 |
| Teor de não voláteis | % mássico | 51 |
| Formol livre | % mássico | 0 |
| Vida de banca | min | 6 |
| Vinda de banca (Dog Bone) | min | 6 |
| Tempo de cura | min | 6 |
| Resistência à tração após 1h | psi | 160 |
| Resistência à tração após 3h | psi | 233 |
| Aspecto | – | Líquido límpido e amarelado |
| Peso específico | g/cm ³ | 1,071 |

Fonte: Baseado no certificado de qualidade da resina pepset fornecida pela fabricante.

Tabela 5- Certificado de qualidade da resina Coldbox

Tabela 5 – Certificado de qualidade da resina ColdBox

| Propriedade | Unidade | Resultado |
|-----------------------------------|-----------|-----------|
| Viscosidade copo ford n°4 | s | 33 |
| Sólidos a 135 °C | % mássico | 50 |
| Formol livre | % mássico | 0,1 |
| Resistência à tração imediate | psi | 201 |
| Resistência à tração após 24hs | psi | 303 |

Fonte: Baseado no certificado de qualidade da resina Coldbox fornecida pela fabricante.

Após as misturas, as amostras curaram por 48_h e então foram desagregadas manualmente, por meio da atrição de um pedaço da resina conformada, com outro pedaço da mesma amostra.

4.2.1.2 Determinação de umidade das areias

As amostras de areia foram acondicionadas em embalagens poliméricas a fim de evitar qualquer contato com água, entretanto realizou-se o ensaio de umidade por meio de um umidímetro da marca Marte modelo 3300, a temperatura de 100_°C até massa constante. Os resultados foram obtidos diretamente no visor do equipamento.

4.2.1.3 Determinação de materiais voláteis em areias quimicamente ligadas

Para a determinação de materiais voláteis das areias tomou-se como base a recomendação CEMP 141, que normatiza o método de determinação de materiais voláteis em carvões para areia de moldagem.

Em um conjunto de cadinho mais tampa, previamente limpo seco e calcinado, utilizou-se uma balança analítica para pesar 1_g da areia. Por meio de um suporte as amostras foram calcinadas em forno mufla a 950_°C por, 2 min na parte próxima a porta da mufla, e mais 5 min na parte mais distante da porta, após retirou-se da mufla e foram deixados expostos ao ambiente até a perda da coloração rubra, enquanto ainda quentes foram colocados em dessecador, até atingirem a temperatura ambiente. Por fim pesou-se novamente e calculou-se o percentual de materiais voláteis de acordo com as Equações 1 e 2.

$$MV_{bu} = \frac{ma_i - ma_f}{ma_i} - u \quad \text{Equação (1)}$$

$$MV_{bs} = \frac{MV_{bu}}{100 - u} * 100 \quad \text{Equação (2)}$$

Onde:

ma_i é a massa inicial de amostra.

ma_f é a massa final da amostra.

u é umidade da amostra.

MV_{bu} é o teor de materiais voláteis em base úmida.

MV_{bs} é o teor de materiais voláteis em base seca.

Este procedimento é realizado em duplicata, e calcula-se a média dos valores de matérias voláteis em base seca.

4.2.1.4 *Determinação da granulometria e módulo de finura*

Para a realização do ensaio de granulometria, seguiu-se a recomendação CEMP 081, usando um agitador de peneiras eletromecânico da marca SOLOTEST. A massa utilizada no ensaio não foi exata, variando entre 40 e 60_g, visto que a massa foi obtida por quarteamento da amostra.

O percentual retido foi calculado segundo a Equação 3.

$$\%R = \frac{mp}{mt} * 100 \quad \text{Equação (3)}$$

Onde:

%R, é o percentual retido.

mp, é a massa retida na peneira.

mt, é a massa total usada no ensaio.

O módulo de finura foi calculado por meio do somatório do produto entre os percentuais retidos em cada malha e o coeficiente respectivo de cada peneira. Os coeficientes de módulo de finura estão descritos na Tabela 6.

Tabela 6 – Coeficientes de módulo de finura.

| Malha da peneira | Coeficiente de módulo de finura |
|------------------|---------------------------------|
| 20# | 10 |
| 30# | 20 |
| 40# | 30 |
| 50# | 40 |
| 70# | 50 |
| 100# | 70 |
| 140# | 100 |
| 200# | 140 |
| 270# | 200 |
| Prato | 300 |

Fonte: Do Autor (2022).

A unidade mesh (#) indica quantas aberturas de malha existem em uma polegada linear da peneira. Ou seja, mostra quantas tramas e ordaduras (fios que formam a malha) existem em cada polegada quadrada. Quanto maior o valor de mesh, menores são as aberturas na tela, o que significa que a fração de material que passa é mais fina.

4.2.2 Bentonitas

As amostras comerciais de bentonitas foram adquiridas em uma distribuidora da região de Joinville, e foram nomeadas de acordo com a Tabela 7, levando em consideração a localidade, o fato de serem do tipo sódicas naturais (BSN) ou sódicas ativadas (BSA).

Tabela 7 – Nomenclatura das amostras de bentonita

| Nomenclatura | Região de extração | Tipo |
|--------------|--------------------|------|
| BU | Uruguai | BSA |
| BA | Argentina | BSN |
| BP | Paraíba-Brasil | BSA |

Fonte: Do Autor (2022).

A escolha destas bentonitas foi feita afim de englobar ao menos uma amostra de cada tipo de bentonita hoje a venda no Brasil, em caso de mais de um tipo, foi escolhida a que tem um maior volume de vendas em nosso mercado.

Os ensaios parametrizados pela Comissão de Estudo de Matérias Primas (CEMP), da Associação Brasileira de Fundição

(ABIFA), estão indicados na Tabela 8, bem como sua respectiva recomendação.

Tabela 8 – Ensaios de bentonita

| Ensaio | Recomendação |
|--|---------------------|
| Teor de umidade | CEMP 206/2015 |
| Inchamento | CEMP 058/2015 |
| Tamanho de partícula | CEMP 205/2015 |
| Compactabilidade | CEMP 065/2015 |
| Permeabilidade | CEMP 061/2015 |
| Resistência a compressão a verde (RCV) | CEMP 067/2015 |
| Resistência a tração a úmido (RTU) | CEMP 062/2015 |
| Resistência a compressão a seco (RCS) | CEMP 066/2015 |

Fonte: Do Autor (2022).

Os ensaios que não puderam ser realizados exatamente conforme a recomendação da (CEMP), estão descritos abaixo. Tais considerações foram necessárias, visto que há uma pequena defasagem

entre algumas recomendações de 2015, com o que é empregado hoje nas fundições.

4.2.2.1 Adsorção de azul de metileno e estabilidade térmica

Este ensaio normalmente é feito em bentonitas no seu estado *in natura* e após tratamento térmico, onde se obtém o valor de estabilidade térmica.

4.2.2.1.1 Adsorção de azul de metileno em amostras in natura

O ensaio foi realizado com base na recomendação CEMP 063. Primeiro, mediram-se 0,5 g de bentonita em sua forma seca, como mostrado na Equação (4), e misturaram-se 5 g de areia padrão. A mistura foi colocada em um Becker metálico e misturada com um bastão de vidro para não formar grumos.

Após, foram adicionados 25 mL de solução de pirofosfato de sódio a 2%, agitando-se até que a amostra estivesse totalmente dispersa. Após, foram adicionados 25 mL da mesma solução, cuidadosamente lavando o bastão de vidro para evitar qualquer perda de material e assegurar que toda a amostra fosse transferida para o Becker.

$$m_{bu} = \frac{m_{bs}}{(100 - u)} * 100 \quad \text{Equação (4)}$$

Onde:

m_{bu} é a massa da amostra em base úmida, que deve ser medida.

m_{bs} é a massa de amostra em base seca que se deseja.

u é umidade da amostra.

Findando a preparação da amostra, a dispersão de bentonita, areia e pirofosfato foi titulada com solução de azul de metileno 0,01 M, fatorada segundo a recomendação CEMP 116. Adicionou-se cerca de 80% do volume de solução de azul de metileno prevista para saturação, agitou-se por meio de um agitador helicoidal durante 2 min e com o auxílio de um bastão de vidro uma gota do ensaiado foi adicionada em um papel filtro faixa azul da marca Anidrol®. Quando não foi obtido um halo completo conforme ilustrado na Figura (12), adicionou-se mais 1 mL de solução de azul de metileno e agitou-se mais 2 min. Após, pingou-se mais uma gota até atingir o halo completo. Depois, foi agitado novamente por 2 min sem a adição de solução de azul de metileno e caso o halo tivesse desaparecido, foi adicionado mais 1 ml e seguiu-se os mesmos passos anteriores. Caso o halo não tivesse desaparecido o resultado é

obtido diretamente no volume gasto na titulação, multiplicado pelo fator da solução de azul de metileno segundo a Equação (5).

Caso o halo seja formado já na primeira gota, deve-se descartar o ensaio e realizá-lo novamente com um volume inicial de solução de azul de metileno menor.

$$AAM = V_g * F_{sol} \quad \text{Equação (5)}$$

Onde:

AAM é a adsorção de azul de metileno.

V_g é o volume gasto para titulação.

F_{sol} é o fator de correção da solução de azul de metileno.

4.2.2.1.2 Determinação da estabilidade térmica pela adsorção de azul de metileno após calcinação a 550 °C

Seguindo a recomendação CEMP 078 (2015) as amostras de bentonitas são calcinadas em um cadinho padronizado de metal, por uma hora a temperatura de 550 °C. Pesa-se 0,5 g de bentonita calcinada, adiciona-se 5 g de areia padrão e 0,25 g da mesma amostra de bentonita *in natura* já em base seca. A seguir transfere-se para um *Becker* metálico e com o auxílio de um bastão de vidro mistura-se a fim de evitar formação de pequenos grumos. Adiciona-se 25 mL de solução de pirofosfato de sódio a 2%, e mistura-se de forma a dispersar por completo a amostra.

Após isso adiciona-se mais 25 mL de solução de pirofosfato de sódio 2% tomando o cuidado de lavar o bastão para que não seja perdida amostra. Na sequência titula-se com solução de azul de metileno 0,01 M fatorada segundo a recomendação CEMP 116. Adiciona-se cerca de 80% do volume de solução de azul de metileno prevista para saturação, agita-se por meio de um agitador helicoidal durante 2 min, com o auxílio de um bastão de vidro uma gota do ensaiado é adicionado em um papel filtro faixa azul da marca Anidrol®. Caso não se obtenha um halo completo segundo a Figura (12), adiciona-se mais 1 mL de solução de azul de metileno e agita-se mais 2 min e pinga-se mais uma gota até atingir o halo completo. Deve-se agitar novamente por 2 min sem a adição de solução de azul de metileno e caso o halo desapareça, adicionar mais 1 mL e seguir os mesmos passos anteriores. Caso o halo não desapareça o resultado é obtido diretamente no volume gasto na titulação, multiplicado pelo fator da solução de azul de metileno subtraindo o volume gasto para saturar a amostra *in natura*, segundo a Equação (6).

Caso o halo seja formado já na primeira gota, deve-se descartar o ensaio e realizá-lo novamente com um volume inicial de solução de azul de metileno menor.

Figura 12 – Halo ensaio de AAM



Fonte: Tilch et al. (2020)

$$AAM\ 550^{\circ}C = (V_{gC} - \frac{V_g}{2}) * F_{sol} \quad \text{Equação (6)}$$

Onde:

$AAM\ 550^{\circ}C$ é a adsorção de azul de metileno da amostra calcinada.

V_{gC} é o volume gasto para titular a amostra calcinada.

V_g é o volume gasto para titulação da amostra in natura.

F_{sol} é o fator de correção da solução de azul de metileno.

A estabilidade térmica foi calculada usando a Equação (7)

$$IET = \frac{AAM\ 550^{\circ}C}{AAM} * 100 \quad \text{Equação (7)}$$

4.2.2.2 *Análise térmica diferencial*

As amostras de bentonita foram submetidas a ensaio térmico diferencial (DTA) em um equipamento da marca NETZSCH, modelo STA 449F3. A varredura iniciou a temperatura ambiente até 900

°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min. Usou-se alumina como padrão para o ensaio de DTA.

4.2.2.3 *Fluorescência de Raios X- (FRX)*

Os ensaios de FRX foram realizados pelo Centro Tecnológico Cerâmico (CTC) do SENAI- Criciúma. Foi utilizado um equipamento da marca Panalytical, modelo axios max.

4.2.2.4 *Difração de Raios X – DRX*

Os ensaios de difração de raios X foram realizados no Centro Tecnológico Cerâmico (CTC) do SENAI- Criciúma. Foi utilizado um equipamento Bruker – D8 com goniômetro theta – theta. A radiação é Ka em tubo de cobre nas condições de 40_kV e 40_mA. A velocidade e o intervalo de varredura do goniômetro foram de 4 s para 0,02° do goniômetro de 4° a 72° 2 Θ , respectivamente.

Os difratogramas obtidos foram refinados estruturalmente e as fases mineralógicas identificadas nas amostras de bentonita, utilizando-se o método de Rietveld. A qualidade do ajuste entre o modelo teórico e os dados experimentais é evidenciada pelos valores de GOF (Goodness of Fit), que foram de 1,9, e Rwp (Weighted Profile R-factor), que ficaram em 11,52, após o refinamento.

O índice GOF é a razão entre o erro ponderado observado e o erro esperado do modelo. Um valor de GOF próximo a 1 indica uma ótima correspondência entre o difratograma calculado e o observado; desse modo, um GOF de 1,9 é aceitável para materiais argilosos, já que sua natureza lamelar e a presença de fases parcialmente ordenadas geralmente tornam os ajustes bem difíceis de se obter.

O parâmetro Rwp mede a discrepância ponderada entre o perfil observado e o calculado em todo o difratograma. É comum que argilas esmectíticas apresentem valores de Rwp entre 10% e 15%, uma vez que a sobreposição de picos, a baixa cristalinidade e as fases minoritárias podem contribuir para isso. Assim, o Rwp de 11,52% alcançado neste trabalho sugere um refinamento confiável e apropriado para a identificação e quantificação das fases minerais presentes.

Isso indica que o refinamento de Rietveld foi capaz de modelar com precisão o sistema cristalino das amostras investigadas, o que garante que as interpretações mineralógicas que se seguem são confiáveis.

4.2.3 Misturas de areia e bentonita

Com cada amostra de areia, foram realizadas misturas com cada e bentonita em seu estado original de recebimento.

4.2.3.1 *Misturas*

Em um misturador de laboratório de mós verticais, seguindo a especificação da Tabela 9, adicionou-se 4200g de areia a ser testada e água, o suficiente para atingir a compatibilidade desejada, misturou-se por 46 voltas e então adicionou-se 210g de bentonita em base seca, ou seja, as misturas continham 5 partes de argila, misturou-se durante 700 voltas, adaptando-se a recomendação CEMP 068.

Tabela 9 – Dimensões do misturador de areia

| Dados misturador | Valores |
|---|----------------|
| Altura da mó para a base do misturador (mm) | 2,00 |
| Peso do Conjunto (Mós + Braço) (kg) | 20,2 |
| Ø Interno da Cuba (mm) | 465 |
| Altura da cuba (mm) | 185 |
| Ø Mós (mm) | 230 |
| Largura das Mós (mm) | 65 |
| Capacidade do misturador (kg) | 3-5 |
| Quantidade de areia por mistura (kg) | 4,2 |

Fonte: Do Autor (2022).

Ao término da mistura, as amostras foram acondicionadas em embalagem plástica e os ensaios foram realizados imediatamente, a fim de não ocorrer perda de umidade.

4.2.3.2 *Compactabilidade das misturas*

A compactabilidade foi realizada conforme a CEMP 065. Este parâmetro deveria estar entre 46% e 48%, caso contrário a mistura era descartada e refeita.

4.2.3.3 *Propriedades das misturas*

Os ensaios das propriedades tecnológicas das areias, foram realizados seguindo as recomendações CEMP, os procedimentos utilizados são descritos na Tabela 10.

Tabela 10 – Ensaio realizados nas misturas de areia e bentonita

| Ensaio | Recomendação de ensaio (CEMP, 2015) | Faixa recomendada (Romanus, 2005) |
|----------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------------|
| Permeabilidade | CEMP 061 | 80 A 120 AFS |
| Resistencia a compressão a verde | CEMP 060 | >18 N/cm ² |
| Resistencia a tração a úmido | CEMP 062 | >0,2 N/cm ² |

Fonte: Do Autor (2022).

Os ensaios tecnológicos foram executados de acordo com as normas CEMP pertinentes. Para realizar o teste de permeabilidade, de

acordo com a CEMP 057, foi confeccionado um corpo de prova cilíndrico padrão com 50 mm de diâmetro por 50 mm de altura, utilizando o método de compactação em três camadas. Depois, o corpo de prova foi colocado no permeâmetro, foi aplicado um fluxo de ar calibrado e foi registrado o tempo que o volume pré-estabelecido levou para passar pelo corpo de prova. Anotando-se o valor em AFS.

A CEMP 058 foi seguida para determinar a resistência à compressão a verde (RCV). O corpo de prova, moldado com as mesmas medidas e compactado seguindo o mesmo método anterior, o corpo de prova foi extraído do cilindro e colocado na máquina de ensaio universal, que então aplicou uma carga axial crescente até que o corpo de prova se rompesse, anotando-se a tensão máxima em N/cm^2 .

A resistência à tração na condição úmida (RTU) foi determinada de acordo com a CEMP 059. O corpo de prova compactado e colocado na máquina de tração, onde recebeu, antes, o aquecimento superficial padronizado a 310°C , por um período inicial de 5s, em seguida, foi tracionado, anotando-se o valor suportado até o rompimento, em N/cm^2 . O resultado é obtido após o resultado do ponto subsequente for maior que o anterior, confeccionando sempre um novo corpo de prova e adicionando-se 5s no tempo de aquecimento.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos foram segmentados por seção de acordo com o procedimento apresentado acima.

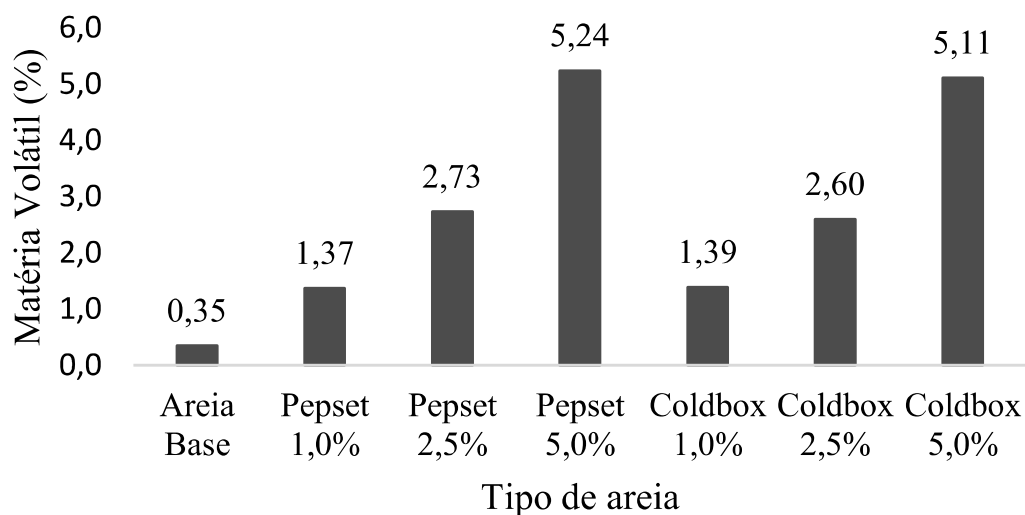
5.1 AREIAS

Os resultados obtidos para as areias quimicamente ligadas estão expressos em termos de ensaios térmicos e ensaios físicos.

5.1.1 Ensaios térmicos das areias

Para evidenciar a presença de aglomerante químico de origem orgânica, fez -se o ensaio de determinação de materiais voláteis e os resultados estão apresentados na Figura 13.

Figura 13 – Teor de material volátil das areias



Fonte: Do Autor (2022).

Verificou-se a presença de material volátil em todas as amostras de areia quimicamente ligadas, os resultados foram bastante coerentes aos teores de resina adicionados ao misturador, sendo a resina coldbox com um teor um pouco maior que a pepset.

A areia base, possui um valor de matérias voláteis oriunda da presença de matéria orgânica, ou pequenas quantidades de carbonatos, visto que a jazida onde esta foi extraída fica no litoral.

5.1.2 Ensaios físicos das areias

É muito importante a realização do ensaio de módulo de finura, visto que esta propriedade expressa a distribuição dos tamanhos de partícula de areia, o que impacta diretamente nos resultados da areia preparada com ela, já que esta propriedade altera a área superficial das areias. Os resultados de módulo de finura, bem com os percentuais retidos em cada peneira estão expressos na Tabela 11.

Tabela 11 – Módulo de finura obtido para as areias base (AB) sem aditivos, para as areias provenientes do processo coldbox (CB) e petset (PS).

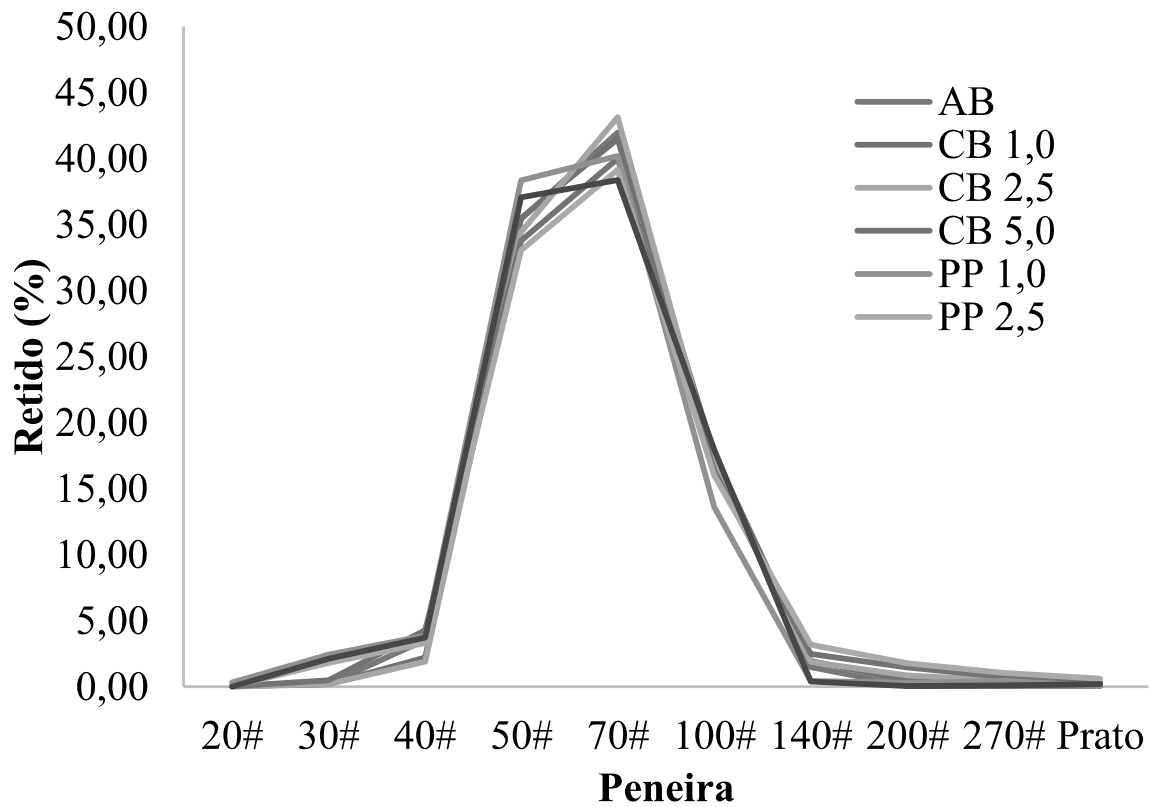
| TIPOS DE AREIAS | → | AB | CB | CB | CB | PP | PP | PP |
|-----------------|---------|--------------|--------------|--------------|-------------|-------------|--------------|--------------|
| | | | 1,0 | 2,5 | 5,0 | 1,0 | 2,5 | 5,0 |
| MF (AFS) | → | 50,06 | 51,86 | 52,52 | 53,4 | 48,5 | 54,91 | 49,36 |
| PENEIRAS | 20# (%) | 0,04 | 0,06 | 0 | 0,02 | 0,32 | 0,04 | 0 |
| | 30# (%) | 0,19 | 0,2 | 0,19 | 0,49 | 2,43 | 1,8 | 2,11 |
| | 40# (%) | 3,56 | 2,21 | 1,93 | 4,28 | 3,86 | 3,33 | 3,72 |
| | 50# (%) | 35,44 | 35,51 | 34,43 | 33,79 | 38,35 | 33,08 | 37,08 |
| | 70# (%) | 41,97 | 41,49 | 43,13 | 40,01 | 40,21 | 39,16 | 38,39 |

| TIPOS DE AREIAS | → | AB | CB | CB | CB | PP | PP | PP |
|------------------------|----------|--------------|--------------|--------------|-------------|-------------|--------------|--------------|
| | | | 1,0 | 2,5 | 5,0 | 1,0 | 2,5 | 5,0 |
| MF (AFS) | → | 50,06 | 51,86 | 52,52 | 53,4 | 48,5 | 54,91 | 49,36 |
| 100# | (%) | 17,17 | 17,62 | 16,86 | 16,37 | 13,62 | 16,02 | 17,96 |
| 140# | (%) | 1,49 | 1,93 | 1,87 | 2,5 | 0,45 | 3,19 | 0,42 |
| 200# | (%) | 0,04 | 0,47 | 0,84 | 1,47 | 0,29 | 1,76 | 0,06 |
| 270# | (%) | 0,04 | 0,26 | 0,52 | 0,74 | 0,42 | 1,04 | 0,08 |
| Fundo | | 0,04 | 0,26 | 0,23 | 0,33 | 0,05 | 0,59 | 0,19 |

Fonte: Do Autor (2022).

Todas as areias apresentaram módulo de finura muito próximos, além disso a distribuição do tamanho de partícula ficou muito próxima como ser observado na Figura 14.

Figura 14 – Distribuição do tamanho de partícula das areias



Fonte: Do Autor (2022).

O processo de desagregação da areia quimicamente ligada foi muito assertivo. Isso demonstra que as resistências encontradas nas misturas com bentonita, será a influência da resina contida nos grãos de areia, já que o módulo de finura e distribuição e tamanho de partícula não apresentaram influência sobre as misturas.

BENTONITAS

Os resultados das amostras de bentonita foram organizados conforme cada grupo de ensaios, o que facilita uma análise clara e sequencial do comportamento dos materiais. Os dados preliminares de caracterização das bentonitas empregadas estão na Tabela 12 e foram utilizados para as discussões que se seguem.

Tabela 12 – Resultados apresentados pelas bentonitas sódicas provenientes do Uruguai (BU), da Argentina (BA) e do Brasil (BP).

| Propriedades | Resultados | | |
|--|-----------------|-----------------|-----------------|
| | Bentonita BU | Bentonita BA | Bentonita BP |
| Umidade (%) | 10,3 | 11,17 | 11,56 |
| Inchamento (ml/2g) | 23 | 32 | 36 |
| Adsorção de azul de metileno (ml/0,5g) | 61 | 59 | 54 |
| Índice de estabilidade térmica (%) | 72,1 | 74,5 | 64,2 |
| Retido em 40# (%) | 0 | 0 | 0 |
| Retido em 200# (%) | 10,3 | 11,2 | 10,8 |
| Compactabilidade (%) | 47 | 46 | 47 |
| Permeabilidade (AFS) | 149,5 | 140,2 | 162,1 |
| Resistencia a compressão a Verde (N/cm ²) | 11,5 | 12,3 | 13,4 |
| Resistencia a tração a úmido (N/cm ²) | 0,33 | 0,29 | 0,3 |

Fonte:

Do Autor (2022).

Todas as amostras que foram analisadas receberam a classificação de bentonitas adequadas para aplicação em fundição. Apesar de a amostra BU ser classificada como uma bentonita sódica ativada, os resultados sugerem que seu comportamento é muito semelhante ao de bentonitas sódicas naturais, principalmente devido à sua alta estabilidade térmica. A amostra BA, que também apresenta características típicas da bentonita natural, fortalece essa tendência. Em comparação, a amostra BP apresentou um desempenho equivalente ao de uma bentonita sódica ativada tipo I, ganhando resistência mecânica mais rapidamente no processo de mistura. Os resultados obtidos seguem o que foi apresentado por Guessser (1982), onde bentonitas sódicas naturais apresentam índices de estabilidade térmica (IET) mais altos, e as sódicas ativadas conseguem valores superiores de resistência à compressão a verde (RCV) em um menor tempo de mistura. Assim, entre estabilidade térmica e desenvolvimento inicial de resistência, há um equilíbrio que é inerente a cada tipo de bentonita, trazendo diferentes implicações práticas quando ambas são aplicadas em sistemas de areia a verde.

A interpretação é ainda corroborada pela análise de Adsorção de Azul de Metileno (AAM). Esse teste, que é comumente utilizado para determinar o teor de esmectita e a capacidade de troca catiônica. Segundo Nóbrega, Lima e Santos (2013), bentonitas que possuem uma AAM mais elevada costumam ter um teor maior de montmorilonita, o que resulta em um desempenho térmico melhor e uma estabilidade estrutural superior. Contudo, essas bentonitas, geralmente as

sódicas naturais, não são sempre rápidas em adquirir resistência mecânica, como é o caso das BU e BA. Por outro lado, bentonitas com AAM menor, como as ativadas, são mais eficazes em gerar RCV rapidamente, mesmo que tenham uma estabilidade térmica inferior.

5.1.3 Composição química das bentonitas

Os ensaios de composição química, foram feitos utilizando a técnica de fluorescência de raios X, esta técnica é bastante eficaz para ensaiar materiais inorgânicos. Os resultados estão expressos na Tabela 13.

Tabela 13 – Composição química das bentonitas

| Bentonita | SiO ₂ (%) | Al ₂ O ₃ (%) | Fe ₂ O ₃ (%) | MgO (%) | Na ₂ O (%) | CaO (%) | K ₂ O (%) | TiO ₂ (%) | P ₂ O ₅ (%) | MnO (%) | Perda ao Fogo (%) |
|-----------|-------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|------------|--------------------------|------------|-------------------------|-------------------------|--------------------------------------|------------|----------------------------|
| BU | 64,73 | 16,34 | 2,343 | 4,11 | 2,545 | 2,259 | 0,383 | 0,129 | <0,05 | 0,171 | 6,958 |
| BA | 61,76 | 20,04 | 4,70 | 2,67 | 3,33 | 1,36 | 0,32 | 0,233 | 0,07 | 0,07 | 5,438 |
| BP | 65,62 | 13,86 | 7,77 | 2,26 | 2,30 | 1,31 | 0,46 | 0,81 | 0,05 | <0,05 | 5,516 |

Fonte: Do Autor (2022).

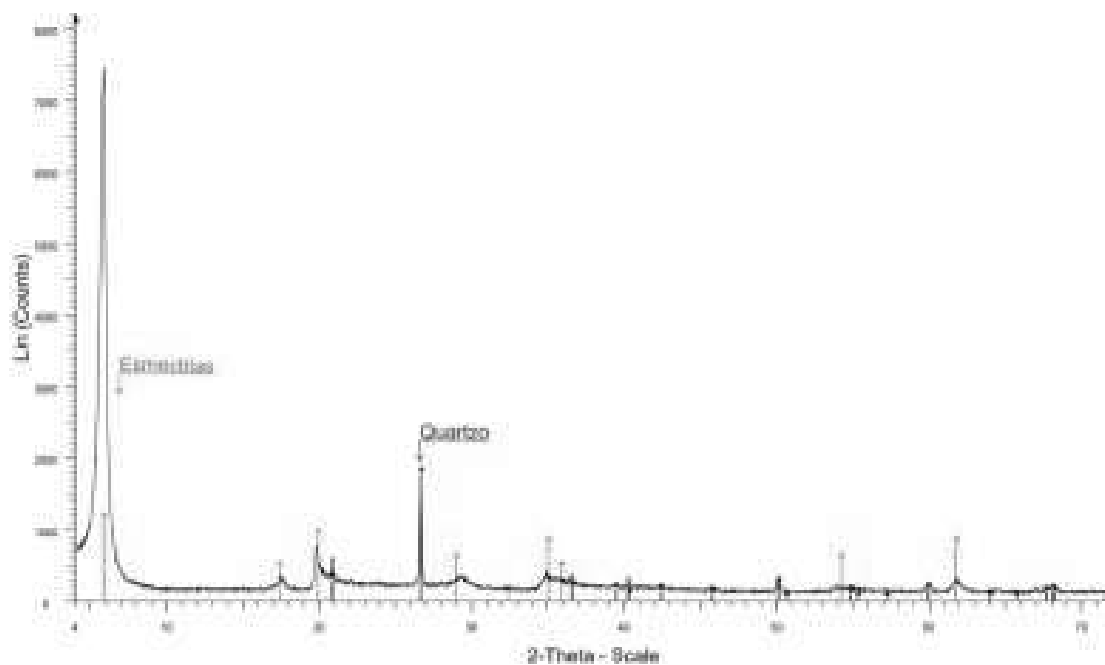
A montmorilonita, por se tratar de um aluminossilicato, possui altos teores de alumínio e silício, evidenciados nos ensaios de FRX, além disso é possível observar que todas as amostras possuem o Sódio, como cátion predominante.

As bentonitas ativadas possuem um teor de Cálcio muito mais elevado que a sódica natural, isso deve-se ao fato de essas bentonitas terem sua formação geológica, em áreas onde havia pouca disponibilidade de sódio no ambiente, buscando o cálcio como cátion trocável.

5.1.4 Difração de Raios-X

Os difratogramas foram realizados com as bentonitas tal qual recebimento. Também foi aplicado o método de Rietveld para determinar as fases mineralógicas presentes nas amostras de bentonita. Os resultados obtidos estão descritos nas Figuras 15 a 17, correspondendo à bentonita BU, BA e BP respectivamente.

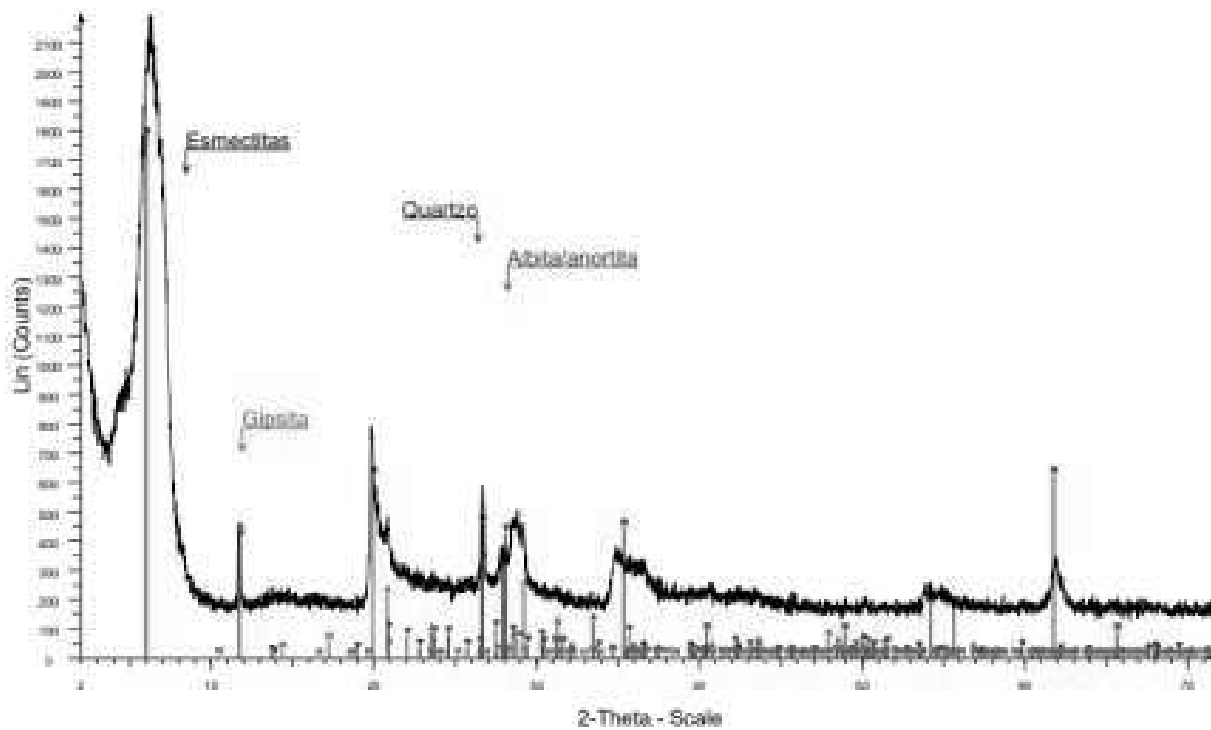
Figura 15 – Difração de raios X da bentonita BU



Fonte: Do Autor (2022).

A amostra BU, apresentou apenas as fases de esmectitas, com 92,04% e quartzo, com 7,96%, demonstrando ser uma argila com alta pureza.

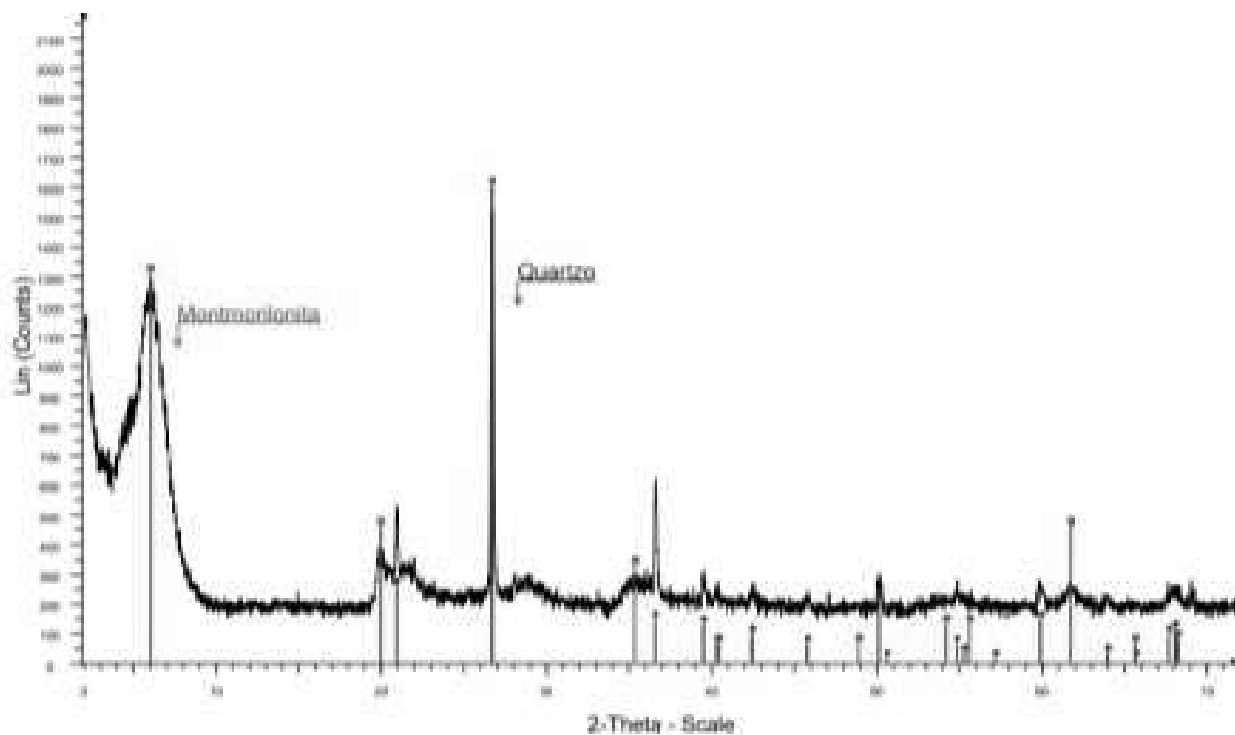
Figura 16 – Difração de raios X da bentonita BA



Fonte: Do Autor (2022).

Já a amostra BA além das fases de esmeclita, 80,55% e de quartzo, 6,75% também apresentou a fase de albita/anortita, 9,22% e de gipsita com 3,48%, o que está relacionada a região e a forma que é extraída.

Figura 17 – Difração de raios X da bentonita BP



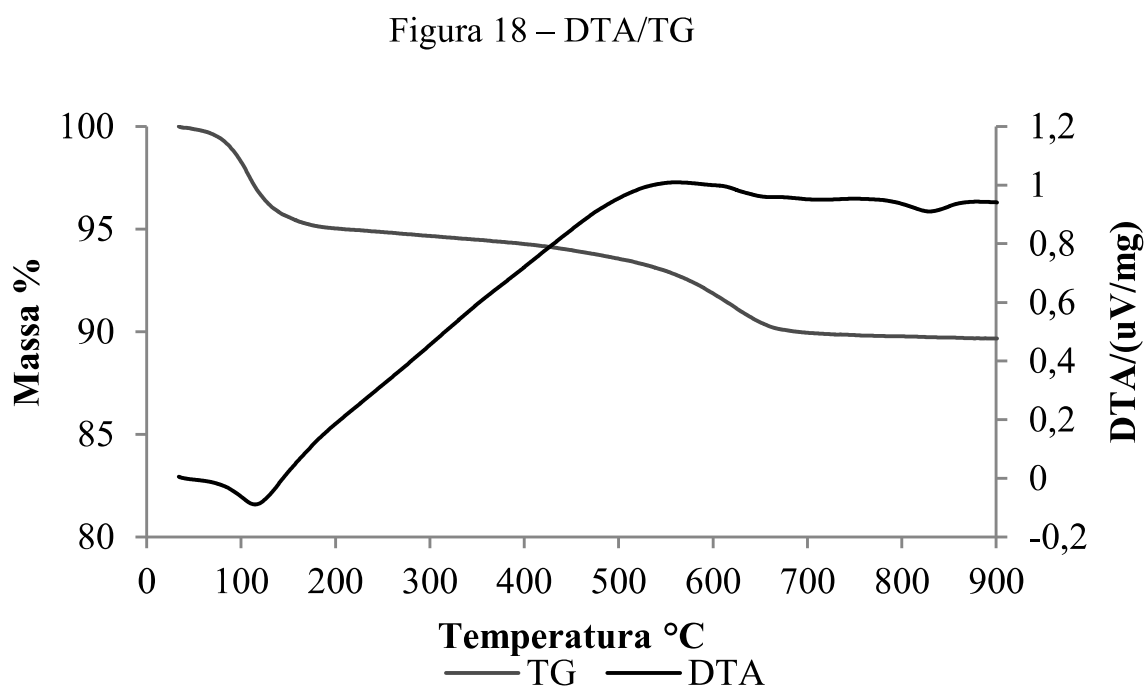
Fonte: Do Autor (2022).

A amostra BP apresentou apenas as fases de montmorilonita, que é o principal argilomineral do grupo das esmectitas, em um teor estimado de 75,46%, sendo o restante, 24,54% quartzo.

De modo geral o ensaio de DRX com determinação de fases, se mostrou muito coerente com os ensaios de adsorção de azul de metileno, onde ambos os ensaios demonstraram uma pureza maior da amostra BU, logo em seguida a BA e por último a BP. Todas as amostras podem ser chamadas de bentonita, visto que possuem características similares as da argila do Wyoming (Santos,1975).

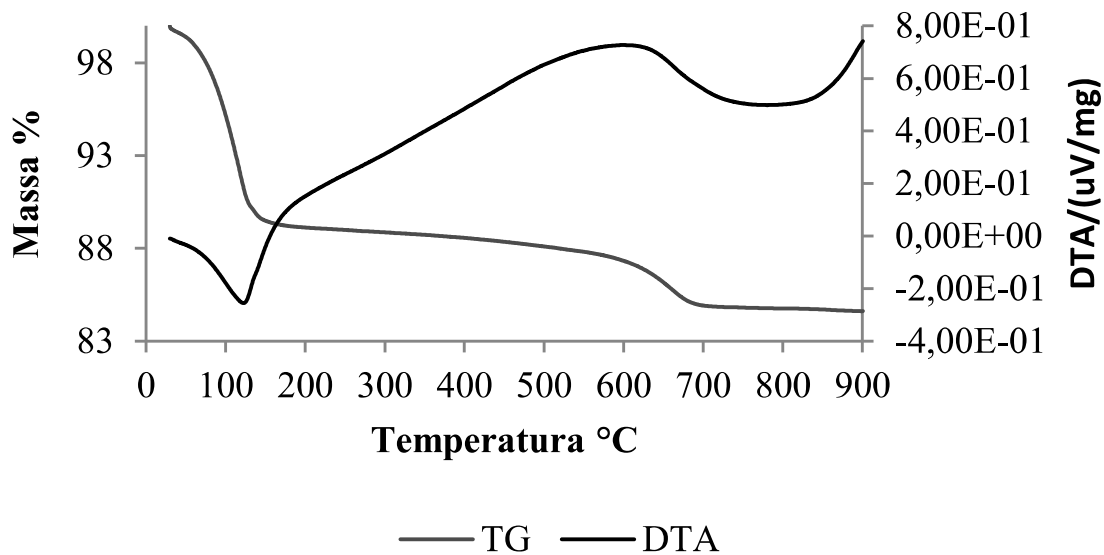
5.1.5 Análise térmica DTA/TG

As amostras de bentonitas foram submetidas a ensaio térmico diferencial e termogravimetria, os resultados estão discriminados nas Figuras 18 a 20.



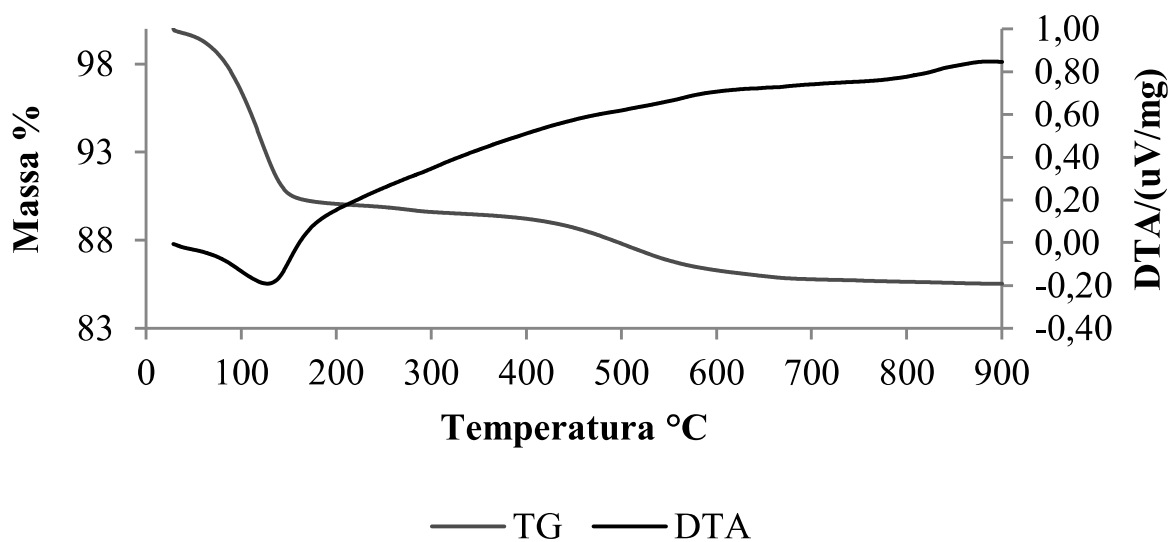
Fonte: Do Autor (2022).

Figura 19 – DTA/TG amostra BA



Fonte: Do Autor (2022).

Figura 20 – DTA/TG amostra BP



Fonte: Do Autor (2022).

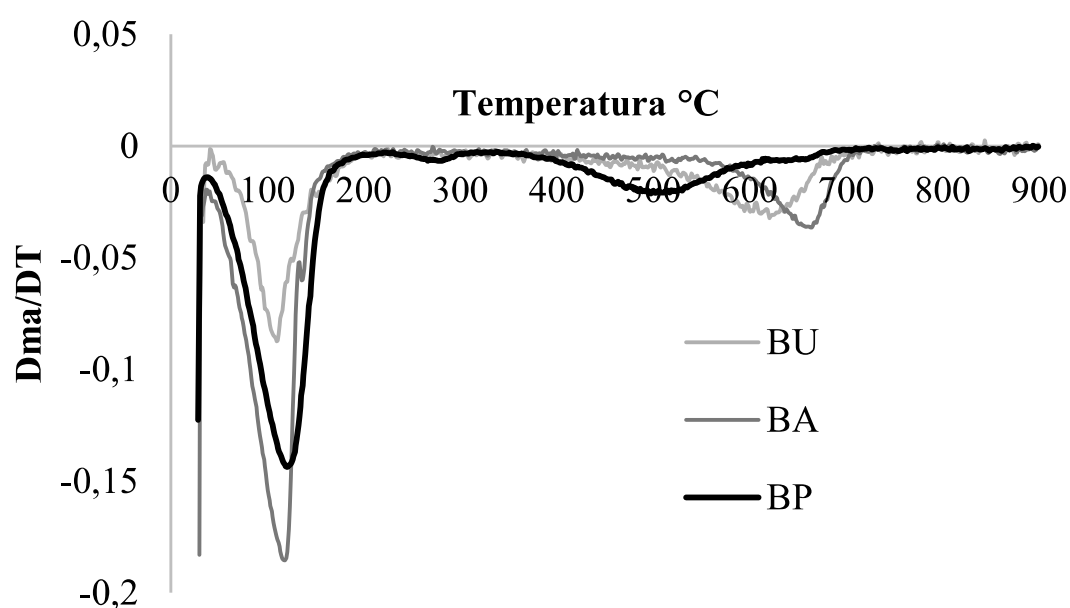
Todas as amostras de bentonita demonstraram um comportamento térmico parecido durante os testes, ocorrendo dois eventos térmicos distintos, característicos de amostras de bentonita. O primeiro evento que se observa é a eliminação da umidade adsorvida, evidenciada pela perda de massa com um pico endotérmico até cerca de 200 °C, relacionada à evaporação da água fisicamente retida nas superfícies e no espaço interlamelar da argila.

O segundo evento térmico é o de desidroxilação estrutural, onde há a eliminação dos grupos hidroxila que compõem a camada octaédrica da esmectita. Nessa fase, duas hidroxilas vizinhas se combinam, formando água, e deixando um oxigênio estrutural no lugar do grupo –OH que ocupava originalmente o sítio Guggenheim e Martin (1995). Essa é uma típica reação endotérmica das argilas 2:1 e implica uma notável modificação na estrutura cristalina, o que justifica seu uso como um importante parâmetro na análise da estabilidade térmica das bentonitas.

Para se obter uma comparação mais precisa entre as amostras quanto à resposta térmica, foi aplicado o cálculo diferencial numérico (DTG) sobre os dados de termogravimetria. Esse método, que Perrony e Guesser (2020) empregaram em suas pesquisas sobre a caracterização de bentonitas, torna evidente, de forma clara, as variações na taxa de perda de massa em cada etapa do aquecimento, o que simplifica a identificação de temperaturas relevantes e a análise comparativa da

estabilidade estrutural. A Figura 21 mostra os resultados que foram obtidos nas amostras analisadas.

Figura 21 – Análise termogravimétrica diferencial das amostras de bentonita



Fonte: Do Autor (2022).

A forma diferencial da termogravimetria, é bastante instrutiva, visto que onde não ocorre perda de massa, obtemos o resultado da derivada nulo, ou próximo a zero, já onde ocorre perda de massa o resultado é negativo mostrando um pico no gráfico. É possível extrair, da Figura 21, as temperaturas médias de perda de hidroxila estrutural, demonstradas na Tabela 14.

Tabela 14 – Temperaturas de perda de água estrutural das bentonitas

| Amostra | Temperatura início da perda de Hidroxila (°C) | Temperatura média da perda de Hidroxila (°C) | Temperatura final da perda de Hidroxila (°C) |
|---------|---|--|--|
| BU | 500 | 610 | 690 |
| BA | 550 | 650 | 710 |
| BP | 400 | 500 | 590 |

Fonte: Do Autor (2022).

Os resultados de estabilidade térmica das bentonitas, obtidos com a termogravimetria e análise térmica diferencial, foram bastante similares os obtidos pelo método da adsorção de azul de metileno após calcinação a 550°C, proposto pela CEMP, onde a amostra BA e BU possuem estabilidade térmica similar, e a amostra BP possui uma estabilidade térmica menor.

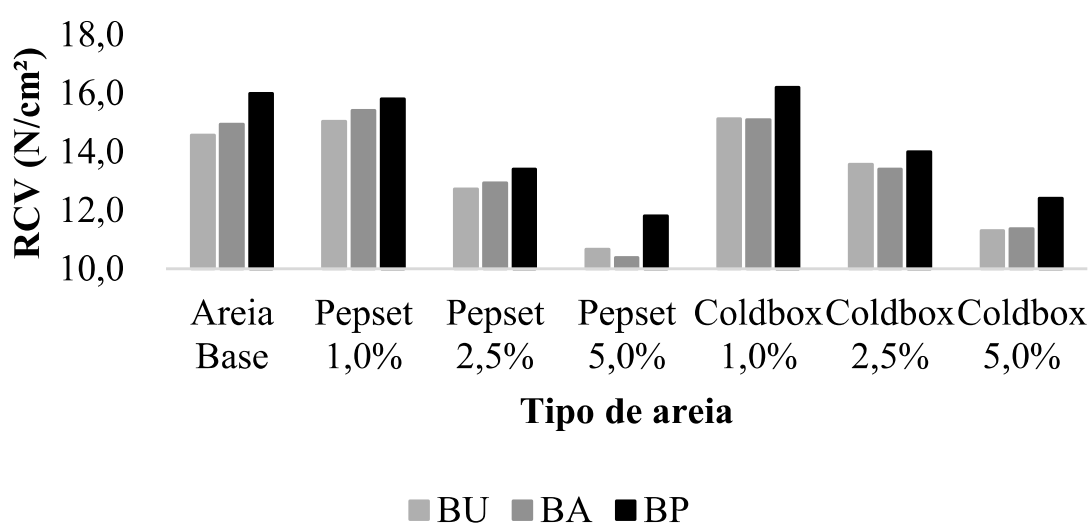
5.2 MISTURA DAS AREIAS COM BENTONITAS

Os ensaios tecnológicos são os mais importantes, pois estes preveem a resistência que será obtida, durante a confecção dos moldes.

O ensaio de resistência de compressão a verde, muito empregado na fundição, é a resistência que o molde suporta sem se quebrar, este parâmetro sofre muita alteração de acordo com a

compactabilidade da areia, por isso todas as misturas estavam com compactabilidade de $47\pm 1\%$. Os resultados de RCV obtidos em todas as areias e com todas as amostras de bentonita estão expressos na Figura 22.

Figura 22 – Resistência à compressão a verde das misturas



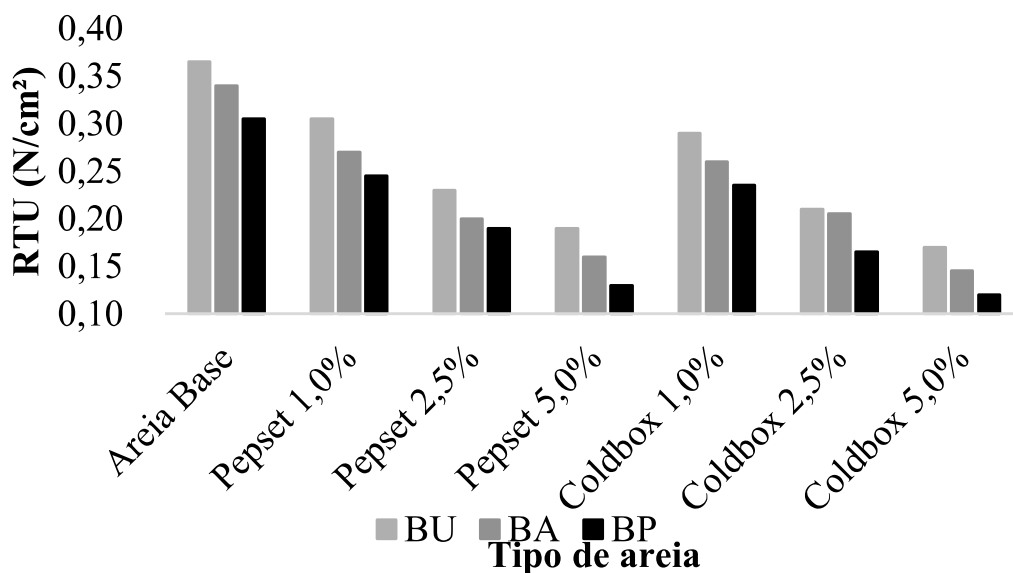
Fonte: Do Autor (2022).

Foi Assim como observaram Tilch et al. (2020), misturas com baixos teores de resina ColdBox apresentaram RCV ligeiramente superiores aos da areia base. No entanto, quando se aumentou a quantidade de resina, principalmente no caso da resina Pepset, observou-se que a resistência à compressão a verde diminuiu bastante, independentemente do tipo de bentonita utilizada. Esse comportamento valida que a contaminação por resíduos de resina da macharia é um fator intrínseco à redução do desempenho mecânico do sistema de areia a

verde. A redução da RCV em sistemas de moldagem pode ocasionar a quebra precoce dos moldes, ainda na fase de manuseio, ou a perda de precisão dimensional da peça fundida, devido à incapacidade do molde de suportar a pressão metalostática durante o processo de vazamento.

Foram realizados ensaios de resistência à tração a úmido (RTU) em paralelo com os ensaios de RCV, possibilitando uma análise complementar do impacto das resinas de macharia nas propriedades tecnológicas do sistema. Os resultados alcançados são mostrados na Figura 23.

Figura 23 – Resistência a tração a úmido das misturas



Fonte: Do Autor (2022).

Em todas as situações analisadas, constatou-se que a inclusão de resinas de macharia levou a uma diminuição considerável da

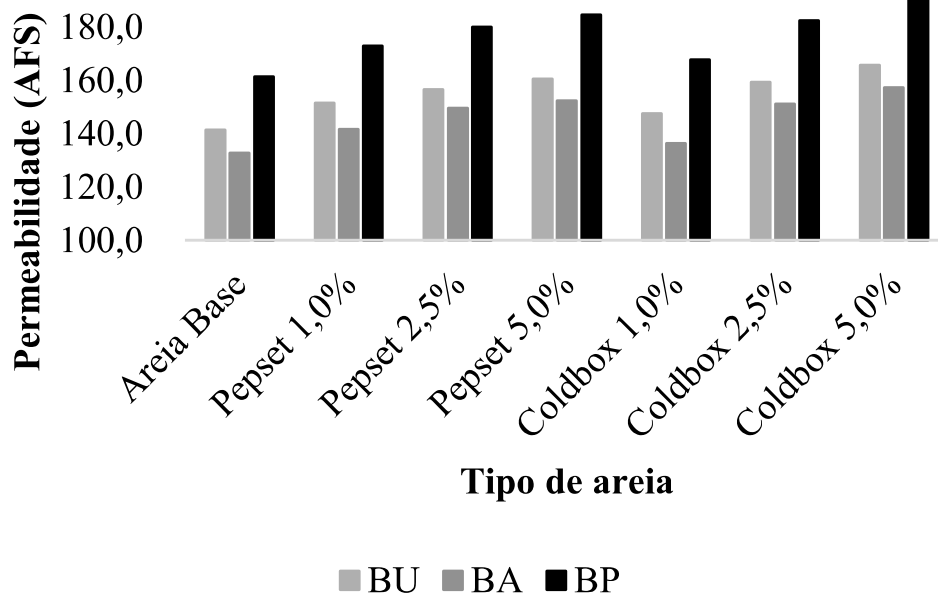
resistência à tração a úmido (RTU), um comportamento também descrito por Tilch et al. (2020) e Zymankowska-Kumon (2014). Isso acontece porque as resinas ColdBox e Pepset têm um caráter hidrofóbico, que impede que as moléculas de água se organizem em torno das partículas de bentonita, comprometendo a formação das pontes de hidrogênio que garantem a coesão da mistura. Além disso, resíduos de resinas podem inserir ânions e espécies orgânicas não totalmente degradadas, que podem afetar a camada de água adsorvida e a estabilidade das ligações interlamelares da esmectita, como comentado por Dragulet et al. (2022).

A redução da RTU aumenta a suscetibilidade a falhas por enfraquecimento da superfície do molde, principalmente durante o ataque térmico inicial do metal líquido. Entre os defeitos mencionados, além das escamas e do veiamento, estão: descascamento superficial, puxamento (peel-out), lavagem de molde (wash-out) e penetração metálica, todos relacionados à incapacidade do molde de manter uma coesão suficiente após ser aquecido (Gunn, 2011; Gupta & Tiwari, 2018). Estes defeitos, muitas vezes decorrentes do colapso local da película de bentonita, aumentam significativamente o refugo de produção, especialmente quando a mistura contém areia de macharia contaminada por resinas não totalmente degradadas em maiores proporções.

Os testes de permeabilidade foram executados nos mesmos espécimes que foram usados para medir a RCV, garantindo que as condições de compactação e estrutura fossem idênticas. A presença de resinas e a quantidade de finos inertes afetam a permeabilidade, que, segundo Romanus (2005) e em uma discussão mais ampla de Olubambi

et al., tende a diminuir com a adição de areia de macharia residual. (2021). Os resultados estão mostrados na Figura 24, o que possibilita uma avaliação conjunta dos efeitos da contaminação sobre as propriedades tecnológicas do sistema de moldagem em areia verde.

Figura 24 – Permeabilidade das misturas



Fonte: Do Autor (2022).

Os testes de permeabilidade mostraram um aumento dos vazios estruturais com o aumento do teor de resina na composição. Isso ocorre porque as partículas interagem menos entre si, o que favorece a formação de canais que permitem a passagem de ar, elevando assim os índices de permeabilidade. Embora este ensaio tenha uma sensibilidade

inferior à RCV e RTU, foi possível estabelecer uma relação consistente entre o aumento da permeabilidade e a criação de condições favoráveis para defeitos durante o vazamento. Segundo Romanus (2007), quanto maior o volume de vazios em uma mistura, maior a chance de defeitos como penetração metálica, explosão superficial e degradação do acabamento, o que afeta a qualidade final da peça fundida.

Em geral, constatou-se que o aumento da quantidade de resina causa mudanças indesejadas no comportamento da areia, aumentando a permeabilidade e, por sua vez, a propensão a defeitos de estabilidade do molde.

6 CONCLUSÃO

A caracterização tanto das bentonitas quanto das areias empregadas possibilitou afirmar, de maneira consistente, que a diminuição das propriedades tecnológicas do sistema está diretamente ligada à presença de resinas de macharia na mistura, e não à qualidade intrínseca das bentonitas analisadas. Todas as argilas foram consideradas adequadas para uso em fundição e se comportaram de acordo com seus perfis conhecidos, o que reforça que a contaminação da areia foi o fator determinante para a perda de desempenho.

Além disso, a comparação entre as duas areias destacou a influência significativa do módulo de finura nas características das areias a verde. Apesar de ter a mesma proporção de bentonita, a areia padrão que é mais fina obteve resultados inferiores em RCV e RTU quando comparada à areia comercial. Isso se deve ao fato de que a maior área superficial da areia mais fina requer mais tempo de mistura para que o ligante seja totalmente ativado, o que era esperado.

As bentonitas analisadas mostraram um desempenho equivalente ao que se observa no mercado de fundição, onde as bentonitas importadas costumam ter uma atividade esmectítica maior e uma melhor estabilidade térmica, o que foi corroborado pelos testes de AAM e pela identificação de fases por DRX. Embora as argilas nacionais sejam utilizáveis, elas apresentaram propriedades inferiores, o que reflete suas

características mineralógicas e os níveis de ativação a que foram submetidas.

Notou-se ainda que baixos níveis de resina ($\approx 1\%$) resultaram em um leve aumento da resistência à compressão a verde, comportamento já documentado na literatura para contaminações leves. No entanto, conforme os níveis de resina aumentavam, a RCV e a RTU diminuía drasticamente, o que sugere uma coesão do sistema menos comprometida e maior suscetibilidade a defeitos. Portanto, é aconselhável evitar a adição de areia de macharia em sistemas de areia a verde, principalmente quando não se tem a certeza de que as resinas passarão por uma degradação térmica completa.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Examinar o comportamento de outras bentonitas que servem como aglomerantes, incluindo aquelas com distintos níveis de ativação, origens geológicas variadas e diferentes composições mineralógicas.
- Testar o impacto de diversos sistemas de resinas na macharia, incluindo, além das resinas fenólicas e uretânicas, opções como silicato de sódio e processos híbridos.
- Executar estudos das propriedades mecânicas e tecnológicas de corpos de prova moldados sob as mesmas condições experimentais deste trabalho, possibilitando uma análise do comportamento em uma escala mais próxima da realidade industrial.

8 REFERÊNCIAS

ABIFA, **Guia ABIFA de Fundição: Anuário**. Associação Brasileira de fundição- ABIFA, 2020.

ABIFA, **Guia ABIFA de Fundição: Anuário**. Associação Brasileira de fundição- ABIFA, 2022.

BOENISCH, D. **Casting surfaces improved by water desalination**. Foundry Institute of the Rhine-Westphalian Technical University, Giesserei, 66. Aachen, 1979.

BOYLU, F. Optimization of foundry sand characteristics of soda-activated calcium bentonite. **Applied Clay Science**, v. 52(1-2), p. 104–108, 2011.

BRADSHAW, P. **Fundamentals of Green Sand Behavior in Modern Foundries**. *AFS Transactions*, v. 119, p. 45–54, 2011.

COMISSÃO DE ESTUDOS E MATÉRIAS PRIMAS – CEMP. **Bentonitas para Fundição – Determinação do inchamento**, CEMP 058, ABIFA, 2015.

COMISSÃO DE ESTUDOS E MATÉRIAS PRIMAS – CEMP.
Bentonitas para Fundição – Determinação da resistência à compressão a verde da mistura padrão, CEMP 060, ABIFA, 2015.

COMISSÃO DE ESTUDOS E MATÉRIAS PRIMAS – CEMP.
Bentonitas para Fundição – Determinação da resistência à tração a úmido da mistura padrão, CEMP 062, ABIFA, 2015.

COMISSÃO DE ESTUDOS E MATÉRIAS PRIMAS – CEMP.
Bentonitas para Fundição – Determinação da adsorção de azul de metileno pelo método do pirofosfato de sódio, CEMP 063, ABIFA, 2015.

COMISSÃO DE ESTUDOS E MATÉRIAS PRIMAS – CEMP.
Bentonitas para Fundição – Determinação da compactabilidade da mistura padrão, CEMP 065, ABIFA, 2015.

COMISSÃO DE ESTUDOS E MATÉRIAS PRIMAS – CEMP.
Bentonitas para Fundição – Preparação da mistura padrão, CEMP 068, ABIFA, 2015.

COMISSÃO DE ESTUDOS E MATÉRIAS PRIMAS – CEMP.
Bentonitas para Fundição – Determinação da adsorção de azul de metileno e do índice de estabilidade térmica após calcinação a 550 °C, CEMP 078, ABIFA, 2015.

COMISSÃO DE ESTUDOS E MATÉRIAS PRIMAS – CEMP.
Bentonitas para Fundição – Determinação do teor de umidade,
CEMP 105, ABIFA, 2015.

COMISSÃO DE ESTUDOS E MATÉRIAS PRIMAS – CEMP.
Bentonitas para Fundição – Determinação do teor de partículas grossas em materiais sob forma de pó, CEMP 109, ABIFA, 2015.

COMISSÃO DE ESTUDOS E MATÉRIAS PRIMAS – CEMP.
Bentonitas para Fundição – Areia padrão para ensaios em fundição,
CEMP E-01, ABIFA, 2015.

COMISSÃO DE ESTUDOS E MATÉRIAS PRIMAS – CEMP.
Bentonitas para Fundição – CEMP E-04, ABIFA, 2015.

CHEN, X.; LI, Y.; WANG, S. **Thermal behavior and structural evolution of bentonites under high temperatures.** *Applied Clay Science*, v. 172, p. 50–58, 2019.

DE LIRA, IITAMAR R. **Estudo de problemas metalúrgicos em camisas de moenda em ferro fundido cinzento.** [s.l.] UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO, 2022.

DEMATTE, C. L. **Caracterização de bentonitas para fundição.** Semana tecnológica de materiais. Sociedade Educacional de Santa Catarina - SOCIESC, 2003.

DRAGULET, F. et al. **Ion specificity of confined ion–water structuring and nanoscale surface forces in clays.** *arXiv preprint*, arXiv:2204.01631, 2022.

GHOSH, R.; DAS, S.; CHAKRABORTY, S. **Thermal decomposition mechanisms of sodium and calcium bentonites:** A comparative study. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 143, p. 1201–1213, 2021.

GUGGENHEIM, S.; MARTIN, R. T. **Definition of clay and clay mineral: Joint report of the AIPEA and CMS Nomenclature Committees.** *Clays and Clay Minerals*, v. 43, n. 2, p. 255–256, 1995.

GUESSER, W. L. **Estudo sobre as bentonitas brasileiras em areia de moldagem.** Tese de M. Sc., USP, São Paulo, 1982.

GUESSER, W. L., MASIERO, I. Masiero. **Bentonitas em areias de moldagem.** Congresso Anual de Fundação CONAF-ABIFA, São Paulo, 2003.

GUESSER, W. L.; BEZ GONÇALVES, A. J; ANTUNES, J. G. **Uma nova bentonita de alto desempenho para uso em fundição.** *Fundição e Materias Primas - ABIFA*, p. 35-43, 2021.

GUESSER, W.L.; MASIEIRO, I.; MUELLER, M. **Durabilidade de bentonitas em areia de moldagem.** Congresso Nacional de Fundição (CONAF), São Paulo, 1993.

GUNN, D. J. **Green sand molding properties and surface defects in ferrous foundries.** Metal Casting Journal, v. 57, n. 3, p. 18–29, 2011.

GUPTA, R.; TIWARI, S. **Defects in green sand moulding and their root causes: A review.** International Journal of Metalcasting, v. 12, p. 355–366, 2018.

GYARMATI, B.; KATONA, A.; SEBESTYÉN, Z. **Influence of bentonite structure on thermal stability and bonding performance.** Journal of Materials Science, v. 56, p. 10222–10236, 2021.

HERMANN, M. REINERT, M. I. DUARTE, I. R. **Processo Areia a Verde.** Blumenau- SC. p. 305, Nova Letra, 2014.

HOLTZER, M.; BOBROWSKI, A.; ŻYMANKOWSKA-KUMON, S. **Temperature influence on structural changes of foundry bentonites.** Journal of Molecular Structure, v. 1004(1-3), p. 102–108, 2011.

KAPLAN, M.; OZTURK, S. **Thermal resistance and hydration characteristics of modified bentonites.** Ceramics International, v. 46, p. 24201–24211, 2020.

KREMER-VEGA, L.; PARRA, R.; CÁRDENAS, J. **Effect of resin contamination on green sand systems used in ferrous casting.** Journal of Manufacturing Processes, v. 13, p. 103–111, 2011.

LIU, Q.; ZHANG, F.; CHEN, H. **Structural modification and thermal activation of smectites: Implications for industrial applications.** Clay Minerals, v. 54, p. 393–406, 2019.

MARTÍN-POSADILLO, J. M.; CANTERO, D.; GARCÍA-ROMERO, E. **Relationship between interlayer cations and cohesion forces in montmorillonite systems.** Applied Clay Science, v. 184, p. 105399, 2020.

OLIVEIRA, D. **Caracterização dos finos de areia de uma fundição e sua incorporação em argamassa de cimento.** Universidade Estadual Paulista, 2014.

OLUBAMBI, P. A.; ADEKUNLE, A.; OLUWAFEMI, O. **Influence of reclaimed sand and resin residues on green sand properties.** Journal of Materials Research and Technology, v. 15, p. 1544–1555, 2021.

PÉREZ-CALVO, A.; RIVERA, M.; MARTÍNEZ-LUQUE, M. **Thermal stability of bentonites for moulding applications.** Thermochemica Acta, v. 689, p. 178–187, 2020.

PERRY, A. S. B.; GUESSER, W. L. **Estabilidade térmica de bentonitas utilizadas como ligante em moldes para fundição.** Fundação & Matérias-Primas, ABIFA, 2020.

ROMANUS, A. **Moldagem em Areia a Verde: Manual de Defeitos e Soluções.** p. 478, Global Market, São Paulo, 2005.

ROSSITTI, S. M. Processos e variáveis de fundição. Grupo Metal, maio de 1993.

SCHEUNEMANN, R. **Regeneração de areia de fundição através de tratamento químico via processo fenton.** 71 p. Dissertação - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

SCHWARZER, D. **Advances in clay mineral thermal behavior analysis.** Clay Science Review, v. 37, p. 112–128, 2022.

SOUSA SANTOS, P. **Tecnologia de argilas: Vol. 1- Fundamentos.** p. 340, São Paulo, 1975.

Sousa Santos, P. **Tecnologia de argilas: Vol. 2- Aplicações.** p. 802, São Paulo, 1975.

TADESSE, H.; XU, R.; WANG, J. **Water adsorption and structural response of montmorillonite under variable thermal conditions.** Clays and Clay Minerals, v. 68, p. 523–536, 2020.

TILCH, W.; POLZIN, H.; FRANKE, M. Handbook on Bentonite-Bonded Moulding Material. **Schiele & Schön**, p. 362, 1ed. Berlim, 2020.

WETZEL, S. Woodland/alloy and its promising future. **Modern Casting, a publication of the American foundry society**, pp 16–20, 2019.

ZYMANKOWSKA-KUMON, S. Assessment Criteria of Bentonite Binding Properties. **Archives of Foundry Engineering**. v. 12, p.7–11, Kraków, 2014