NILSON LUIZ GUESSER

ESTUDO SOBRE BENTONITAS BRASILEIRAS EM AREIA DE MOLDAGEM

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para a obtenção do título de "Mestre em Engenharia".

Orientador: Prof. Dr. Ferdinando Cavallante

São Paulo

1982

FD-41

AGRADECIMENTOS

Ao professor Dr. Ferdinando Cavallante pela orientação e estímulo no desenvolvimento desta dissertação.

Ao professor Dr. Pêrsio de Souza Santos pelo ensinamento dos primeiros passos no assunto e pela inestimável cooperação no decorrer deste trabalho.

Aos integrantes da equipe que realizou este trabalho:

Téc. Edomar Manske, Téc. Suelly Veiga, Quím. Edmar Saul Marchese e Eng. Isaías Masiero.

Ao Eng. Cláudio Luiz Mariotto pelas discussões que certamente contribuíram para um melhor entendimento do assunto e pelas facilidades experimentais colocadas à disposição.

Ao Eng. (M. Eng.) Adalberto Bierrenbach de Souza Santos pelo apoio para a realização do trabalho, bem como pela revisão do texto.

Aos professores André Tschiptschin (M. Eng.) e Hélio Goldenstein (M. Eng.) pela orientação e auxílio na observação de amostras em microscópio eletrônico de varredura.

À professora Marina Viegas dos Santos pela orientação e auxílio na preparação de amostras para observação em microscópio eletrônico de varredura.

Aos técnicos do CPqD da Fundação Tupy S.A., ao Téc. Edison Correa do IPT e ao Eng. Arnaldo Romanus pela valiosa ajuda na realização de experiências.

À bibliotecária Helena de Fátima Nunes pela normalização das referências bibliográficas, assim como à Srta. Juliane Stahn e à Sra. Lizete Schwalbe pela datilografia do texto.

Aos técnicos Edomar Manske e Ivo Baumer pela confecção dos desenhos e fotografias que ilustram o trabalho.

Aos colegas da Fundação Tupy S.A. pelas discussões e sugestões dadas.

Às seguintes instituições, pelas facilidades experimentais colocadas à disposição do autor: Laboratório de Microscopia Eletrônica do Instituto de Física da USP, Departamento de Engenharia Metalúrgica da EPUSP, IPT e USIMINAS.

À Diretoria da Fundação Tupy S.A., em particular ao Prof. Dr. Adolar Pieske, por ter permitido e apoiado a realização deste trabalho no âmbito da Empresa.

LISTA DAS FIGURAS

Nº	TÍTULO	PÁG.
1	Estrutura da montmorilonita (esmectita) (17)	5
2	Morfologia do filme de bentonita sobre o grão de areia (22)	8
3	Estrutura do filme ligante entre dois grãos de areia (29)	9
4	Extrusão de bentonita entre dois grãos de areia (26),.....	10
5	Representação esquemática da disposição das plaquetas de argila, antes da preparação da mistura e na areia preparada (30)	10
6	Morfologia do filme ligante na região de condensação de vapor d'água (22)	11
7	Forças adesivas e coesivas, numa areia de moldagem (36)	12
8	Efeito do teor de umidade nas forças coesivas e adesivas, numa areia de moldagem	13
9	Influência do teor de umidade na resistência à compressão a verde de areia de moldagem (36)	14
10	Influência do tempo de mistura sobre a resistência à compressão a verde de areia de moldagem (36)	14
11	a) Resistência à compressão em função do teor de água, no sistema argila + água (40)	
	b) Distância basal entre as lamelas de esmectita em função do teor de água (37)	15
12	Propriedades de areias de moldagem eficientemente preparadas(44)	16
13	Representação esquemática de orientação de moléculas de água entre uma partícula de esmectita e grão de areia (47)	16
14	Ligação de moléculas de água nas superfícies de partículas de esmectita e na camada de hidratação dos cátions trocáveis (49) ...	18
15	Resistência à compressão como uma soma de duas contribuições: ligação de superfície e ligação de solvatação (49)	18
16	Permeabilidade e resistência à compressão a verde em função do teor de esmectita da argila (49)	19
17	Ordenação das moléculas de água pelos cátions trocáveis(50)	19

Nº	TÍTULO	PÁG.
18	Amostra ("pacotes") de bentonita sódica tratada (22)	21
19	Variação do teor de umidade num "pacote" de argila (52)	22
20	Moagem da bentonita durante a preparação da mistura (53)	22
21	Efeito do tempo de mistura sobre a dispersão de bentonita (22)	22
22	Aglomerados formados pela junção de "pacotes" de bentonita(52)	23
23	Resistência à compressão a verde em função do tempo de mistura (43)	24
24	Efeito do tipo de cátion trocável sobre o desenvolvimento de propriedades na mistura (53)	24
25	Relação entre tempo de mistura e resistência a verde, para di- versos tipos de bentonitas (55)	25
26	Representação esquemática da formação de defeitos de expansão (60)	26
27	Diagrama de escamas (59)	27
28	Resistência à tração a úmido em função da quantidade de carbona- to (79)	30
29	Máxima resistência à tração a úmido obtida com diversos trocado- res de cátions (79)	31
30	Resistência à tração a úmido máxima para 44 diferentes trocado- res de cátions (79)	31
31	Máxima resistência à tração a úmido em função do raio do cátion e da solubilidade do produto de reação (79)	32
32	Variação da resistência à tração a úmido, com troca de cátions através de misturas de sais de sódio (49)	32
33	Variação das propriedades da areia de moldagem, com adição do resíduo de evaporação de água (50)	33
34	Efeitos de diferentes compostos químicos sobre a resistência à tração a úmido (50)	34
35	Variação das propriedades da areia de moldagem com adição de HCl e posterior adição de Na_2CO_3 (49)	34

NR	TÍTULO	PÁG.
36	Influência dos ciclos de fundição sobre a resistência da areia de moldagem (80)	35
37	Diminuição da resistência a úmido com gasagem com SO_2 (80)	36
38	Efeito do sulfato de sódio sobre a resistência a úmido (80) ...	37
39	Aumento da resistência a úmido e diminuição da quantidade de sulfatos (solúveis) com adições de carbonato de bário (70)	37
40	Influência do lignossulfato de cálcio sobre a resistência a úmido (80)	38
41	Decréscimo da resistência à tração a úmido com adições de lignossulfato de cálcio (83)	38
42	Recuperação de resistência à tração a úmido com adições de carbonato de sódio em areias contendo lignossulfato de cálcio (83)	39
43	Diminuição da resistência a úmido com gasagem com CO_2 (80)	39
44	Troca de cátions em bentonita, com Na_2CO_3 e com $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 0,5\% \text{NaHCO}_3$ (84)	40
45	Influência do ácido fosfórico sobre a resistência a úmido (80).	40
46	Efeito de adições de cloreto de amônio sobre a resistência a úmido (80)	41
47	Peça fundida apresentando penetração por explosão (89)	42
48	Mecanismo de formação de penetração por explosão (92)	43
49	Representação esquemática do equipamento para determinação do fator de explosão (92)	44
50	Efeito do grau de compactação sobre o fator de explosão (92) ..	45
51	Influência do módulo de finura da areia-base sobre o fator de explosão (92)	45
52	Influência do teor de umidade sobre o fator de explosão (93) ..	46
53	Efeito do teor de bentonita sobre o fator de explosão (94)	47
54	Influências do tipo de argila e do tempo de mistura sobre o fator de explosão (92)	47
55	Influência de alguns aditivos sobre o fator de explosão (92)...	49

Nº	TÍTULO	PÁG.
56	Resultados de análise térmica diferencial de argilas (99)	50
57	Perda de água combinada em função da temperatura (36)	51
58	Mapa das minas de bentonita, ocorrências de argilas esmectíti - cas e usinas de beneficiamento (110)	57
59	Difratogramas de argilas esmectíticas brasileiras (18)	61
60	Difratogramas de argilas esmectíticas brasileiras (18)	62
61	Difratogramas de argilas esmectíticas brasileiras (18)	62
62	Difratogramas de raios X de argilas de Boa Vista e de bentoni - tas norte-americanas (2)	63
63	Termogramas de bentonitas brasileiras e americanas (2)	74
64	Análise térmica diferencial de bentonitas argentinas (118)	75
65	Diminuição da resistência à compressão a verde com calcinações sucessivas (117)	77
66	Decréscimo de adsorção de azul de metileno, em função do número de calcinações (117)	77
67	Variação da adsorção de azul de metileno em função da temperatu ra de pré-calcinação. Bentonitas sódicas argentinas e brasilei - ra (119)	78
68	Seqüência de preparação das amostras de bentonitas "in natura"	80
69	Troca de cátions por sódio nas amostras de bentonitas "in natu - ra"	81
70	Placa-teste de escamas (56)	85
71	Acompanhamento, por 2 meses, de uma areia de sistema	87
72	Variação do volume de estanho penetrado com a permeabilidade do corpo-de-prova de penetração. Resultados de Levelink e Berg(91)	88
73	Variação da incidência de penetração com a granulometria da areia-base	89
74	Peça-teste para avaliar a tendência à penetração por explosão (89)	89

Nº	TÍTULO	PÁG.
75	Resultados de ciclos sucessivos de fundição com bentonitas sódicas	98
76	Penetração por explosão em placa-teste. Resultados típicos obtidos com areias recicladas	100
77	Variação do tempo de escama e resistência à tração a úmido com o teor de bentonita, para as bentonitas sódicas argentina e brasileira, em areias de faceamento	101
78	Areia Rainha	104
79	Areia Paranaguamirim	104
80	Areia de Descalvado	105
81	Amostra ("pacotes") de bentonita sódica argentina (AR)	106
82	Amostra ("pacotes") de bentonita sódica brasileira (BR)	106
83	Amostra ("pacotes") de bentonita cálcica brasileira (BRC)	107
84	Amostra ("pacotes") de bentonita sódica americana (AM)	107
85	Areia de moldagem contendo bentonita sódica brasileira (BR) ...	108
86	Superfície de compactação de areia de moldagem contendo bentonita sódica brasileira (BR)	109
87	Superfície de compactação de areia de moldagem contendo bentonita sódica americana (AM)	110
88	Influência do tipo de bentonita, grau de compactação e teor de umidade sobre a morfologia do ligante na superfície de compactação	111
89	Detalhe do filme ligante entre dois grãos de areia	112
90	Extrusão de bentonita entre dois grãos de areia	112
91	Aspectos de ruptura do filme ligante	113
92	Resistência à compressão a verde em função do tempo de mistura	115
93	Variação da permeabilidade com o tempo de mistura	116
94	Efeito do tempo de mistura na resistência à compressão a verde	117
95	Efeito do tempo de mistura sobre a permeabilidade	118

NR	TÍTULO	PÁG.
96	Efeito do tempo de mistura sobre o teor de umidade (final), necessário para obter a compactabilidade desejada	119
97	Resistência à compressão a verde em função da compactabilidade, para misturas eficientemente preparadas	120
98	Permeabilidade em função da compactabilidade, para misturas eficientemente preparadas	121
99	Resultados de resistência à compressão a verde fornecidos por diversas bentonitas	122
100	Dispersabilidade de bentonitas sódicas brasileiras	123
101	Dispersabilidade de bentonitas. Amostras médias de lotes.....	125
102	Micrografias de areias de moldagem com diferentes bentonitas ..	126
103	Diagrama de variação da resistência à compressão a verde com o tempo de mistura	129
104	Efeito do amido de milho sobre as propriedades de uma areia de moldagem	131
105	Resultados de ciclos sucessivos de fundição. Bentonita sódica brasileira (BR)	132
106	Efeito de contaminantes na resistência à tração a úmido	140
107	Efeito de contaminantes (após repouso) sobre a resistência à tração a úmido	141
108	Efeito de recuperadores de resistência à tração a úmido, em areia contendo H_2SO_3	144
109	Efeito de recuperadores de resistência à tração a úmido, em areia contendo NH_4OH	145
110	Variação da resistência à tração a úmido em areia contendo NaCl	145
111	Efeito de recuperadores de resistência à tração a úmido, em areia de sistema com bentonita sódica brasileira (BR)	147
112	Recuperação de resistência à tração a úmido de areia com bentonita sódica brasileira (BR), após 10 ciclos de fundição	148
113	Efeito do tempo de repouso sobre a ação do carbonato de bário..	150

NR	TÍTULO	PÁG.
114	Efeito do teor de sulfatos sobre a ação do carbonato de bário . .	151
115	Efeito do carbonato de bário e hidróxido de bário sobre a resis- tência à tração a úmido	152
116	Efeito do carbonato de bário sobre a resistência à tração a úmido, em areia de moldagem sem adição de contaminantes	153
117	Troca de cátions em bentonita cálcica (BRC) por sódio e bário .	154
118	Resistência à tração a úmido em função da quantidade de carbona- to de sódio	156
119	Troca de cátions em bentonita cálcica brasileira (BRC), com di- ferentes tempos de cura	157
120	Peso de estanho penetrado e fator de explosão em função do teor de bentonita, para diversas bentonitas	164
121	Peso de estanho penetrado e fator de explosão em função do teor de bentonita, para diversas misturas de bentonitas	165
122	Peso de estanho penetrado e fator de explosão em função do tipo e teor de bentonita	166
123	Efeito do teor de argila ativa sobre a incidência de penetração por explosão	167
124	Influência da intensidade de compactação sobre a penetração ...	168
125	Influência do tempo de mistura sobre a incidência de penetração	170
126	Variação da incidência de penetração com a compactabilidade e com a granulometria da areia-base	171
127	Efeito da compactabilidade (teor de umidade) sobre a incidência de penetração por explosão. Areia de sistema	172
128	Influência do teor de amido de milho sobre a incidência de pene- tração	173
129	Ábaco para alteração do módulo de finura da areia-base, quando da substituição de bentonita sódica argentina (AR) por sódica brasileira (BR)	177
130	Curvas de degradação térmica de bentonitas sódica (BR) e cálcica (BRC) brasileiras	179

Nº	TÍTULO	PÁG.
131	Redução de adsorção de azul de metileno de bentonitas comerciais	180
132	Relação entre a constante de "queima" (K_M) e a redução de adsorção de azul de metileno	182
133	Representação esquemática de um circuito de areia de sistema (132)	192
134	Variação do teor de argila ativa num ciclo de fundição	196
135	Perfil térmico no molde (106)	203
136	Evolução da temperatura no molde, durante o resfriamento de uma placa (136)	206
137	Esquema para determinação do tempo de mistura acumulado	209
138	Influência do tempo de mistura por ciclo e do grau de renovação sobre o tempo de mistura acumulado	210

LISTA DAS TABELAS

Nº	TÍTULO	PÁG.
I	Argilominerais constituintes do grupo da montmorilonita ou esmectita (15).....	5
II	Capacidade de troca de cátions de argilominerais (18)....	6
III	Cátions trocáveis de algumas bentonitas (16).....	6
IV	Capacidade de troca de cátions de algumas bentonitas (19).....	7
V	Dados experimentais obtidos com bentonitas comerciais europeias e americanas (72).....	28
VI	Resistência à tração a úmido obtida com bentonitas monocatiônicas (78).....	29
VII	Relação entre raio iônico de cátion monovalente e máxima resistência à tração a úmido obtida (79).....	30
VIII	Resultados de areia de moldagem reciclada (80).....	36
IX	Efeito do tipo de bentonita sobre a incidência de penetração por explosão em peças fundidas (96).....	48
X	Perda de resistência à compressão a verde e radial (100).....	52
XI	Resultados de durabilidade de bentonitas obtidos com teste de Brooks (75).....	53
XII	Valores de "queima" de bentonitas, segundo vários autores	54
XIII	Valores de "queima" de bentonita, em função do tipo de areia-base e de aditivos (82).....	55
XIV	Relação de ocorrências de algumas argilas esmectíticas no Brasil (110).....	56
XV	Composição química e capacidade de troca de cátions de argilas esmectíticas e americanas, segundo diversos autores	59
XVI	Fórmulas estruturais de argilas esmectíticas brasileiras, calculadas a partir das análises químicas (7).....	60
XVII	Análises químicas de argilas esmectíticas argentinas (115)	60
XVIII	Fórmulas estruturais de argilas esmectíticas argentinas, calculadas a partir das análises químicas (115).....	61
XIX	Cátions trocáveis nas esmectitas de Boa Vista, Campina Grande (1,2).....	64
XX	Capacidade de troca de cátions e cátions trocáveis naturais de argilas esmectíticas brasileiras (7).....	65

NO	TÍTULO	PÁG.
XXI	Resultados de análise por raio X de esmectitas argentinas (115).....	66
XXII	Cátions trocáveis de algumas argilas esmectíticas argentinas (115).....	66
XXIII	Características de argilas esmectíticas brasileiras, no estado natural, como aglomerantes de areia de moldagem (114).....	68
XXIV	Características de argilas esmectíticas brasileiras na forma sódica, como aglomerantes de areia de moldagem (114).....	68
XXV	Resistência à compressão a verde de areias com bentonitas sódicas brasileira e americana (117).....	69
XXVI	Amostras de bentonitas argentinas ensaiadas, cujos resultados constam nas tabelas XXVII, XXVIII e XXX (116).....	69
XXVII	Resistência à compressão a verde para diversos teores de umidade com bentonitas argentinas. Dados retirados de figuras da referência (116).....	70
XXVIII	Resistência à compressão a seco, para bentonitas argentinas (116).....	71
XXIX	Inchamento de algumas argilas esmectíticas e brasileiras (7).....	72
XXX	Resultados de alguns ensaios com bentonitas argentinas (116).....	73
XXXI	Temperaturas de perda de hidroxilas, obtidas por análise térmica diferencial de bentonitas argentinas (118).....	76
XXXII	Temperaturas de perda de hidroxilas, obtidas por análise térmica diferencial de bentonitas brasileiras e americanas (2).....	76
XXXIII	Bentonitas comerciais estudadas.....	80
XXXIV	Características das bentonitas examinadas.....	81
XXXV	Características granulométricas das areias-base utilizadas.....	82
XXXVI	Características do pó de carvão utilizado.....	82
XXXVII	Características das amostras de bentonitas examinadas, na primeira etapa do estudo de dispersabilidade.....	84
XXXVIII	Efeito da granulometria da areia-base sobre a incidência de penetração.....	88

NO	TÍTULO	PÁG.
XXXIX	Resultados de ciclos de fundição. Bentonita sódica brasileira (BR).....	94
XL	Resultados de ciclos de fundição. Bentonita sódica argentina (AR).....	95
XLI	Resultados de ciclos de fundição. Bentonita sódica americana (AM).....	96
XLII	Resultados de ciclos de fundição. Bentonita sódica alemã (AL).....	97
XLIII	Resultados médios de ciclos de fundição.....	99
XLIV	Resultados de ensaios com amostras médias de lotes. Bentonita sódica argentina (AR).....	123
XLV	Resultados de ensaios com amostras médias de lotes. Bentonita sódica brasileira (BR).....	124
XLVI	Resultados de ensaios com amostras médias de lotes. Bentonita cálcica brasileira (BRC).....	124
XLVII	Efeito do teor de amido de milho sobre as propriedades de areia de moldagem.....	130
XLVIII	Resultados de ciclos de fundição, empregando-se bentonita sódica brasileira (BR).....	132
IL	Influência da temperatura de secagem sobre as propriedades da areia de moldagem.....	133
L	Concentração de cátions e de ânions em areias recicladas	134
LI	Concentração de contaminantes em areia de sistema, contendo bentonita sódica brasileira (BR).....	135
LII	Concentração de íons em bentonitas.....	135
LIII	Teores de cloretose e de sulfatos (solúveis) em areias de moldagem recicladas.....	136
LIV	Contribuições da bentonita e da água ao acúmulo de cloretos em areia reciclada.....	137
LV	Características de águas industriais na região de Joinville.....	138
LVI	Influência de contaminantes que acompanham a água sobre a resistência à tração a úmido.....	138
LVII	Efeito de contaminantes sobre a resistência à tração a úmido.....	139
LVIII	Efeito de contaminantes (após repouso) sobre a resistência à tração a úmido.....	140

Nº	TÍTULO	PÁG.
LIX	Efeito de recuperadores de resistência à tração a úmido.. Areia contendo H_2SO_3	142
LX	Efeito do carbonato de bário sobre a resistência à tração a úmido. Areia contendo H_2SO_3	143
LXI	Efeito de recuperadores de resistência à tração a úmido . Areia contendo NH_4OH	143
LXII	Efeito do carbonato de bário sobre a resistência à tração a úmido, em areia contendo $NaCl$	144
LXIII	Efeitos de recuperadores de resistência à tração a úmi - do, em areia de sistema com bentonita sódica brasileira (BR).....	146
LXIV	Teores de nitrogênio em areia de sistema.....	147
LXV	Efeito de adições de carbonato de bário em areia de molda gem contendo bentonita sódica brasileira (BR), após 10 ci clos de fundição.....	148
LXVI	Resistência à tração a úmido de areia de moldagem (sem re posou).....	149
LXVII	Efeito do carbonato de bário sobre a resistência à tração a úmido. Sem adição de contaminantes.....	153
LXVIII	Resultados de ensaios em misturas padrão. Bentonitas " in natura".....	155
LXIX	Resistência à tração a úmido de amostras que sofreram tro ca de cátions. Repouso de 24 h.....	155
LXX	Resistência à tração a úmido de amostras que sofreram tro ca de cátions. Repouso de 50 h.....	156
LXX	Fator de explosão em função do tipo e teor de bentonita .	163
LXXII	Fator de explosão em função do tipo de bentonita.....	164
LXXIII	Efeito do teor de argila ativa sobre a incidência de pene tração por explosão. Areia de sistema.....	166
LXXIV	Fator de explosão de areias com diferentes bentonitas , tempos de mistura e compactabilidades.....	169
LXXV	Efeito da granulometria da areia-base e da compactabilida de sobre o fator de explosão.....	171
LXXVI	Redução de adsorção de azul de metileno em função da tem peratura de calcinação, para amostras de bentonitas cálc icas brasileiras de Boa Vista, Campina Grande.....	179

Nº	TÍTULO	PÁG.
LXXVII	Estimativas de constante de "queima" de bentonitas.....	183
LXXVIII	Resultados do sistema de areias exemplificado.....	184
LXXIX	Constante de "queima", adição de bentonita e teor de fi - nos inorgânicos acumulado, para o sistema de areias exem- plificado.....	185
LXXX	Temperaturas de degradação térmica de argilas (136).....	203

S U M Á R I O

	PÁG.
1. INTRODUÇÃO	01
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	04
2.1. Bentonitas - aspectos fundamentais	04
2.2. Bentonitas em areia de moldagem a verde	08
2.2.1. Teoria da ação ligante	08
2.2.2. Preparação da mistura	20
. aspectos conceituais	20
. influência das características da bentonita	23
2.2.3. Defeitos de fundição	25
2.2.3.1. Escamas	25
2.2.3.2. Penetração por evaporação explosiva d'água ..	42
. descrição do defeito e mecanismo de formação	42
. influência de algumas variáveis sobre a inci	
dência de penetração	44
2.2.4. Durabilidade de bentonitas	49
. generalidades.....	49
. determinação da durabilidade de bentonitas	52
. informações da literatura sobre durabilidade de bento	
nitas	54
2.3. Bentonitas brasileiras	55
2.3.1. Ocorrência de jazidas	55
2.3.2. Análise química, grau de pureza e cátions trocáveis ...	58
2.3.3. Resistência à compressão a verde e a seco	67
2.3.4. Sensibilidade da ligação à umidade	71
2.3.5. Durabilidade	73
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	79
3.1. Programa de trabalho	79
3.2. Materiais utilizados	79
3.3. Estudo da morfologia de bentonitas em areia de moldagem	83
3.4. Estudo da dispersabilidade	83
3.5. Estudo da tendência a escamas	84
3.6. Estudo da tendência a penetração por explosão	86
3.7. Estudo da durabilidade de bentonitas	90
3.8. Detalhes dos ciclos de fundição	90

	PÁG.
3.9. Detalhes dos ensaios de laboratório	91
4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	93
4.1. 1ª série experimental - Caracterização do comportamento de bentonita sódica brasileira	93
4.1.2. Resultados	93
4.1.3. Discussão	102
4.2. 2ª série experimental - Estudo detalhado das várias características	103
4.2.1. Morfologia de bentonitas em areia de moldagem	103
4.2.2. Dispersabilidade	115
4.2.3. Escamas	130
4.2.4. Penetração por evaporação explosiva d'água	162
4.2.5. Durabilidade	178
5. CONCLUSÕES	186
6. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	189
7. APÊNDICE	192
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	211

R E S U M O

Apresenta-se um estudo sobre bentonitas brasileiras em areia de moldagem a verde, objetivando-se examinar o seu comportamento com relação à incidência dos defeitos de fundição denominados de "escamas" e "penetração por explosão", bem como avaliar a sua durabilidade em areia de sistema.

São discutidos, com base na literatura, aspectos fundamentais de bentonitas em areia de moldagem e os mecanismos de formação dos defeitos de fundição em estudo. Apresentam-se também informações da literatura sobre bentonitas brasileiras.

O trabalho experimental, conduzido principalmente com uma bentonita sódica brasileira comercial, de Boa Vista, Campina Grande, considerada de boa qualidade, revelou que a incidência de escamas e de penetração por explosão é maior com a bentonita sódica brasileira do que com as bentonitas sódicas naturais americana e argentina.

Esta alta tendência a escamas da bentonita sódica brasileira seria devido, principalmente, à presença de contaminantes na areia de moldagem (sulfatos e sulfitos, cloretos e amônia) provenientes de diversas fontes (pó de carvão, bentonita, água, etc.). Os contaminantes diminuem a resistência a úmido e verificou-se que este efeito é mais acentuado nas bentonitas sódicas tratadas (brasileira e alemã) do que nas sódicas naturais (americana e argentina). Além disso, as bentonitas sódicas brasileiras de Boa Vista, Campina Grande, Paraíba, possuem maiores teores de cloretos do que as bentonitas argentina, alemã e americana, de modo que é maior a introdução destes contaminantes com o uso de bentonita sódica brasileira. Verificou-se também que a influência de sulfatos (e sulfitos) solúveis e da amônia em diminuir a resistência a úmido poderia ser neutralizada por adição de carbonato de bário.

Com relação à penetração por explosão, o comportamento da bentonita sódica brasileira seria devido à alta permeabilidade da areia de moldagem (provocada pela elevada dispersabilidade desta bentonita) e ao alto fator de explosão (devido à morfologia do filme ligante sobre o grão de areia).

A granulometria da areia-base seria a principal variável sobre a qual poder-se-ia atuar, no sentido de minimizar a incidência de penetração, apresentando-se inclusive um abaco para alteração do módulo de finura, quando da substituição de bentonitas.

Os resultados experimentais mostraram também que as bentonitas de Boa Vista, Campina Grande, apresentam durabilidades bastante distintas, sendo

que a durabilidade da bentonita sódica brasileira em exame é sensivelmente inferior à das sódicas naturais.

Propõe-se ainda um método para estimativa do consumo de bentonitas em areia de sistema, a partir de resultados de ensaios de laboratório.

ABSTRACTS

A study about brasilian bentonites in green sand moulding is presented. The main objective is the evaluation of its behaviour concerning to the incidence of scab and explosion penetration defects, as well as its durability in foundry system sands.

The fundamental aspects related to bentonites in green sand and the mechanisms of the refered casting defects are discussed. It is also presented general data about brasilian bentonites based on the technical literature.

The experimental work was carried out mainly with a good quality foundry grade brasilian sodium bentonite from Boa Vista - Campina Grande - Paraíba. The results showed that the scab and explosion penetration tendency was high when the brasilian sodium bentonite was used, in comparison with natural sodium bentonites, such as the american and the argentine ones.

This high scab tendency caused by the brasilian sodium bentonite would be explained by the presence of tramp compounds in the molding sand (chlorides, sulfates and ammonium). This compounds lower the wet tensile strength and this effect is greater in the case of the treated sodium bentonites (brasilian and german) than in the natural sodium bentonites (american and argentine). In addition to this influence, the chloride content of the brasilian sodium bentonites from Boa Vista - Campina Grande is higher than the amount of this kind of compound in the argentine, american and german bentonites.

The results, however, showed that it is possible to supress the mentioned effect of soluble sulfates and ammonium, in lowering the wet tensile strength, by additions of barium cabonate.

The adverse effect of the brasilian sodium bentonite, concerning to the high explosion penetration tendency, would be attributed to the high permeability of the molding sand promoted by the high dispersion tendency of this particular bentonite, and to the high explosion factor due to the morphology of the binder film over the sand grains.

This high tendency to penetration defects in this case could be minimized if it is provided an increase of the grain fineness number of the base sand. The available data for the suitable alterations, when the bentonites are to be changed, are presented in a nomogram.

The experimental results also demonstrated that the bentonites from Boa Vista - Campina Grande present very different durabilities and that the durability of the tested brasilian sodium bentonite is appreciably lower than the natural sodium bentonites.

It is finally proposed a method for estimating the bentonite consumption in foundry sand systems, based on the data resulting from laboratory tests.

1. INTRODUÇÃO

O processo de moldagem em areia a verde tem recebido constantes a primoramentos, sejam de equipamentos, sejam de materiais, o que continua acre denciá-lo como um dos mais vantajosos, principalmente em produção seriada de peças pequenas e médias, apesar da concorrência crescente dos processos com ligantes químicos.

Sabe-se que o ligante é o principal constituinte de uma areia de moldagem, e daí o esforço em se conhecer melhor o comportamento de cada tipo de ligante, comportamento este que inclusive delimita a aplicabilidade de cada processo de moldagem. Da bentonita, ligante utilizado em areia a verde, exige-se uma série de propriedades, que podem ser sintetizadas como se segue:

- fornecer boa moldabilidade à areia;
- apresentar baixa tendência a defeitos de fundição;
- fornecer boa desmoldabilidade;
- possuir alta durabilidade.

Geralmente uma bentonita não satisfaz simultaneamente todas estas exigências. Assim, por exemplo, a bentonita sódica natural americana apresenta baixa tendência a provocar defeitos de fundição e possui alta durabilidade, fornecendo entretanto baixos valores de propriedades a verde (de modo que a moldabilidade da areia de moldagem nem sempre é satisfatória) e resultando também em dificuldades de desmoldagem. Deste modo, é comum a utilização conjunta de bentonita sódica natural com bentonita cálcica, já que esta última fornece boas propriedades a verde e ótima desmoldabilidade (suas deficiências seriam com relação a defeitos de fundição e durabilidade). Esta associação de bentonitas sódica e cálcica, amplamente empregada nos Estados Unidos da América, espalhou-se para outros países, e é ainda usual no Brasil.

No Brasil, a substituição de bentonitas importadas em fundição iniciou-se com a bentonita cálcica, e esta etapa foi efetuada sem grandes dificuldades técnicas, já que existem bentonitas cálcicas brasileiras que fornecem propriedades semelhantes às americanas. Entretanto, a substituição de bentonitas sódicas importadas tem sido realizada com dificuldades, principalmente no que se refere à tendência a defeitos de fundição e durabilidade, de modo que ainda é bastante grande a quantidade de bentonitas sódicas importadas.

Os problemas encontrados com a utilização de bentonitas sódicas, brasileiras, baixa durabilidade e alta incidência de defeitos de fundição,

principalmente escamas e penetração por explosão, conduziram então ao seguinte questionamento: "o que deve ser alterado no processamento das bentonitas e na tecnologia de fundição de modo a viabilizar a utilização ampla de bentonitas brasileiras?".

O presente estudo enquadra-se assim nesta linha de trabalho, examinando-se o comportamento de algumas bentonitas brasileiras, comparativamente às importadas. Deste modo, o trabalho origina-se de uma dificuldade prática, e esta orientação tecnológica influenciou todo o planejamento experimental. Daí decorre a sua relativa abrangência, examinando-se uma série de aspectos.

Deve-se mencionar ainda que a grande diversidade de aplicações de argilas torna o seu estudo uma área comum a diferentes especialidades da engenharia, o que resulta muitas vezes em dificuldades de comunicação entre os setores envolvidos. Isto é particularmente sensível na área de fundição, pois as dificuldades verificadas na utilização de bentonitas brasileiras em areia de moldagem, apesar de conhecidas, não foram suficientemente divulgadas de modo a despertar o interesse das equipes brasileiras de especialistas em argilas, que tem publicado valiosos trabalhos principalmente na área de fluidos para perfuração de poços de petróleo (1-13).

Ressalta-se ainda que a correlação entre conhecimento fundamental e comportamento da bentonita em areia de moldagem nem sempre é suficiente para explicar os fatos práticos, muitas vezes devido à inexistência de modelos que representem os fenômenos em questão. Deste modo, procura-se, na análise bibliográfica, ressaltar os modelos existentes e, nas discussões dos resultados do presente trabalho, sugerir mecanismos que aprimorem o entendimento dos fenômenos registrados.

Na revisão bibliográfica que se segue, apresentam-se inicialmente alguns aspectos fundamentais sobre bentonitas. Posteriormente examina-se o comportamento de bentonitas em areia de moldagem a verde, procurando-se caracterizar as solicitações impostas ao ligante e, portanto, os requisitos desejáveis de uma boa bentonita. Seguem-se então algumas informações da literatura a respeito de bentonitas brasileiras, comparando-as com bentonitas estrangeiras.

No trabalho experimental, estudou-se o comportamento de bentonitas com relação a tendências a defeitos de fundição (escamas e penetração por explosão) e durabilidade, aspectos considerados problemáticos quando da substituição de bentonitas sódicas importadas por brasileiras.

Objetivando ainda gerar conhecimento fundamental que permitisse uma melhor compreensão dos resultados obtidos, realizaram-se estudos de morfologia de bentonitas em areia de moldagem e de dispersabilidade de bentonitas.

Além disso, para o tratamento de certos resultados da literatura, bem como dos obtidos no presente trabalho, foi necessário que se dispusesse de um modelamento matemático de sistemas de areia. Este modelamento, parcialmente existente na literatura, foi aprimorado de modo a envolver todos os aspectos onde tal abordagem fez-se necessária, sendo apresentado na Apêndice deste trabalho.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Bentonitas - aspectos fundamentais

O termo bentonita é definido, segundo a "Terminologia de Materiais Refratários da ABNT", como argila montmorilonítica (esmectítica), muito plástica, proveniente de alteração de cinzas vulcânicas (14). Assim, o termo bentonita está ligado a uma origem geológica específica (15). Entretanto, este nome foi estendido para argilas montmoriloníticas (esmectíticas) não originárias de cinzas vulcânicas, que apresentassem propriedades equivalentes às de origem de cinzas vulcânicas (15).

As bentonitas apresentam, além da montmorilonita (esmectita), certa quantidade de impurezas, como feldspato, quartzo, gipsita, carbonato de cálcio, biotita, mica, magnetita, pirita, etc (16). Estes minerais acessórios afetam significativamente o comportamento da bentonita na areia de moldagem, como a resistência à compressão a verde, a seco e a quente (16).

A montmorilonita (esmectita), principal constituinte da bentonita, possui a estrutura cristalina representada na figura 1, constituída por duas folhas tetraédricas de silicato, com uma folha central octaédrica, unidas entre si por oxigênios comuns às folhas (15). A figura 1, apresenta uma estrutura idealizada, já que o alumínio da folha octaédrica pode ser substituído isomorficamente por magnésio, ferro e outros, bem como o silício das folhas tetraédricas pode sofrer substituição pelo alumínio (15). Isto resulta na formação de séries contínuas de argilominerais, cujos membros extremos constam da tabela I. Observa-se nesta tabela que o termo montmorilonita designa tanto um argilomineral como o grupo de argilominerais. Deste modo, tem-se procurado introduzir o termo esmectita para designar o grupo de argilominerais (15), nomenclatura que será utilizada neste trabalho.

A substituição isomórfica resulta também no desbalanceamento de cargas na estrutura cristalina, o que é compensado pela presença de cátions externos à camada de sílica. Ca^{++} , Mg^{++} , H^+ , K^+ , Na^+ são os cátions mais comumente encontrados (17), e não estão fixados irreversivelmente, podendo ser trocados por outros cátions (15).

FIG. 1 : Estrutura da montmorilonita (esmectita) (17).

TABELA I: Argilominerais constituintes do grupo da montmorilonita ou esmectita (15).

Argilomineral	Fórmula estrutural da metade da célula unitária
Montmorilonita	$0,33 M^{+} \cdot (Al_{1,67} Mg_{0,33}) Si_4 O_{10} (OH)_2$
Saponita	$0,33 M^{+} \cdot Mg_3 (Si_{3,67} Al_{0,33}) O_{10} (OH)_2$
Sauconita	$0,33 M^{+} \cdot (Mg, Zn)_3 (Si_{3,67} Al_{0,33}) O_{10} (OH)_2$
Hectorita	$0,33 M^{+} \cdot (Mg, Li)_3 (Si_{3,67} Al_{0,33}) O_{10} (OH)_2$
Beidelita	$0,33 M^{+} \cdot Al_2 (Si_{3,67} Al_{0,33}) O_{10} (OH)_2$
Nontronita	$0,33 M^{+} \cdot Fe_2 (Si_{3,67} Al_{0,33}) O_{10} (OH)_2$
Volconscoíta	$0,33 M^{+} \cdot (Fe, Cr, Al)_2 (Si, Al)_4 O_{10} (H)_2$

OBS. : M^{+} representa o cátion trocável.

A habilidade com que os argilominerais retêm cátions de forma trocável é medida pela capacidade de troca de cátions (CTC) (15). As esmectitas apresentam alta capacidade de troca de cátions, como mostra a tabela II. Valores típicos de algumas bentonitas podem ser vistos nas tabelas III e IV. A capacidade de troca de cátions, na esmectita, é principalmente função da substituição isomórfica no reticulado (80% da CTC) e, em menor escala, de ligações químicas interrompidas ao longo das arestas (20% da CTC) (15).

TABELA II: Capacidade de troca de cátions de argilominerais (18).

Argilomineral	CTC (meq/100 g)
Caulinita	3 - 15
Haloisita - $2H_2O$	5 - 10
Haloisita - $4H_2O$	10 - 40
Esmectita	80 - 150
Ilita	10 - 40
Vermiculita	100 - 150
Clorita	10 - 40
Sepiolita - atapulgita	20 - 30

TABELA III: Cátions trocáveis de algumas bentonitas (16).

Tipo de bentonita	Ca^{++}	Mg^{++}	Na^+	K^+	CTC (meq/100g)
Sódica natural (Wyoming)	20 - 30	2 - 5	65	1 - 2	85 - 100
Cálcica (Mississippi e Alabama)	74 - 84	ND	1 - 2	ND	75 - 85
Tratada (Europa)	ND	ND	ND	ND	80 - 100

ND - não determinado

TABELA IV: Capacidade de troca de cátions de algumas bentonitas (19).

tipo de bentonita	procedência	CTC (meq/100 g)
Sódica natural	Wyoming - EUA	88
Cálcica	EUA	69
Cálcica	Mediterrâneo	52
Cálcica	Suiça	62
Cálcica (basáltica)	Mediterrâneo	90

Deve-se mencionar ainda que o tipo de substituição isomórfica não afeta somente a capacidade de troca de cátions, mas também a intensidade da interação que se estabelece entre o cátion trocável e o reticulado da esmectita. Grim (17) considera que, devido às distâncias envolvidas, a substituição isomórfica na folha tetraédrica resulta em interação mais forte com o cátion trocável do que a substituição isomórfica na folha octaédrica.

É possível ainda a transformação de uma esmectita cálcica em sódica, através da troca de cátions Ca^{++} por Na^+ (6, 15-19). Esta troca de cátions é uma reação química de dupla troca, sendo usualmente realizada com carbonato de sódio. A reação pode ser expressa por (6):

Entretanto, diferentes argilas esmectíticas podem apresentar diferentes respostas a este processamento (20). Assim, Zandonadi (21) mostrou que a velocidade de troca de cátions por Na^+ depende da natureza do argilomineral, verificando que em argilas nontroníticas a velocidade de troca é menor do que em argilas montmoriloníticas. Hoffmann (19) também menciona que as características mineralógicas da bentonita afetariam a velocidade de troca de cátions, comentando que bentonitas basálticas praticamente não sofreriam troca por sódio.

Também o tipo de cátion trocável pré-existente na esmectita poderia influenciar a velocidade de troca, observando-se que a presença de grande quantidade de Mg^{++} dificultaria a troca de cátions (19).

O aquecimento facilitaria a troca de cátions (19), o que também foi verificado com esmectitas de Campina Grande, em trabalhos de Kiminami e Ferreira (10, 11). Entretanto, estes últimos autores concluem que longos tempos de cura (para troca de cátions) conduzem a uma deterioração nas propriedades da esmectita sódica; porém, a causa desta aparente anomalia não está clara (10-12).

Estes são alguns aspectos conceituais a respeito de bentonitas, necessários à compreensão de seu comportamento em areia de moldagem a verde, assunto discutido a seguir.

2.2 Bentonitas em areia de moldagem a verde

2.2.1 Teoria da ação ligante

Inicialmente apresentam-se aspectos morfológicos do filme ligante em areia de moldagem a verde. A figura 2 mostra a distribuição de bentonita sobre o grão de areia (22). Este aspecto flocular da bentonita foi verificado por vários autores (23-30). Quando a areia de moldagem é compactada, as ligações entre os grãos estabelecem-se como apresentado na figura 3 (29).

FIG. 2 : Morfologia do filme de bentonita sobre o grão de areia. 6% bentonita sódica tratada (alemã) (22).

FIG. 3 : Estrutura do filme ligante entre dois grãos de areia. 6 % bentonita sódica natural (americana). 840 X (29).

Em condições de alto teor de bentonita, alto teor de umidade ou alto grau de compactação, o filme de bentonita tende a ser extrudado (26), apresentando-se como na figura 4. A compactação por compressão reduziria o aspecto flocular da bentonita, apresentando-se esta em pacotes, enquanto a estrutura resultante de compactação por impactos seria ainda flocular (26).

Certos componentes da areia de moldagem, como pó de carvão, argila inerte e amido de cereal, acomodam-se principalmente entre os canais da estrutura flocular da bentonita (26,30).

Com base nestas observações, Wenninger e Green (30) sugerem um modelo de ligação entre as plaquetas de argila, como apresentado na figura 5. Segundo estes autores (30) a esmectita, antes da preparação da mistura, apresentar-se-ia em "pacotes" (figura 5-a), existindo quase que exclusivamente interações face a face. Após a preparação da mistura, as plaquetas de esmectita arranjar-se-iam segundo a figura 5-b, estabelecendo ainda apenas interações face a face (30). É claro que isto é uma simplificação da realidade, pois um exame atento da figura 2 sugere também a existência de interações face a aresta.

FIG. 4 : Extrusão de bentonita entre dois grãos de areia (26).

De qualquer modo, as interações face a face devem ser importantes pois, em caso contrário, o filme ligante não apresentaria o escoamento apresentado na figura 6, obtida após ensaio interrompido de resistência à tração à úmido.

FIG. 5: Representação esquemática da disposição das plaquetas de argila, antes da preparação da mistura (a) e na areia preparada (b) (30).

FIG. 6 : Morfologia do filme ligante na região de condensação de vapor d'água. 9% bentonita sódica alemã (tratada) 1000 X (22).

Existem ainda desenvolvimentos teóricos nos quais procurou-se calcular a resistência de areias de moldagem (31-33). Entretanto, como a morfologia real deste sistema é muito complexa, e difere portanto sensivelmente dos modelos (simples) adotados, os resultados obtidos não tem sido ainda satisfatórios (34). Na verdade, o estágio atual do conhecimento parece caracterizar-se ainda pelos aprimoramentos dos modelos que procuram explicar, qualitativamente, a resistência de areias de moldagem, modelamentos estes que são descritos a seguir.

A resistência de uma areia de moldagem pode ser entendida como devido à contribuição de duas parcelas: a adesão (da argila ao grão de areia)

e a coesão (da argila). A adesão reflete-se na resistência da interface areia /argila, sendo responsável pela aderência da argila a outras partículas. A coesão afeta a resistência interna da argila, ou seja, na areia de moldagem condiciona a resistência interna do filme de argila que envolve os grãos (35-37) (fig. 7). Estes conceitos (adesão e coesão), assim aplicados, não o são de modo rigorosamente conceitual (38), pois como a ruptura provavelmente sempre ocorre na água presente, a denominada adesão é na verdade a coesão do filme de água entre o grão de areia e a partícula de argila, e a chamada coesão da argila é na verdade a coesão do filme de água entre as partículas de argila. Apesar desta imprecisão de denominação, estes conceitos tem sido assim aplicados na literatura, explicando uma série de fenômenos, e serão aqui utilizados.

FIG. 7 : Forças adesivas e coesivas, numa areia de moldagem (35).

O teor de umidade da areia de moldagem influencia tanto a adesão como a coesão, e seu efeito pode ser visto na figura 8, adaptada de trabalhos da literatura (31, 35, 36, 39). Observa-se nessa figura que acima de 15% umidade (em relação à argila), a coesão decresce (39) enquanto a adesão cresce com o aumento do teor de umidade (31, 35).. A aderência de areia de moldagem excessivamente úmida ao modelo de fundição, é uma evidência deste fato (40) . Para cada tipo de argila existe um teor de umidade em que a adesão é igual à coesão, que é conhecido por ponto de aderência (35). Para bentonitas, este ponto seria da ordem de 25% umidade (35). As areias de moldagem apresentam teor de umidade superior ao ponto de aderência, pois a preparação da mistura só é possível se as forças de adesão (da argila ao grão de areia) forem superiores às forças de coesão; em caso contrário formar-se-iam bolas de argila em vez de filmes em torno dos grãos (35).

FIG. 8 : Efeito do teor de umidade nas forças coesivas e adesivas, numa areia de moldagem.

A variação da resistência a verde com o teor de umidade da areia de moldagem (fig. 9) é então explicada com base nas propriedades coesivas e adesivas, observando-se que acima de 25% água (ponto de aderência) a resistência da areia de moldagem é condicionada principalmente pela resistência coesiva do filme de argila (35). Realmente, em areias de moldagem (com umidade superior ao ponto de aderência), a ruptura ocorre sempre no filme de argila e não na interface argila/areia (33, 40, 42). Mesmo em situações de misturas não homogêneas, a coesão ditaria a resistência, como mostra a fig. 10 (35). Entretanto, como em misturas não homogêneas os grãos de areia não estão completamente envolvidos por argila, o raciocínio complica-se. Neste caso, nas regiões com grãos não completamente envoltos pelo filme ligante, o item crítico é a área resistente, (área esta que cresce com o tempo de mistura) (37). Como o ponto de aderência parece não variar com o tempo de mistura (43), pode-se supor que o aumento da área de ligação faz crescer igualmente as forças adesivas e as coesivas, de tal modo que, mesmo em misturas não homogêneas, a coesão seria o item crítico. Visto então que numa areia de moldagem a coesão ditaria a resistência, detalha-se a seguir a ligação entre as partículas de argila e água.

FIG. 9 : Influência do teor de umidade na resistência à compressão a verde de areia de moldagem (35).

FIG. 10 : Influência do tempo de mistura sobre a resistência à compressão a verde de areia de moldagem (35).

Parece existir uma íntima relação entre a resistência coesiva e o número de camadas monomoleculares de água revestindo as plaquetas de esmectita. Assim, os resultados de Thiele e Macherauch (39) sobre o sistema bentonita + água, presentes na figura 11, mostram que a coesão cresce inicialmente com o teor de umidade, até completar-se uma camada monomolecular de água. A formação da segunda camada de água reduz a coesão, ocorrendo uma variação da inclinação da curva de resistência quando do início da formação da terceira camada de água.

Resultados semelhantes foram obtidos por Wenninger (44-46), no sistema areia + argila + água (fig. 12), porém deslocados para maiores teores de umidade. Observa-se que o ponto de máxima resistência ocorreria para relação água/argila de 0,30:1, correspondendo à existência de 2 camadas monomoleculares de água cobrindo as lamelas de argila. Os pontos de mudança de direção correspondem à formação de novas camadas de água. As diferenças entre o

sistema argila + água (fig. 11) e o sistema areia + argila + água (fig. 12) provavelmente são devidas à adesão. Assim, até o completo preenchimento de 2 camadas de água, as forças de coesão seriam predominantes, não existindo uma ligação eficiente entre as partículas de argila e os grãos de areia (46). Com teores de água superiores a 2 camadas, a adesão é alta, sendo a coesão o item crítico, pois as distâncias entre as partículas de argila vão aumentando e a intensidade das ligações vai diminuindo (46). A fig. 13 ilustra a formação de água rígida próxima a partículas de argila e areia (47). Resultados de Abramov e Stepanov (48), bem como de outros autores (5), realmente indicam a presença de água rigidamente ligada à argila.

FIG. 11 : a) Resistência à compressão em função do teor de água, para solicitação paralela (I) à direção de prensagem dos corpos-de-prova .. Sistema argila + água (39).
b) Distância basal entre as lamelas de esmectita em função do teor de água (36).

FIG. 12 : Propriedades de areias de moldagem eficientemente preparadas. 6% bentonita sódica natural (a) e cálcica (b), areia módulo 60 AFS (44).

FIG. 13 : Representação esquemática de orientação de moléculas de água entre uma partícula de esmeclita e grão de areia (47).

O ponto de 45% compactabilidade (situação ótima para moldagem) corresponderia a uma relação água/argila de aproximadamente 0,35, existindo nesta situação duas a três camadas monomoleculares de água cobrindo as lamelas de argila (45).

As interações entre as partículas de argila, os cátions trocáveis e as moléculas de água são discutidas por Patterson e Boenisch (49). Es -

tes autores distinguem dois tipos de ligações:

- ligação superficial: ocorre entre as lamelas de argila e as moléculas de água, sendo resultado, no caso das esmectitas, principalmente do desbalanceamento de cargas provocado pela substituição isomórfica no reticulado da esmectita;
- ligação de solvatação: ocorre entre os cátions trocáveis e as moléculas de água.

A figura 14 ilustra os dois tipos de ligações constando da figura 15 a variação das forças de ligação com o teor de umidade. A força de ligação superficial, com teores de umidade acima da umidade ótima, seria sempre decrescente com o teor de umidade, enquanto a força da ligação de solvatação apresentaria um ponto de máximo. Este modelo permite explicar uma série de fatos:

- a resistência à compressão a verde cresce com a capacidade de troca de cátions da argila, como mostra a fig. 16. A capacidade de troca de cátions é uma medida do desbalanceamento de cargas da esmectita, refletindo, portanto a força de ligação superficial (49);
- o tipo de cátion trocável parece não afetar a resistência à compressão a verde da mistura (45,46). Ora, a 45% compactabilidade a ligação de solvatação é pouco importante, sendo preponderante o efeito da ligação superficial;
- sabe-se que a resistência na camada de condensação do vapor d'água (resistência a úmido) é muito afetada pelo tipo de cátion trocável preponderante, sendo maior para bentonitas sódicas do que para cálcicas. Sabe-se também que o sódio interage com maior número de moléculas de água do que o cálcio (5), resultando daí uma ligação de solvatação mais intensa nas esmectitas sódicas, ordenando as moléculas (dipolos) de água a uma maior distância (49);
- a presença de ânions no sistema argila/água, provenientes de impurezas na água ou do sal para troca de cátions, faz decrescer a resistência à tração a úmido (50, 51). A fig. 17 mostra que a presença destes ânions diminui a ordenação das moléculas de água, caindo portanto a força de ligação de solvatação (50).

Todo este desenvolvimento teórico a respeito da teoria da ação ligante, fruto do esforço de muitos pesquisadores, conduziu a um melhor entendimento dos fenômenos observados com areia de moldagem a verde, como será visto no decorrer deste trabalho.

FIG. 14 : Ligação de moléculas de água nas superfícies de partículas de esmegtita e na camada de hidratação dos cátions trocáveis (49).

... moléculas de água fortemente ligadas
 ... moléculas de água fracamente ligadas
 □ cátion
 OB ligação superficial
 BB ligação de solvatação

FIG. 15 : Resistência à compressão como uma soma de duas contribuições: ligação de superfície e ligação de solvatação (49).

G_{Na}^{++} - resistência à compressão a verde, bentonita sódica
 G_{Ca}^{++} - resistência à compressão a verde, bentonita cálcica
 O - contribuição da ligação superficial
 B_{Na}^{+} - contribuição da ligação de solvatação, bentonita sódica
 B_{Ca}^{++} - contribuição da ligação de solvatação, bentonita cálcica

FIG. 16: Permeabilidade e resistência à compressão a verde em função da adsorção de azul de metileno e do teor de esmectita da argila. 6% argila, umidade ótima (49)

FIG. 17 : Ordenação das moléculas de água pelos cátions trocáveis. A presença de ânions interfere nas pontes de ligação, reduzindo a resistência à tração a úmido (50).

2.2.2 Preparação da Mistura

Aspectos conceituais

Na preparação da mistura deseja-se que a bentonita seja dispersa da sobre os grãos de areia e que a umidade seja distribuída homogeneamente na bentonita.

A bentonita tende a aderir ao grão de areia quando as forças de adesão forem superiores às forças de coesão. Se a coesão for superior à adesão, torna-se difícil individualizar as plaquetas de bentonita, alocando-as sobre os grãos de areia. Portanto, para uma rápida preparação da mistura, é desejável que a adesão seja superior à coesão, ou seja, o teor de umidade, em todas as partículas de bentonita, deveria ser superior ao correspondente ponto de aderência (fig. 9).

Entretanto, a água adicionada no misturador não encontra todas as partículas de bentonita individualizadas. A bentonita, originalmente, é constituída por "grãos" ou "pacotes", como se observa na figura 18 (22). Tais "pacotes" são formados, na natureza, pela justaposição das plaquetas de esmectita e este arranjo dificulta a distribuição de água na bentonita, de modo que no início da preparação da mistura tem-se gradientes de umidade na bentonita, (fig. 19). Em cada "pacote", apenas as partículas de argila que apresentam teor de umidade superior a 25% (ponto de aderência para bentonitas) tenderiam a aderir a grãos de areia, pois para estas partículas a adesão seria superior à coesão.

O misturador deve então facilitar a homogeneização da água, diminuindo o tamanho dos "pacotes" através da moagem. A figura 20 mostra que após 5 min de mistura a argila realmente apresenta uma granulometria mais fina (53). Este efeito tem reflexos na distribuição da bentonita na mistura, observando-se na figura 21 que, com tempos crescentes de mistura, desagregam-se os "pacotes" de bentonita (22).

Entretanto se um "pacote" (como esquematizado na figura 19) não encontrar um grão de areia, mas outro "pacote", existirá a tendência de ocorrer ligação entre eles, devido à coesão, mesmo que esta seja baixa. Isto conduz à formação de aglomerados de bentonita (37) (que podem inclusive conter grãos de areia), como esquematizado na figura 22. Esta figura ilustra um agregado, com suas variações de teor de umidade e de forças coesivas e adesivas. É claro que a força de coesão, na junção dos "pacotes", é baixa, devido ao alto

teor de umidade, não sendo difícil portanto romper esta união. Entretanto, a principal consequência da formação deste aglomerado é a diminuição da superfície específica da bentonita como um todo, ou seja, da superfície disponível para aderir ao grão de areia. Deste modo, deve-se minimizar a formação de aglomerados para uma rápida e eficiente preparação da mistura (52).

Assim, pode-se então supor que a preparação da mistura deve envolver as seguintes etapas:

- moagem da bentonita;
- migração de água para as partículas de bentonita;
- adesão das partículas de bentonita, com umidade superior a 25%, ao grão de areia.

A formação de aglomerados grosseiros dificultaria a homogeneização da mistura, devendo ser evitada.

Com base nestes mecanismos, discutem-se a seguir os efeitos das características da bentonita sobre a preparação da mistura.

FIG. 18 : Amostra ("pacotes") de bentonita sódica tratada (Bayern) (22).

FIG. 19 : Variação do teor de umidade num "grão" (pacote) de argila (52).

FIG. 20 : Moagem da bentonita durante a preparação da mistura (53).

(a) 1,5 min

(b) 30 min

FIG. 21 : Efeito do tempo de mistura sobre a dispersão de bentonita sódica tratada (alemã) (22).

FIG. 22 : Aglomerados formados pela junção de "pacotes" de bentonita (eventualmente contendo grãos de areia) (52).

Influência das características da bentonita:

A figura 23 mostra a variação da resistência à compressão a verde com o tempo de mistura, para diferentes granulometrias e umidades iniciais da bentonita (43). Comparando-se resistências para pequenos tempos de mistura, por exemplo 10 min., observa-se que é a granulometria inicial da bentonita que dita a resistência obtida. Para maiores tempos de mistura, superiores a 40 min., a umidade inicial da bentonita torna-se o fator mais importante. Estes resultados mostram que é necessário ocorrer primeiro uma moagem da bentonita e que, a seguir, a homogeneização da umidade da bentonita é a etapa crítica.

O tipo de bentonita pode afetar a velocidade de desenvolvimento das propriedades. A figura 24 mostra que o tipo de cátion trocável é importante, resultando aumento mais rápido de resistência com presença de cálcio como cátion trocável predominante. Segundo Levelink & Berg (37), a bentonita cálcica, por apresentar ligação mais sensível ao teor de umidade, possui menor coesão quando umedecida excessivamente, de modo que os conglomerados são rapidamente desagregados. Na bentonita sódica é alta a coesão, mesmo sob elevados teores de umidade, o que torna mais difícil a subdivisão dos conglomerados de bentonita.

Por esta mesma razão, bentonitas sódicas obtidas por troca de cá-
tions, que ainda apresentam quantidade apreciável de cálcio como cátion trocá-
vel (54) produziriam desenvolvimento mais rápido de resistência que bentonita
sódica natural, como mostra a figura 25 (55).

FIG. 23 : Resistência à compressão a verde em função do tempo de mistura. 6 % bentonita cálcica - 2,7 % umidade (43).

FIG. 24 : Efeito do tipo de cátion trocável sobre o desenvolvimento de pro-
priedades na mistura. Bentonita de Bayern (53).

FIG. 25 : Relação entre tempo de mistura e resistência a verde, para diversos tipos de bentonitas (55).

2.2.3 Defeitos de fundição

Apresentam-se a seguir alguns aspectos da literatura sobre certos defeitos de fundição (escamas e penetração), cuja incidência é bastante afetada pelas características da bentonita.

2.2.3.1 Escamas

A incidência de defeitos de fundição que tem sua origem na expansão da sílica é muito afetada pelas propriedades do ligante. Em areia de moldagem a verde estes defeitos são conhecidos como "escamas" e "rabo de rato", cujo mecanismo de formação é descrito a seguir.

Segundo Patterson e Boenisch (56-59), durante o enchimento da cavidade do molde ocorre evaporação da água de superfícies aquecidas (geralmente por irradiação do metal), condensando-se em camadas de areia mais frias. A dilatação da sílica provoca expansão da camada de areia sob irradiação, expansão esta que se traduz em tensão de tração na camada de condensação de água (fig. 26), podendo resultar em destacamento da camada de areia, pois a zona de condensação de água apresenta baixa resistência (devido à alta umidade).

Assim, a tendência de uma areia de moldagem apresentar este defeito poderia ser analisada com base no "diagrama de escamas", relacionando tensão de compressão (devido à expansão de sílica), resistência à tração a úmido (na região de condensação) e tempo máximo de vazamento (para que não ocorram escamas e rabo de rato), como apresentado na figura 27 (59). Este diagrama tem sido utilizado por muitos autores para examinar a tendência à formação de escamas de areias de moldagem (61-65).

A tensão de expansão depende da areia-base, sendo máxima para granulometrias concentradas (40) e baixo módulo de finura (41-66). A presença de materiais carbonáceos (pó de madeira, pó de carvão) diminui a tensão de expansão seja devido à formação de vazios pela queima destes materiais, seja devido ao seu amolecimento a altas temperaturas (pó de carvão) (41, 65). Ressalta-se ainda que o nível de compactação do molde afeta significativamente a tensão de expansão (66).

FIG. 26: Representação esquemática da formação de defeitos de expansão (60).

FIG. 27 : Diagrama de escamas, obtido com 170 amostras de areias de moldagem (59).

A resistência à tração a úmido também é influenciada por algumas variáveis da areia de moldagem, aumentando com a diminuição do módulo de finura da areia-base (49,66) e do teor de finos (67) e com o aumento dos teores de bentonita e de umidade (49, 67).

Sob o ponto de vista de características da bentonita, suas principais influências sobre o defeito de escamas parecem refletir-se principalmente sobre a resistência à tração a úmido. Esta propriedade mede a intensidade de ligação entre as partículas de bentonita e a água, em condições de altos teores de umidade (zona de condensação de vapor d'água). Segundo alguns autores a intensidade da interação da bentonita com a água, sob altos teores de umidade, poderia também ser avaliada por determinações de índice de inchamento (68,69),

índice de sedimentação (70) e limite líquido (71-75). Entretanto, nem todos os resultados da literatura mostram existir correlação entre estas determinações e a resistência à tração a úmido (76, 77), de modo que parece ser mais confiável a determinação direta da resistência à tração a úmido.

Na tabela V pode-se verificar que a presença de defeitos superficiais na peça (escama e rabo de rato) correlaciona-se com a resistência à tração a úmido, e esta propriedade apresenta valores elevados com a utilização de bentonitas sódicas, de alto grau de pureza, sejam elas naturais (bentonitas V, BH, GB) ou tratadas (bentonita AG) (72).

TABELA V : Dados experimentais obtidos com bentonitas comerciais européias e americanas (72).

designação	G	V	C	G	GS	SG	E	AG	V	BH	GB
tipo de bentonita	Caica	Sódica	Sódica	Sódica	Sódica	Sódica	Sódica	Sódica	Sódica (N)	Sódica (N)	Sódica (N)
índice de inchamento (ml/2g)	7	11	18	23	18	25	25	35	33	30	35
limite líquido (%)	120	195	410	380	350	390	410	610	610	645	570
teor de carbonatos (%)	1,0	11	15	3,5	3,5	3,2	3	3,5	1	1,5	1,5
teor de esmectita (%)	68	63	70	75	70	71	74	92	88	91	85
utilização proposta	ferros fundidos e ligas não ferrosas	ferros fundidos e ligas não ferrosas	ferros fundidos					ferros fundidos especiais e aços			
resistência a quente	média	baixa	aceitável					ótima			
resistência a verde	boa	aceitável	boa								
resistência a seco	aceitável	baixa	boa					ótima			
resistência à tração a úmido	baixa		aceitável					ótima			
defeitos superficiais	ruim		aceitável					ótima			
desmoldabilidade	ótima		boa					formação de grumos			

O tipo de cátion trocável tem grande influência sobre a resistência à tração a úmido, como pode ser visto na tabela VI (78). Observa-se que os melhores resultados foram obtidos com sódio e lítio como cátions trocáveis. Isto também foi verificado em trabalho de Patterson et alii (79), como mostra a figura 28. Neste caso adicionarem-se diferentes carbonatos à bentonita, em quantidades crescentes, observando-se curvas com pontos de máximo. O incremento inicial da resistência à tração a úmido deve-se à troca de cátions, substituindo-se Ca^{++} e Mg^{++} pelos cátions dos carbonatos adicionados. Assim, por exemplo o sódio, sob altos teores de umidade, interage com as moléculas de água a uma maior distância do que o cálcio (5), e então a troca de cálcio por sódio resultaria em aumento da resistência a úmido. Para cátions monovalentes, esta distância de interação seria influenciada pelo raio iônico do cátion, verificando-se que quanto menor o raio catiônico maior seria a resistência à tração a úmido obtida (tabela VII e figura 29) (79)..

TABELA VI : Resistência à tração a úmido obtida com bentonitas monocatiônicas. Troca de cátions com cloretos, em excesso, lavagem da argila e dialise (78).

Procedência da bentonita	Amostra original	Resistência à tração a úmido (N/cm^2)					
		Na^+	Ca^{++}	Mg^{++}	Li^+	K^+	NH_4^+
Western, USA	0,25	0,26	0,07	0,075	0,25	0,19	0,115
Southern, USA	0,06	0,285	0,065	0,065	0,21	0,225	0,135
Southern, USA	0,06	0,25	0,06	0,055	-	-	-
Marburg	0,06	0,19	0,06	0,065	0,27	-	-
Gellibrand, Victoria	0,06	0,255	0,06	0,06	-	-	-

FIG. 28 : Resistência à tração a úmido em função da quantidade de carbonato .
5% bentonita cálcica, umidade ótima (79).

TABELA VII : Relação entre raio iônico de cátion monovalente e máxima resistência à tração a úmido obtida. Troca de cátions com carbonatos (79).

	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺
Raio iônico (Å)	0,78	0,98	1,33	1,43	1,49	1,65
Raio hidrodinâmico (Å)	10,03	7,90	5,32	5,37	5,09	5,05
RTU máxima (gf/cm ²)	30	25	18	15	11	5

O decréscimo da resistência à tração a úmido, para teores elevados de carbonatos (figura 28), seria devido à presença de ânions, interrompendo as ligações da partícula de esmectita e do cátion com as moléculas de água, segundo mecanismo sugerido por Boenisch (50) (figura 17). De acordo com este mecanismo, o efeito prejudicial do ânion seria tanto menor quanto menor fosse a solubilidade do sal de cálcio formado pela reação de troca catiônica, já que a insolubilização retiraria ânions (prejudiciais) de solução (50). Este efeito foi realmente comprovado, como mostram os resultados das figuras 30 e 31 (49, 79). Verificou-se que os efeitos menos prejudiciais são obtidos com fluoretos e carbonatos (79).

FIG. 29 : Máxima resistência à tração a úmido obtida com diversos trocadores de cátions (79).

número	composto	número	composto
1.	Li ₂ CO ₃	23.	Na ₂ S ₂ O ₃ · 5H ₂ O
2.	Na ₂ CO ₃	24.	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₃
3.	K ₂ CO ₃	25.	LiCl
4.	(NH ₄) ₂ CO ₃ · H ₂ O	26.	NaCl
5.	Rb ₂ CO ₃	27.	HCl
6.	Cs ₂ CO ₃	28.	NH ₄ Cl
7.	NaF	29.	LiNO ₃
8.	NH ₄ F	30.	NaNO ₃
9.	Na ₂ P ₂ O ₇ · 10H ₂ O	31.	KNO ₃
10.	Na ₃ HPO ₄ · 12H ₂ O	32.	NH ₄ NO ₃
11.	Na ₃ PO ₄ · 12H ₂ O	33.	NaBr · 2H ₂ O
12.	K ₂ HPO ₄	34.	KBr
13.	NaNH ₄ · HPO ₄ · 4H ₂ O	35.	Na ₂ SO ₃ · 7H ₂ O
14.	LiOH	36.	Na ₂ NaSO ₄ · 7H ₂ O
15.	NaOH	37.	NaClO ₃
16.	KOH	38.	Na ₂ C ₄ H ₄ O ₆ · 2H ₂ O
17.	Li ₂ SO ₄ · H ₂ O	39.	Na ₂ C ₄ H ₄ O ₆ · 4H ₂ O
18.	Na ₂ SO ₄	40.	NaC ₇ H ₅ O ₃ · H ₂ O
19.	K ₂ SO ₄	41.	NaC ₇ H ₅ O ₃
20.	(NH ₄) ₂ SO ₄	42.	NaC ₁₇ H ₁₃ CO ₂
21.	Rb ₂ SO ₄	43.	K ₂ H ₂ O ₃
22.	Cs ₂ SO ₄	44.	Na ₃ C ₄ H ₅ O ₇ · 5H ₂ O

FIG. 30 : Resistência à tração a úmido máxima para 44 diferentes trocadores de cátions (79).

FIG. 31 : Máxima resistência à tração a úmido em função do raio do cátion e da solubilidade do produto da reação (79).

O efeito de ânions dissolvidos pode ser ainda visualizado na figura 32, onde estão registrados resultados após troca de cátions com dois sais. Verifica-se que pequenas quantidades de cloretos já diminuem acentuadamente a resistência à tração a úmido (49).

FIG. 32: Variação da resistência à tração a úmido, com troca de cátions através de misturas de sais de sódio. 6% bentonita cálcica, com 80% esmegtita (49).

A influência dos ânions que compõe o sal de troca catiônica motivou alguns autores a examinar o efeito de outros sais e ácidos que entrariam ou se formariam na areia de moldagem. A água utilizada na composição da areia de moldagem, bem como no resfriamento de areia retorno, pode conter quantidades apreciáveis de sais, principalmente cloretos. Os resultados de Boenisch (50), constantes da figura 33, mostram que existe uma correlação (decrecente) entre a resistência à tração a úmido e a quantidade de sais na água e, como pode ser verificado na figura 34, esta influência seria devida aos ânions dissolvidos. Patterson et alii (49) mostraram ainda que este efeito seria observável tanto em bentonita sódica natural como tratada (figura 35).

FIG. 33 : Variações das propriedades da areia de moldagem, com adição do resíduo de evaporação de 20 l de água (50).

Outros contaminantes da areia de moldagem foram ainda estudados por Hofmann (80). Em sistema de areias de laboratório, este autor observou que a resistência, sob altos teores de umidade, decrescia com o aumento do número de ciclos de fundição (figura 36).

FIG. 34 : Efeitos de diferentes compostos químicos sobre a resistência à tração a úmido (50).

- GD - permeabilidade
- δ_f - densidade compactada
- σ_D - resistência à compressão a verde
- σ_Z - resistência à tração a verde
- N - resistência à tração a úmido
- 6% bentonita sódica natural americana, com 75% esmectita.
- 6% bentonita sódica tratada alemã, com 85% esmectita.

FIG. 35 : Variação das propriedades da areia de moldagem com adição de HCl e posterior adição de Na_2CO_3 (49)

FIG. 36 : Influência dos ciclos de fundição sobre a resistência da areia de moldagem, Repreparação com adição de 5% areia nova, 1% bentonita (alemão), 1% pó de carvão (80).

Hofmann (80) verificou também que ocorria um aumento das quantidades de cloretos e sulfatos e uma diminuição da quantidade de carbonato (e bi carbonato) presentes na areia de moldagem (tabela VII). Murton (81), trabalhando com bentonita sódica natural americana, também registrou aumento de incidência de escamas com ciclos crescentes de fundição. Hofmann (80) procurou então reproduzir estes efeitos em laboratório. A figura 37 mostra que a presença de SO_2 (proveniente, por exemplo, do pó de carvão) diminui a resistência sob altos teores de umidade. Segundo este autor (80), o SO_2 formaria sulfito e sulfato de sódio, introduzindo-se assim ânions na areia de moldagem. Adições posteriores de carbonato de sódio não seriam efetivas em recuperar as propriedades, enquanto adições de óxido de magnésio restaurariam as propriedades ao nível inicial. A figura 38 apresenta resultados adicionais deste autor, observando-se a diminuição da resistência a úmido devido ao sulfato de sódio, e a recuperação da resistência com adições crescentes de óxido de magnésio. Segundo Hofmann (81), o hidróxido de cálcio apresentaria efeito similar ao óxido de magnésio. Em trabalhos posteriores Hofmann (70, 82) mostrou que também o carbonato de bário eliminaria o efeito prejudicial de sulfatos (figura 39), insolubilizando sulfatos solúveis.

TABELA VIII : Resultados de areia de moldagem reciclada (80).

	antes de fusão	após a fusão nº	
		2	4
pH	10	9,7	9,3
Na ⁺ (total) (mg/100 g areia)	40	37,6	37,6
Na ⁺ como carbonato ou bicarbonato (mg/100 g areia)	~40	~ 23	~ 18
CO ₃ ⁼ + HCO ₃ ⁼ (mg/100 g areia)	90,4	63,4	54,8
SO ₄ ⁼ + SO ₃ ⁼ (mg/100 g areia)	8,6	15,8	23,0
Cl ⁻ (mg/100 g areia)	3,9	11,0	14,0

FIG. 37 : Diminuição da resistência a úmido com gasagem com SO₂. 5% bentonita sódica alemã (80).

FIG. 38 : Efeito do sulfato de sódio sobre a resistência a úmido. 5% bentonita sódica alemã (80).

FIG. 39 : Aumento da resistência a úmido e diminuição da quantidade de sulfatos (solúveis) com adições de carbonato de bário (70).

Uma outra contaminação por enxofre seria o lignossulfato de cálcio (empregado como ligante de areia de machos), como pode-se observar nas figuras 40 e 41 (80, 83). Neste caso, também o Ca^{++} poderia estar deslocando Na^+ da bentonita, diminuindo a resistência a úmido mais acentuadamente. Segundo Hofmann (80), adições posteriores de carbonato de sódio não seriam efetivas em restaurar a resistência a úmido (figura 40), enquanto os resultados de Kowalke e Heine (83) indicam que a resistência a úmido aumentaria sensivelmente com adições posteriores de carbonato de sódio (figura 42). Apesar de Kowalke e Heine (83) não discutirem esta diferença de resultados, é possível que elas sejam decorrentes de características das bentonitas utilizadas (facilidade de troca de cátions, interação com ânions).

Outro composto que diminuiria a resistência a úmido seria o CO_2 (proveniente da combustão de componentes carbonáceos), como pode-se observar

na figura 43 (80). Segundo Murton (84) ocorreria a formação de bicarbonato de sódio, de acordo com a reação:

FIG. 40 : Influência do lignossulfato de cálcio (5% sobre a bentonita) sobre a resistência a úmido. 5% bentonita sódica tratada (80).

FIG. 41 : Decréscimo da resistência à tração a úmido com adições de lignossulfato de cálcio (83).

FIG. 42 : Recuperação de resistência à tração a úmido com adições de carbonato de sódio em areias contendo 0,3 % (curva I) e 0,4 % (curva II) de lignossulfato de cálcio (83).

FIG. 43 : Diminuição da resistência a úmido com gasagem com CO₂ 5% bentonita sódica (80).

Na figura 44 pode-se observar que a presença de bicarbonato de sódio diminui a intensidade de interação da bentonita com a água. Adições posteriores de carbonato de sódio seriam pouco efetivas na recuperação de propriedades (71, 74), enquanto adições de hidróxido de cálcio restaurariam a resistência a úmido, ocorrendo a seguinte reação (84):

Outra possível contaminação seria o ácido fosfórico, proveniente de machos de Cura a Frio (catalisador). A figura 45 ilustra a diminuição de resistência a úmido provocada por este ácido, mostrando-se também que adições posteriores de carbonato de sódio e de cálcio recuperam parcialmente a resistência (80).

FIG. 44 : Troca de cátions em bentonita (americana) com Na_2CO_3 e com $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 0,5\% \text{NaHCO}_3$ (84).

FIG. 45 : Influência do ácido fosfórico sobre a resistência a úmido. 5% bentonita sódica tratada (alemã) (80).

a - areia nova

b - areia de sistema

Hofmann (80) examinou ainda o efeito de cloreto de amônio (catalisador de machos Caixa Quente) na resistência a úmido, constando da figura 46 os resultados obtidos. Observa-se a diminuição de resistência a úmido e pode-se notar que adições posteriores de carbonato de sódio não são eficientes no sentido de recuperar as propriedades.

FIG. 46 : Efeito de adições de cloreto de amônio e de posteriores adições de carbonato de sódio sobre a resistência a úmido. 5% bentonita sódica tratada (alemã) (80).

Além dos compostos inorgânicos, também os orgânicos podem apresentar efeitos prejudiciais. Estes compostos tem sua origem nos ligantes de machos e, conforme foi verificado por Pohl e Sagmeister (85), observa-se diminuição de resistência (a verde e a úmido) já na areia de moldagem não reciclada. Este efeito seria ainda mais acentuado em areias recicladas (86, 87), sugerindo-se que os produtos de decomposição das resinas de machos depositam-se sobre as partículas de bentonita, bloqueando ligações (25, 87).

Em suma, apesar de não se conhecerem ainda todos os fenômenos envolvidos, parece que as contaminações na areia de moldagem diminuiriam a resistência segundo certos mecanismos:

- troca de cátions Na^+ por cátions que interagem com a água a uma distância menor que o Na^+ ;
- interrupção de ligações com as moléculas de água devido à presença de ânions.
- bloqueamento de ligações devido à presença de moléculas orgânicas.

Apresentam-se a seguir alguns aspectos referentes à penetração por explosão.

2.2.3.2 Penetração por evaporação explosiva de água

Descrição do defeito e mecanismo de formação:

O defeito de penetração de metal no molde pode ter diferentes causas, sendo que a mais discutida na literatura é a originada por pressão metalostática, comum em peças grandes de aço fundido (88). Na produção de peças pequenas e médias de ferros fundidos e Al-Si observa-se muitas vezes incidência de penetração, principalmente em peças finas, e tal ocorrência geralmente é resultante de penetração por evaporação explosiva de água, associada à penetração dinâmica (89).

Este defeito apresenta-se como na figura 47, constituído de uma camada de areia e metal, que em geral está fortemente aderida à peça; casos ocorrem em que esta camada é destacável. Exame metalográfico desta camada não indica reações químicas, parecendo constituir-se de uma mistura mecânica de areia e metal (90).

FIG. 47 : Peça fundida, apresentando penetração por explosão (89).

Segundo Levelink e Van den Berg (91-94) este tipo de penetração ocorreria quando o metal líquido colide com as paredes do molde, com uma força de impacto crítica, e a água da superfície do molde evaporaria explosivamente, gerando forças mecânicas que forçariam o metal para entre os vazios intergranulares do molde, geralmente na região oposta à explosão. Os resultados destes autores (89, 92) mostram que, para que o defeito ocorra, é necessário que a velocidade de impacto ultrapasse um certo valor crítico; além disso, o impac

to deve ocorrer em local confinado, pois, em caso contrário, a onda de pressão causada pela explosão seria aliviada lateralmente.

Quando o contacto entre o metal e o molde se estabelece sem impacto (fig. 48 -a) o vapor d'água formado tem condições de escapar pelos poros do molde. Se, por outro lado, existir um impacto, o metal pode penetrar entre os grãos de areia e isto intensifica a transferência de calor do metal para o molde (fig. 48-b). Pode ocorrer então solidificação do metal penetrado, obstruindo os poros da areia; ao mesmo tempo a água sobre os grãos de areia evapora explosivamente (figura 48-c). Cria-se então uma onda de choque que força o metal para entre os poros da areia, usualmente na região oposta à explosão (fig. 48-c). Sob a pressão (estática ou dinâmica) do metal, o vapor d'água é expulso da cavidade do molde por poros não obstruídos, e o metal volta a encostar nos grãos de areia, podendo caldear com a camada de metal penetrada, o que depende da temperatura (fig. 48-e) (92).

FIG. 48 : Mecanismo de formação de penetração por explosão (92).

- a - contato metal/molde, sem impacto; b - colisão do metal com o molde; c - solidificação de metal nos poros do molde e evaporação explosiva da água; d - formação de grandes bolhas de vapor d'água; e - expulsão das bolhas de vapor d'água.

Levelink e Van den Berg (91 - 95) estudaram ainda a influência de algumas variáveis sobre a incidência deste defeito, aspecto discutido a seguir.

Influência de algumas variáveis sobre a incidência de penetração

Levelink e Van den Berg (91 - 95) estudaram experimentalmente o defeito de penetração, utilizando equipamento como esquematizado na figura 49. O corpo-de-prova de areia a verde é imerso, sob alta velocidade (20 cm/s) num banho de estanho a 300°C. A explosão ocorre na parte cônica do corpo-de-prova e o estanho penetrado é posteriormente removido. Define-se o fator de explosão como a relação entre o volume de estanho penetrado e a permeabilidade da areia. Segundo estes autores (92), o fator de explosão seria então uma avaliação da tendência intrínseca da areia à explosão, descontando-se a influência da pressão dinâmica através da permeabilidade. Utilizando tal metodologia, foram estudados efeitos de algumas variáveis.

FIG. 49 : Representação esquemática do equipamento para determinação do fator de explosão (92).

A figura 50 apresenta a influência da compactação do molde no fator de explosão observando-se que, com o aumento da compactação do molde, aumentaria o fator de explosão (92 - 95). Este mesmo comportamento foi registrado por Nándori e Jónás (66). Tal efeito é atribuído a um aumento da condutividade térmica do molde com o aumento de sua densidade, o que favoreceria a solidificação de metal no momento do impacto (fig. 48-c) (92).

FIG. 50 : Efeito do grau de compactação sobre o fator de explosão (92).

Na figura 51 pode-se observar o efeito do módulo de finura da areia-base, verificando-se que a tendência à explosão praticamente não é alterada por modificações no módulo de finura; como a permeabilidade decresce, então um aumento do módulo de finura resulta em diminuição na quantidade de metal penetrada.

FIG. 51 : Influência do módulo de finura da areia-base sobre o fator de explosão (92).

A figura 52 registra o efeito do teor de umidade, avaliado pela compactabilidade, podendo-se verificar que um aumento do teor de umidade (da compactabilidade) resulta em acréscimo do fator de explosão. Tal fato também foi verificado por Tilch & Flemming (96), em peças fundidas. Levelinck e Van den Berg (92 - 95) comentam ainda que provavelmente o excesso de umidade (com relação ao teor ótimo para moldagem) é mais decisivo para a tendência à explosão do que o teor absoluto de umidade.

FIG. 52 : Influência do teor de umidade, avaliado pela densidade solta ou pela compactabilidade, sobre o fator de explosão de duas areias de sistema (a e b) e areia de faceamento (c) (93).

A influência do teor de bentonita pode ser vista na figura 53, onde observa-se que tanto o fator de explosão como o volume penetrado aumentam com o teor de bentonita (94). Tilch & Flemming (96) também verificaram aumento da incidência da penetração em peças, com o aumento do teor de bentonita. Isto seria devido a um aumento da condutividade térmica do molde (93, 94).

Na figura 54 pode-se observar a influência do tipo de argila e do tempo de mistura. Verifica-se que, com a bentonita de Wyoming (sódica natural), o fator de explosão não é alterado com o tempo de mistura. Com a bentonita de Mississippi (cálcica), o fator de explosão decresce com o tempo de mistura. Os altos valores de fator de explosão verificados com argila caulínica seriam devidos aos altos teores de umidade destas misturas, já que foi utilizado um teor de argila que fornece a mesma resistência que 8% bentonita. Os autores supõem que as pequenas diferenças entre as bentonitas de Wyoming e de Mississippi poderiam ser devido a diferentes orientações das plaquetas sobre os grãos de areia, modificando a tensão superficial da interface metal/molde e alterando assim a transferência de calor do metal para o molde. O tempo de mistura poderia modificar a orientação das plaquetas de argila sobre os grãos (92).

FIG. 53 : Efeito do teor de bentonita sobre o fator de explosão (E) e volume de estanho penetrado (P) (94).

FIG. 54 : Influências do tipo de argila e do tempo de mistura sobre o fator de explosão (92).

- 1 - bentonita sódica natural
- 2 - bentonita cálcica
- 3 - argila caulínica

Tilch & Flemming (96) também verificaram influência do tipo de bentonita sobre a intensidade de penetração por explosão em peças fundidas (tábe-

la IX). Observa-se na tabela IX que a troca de cátions por sódio não parece a fetar a incidência de penetração por explosão.

TABELA IX :- Efeito do tipo de bentonitas sobre a incidência de penetração por explosão em peças fundidas (96).

bentonita				incidência de penetração por explosão em peças fundidas
designação	procedência	tipo	troca por sódio	
BI	Bulgária	Ca/Na	-	média
BII	Bulgária	Na	total	baixa
Sabenil I	U.R.S.S.	Ca/Na	parcial	ausente
Sabenil II	U.R.S.S.	Na	total	ausente
OA I	Hungria	Na	total	baixa
OA II	Hungria	Ca/Na	parcial	baixa
V 60	Iugoslávia	Na	total	baixa
Milowy	Polônia	Na	total	média
Trasgel	não identif.	Na	total	média
MHG	D.D.R.	Na	total	média
MHX	D.D.R.	Na	total	baixa

O teor de esmectita da bentonita influenciaria a sua tendência a provocar o defeito, conforme experiências industriais relatadas por Bahn (97). Este autor verificou que a substituição de uma bentonita contendo 75% esmectita por outra com 50% esmectita provoca aumento da incidência de penetração por explosão, em areia de sistema (97).

Levelink e Van den Berg (92) estudaram ainda o efeito de aditivos na areia de moldagem, constando da figura 55 alguns resultados. Estes autores explicam apenas os efeitos do coque e da grafita; o aumento do fator de

explosão seria devido a um aumento na condutividade térmica do molde (92, 95).

FIG. 55:: Influência de alguns aditivos sobre o fator de explosão (92).

As características da superfície do molde parecem ter efeito sensível sobre o fator de explosão, mostrando-se que pinturas finas com pó de sílica, acetona e óleo parafínico reduzem acentuadamente o fator de explosão (91). Também o uso de modelos que diminuem a adesão com a areia (superfície lisa e seca) resultam em diminuição do fator de explosão (92).

Este conjunto de resultados mostra que o fator de explosão pode ser diminuído seja por atuações na condutividade térmica do molde, seja por alteração da transferência de calor do metal para o molde (que depende muito do contacto), seja por diminuição do teor de umidade (92).

Além da incidência de defeitos de fundição outro fator que condiciona a aplicabilidade de uma bentonita é a sua durabilidade.

2.2.4 Durabilidade de Bentonitas

Generalidades

Sabe-se que a durabilidade de bentonitas tem grande importância econômica, já que condiciona o nível do consumo deste material num sistema de

reias. Entretanto, deve-se considerar também a sua importância tecnológica, pois bentonitas de baixa durabilidade elevam o teor de argilas AFS da areia de sistema, aumentando assim o teor de umidade necessário para se obter um dado nível de compactabilidade, o que pode conduzir a problemas de baixa fluibilidade e reações metal/molde (98).

Sabe-se que com o aumento da temperatura ocorrem transformações na bentonita. Estas transformações podem ser verificadas através de análise térmica diferencial, como mostra a figura 56 (99).

FIG. 56 : Resultados de análise térmica diferencial de argilas (99).

No aquecimento de uma bentonita ocorre:

- perda de água adsorvida, entre 100 e 250°C, resultando um pico endotérmico, cuja forma e posição depende do cátion adsorvido e do argilomineral esmectítico. Sódio e potássio resultam em pico único; hidróxônio, lítio e bário fornecem um pico duplo, enquanto cálcio e magnésio dão um pico duplo ou triplo (15).
- perda de hidroxilas estruturais, entre 400 - 700 °C. Na presença de grande quantidade de ferro o pico ocorre a 500-550°C enquanto esmectitas sem ferro apresentam o pico a 700°C (15). O tipo de cátion trocável e o grau de cristalinidade da esmectita afetam a posição deste pico (100). A figura 57 ilustra a perda de hidroxilas para dois tipos de bentonitas, cálcica e sódica natural.

FIG. 57 : Perda de água combinada em função da temperatura (36).

- desaparecimento da estrutura esmectítica entre 850 a 900 °C, transformando-se em mulita e cristobalita ou, no caso de bentonita cálcica, em cordierita. A presença de ferro e magnésio inibe a formação de mulita cristalina. O cálcio (Ca^{++}) promove a formação de cristobalita (frágil), enquanto o sódio (Na^+) e potássio (K^+) inibem a formação desta fase, promovendo a fusão e favorecendo assim a plasticidade a altas temperaturas (101).

Destas transformações, as que tornam a bentonita inerte em termos de poder ligante são a perda de hidroxilas estruturais, a fixação térmica dos cátions trocáveis e a reação de cátions trocáveis com a esmectita. Verifica-se assim que o tipo de cátion trocável afeta a durabilidade da bentonita, podendo-se ordenar os cátions trocáveis na seguinte sequência decrescente em termos de durabilidade da bentonita: Na^+ , Ca^{+2} , K^+ , Mg^{+2} , Li^+ (78). O potássio seria fixado ao reticulado da esmectita com uma simples secagem, enquanto o lítio ficaria retido intersticialmente no reticulado cristalino a baixas temperaturas (54). Também o hidrogênio ácido forneceria baixa durabilidade à bentonita por provocar a destruição do reticulado cristalino a baixas temperaturas (54). Deste modo, os cátions que menores problemas causam são o cálcio e, em especial, o sódio (54, 78). Assim, bentonitas tratadas com carbonato de sódio apresentariam durabilidade intermediária entre as sódicas naturais e as cálcicas (102).

Além do cátion trocável, outras características da bentonita também afetariam sua durabilidade (78, 98), mencionando-se que esmectitas bem cristalizadas apresentariam alta durabilidade (98). Apesar de existirem diferenças registradas por análise térmica diferencial, os resultados de Sanders & Doelman (102) indicam que o teor de ferro da bentonita não afetaria a sua durabilidade. Este aspecto não está claro na literatura.

Existem diversos ensaios para avaliar a durabilidade de bentonitas, e que são apresentados a seguir.

Determinação da durabilidade de bentonitas

Pode-se avaliar a durabilidade de bentonitas através de ensaios de laboratório, ou então examinando-se resultados práticos de fundições.

Em laboratório, geralmente determina-se a diminuição de alguma propriedade em amostras calcinadas. Sanders (103) verificou a durabilidade de bentonitas pela redução de resistência a verde da areia de moldagem (a um mesmo nível de compactabilidade), após calcinação de 3 amostras a 315, 485 e 650°C. Tartera (100) e Tilch et alii (68) obtiveram bons resultados com este teste, mostrando também que a durabilidade correlaciona-se com a posição do pico endotérmico de perda de hidroxilas, determinada por análise térmica diferencial. A tabela X apresenta os resultados obtidos por Tartera (100).

TABELA X : Perda de resistência à compressão a verde (RVC) e de resistência à compressão radial, a 45% compactabilidade (100).

Tipo de bentonita	Procedência	Designação	Temperatura de início de perda de hidroxilas (°C)	Temperatura do pico endotérmico (°C)	Perda de RCV (%)	Perda de resistência à compressão radial (fendilhamento) (%)
Sódica natural	EUA	SC	656	714	5,7	7,6
Sódica tratada	Itália	FC	624	700	13,9	21,7
Sódica tratada	Iugoslávia	GD	600	654	20,0	22,9
Sódica tratada	Alemanha	CA	570	675	22,9	30,0
Sódica tratada	Espanha	GM	582	668	22,6	29,3
Sódica tratada	Inglaterra	BK	486	592	48,5	61,4

Observa-se nessa tabela que a durabilidade da bentonita seria tanto maior quanto mais elevada a temperatura de início do pico endotérmico (referente à perda de hidroxilas) determinadas por análise térmica diferencial (100, 104).

Outro teste é o de Brooks, apresentando na referência (75), que determina a redução de adsorção de azul de metileno em amostras calcinadas a 545 °C por 15 min. A tabela XI apresenta alguns resultados obtidos com este teste, observando-se que a troca de cátions por sódio aumentaria a durabilidade da bentonita.

TABELA XI : Resultados de durabilidade de bentonitas obtidos com teste de Brooks (75).

Amostra	adsorção de azul de metileno (ml)		Perda (%)
	amostra original	após calcinação	
A	16,4	12,7	22,5
A, sódica tratada	16,2	13,9	14,2
B	13,3	9,8	26,3
C	13,3	11,1	14,3

Resultados práticos de fundições podem ser extremamente úteis para conhecer-se a durabilidade de bentonitas, determinando-se suas constantes de "queima" (K_M). Conhecendo-se as adições de bentonita (E) e de areia nova (R), o teor de argila ativa (AA) e a relação areia/ferro (A/Fe), a constante de "queima" (K_M) da bentonita seria dada por (ver dedução no Apêndice):

$$K_M = \frac{A/Fe}{\left(1 - \frac{R}{100}\right)} \left(\frac{B}{AA} - \frac{R}{100} \right) \quad (XII)$$

A constante de "queima" (K_M) é uma característica de uma bentonita num dado sistema de areias e representa o teor de bentonita desativado termicamente, por unidade de argila ativa presente na areia de moldagem e por unidade de relação peso de ferro vazado/peso de areia de moldagem.

Estas seriam as principais técnicas para determinação da durabilidade de bentonitas.

Informações da literatura sobre durabilidade de bentonitas

A tabela XII contém constantes de "queima" de bentonitas, verificadas em diferentes condições. É claro que o valor da constante é influenciado pela temperatura de vazamento, tempo de desmoldagem e alguns fatores de composição da areia de moldagem.

A tabela XIII mostra que a presença de materiais carbonáceos e a granulometria da areia-base afetam a durabilidade da bentonita, provavelmente devido a alterações na condutividade térmica do molde (82).

TABELA XII : Valores de "queima" de bentonitas, segundo vários autores.

Referência bibliográfica	Método experimental	Tipo de bentonita	$K_M = \frac{\% \text{ bentonita queimada}}{\% \text{ bentonita inicial}} \times A/Fe$
(105)	Argila ativa antes e após o vazamento	Sódica tratada	0,293
		Sódica (húngara)	0,345
(106)	Volume de areia acima de 593°C	Sódica natural (americana)	0,192
	Volume de areia acima de 343°C	Cálcica (americana)	0,442
(107)		Sódica natural (americana) e Sódica tratada (alemã)	0,250
(108)	Volume de areia acima de 638 °C	Sódica natural (americana)	0,161
	Volume de areia acima de 316°C	Cálcica (americana)	0,275
(82)	Valores práticos de fundições	Sódica tratada (alemã)	0,220
		Sódica tratada (alemã)	0,495
		Sódica tratada (inglesa)	0,120
		Cálcica (americana)	0,195

TABELA XIII : Valores da "queima" de bentonita sódica, em função do tipo de areia-base e de aditivos. Determinação por diminuição de resistência à compressão a verde (82).

Areia de moldagem	Superfície específica (cm ² /g)	K _M
Areia belga + 5% bentonita sódica	125	0,47
Areia belga + 5% bentonita sódica + 5% pó de carvão	125	0,39
Areia belga + 5% bentonita sódica + 3% pó de turfa	125	0,30
Areia belga + 5% bentonita sódica + 2% piche	125	0,24
Areia suíça (grossa) + 5% bentonita sódica	160	0,20
Areia suíça (fina) + 5% bentonita sódica	280	0,00*

* Para a solicitação térmica imposta, a constante de "queima" foi menor que 0,01.

Informações sobre durabilidade de bentonitas brasileiras serão apresentadas em item posterior.

2.3 - Bentonitas brasileiras

2.3.1 Ocorrência de jazidas

Na tabela XIV e na figura 58 apresenta-se a localização de ocorrências de bentonitas no Brasil, bem como das minas em operação e das usinas de beneficiamento (109, 110).

Destaca-se o depósito de Boa Vista, Campina Grande, Paraíba, como o que fornece as mais importantes bentonitas brasileiras comerciais. Este depósito é, na verdade, constituído de três localidades: Bravo, Juá e Lages. O depósito de Boa Vista é bastante heterogêneo (2, 111), e assim estudos recentes (3, 8, 111, 112) tem procurado caracterizar em detalhes as diversas argilas esmeclíticas existentes naquela região. Mostrou-se em estudo com argilas de Bravo que as argilas de diferentes locais fornecem propriedades distintas, não parecendo haver, entretanto, correlação entre a cor da argila e suas propriedades. Mineralogicamente as amostras são muito semelhantes, apresentando, entretanto, diferentes concentrações locais de certos elementos, atribuindo - se

TABELA XIV : Relação de ocorrências de algumas argilas esmectíticas no Brasil (110).

Ocorrência	Estado	Município
1	Rio Grande do Sul	Arroio Grande
2*	Rio Grande do Sul	São Gabriel
3	Santa Catarina	Lages
4	Santa Catarina	Florianópolis
5	Paraná	Siqueira Campos
6	São Paulo	Cananéia
7	São Paulo	Jacupiranga
8	São Paulo	Juquiá
9	São Paulo	Miracatu
10	Paraná	Carlópolis
11	São Paulo	Piedade
12	São Paulo	Jundiá
13	São Paulo	Itu
14*	São Paulo	Taubaté
15	São Paulo	Botucatu
16	Rio de Janeiro	São Gonçalo
17	São Paulo	Campinas
18	Rio de Janeiro	Barra do Piraí
19	São Paulo	Mogi Mirim
20	São Paulo	Barra Bonita
21	São Paulo	Marília
22	São Paulo	Bariri
23	São Paulo	Dourado
24	Minas Gerais	Juiz de Fora
25*	Minas Gerais	Ponte Alta
26	São Paulo	Monte Alto
27*	Minas Gerais	Sacramento
28	Minas Gerais	Uberaba
29	Minas Gerais	Araxá
30*	Minas Gerais	São Gotardo
31*	Minas Gerais	Carmo do Parnaíba
32	Minas Gerais	Tiros
33	Minas Gerais	Patrocínio
34	Minas Gerais	Patos de Minas
35	Minas Gerais	Coromandel
36*	Minas Gerais	São Gonçalo do Abaeté
37	Goiás	Anápolis
38	Bahia	Ilhéus
39	Bahia	Vitória da Conquista
40	Goiás	Crixás
41	Bahia	Igaporá
42	Bahia	Bom Jesus da Lapa
43	Bahia	Brotas de Macaíbas
44	Goiás	Macaúbas
45	Bahia	Campo Formoso
46	Pernambuco	Santo Aleixo
47	Pernambuco	Cabo
48	Pernambuco	Olinda
49*	Pernambuco	Goiana
50	Pernambuco	Trindade
51*	Piauí	Deiras
52*	Pernambuco	Cubatã
53	Pernambuco	Barra de Santa Rosa
54	Ceará	Lavras da Mangabeira
55	Ceará	Icó
56	Rio Grande do Norte	Currais Novos
57	Amazonas	Manaus

FIG. 58 : Mapa das minas de bentonita, ocorrências de argilas esmectíticas e usinas de beneficiamento (110).

este fato à presença de compostos químicos que acompanham a argila (3).

Outra região potencialmente importante é a de Sacramento, Minas Gerais. As argilas nontroníticas ali encontradas, apesar de constituírem extensas reservas, não são exploradas em grande escala para fundição, devido a dificuldades no seu processamento (15, 113).

As outras ocorrências de bentonita apresentadas na figura 59 são de qualidade inferior (Franca, Vale do Paraíba, Jundiaí) ou constituem depósitos de exploração não econômica, ou ainda que já se esgotaram (Ponte Alta, MG). Deste modo, atualmente a indústria fundidora brasileira tem consumido bentonitas brasileiras, quase em sua totalidade, fornecidas pelo depósito de Boa Vista, Campina Grande.

2.3.2 - Análise química, grau de pureza e cátions trocáveis

Neste item são analisadas algumas características de bentonitas brasileiras, comparando-as com bentonitas estrangeiras, particularmente as argentinas e americanas, já que estas bentonitas tem sido amplamente utilizadas no Brasil.

A tabela XV registra análises químicas de bentonitas brasileiras, (bem como de algumas americanas), constando da tabela XVI a fórmula estrutural de algumas bentonitas, calculada pelo método de Ross e Hendricks, descrito em (15). As bentonitas brasileiras apresentam, de um modo geral, maiores teores de Fe_2O_3 e TiO_2 do que as americanas, e teor de Na_2O inferior à soda natural americana. O alto teor de ferro, substituindo isomorficamente o alumínio na camada octaédrica (tabela XVI) sugere que estas bentonitas sejam constituídas principalmente pelo argilomineral nontronita ou nontronita-beidellita (2, 15, 113). Estas observações são aplicáveis também às bentonitas de Boa Vista, Campina Grande (2). Entretanto, demonstrou-se recentemente que certas esmectitas desta região são montmorilonitas (112).

Análises químicas de bentonitas argentinas podem ser vistas na tabela XVII, sendo que a tabela XVIII mostra a fórmula estrutural (calculada) de algumas bentonitas argentinas (115). Comparando-se as tabelas XVI e XVIII verifica-se que as bentonitas argentinas apresentam menor teor de ferro na camada octaédrica do que as bentonitas brasileiras.

TABELA XV : Composição química e capacidade de troca de cátions de argilas esmectíticas brasileiras e americanas, segundo diversos autores.

Ref- n°	amostra	local	município	estado	perda ao fogo (%)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	TiO ₂ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	MgO (%)	Na ₂ O (%)	H ₂ O (%)	MnO (%)	CTC (meq/100g)
114	Gr. Viera (amostragem)	Mineração Bravo Lta.	Campina Grande	Pb	16,3	51,1	17,3	0,62	6,78	0,52	3,46	0,55	0,55	1,0	631
114	João Artur	Fazenda do Sr. L.A. Primo	Sacramento	MG	10,3	45,3	9,75	1,10	14,5	3,16	15,5	0,20	0,25	1,0	130,9
114	Parabas	Parabas	Carmo do Paranaíba	MG	10,5	44,9	12,7	2,73	18,1	2,10	6,50	0,20	2,33	1,0	73,2
114	Pirapora	Pirapora	Carmo do Paranaíba	MG	8,62	47,3	11,6	1,56	15,5	2,26	10,1	0,16	2,67	1,0	75,8
114	Colégio	Colégio	Carmo do Paranaíba	MG	9,62	45,0	13,4	2,04	16,7	2,38	8,81	0,22	1,55	1,0	73,8
114	Jundiá	Km. 60 da Via Anhangüera	Jundiá	SP	9,11	55,1	20,3	0,82	5,25	0,22	5,93	0,12	2,78	1,0	57,8
114	Fr. 13	Fazenda do Sr. Chagas	France	SP	10,5	47,2	19,7	0,64	17,2	0,94	3,12	0,15	1,61	1,0	95,8
114	Fr. 13	Fazenda Romera	Pindamonhangaba	SP	20,8	43,3	20,0	0,73	7,57	1,25	3,55	0,16	2,24	1,0	57,8
114	Brigadeiro	Fazenda do Sr. Brigadeiro	Sacramento	MG	9,79	49,5	13,7	1,05	19,0	1,61	4,81	0,11	0,39	1,0	55,7
114	P2 - 17	Fazenda Campo de Cima	Olivados	Paraná	26,9	29,3	11,5	0,33	2,85	23,6	3,20	0,10	0,50	1,0	15,2
114	Sr. - 12	Fazenda Riachão	Emador	R.G. Norte	12,1	46,2	25,4	0,97	10,9	1,05	2,50	0,17	0,33	1,0	35,6
114	Fonte Alta	Cia. Cimento Fonte Alta	Uberaba	MG	8,35	57,5	20,9	0,23	4,94	1,01	6,72	0,05	0,21	1,0	128,3
114	Gr. Clara	Mina Pinheiro Grande	Ponta Grossa	Paraná	15,5	48,3	7,14	0,21	1,55	5,43	12,3	0,04	0,29	1,0	57,8
114	Gr. Verde - AVA 1		Alexandrina	Ga	10,5	49,7	16,0	traces	13,1	traces	5,00	0,05	0,15	1,0	15,7
114	Gr. Verde - AVA 1		Goianópolis	Go	8,62	52,8	19,3	1,24	10,0	2,87	5,09	0,05	0,11	1,0	15,7
114	Gr. Verde - AVA 1		São Gabriel	R.G. Sul	6,5	65,4	13,2	1,0	5,5	1,0	4,5	0,5	1,5	1,0	1,0
114	Gr. Verde - AVA 1	30 km. de Florianópolis		SC	10,8	50,2	23,3	1,0	2,65	traces	1,26	0,05	0,12	1,0	1,0
114	Gr. Verde - AVA 1		Siqueira Campos	Paraná	8,40	65,9	15,8	0,66	5,76	traces	2,91	traces	0,05	1,0	1,0
114	Gr. Verde - AVA 1		Barra Bonita	SP	ND	45,0	9,10	0,40	25,8	2,00	2,22	0,13	0,12	1,0	1,0
114	Gr. Verde - AVA 1		Serirí	SP	3,71	58,3	13,2	ND	11,2	3,55	4,50	0,57	1,15	1,0	1,0
114	Gr. Verde - AVA 1		Barra do Pirai	RJ	6,2	46,4	24,8	ND	1,7	0,3	3,0	0,1	0,2	1,0	1,0
114	Gr. Verde - AVA 1		Inabore	Ba	5,70	50,8	19,2	0,16	12,1	traces	5,12	0,12	0,12	1,0	1,0
114	Gr. Verde - AVA 1		Uberaba	MG	9,54	59,6	19,5	0,31	6,04	traces	5,34	traces	0,17	0,05	1,0
114	Gr. Verde - AVA 1		Uberaba	MG	10,7	58,6	18,5	0,31	5,62	0,10	5,84	traces	0,09	0,05	1,0
114	Gr. Verde - AVA 1		Paraná	Paraná	17,1	57,1	16,7	0,20	5,86	traces	2,23	0,20	0,05	1,0	1,0
114	Gr. Verde - AVA 1		Paraná	Paraná	8,05	61,6	18,1	1,31	6,67	traces	3,25	0,21	0,15	1,0	1,0
114	Gr. Verde - AVA 1		R.G. Norte	R.G. Norte	6,10	59,0	24,6	ND	0,43	traces	3,55	0,15	0,72	1,0	1,0
114	Gr. Verde - AVA 1		Paraná	Paraná	11,2	58,5	20,2	ND	5,37	traces	2,90	0,30	1,42	1,0	1,0
114	Gr. Verde - AVA 1		Idó	Cerro	7,70	55,0	20,4	0,90	5,24	traces	2,60	0,34	0,50	1,0	1,0
114	Gr. Verde - AVA 1		Wyomin	Wyomin	6,85	60,0	23,3	0,11	3,62	1,43	2,67	2,01	0,19	1,0	124,6
114	Gr. Verde - AVA 1		Wyomin	Wyomin	5,14	64,3	20,7	0,14	3,49	0,52	2,30	2,55	0,39	1,0	1,0
114	Gr. Verde - AVA 1		Wyomin	Wyomin	8,03	64,0	17,1	ND	4,70	1,50	3,50	0,20	0,50	1,0	1,0

TABELA XVI : Fórmulas estruturais de argilas esmectíticas brasileiras, calculadas a partir das análises químicas (7).

Amostra	octaédrica			tetraédrica	
	Al	Fe	Mg	Si	Al
Campina Grande (amostra média)	1,32	0,38	0,38	3,80	0,20
Ponte Alta	1,31	0,24	0,65	3,72	0,28
Vale do Paraíba	1,31	0,47	0,33	3,44	0,56
Franca	0,98	0,91	0,33	3,34	0,66
Brigadeiro	0,68	1,02	0,52	3,53	0,47
José Artur	0,18	0,80	1,70	3,33	0,67
Perobas	0,66	1,03	0,75	3,41	0,59
Goianópolis	1,16	0,51	0,52	3,61	0,39
Americana	1,60	0,17	0,25	3,84	0,16

TABELA XVII : Análises químicas de argilas esmectíticas argentinas (115).

Amostra	perda ao fogo (%)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	TiO ₂ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	MgO (%)	resíduo (%)
Ramblón	5,8	61,0	22,0	0,2	4,6	0,6	4,1	1,7
Luján de Cuyo	7,0	57,6	20,7	0,5	4,4	2,3	6,2	1,2
Punta Peligro	8,0	59,2	23,2	0,7	5,9	0,7	2,4	1,0
Barreal	6,4	59,0	23,2	0,7	3,6	3,0	2,4	1,7
Cuenca de Añelo	6,3	65,4	18,8	0,5	4,1	1,0	2,4	0,5
Baja Agua Mabuina	8,4	60,9	21,3	1,0	5,9	1,1	0,7	0,7
La Flecha	5,7	65,3	19,9	0,3	4,0	2,6	1,4	0,8
Cinco Saltos	7,1	56,4	24,3	0,5	4,4	3,1	3,0	1,2
Mina Gral. Urquiza	6,3	65,4	21,6	0,2	3,9	0,7	0,0	1,4
Mina Gral. Belgrano	6,0	56,0	27,1	0,5	5,4	3,0	1,6	0,2
Mina Gral. Mitre	5,3	65,8	18,3	0,3	4,1	2,2	2,2	1,8
Don Emilio	7,3	58,1	21,7	0,9	6,3	2,0	1,9	1,8

TABELA XVIII : Fórmulas estruturais de argilas esmectíticas argentinas, calculadas a partir das análises químicas (115).

Amostra	octaédrica			tetraédrica	
	Al	Fe	Mg	Si	Al
Punta Peligro	1,52	0,29	0,23	3,83	0,17
Barreal	1,62	0,18	0,23	3,83	0,17
Gral. Belgrano	1,72	0,26	0,18	3,64	0,36
Cinco Saltos	1,58	0,22	0,30	3,69	0,31
Ramblón	1,49	0,22	0,38	3,84	0,16
Luján de Cuyo	1,36	0,22	0,61	3,75	0,25
Hoja Auca Mahuida	1,59	0,29	0,07	3,94	0,06
Don Emilio	1,51	0,31	0,18	3,79	0,21
Gral. Urquiza	1,75	0,16	0,16	3,955	0,045

As figuras 59 a 62 apresentam difratogramas de raios X de algumas bentonitas brasileiras, constando das tabelas XIX e XX os cátions trocáveis .

FIG. 59 : Difratogramas de argilas esmectíticas brasileiras (18).

- A - Esmectita de Pernambuco, Rielson
- B - Bentonita de S. Gabriel, R.S.
- C - Feldspato esmectítico de Barra do Piraí, R.J.
- D - Esmectita Nordeste, branca, R.N.
- E - Esmectita Nordeste, clara, Paraíba.

FIG. 60 : Difrátogramas de argilas esmectíticas brasileiras (18).

- F - esmectita Nordeste, escura , Paraíba.
- G - Ava 2, Igaporã, Bahia.
- H - esmectita de Goianópolis, Goiás
- I - esmectita de Mato Grosso.
- J - esmectita de Deiras, Piauí.
- K - esmectita de Ponte Alta, M.G., cinza esverdeada.
- L - esmectita branca de Ponte Alta, M.G.

FIG. 61 : Difrátogramas de argilas esmectíticas brasileiras (18).

- M - Nontronita de Sacramento, M.G. F 16/14.
- N - Nontronita de Sacramento, M.G. F 18/11.
- O - Argila Bravo, Boa Vista , Campina Grande, Paraíba (média)
- P - Esmectita da Barragem de Barra Bonita, S.P.
- Q - Panther Creeck (cálcica), EUA
- R - Volclay (sódica), EUA.

FIG. 62 : Difrátogramas de raios X de argilas de Boa Vista e de bentonitas norte-americanas (2).

Destacam-se as seguintes observações:

- bentonitas de Boa Vista, Campina Grande: são geralmente constituídas por nontronita (ou nontronita-beidelita), illita, caulinita, camadas mistas de illita - esmectita e pequeno teor de quartzo, apresentando 55 a 70% de esmectita (98). Algumas argilas desta região seriam montmoriloníticas (112). Observa-se na figura 62 pela intensidade do pico a 19-20 Å, que existem diferenças significativas de teor de esmectita entre as bentonitas deste depósito (2). Os cátions trocáveis são magnésio, cálcio, sódio e hidroxônio, sendo que o magnésio e o cálcio contribuem com 50 a 85% da capacidade de troca de cátions, na argila natu-

ral (2, 15). Verifica-se na tabela XIX que os tipos de cátions trocáveis diferem bastante entre as bentonitas deste depósito (2). A argila "verde loão", da localidade de Bravo, seria uma montmorilonita (8), sendo apresentado, na tabela XIX, os seus cátions trocáveis. Esta argila tem sido considerada uma das melhores da região para utilização em fluidos de perfuração de poços de petróleo, na forma sódica (4, 6).

- argilas nontroníticas de Sacramento e de Carmo do Parnaíba, Mg: são constituídas por nontronita, apresentando 10 a 30% de magnetita titanífera e ainda restos da rocha ultrabásica original. Como cátions trocáveis, apresentam predominância de H_3O^+ , Ca^{++} e Mg^{++} (11). São argilas muito heterogêneas (7).

- argilas do Vale do Paraíba, SP: são argilas contendo esmectita em camadas mistas, apresentando também matéria orgânica e fósseis (18). A tabela XX mostra que seu cátion trocável predominante é o magnésio (7).

- bentonita de Ponte Alta, Mg: são argilas esmectíticas, que apresentam Mg^{++} , Ca^{++} e H^+ como cátions trocáveis predominantes, possuindo grande facilidade de troca por sódio. Perto de Ponte Alta existem ainda esmectitas potássicas (18).

- argilas de Franca, SP: são constituídas principalmente por esmectita, contendo, em proporções menores, caulinita, illita, camadas mistas de illita + esmectita e quartzo (7).

TABELA XIX : Cátions trocáveis nas esmectitas de Boa Vista, Campina Grande ,
(meq/100 g) (1,2).

	Mg^{++}	Ca^{++}	Na^+	H_3O^+	K^+	Al^{3+}	Fe^{3+}	CTC
Faixa de variação	18-33	10-25	6-22	0,5-2,0	0,5-1,5	ND	ND	55-67
Amostra média	30,0	16,5	16,5	ND	0,7	ND	ND	63,1
Verde loão - do (Bravo)	41,1	25,0	14,3	7,3	1,3	0,22	0,16	89,5

TABELA XX : Capacidade de troca de cátions e cátions trocáveis naturais de argilas esmectíticas brasileiras (meq/100 g) (7).

Amostra	Fe	Al	Ca	Mg	Na	K	H	CTC
José Artur (Sacramento)	0,76	0,34	41,70	81,05	5,30	1,51	0,24	130,9
Perobas (Carmo do Paranaíba)	1,35	3,77	19,60	41,10	2,00	2,79	8,59	79,2
Franca	0,27	3,55	20,30	55,40	2,09	1,43	16,46	99,5
Vale do Paraíba	0,97	0,56	7,92	24,30	2,92	3,00	0,04	40,6
Brigagão (Sacramento)	ND	ND	16,50	30,00	16,50	0,70	ND	63,1
Ponte Alta	0,70	2,89	15,80	79,60	1,83	0,48	27,60	128,9
Goianópolis	0,11	0,67	26,25	47,60	0,44	0,79	15,84	91,7
Volclay	0,49	2,78	37,80	23,46	57,10	2,00	1,57	124,6

ND - não determinado

Observando-se ainda as tabelas XIX e XX, nota-se que as bentonitas brasileiras apresentam, em geral, quantidade apreciável de hidrogênio ácido trocável, cátion este que tende a destruir a camada octaédrica da esmectita seca, devendo portanto ser trocado por sódio para uso da bentonita em fundição (7, 18, 54).

A tabela XXI apresenta resultados de análise por raios X de bentonitas argentinas, constando da tabela XXII os cátions trocáveis. Destacam-se as seguintes observações:

- bentonitas de Luján de Cuyo, Gral. Mitre, Ramblón, Cuenca de Añelo, Cinco Saltos e Barreal: são esmectitas impurificadas com quartzo, feldspato e ocasionalmente gesso (115).
- bentonitas de Las Heras, Gral. Belgrano e Dom Emilio: são esmectitas impurificadas com caulinita, além de quartzo e feldspato (115).
- bentonitas de Hoja Auca Mohuida, Punta Peligro, Las Chapas e Gral. Urquiza: o constituinte mineralógico parece ser uma esmectita "anormal", pois as curvas de análise térmica diferencial não são típicas de esmectita. Apresentam ainda caulinita e silicatos, sendo que a bentonita de Gral. Urquiza contém também illita (115).

TABELA XXI : Resultados de análise por raios X de esmectitas argentinas (115).

Amostra	amostras sem orientar						amostras glicosadas					
	E	Q	F	C	G	I	E	Q	F	C	G	I
Gral. Mitre	+	+	P	P	-	-	+	+	P	P	-	-
Las Chapas	+	+	+	+	-	-	+	+	+	+	-	-
Punta Peligro	+	P	P	P	P	-	+	P	P	P	-	-
La Elcha	+	+	P	P	P	-	+	+	P	P	-	-
Gral. Belgrano	+	+	P	P	-	-	+	P	P	P	-	-
Ramblón	+	P	P	-	+	-	+	P	P	-	-	-
Lujón de Cuyo	+	+	+	P	P	-	+	+	P	P	P	-
Barreal	+	+	-	-	-	-	+	P	-	-	-	-
Don Emilio	+	+	P	+	-	-	+	P				
Las Heras	+	+	P	P	-	-	+	P				
Gral. Urquiza	+	+	-	P	-	-	+	+				
Cinco Saltos	+	+	P	-	P	-	+	+	P	-	-	-
Cuenca Añelo	+	+	+	-	-	-	+	+	-	-	-	-
Hoja Auca Mahuida	+	+	P	P	-	-	+	+	P	P	-	-

E - esmectita

+ - abundante

Q - quartzo

- - não detectável

F - feldspato

P - pouco abundante

C - caulinita

G - gesso

I - ilita

TABELA XXII : Cátions trocáveis (meq/100 g) de algumas argilas esmectíticas argentinas (115).

Procedência	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	Na ⁺	K ⁺
General Urquiza	3,9	1,4	41,51	0,61
General Belgrano	33,5	9,5	45,0	0,77
Barreal	37,5	0,8	48,3	0,50
Don Emilio	12,5	6,2	62,87	1,06
Las Chapas	9,8	4,5	61,26	0,37

O cátion trocável predominante das bentonitas argentinas parece ser o sódio (tabela XXII), principalmente nas amostras de Don Emilio e Las Chapas, sendo então consideradas bentonitas sódicas naturais (115). Esta parece ser uma diferença importante entre as bentonitas argentinas e as brasileiras (predominância de Mg^{++} e Ca^{++}).

O teor de esmectita das bentonitas argentinas situa-se entre 72 e 85% (116); comparando-se com o teor de esmectita da bentonita de Boa Vista, Campina Grande (55 a 70%) (2), verifica-se o maior grau de pureza das bentonitas argentinas. Observando-se ainda a tabela V verifica-se que o teor mínimo desejável de esmectita seria de 70% a fim de garantir bom desempenho quanto a propriedades de resistência, principalmente de resistência à tração a úmido. Entretanto, esta propriedade não é condicionada somente pelo teor de esmectita, mas também pelos cátions trocáveis. Porém, pode-se afirmar que, potencialmente, as bentonitas argentinas deveriam apresentar melhores propriedades de resistência que as brasileiras, dado o maior teor de esmectita daquelas bentonitas.

2.3.3 Resistência à compressão a verde e a seco

As tabelas XXIII e XXIV mostram resultados de areias de moldagem com bentonitas brasileiras, naturais e tretadas. A troca de cátions foi realizada com 100 meq sódio/100 g argila, valor este que corresponderia ao ponto ótimo para a maioria das bentonitas ensaladas (7). Observa-se o bom desempenho das bentonitas de Sacramento (Brigagão e José Artur), Boa Vista e Ponte Alta, na forma sódica. Das bentonitas Pb - 17 (Paraíba) e RN - 12 (Rio Grande do Norte) nada se pode afirmar, pois desconhece-se o teor de umidade da mistura.

A tabela XXV compara bentonitas sódicas comerciais brasileira (de Campina Grande) e americana, mostrando que, quanto à resistência à compressão a verde, ambas seriam equivalentes (117).

Observa-se também nas tabelas XXIII e XXIV que a troca de cátions, realizada com uma quantidade fixa de carbonato de sódio, nem sempre resultou em aumento de resistência à compressão a seco. Os melhores resultados foram obtidos com a bentonita de Boa Vista, Campina Grande, justificando-se assim o fato de ser esta a bentonita brasileira de maior utilização. Vale ressaltar, entretanto, que a resistência à compressão a seco, obtida com esta bentonita, foi inferior à fornecida pela sódica natural americana.

TABELA XXIII : Características de argilas esmectíticas brasileiras, no estado natural, como aglomerantes de areia de moldagem (114).

Mistura: areia mód. 90 - 100 AFS - 2.000 g

argila - 100 g

água - 50 g

nº	amostra	ensaios a verde						a seco (110°C, 3h)		
		umidade (%)	permeabilidade ($\text{cm}^4 \text{g}^{-1} \text{min}^{-1}$)	RCV (gf/cm^2)	deformação (%)	escoabilidade (AFS)	dureza (AFS)	permeabilidade ($\text{cm}^4 \text{g}^{-1} \text{min}^{-1}$)	RC seco (kgf/cm^2)	dureza (AFS)
1	Boa Vista (média)	2,5	67	470	1,9	82	80	80	3,30	39
2	José Artur	3,2	70	460	1,1	85	61	85	2,03	3
3	Perobas	3,2	75	240	1,2	77	42	88	2,60	4
4	Pirapora	3,2	70	160	1,1	90	35	77	1,40	0,0
5	Colégio	3,0	80	220	1,0	78	56	88	1,76	0,0
6	Jundiá	3,2	67	320	1,0	78	56	77	2,68	4
7	Franca	3,2	70	400	1,5	75	66	80	2,80	3
8	Vale do Paraíba	3,2	73	200	0,9	78	35	77	0,78	0,0
9	Brigagão	3,4	80	480	1,3	80	60	90	2,03	3
10	PB - 17	ND	58	670	1,4	ND	ND	ND	2,47	ND
11	RN - 12	ND	50	720	0,9	ND	ND	ND	4,50	ND
12	Ponte Alta	3,0	77	630	1,0	78	70	88	2,60	3
30	Volclay	3,0	67	550	1,5	82	68	82	4,36	19

TABELA XXIV : Características de argilas esmectíticas brasileiras, na forma sódica (troca de cátions com Na_2CO_3 , 100 meq sódio/100 g argila seca), como aglomerantes de areia de moldagem (114).

Mistura: areia mod 90-100 AFS - 2.000 g

argila - 100 g

água - 50 g

nº	amostra	ensaios a verde						a seco (110°C, 3h)		
		umidade (%)	permeabilidade (AFS) ($\text{cm}^4 \text{g}^{-1} \text{min}^{-1}$)	RCV (gf/cm^2)	deformação (%)	escoabilidade (AFS)	dureza (AFS)	permeabilidade (AFS) ($\text{cm}^4 \text{g}^{-1} \text{min}^{-1}$)	RC seco (kgf/cm^2)	dureza (AFS)
1	Boa Vista (média)	2,5	73	670	1,7	79	84	86	3,60	40
2	José Artur	3,0	80	750	1,2	78	76	93	1,20	0,0
3	Perobas	3,0	88	370	1,3	87	71	93	2,81	10
4	Pirapora	3,0	80	280	1,0	80	67	96	2,81	10
5	Colégio	2,8	85	350	1,2	80	75	93	1,20	0,0
6	Jundiá	2,8	77	600	0,5	80	83	88	1,83	0,0
7	Franca	2,9	82	600	1,2	74	76	102	2,11	2
8	Vale do Paraíba	2,8	77	320	0,7	82	74	77	1,25	0,0
9	Brigagão	2,9	82	750	0,5	75	80	105	1,20	0,0
10	PB - 17	ND	63	1030	1,4	ND	ND	ND	2,47	ND
11	RN - 12	ND	48	770	0,8	ND	ND	ND	3,36	ND
12	Ponte Alta	2,8	80	1160	0,5	75	86	85	1,82	0,0
30	Volclay	2,8	73	850	0,9	88	85	80	3,02	5

TABELA XXV : Resistência à compressão a verue de areias com bentonitas sódicas brasileira (tratada) e americana (natural). 5% bentonita (117)...

Amostra	RCV (gf/cm ²)
Brasileira	760
Americana	720

A comparação entre bentonitas brasileiras e argentinas com base na literatura só é possível se adotar-se como padrão comparativo a bentonita sódica americana (natural). Assim, Fontana et alii (116) examinaram as propriedades fornecidas pelas bentonitas argentinas: constantes na tabela XXVI, comparativamente à sódica americana.

TABELA XXVI : Amostras de bentonitas argentinas ensaiadas, cujos resultados constam nas tabelas XXVII, XXVIII e XXX (116).

	desig- nação	Localidade	locali- zação
amostras brutas	SJ1	Mina Emilia. Distrito Barreal. Dto. Calingasta	San Juan
	SJ2	Mina Emilia. Distrito Barreal. Dto. Calingasta	San Juan
	SJ3	Mina Emilia. Distrito Barreal. Dto. Calingasta	San Juan
	SJ8	Mina Emilia. Distrito Barreal. Dto. Calingasta	San Juan
	SJ9	Mina Emilia. Distrito Barreal. Dto. Calingasta	San Juan
	N	Co. Bandera. Zapala	Neuquén
amostras comerciais	M	Mina "La Elcha"	Mendoza
	RN	Lago Pellegrini	Rio Negro
	P	—	San Juan
	I	Barreal	San Juan

A tabela XXVII apresenta alguns resultados obtidos, verificando -se que existem bentonitas argentinas equivalentes à amostra de bentonita sódica americana, no tocante à resistência à compressão a verde. Verifica-se também que as amostras comerciais apresentam valores inferiores às amostras processadas em laboratório, seja devido a uma granulometria inadequada (116), seja devido a uma temperatura de secagem alta (7) ou ainda devido à presença de contaminações. De qualquer maneira a tabela XXVII mostra o bom potencial das bentonitas argentinas de San Juan quanto à resistência à compressão a verde. Os baixos valores de RGV fornecidos pela amostra de Neuquén poderiam ser motivados pelo baixo teor de esmectita desta bentonita (tabela XXX).

TABELA XXVII : Resistência à compressão a verde para diversos teores de umidade, com bentonitas argentinas. Dados retirados de figuras da referência (116).

areia módulo 52 AFS - 92%
argila - 8%
umidade - 2 a 6%

amostra	Resistência à compressão a verde (gf/cm ²)		
	a 3% umidade	a 5% umidade	a 6% umidade
SJ1	1510	760	630
SJ2	1510	740	660
SJ3	1830	730	650
SJ8	1220	690	-
SJV	1340	740	720
N	1220	620	550
M	790	450	400
RN	1180	550	480
P	1080	560	-
I	1240	620	-
Volclay	1500	730	-

Comparando-se tais resultados com as observações obtidas das tabelas XXIII e XXIV, pode-se supor que as bentonitas brasileiras, em particular as de Campina Grande, forneceriam resistência à compressão a verde similar à obtida com as bentonitas argentinas.

A resistência à compressão a seco sem pré-calцинаção de bentonitas argentinas é igual ou inferior à fornecida pela bentonita sódica americana (tabela XXVIII). Isto parece sugerir que as bentonitas argentinas apresentariam melhor resistência à compressão a seco que as bentonitas brasileiras.

TABELA XXVIII : Resistência à compressão a seco em função da temperatura, para bentonitas argentinas (116).

areia módulo 52 AFS - 95 %

argila - 5 %

umidade - 3 %

Amostra	resistência à compressão a seco (kgf/cm ²)		
	25°C	500°C	600°C
SJ1	10,06	4,33	1,46
SJ2	7,95	3,95	1,34
SJ3	8,76	4,08	1,49
SJ8	6,36	2,81	1,17
SJV	7,17	4,08	1,42
N	5,62	1,93	1,83
M	10,96	6,09	2,03
RN	7,84	4,46	0,959
I	11,01	3,88	0,932
P	9,42	3,94	2,77
americana	10,58	5,47	1,40

2.3.4 - Sensibilidade da ligação à umidade:

Como já visto, a melhor maneira de medir esta propriedade é a resistência à tração a úmido. Entretanto, dada a inexistência de resultados publicados com relação a este ensaio, procurou-se comparar as bentonitas brasileiras, argentinas e americana com base no limite líquido e no índice de inchaço.

O índice de inchamento, segundo os dados apresentados por Novelli & Rinaldi (72) (tabela V), deveria ser no mínimo de 18 a 23 ml/2g, para evitar-se a formação de escamas na peça. Das bentonitas brasileiras, dispõe-se apenas de resultados de ensaios com lg. de bentonita. Apesar das restrições de tal comparação, se supusermos que os resultados da tabela XXIX seriam multiplicados por 2 para serem comparáveis aos da tabela V, observa-se que as amostras de Brigação, Ponte Alta e Campina Grande (tratada) atingem a faixa mínima desejável, apesar de não apresentarem o comportamento da bentonita sódica americana.

TABELA XXIX : Inchamento de algumas argilas esmectíticas brasileiras, secas à temperatura ambiente (25-35 °C) e a 75 °C. Ensaio com 1 g de bentonita (7).

nº	amostra	inchamento (ml)		
		seca à temperatura ambiente	seca a 75 °C	
			sem Na ₂ CO ₃	com Na ₂ CO ₃ 100 meq/100 g bentonita
1	Brigação	11,0	ND	ND
2	José Artur	4,0	ND	ND
3	Perobas	6,0	ND	ND
4	Pirapora	3,0	ND	ND
5	Colégio	2,5	ND	ND
7	Franca	7,0	ND	ND
8	Vale do Paraíba	1,0	ND	ND
9	Campina Grande	ND	8,0	15,0
12	Ponte Alta	13,0	ND	ND
15	Goianópolis	ND	4,0	12,0
30	Volclay	14,0	23,0	ND

Os resultados da tabela V, apresentada anteriormente, sugerem ainda que o limite líquido de uma bentonita deva ser no mínimo, de 350%, de modo que esta bentonita forneça resistência à tração a úmido suficiente para evitar problemas com escamas. Menciona-se (117) que uma bentonita sódica brasileira comercial, tratada, de Campina Grande, apresentaria um limite líquido de 350% , valor este considerado por Novelli & Rinaldi (72) o mínimo desejável.

Observando-se a tabela XXX, nota-se que das bentonitas argentinas comerciais apenas a amostra I apresentou limite líquido satisfatório, na granulometria do produto comercial. Já as amostras processadas em laboratório mostraram alto limite líquido, exceto a de Neuquén, o que parece indicar novamente que as amostras comerciais ensaiadas haviam sido mal processadas. Vale ainda mencionar que a bentonita sódica americana apresentou um alto limite líquido (510%) (116), superior às argentinas e brasileiras.

TABELA XXX : Resultados de alguns ensaios com bentonitas argentinas (116).

Amostra	pH	teor de esmeg- tita (%)	limite lí- quido (%)	teor de unida- de (%) ..
SJ1	8,95	82,61	463	2,4
SJ2	8,62	81,63	373	1,6
SJ3	8,25	85,38	494	2,1
SJB	8,8	86,94	494	8,0
SJV	8,75	79,51	462	5,0
N	7,9	72,34	267	6,2
I 1	9,27		400	9,5
I 2	9,27	82,07	432	
P 1	9		194	8,5
P 2	9	71,52	212	
M 1	9,15		332	9
M 2	9,15	81,53	347	
RN 1	7,6		295	10,5
RN 2	7,95	81,53	381	
Vulclay			510	

Este conjunto de resultados permite supor que as bentonitas brasileiras de Campina Grande tratadas apresentariam sensibilidade da ligação à unidade semelhante às bentonitas argentinas comerciais, superior entretanto à bentonita sódica americana. Deve-se ressaltar, entretanto, que esta hipótese está baseada apenas em evidências indiretas (limite líquido e índice de inchamento).

2.3.5 Durabilidade

A durabilidade de bentonitas brasileiras, argentinas e americanas é examinada com base em resultados de análise térmica diferencial, perda de resistência à compressão a seco com a temperatura, variação da quantidade de azul de metileno adsorvido com a temperatura e perda de RCV com ciclos de fundição sucessivos.

As figuras 63 e 64 apresentam termogramas de bentonitas brasileiras, argentinas e americanas. Utilizando-se a tese de Tartera (100), de que a durabilidade de bentonitas é função da temperatura de perda de hidroxilas, montaram-se as tabelas XXXI e XXXII, a partir dos resultados das figuras 63 e 64.

Observa-se que as bentonitas de Lujan de Cuyo, Las Heras, --Cuenca de Anelo, Cinco Saltos e Barreal apresentam alta temperatura de início de perda de hidroxilas, inferiores apenas às da esmectita de Pegmatito (Rio Grande do Norte), e de Wyoming, EUA, o que constitui um indício de que as constantes de "queima" dessas bentonitas seriam pequenas. É claro que a troca de cátions com carbonato de sódio pode modificar estes resultados, não existindo entretanto termogramas publicados referentes a bentonitas brasileiras tratadas.

FIG. 63 : Termogramas de bentonitas brasileiras e americanas (2).

FIG. 64 : Análise térmica diferencial de bentonitas argentinas (118).

A tabela XXVIII apresenta a diminuição de resistência à compressão a seco com o aumento da temperatura, para bentonitas argentinas. A procedência destas bentonitas está registrada na tabela XXVI. Efetuando-se as comparações a 500°C, pode-se observar que apenas a bentonita comercial M, de "La Elcha", apresentou maior resistência à compressão a seco, a 500 °C, do que a bentonita sódica americana. Assim, estes resultados mostram que as bentonitas argentinas apresentam de um modo geral, maior perda de resistência à compressão a seco com a temperatura, e portanto menor durabilidade que a bentonita Volclay.

TABELA XXXI : Temperaturas de perda de hidroxilas, obtidas por análise térmica diferencial de bentonitas argentinas (118).

Amostra	temperatura de perda de hidroxilas (°C)	
	início	pico
Luján de Cuyo	550	730
Las Heras	500	720
Las Chapas	500	600
Gral. Mitre	470	700
Mina Ramblón	400	660
Cuenca de Añelo	540	720
Cinco Saltos	520	710
Gral. Belgrano	480	700
Gral. Urquiza	350	560
Barreal	510	720
Hoja Auca Mahuida	480	560
Don Emilio	480	570
Wyoming (EUA)	650	750

TABELA XXXII : Temperaturas de perda de hidroxilas, obtidas por análise térmica diferencial de bentonitas brasileiras e americanas (2).

Amostra	temperatura de perda de hidroxilas (°C)	
	início	pico
Nontronita Brigagão, Sacramento, MG	480	570
Nontronita de Piedade, SP	470	520
Bentonita de Ponte Alta, Uberaba, MG	400	680
Argila esmectítica de Boa Vista, PB	460	570
Esmectita de Pegmatito, RN	620	710
Bentonita cálcica do Mississippi, EUA	430	680
Bentonita sódica de Wyoming, EUA	550	730

As figuras 65 e 66 mostram as variações de RCV e adsorção de azul de metileno em função do número de queima, para bentonita brasileira tratada (de Campina Grande) e sódica natural americana. Observa-se que é menor a durabilidade dessa bentonita brasileira quando comparada à americana (117).

FIG. 65 : Diminuição da resistência à compressão a verde com calcinações sucessivas (117).

FIG. 66 : Decréscimo de adsorção de azul de metileno, em função do número de calcinações (117).

Na figura 67 pode-se observar a diminuição da adsorção de azul de metileno em função da temperatura de pré-calcinação, para duas bentonitas argentinas e outra brasileira (tratada), comerciais. Verifica-se que, para todas as amostras ensaiadas, a redução da adsorção de azul de metileno somente ocorreu acima de 400°C; além disso, aparentemente todas essas amostras ensaiadas a apresentariam a mesma durabilidade (119).

Assim, os dados disponíveis na literatura parecem indicar que tanto as bentonitas brasileiras como as argentinas teriam durabilidade inferior à sódica natural americana. No estado natural, as bentonitas argentinas apresentariam maior durabilidade que as brasileiras, sendo que amostras comerciais resultaram em durabilidade semelhante.

FIG. 67 : Variação da adsorção de azul de metileno em função da temperatura de pré-calcinação. Bentonitas sódicas argentinas e brasileira (119).

Em resumo, a análise dos dados disponíveis na literatura permite verificar que as bentonitas brasileiras de Campina Grande apresentam menor teor de esmectita do que as americanas e argentinas. Nas bentonitas brasileiras os cátions predominantes são o magnésio e o cálcio, enquanto nas bentonitas argentinas o sódio seria o cátion predominante.

Com relação às propriedades da areia de moldagem, as que forneceram os melhores resultados foram as bentonitas de Campina Grande e de Ponte Alta. Com estas bentonitas obter-se-ia resistência à compressão a verde similar à fornecida pelas bentonitas americanas e argentinas. Entretanto, a resistência à compressão a seco destas bentonitas brasileiras seria inferior às das americanas e argentinas.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Programa de trabalho:

No trabalho experimental realizado, procurou-se estudar alguns aspectos importantes da utilização de bentonitas em areia de moldagem a ver -- de, a saber: dispersabilidade; tendência a defeitos de fundição (escamas, penetração por vaporização explosiva de água) e durabilidade. Com esta abordagem procurou-se detalhar e verificar a possibilidade de superar alguns problemas encontrados no emprego de bentonitas brasileiras em fundição.

Foram realizadas duas séries experimentais, que tiveram os seguintes objetivos:

- 1ª série experimental: caracterizar o comportamento, em fundição, de bentonita sódica brasileira, comparativamente às sódicas naturais; identificar os principais problemas.
- 2ª série experimental: detalhar, em laboratório, as características das bentonitas; estudar possíveis soluções para os principais problemas.

3.2 Materiais utilizados

Como os principais problemas observados na utilização de bentonitas brasileiras referiam-se às bentonitas sódicas, o estudo experimental foi concentrado neste tipo de material. Foi selecionada uma bentonita brasileira comercial, sódica (tratada), de Boa Vista, Campina Grande, Pb (BR) considerada como um produto de boa qualidade (comparado aos outros disponíveis no mercado), com a qual desenvolveu-se a maioria dos trabalhos. Nos estudos de dispersabilidade e durabilidade foram também ensaiadas outras bentonitas de Boa Vista, Campina Grande, de modo a verificar se haviam diferenças significativas entre as bentonitas daquela região:

Foram também ensaiadas bentonitas sódicas naturais, uma argentina (AR) e outra americana (AM) consideradas de bom desempenho em serviço, utilizadas assim como padrões comparativos. Adicionalmente foi avaliado o desempenho de uma bentonita sódica tratada, de procedência alemã (AL), procurando verificar se os problemas encontrados com as bentonitas brasileiras eram intrínsecos a bentonitas sódicas tratadas ou originavam-se de diferenças de matérias-primas e/ou beneficiamento. A tabela XXXIII registra as procedências das bentonitas comerciais estudadas.

TABELA XXXIII : Bentonitas comerciais estudadas.

Designação	Tipo	Origem
BR, BR1 a BR5	Sódica tratada	Boa Vista, Campina Grande, Paraíba.
BRC, BRC1	Cálcica	Boa Vista, Campina Grande, Paraíba
AR	Sódica natural	Rio Negro, Argentina
AR1	Sódica natural	San Juan, Argentina
AM	Sódica natural	Wyoming, Estados Unidos da América
AL	Sódica tratada	Bayern, Alemanha

Além destas amostras comerciais, nos estudos de troca de cátions e durabilidade de bentonitas foram examinadas 6 diferentes amostras naturais (não beneficiadas), todas originárias de Boa Vista, município de Campina Grande, Paraíba. Estas amostras foram processadas conforme indicado nas figuras 68 e 69, utilizando-se a temperatura máxima de 70°C na secagem, de acordo com sugestão da literatura (54). Em virtude da avaliação dos resultados da troca de cátions ser efetuada através de ensaios efetuados com a areia de moldagem, resolveu-se realizar o tratamento de troca de cátions com a bentonita na areia de moldagem (e não previamente), pois neste sistema a bentonita está bem dispersa, o que facilitaria a troca de cátions.

FIG. 68 : Seqüência de preparação das amostras de bentonitas "in natura"

FIG. 69 : Troca de cátions por sódio nas amostras de bentonitas "in natura".

As características das bentonitas examinadas constam da tabela -
la XXXIV.

TABELA XXXIV : Características das bentonitas examinadas.

	Designação	Teor de umidade (%)	Teor de partículas maiores que 20 μm (%)	Teor de carbono (%)	Teor de carbonatos (XNa_2CO_3)	Adsorção de azul de metileno (mg / 100 g)	Capacidade de troca de cátions. (meq NH_4^+ / 100g)	Índice de inchimento (ml / 2g)	Retenção nas peneiras		
									100 mesh (%)	200 mesh (%)	prata (%)
Amostras comercializadas	BR*	—	1,16	0,16	2,60	104	72	45	—	—	—
	BR1	11,16	3,92	0,23	2,30	112	NO	45	0,29	12,13	87,52
	BR2	9,55	3,84	0,12	2,30	104	NO	45	2,00	10,58	78,22
	BR3	11,96	3,59	0,24	2,05	100	NO	41,5	0,6	11,76	87,64
	BR4	14,20	0,05	0,18	1,50	96	NO	NO	0	1,25	98,75
	BR5	9,32	1,64	0,24	2,60	83	NO	NO	0	0,50	99,50
	BRC*	—	4,40	0,14	0,50	108	73	10	—	—	—
	BPC1	9,36	0,19	0,14	NO	89	NO	NO	0	0,75	99,25
	BQ*	—	2,46	0,05	0,50	112	75	36	—	—	—
	BR1	10,93	4,22	0,15	NO	108	NO	30	0,30	15,20	84,50
	AM*	—	5,36	0,18	2,10	112	75	36	—	—	—
	AL	9,89	5,92	0,20	6,15	92	NO	38	0,25	3,33	96,30
Amostras "in natura"	A	13,10	1,00	0,06	NO	104	85	10	0	0	100
	B	12,40	0,96	0,08	NO	112	77	10	0	0	100
	C	11,24	0,28	0,27	NO	112	80	11	0	0	100
	D	10,70	1,86	0,09	NO	84	67	7	0	0	100
	E	10,80	2,86	NO	NO	96	74	11	0	0	100
	F	9,82	1,44	0,03	NO	100	76	10	0	0	100

* foram ensaiadas diversas amostras destas bentonitas, com diferentes teores de umidade e granulometrias, características estas apresentadas nos itens específicos posteriores.

Em areias de moldagem, foram utilizadas areias-base de sílica, cujas características granulométricas (120, 121) constam da tabela XXXV. Para exame da morfologia de bentonitas em areia de moldagem empregou-se areia de Descalvado, São Paulo, com módulo de finura de 68 AFS e areia do Rio de Janeiro, com módulo de finura igual a 30 AFS.

TABELA XXXV : Características granulométricas das areias-base utilizadas.

	Areia Rainha	Areia Para naquémirim	Areia 75/80
Superfície específica teórica (cm ² /g)	113	157	134
Número específico teórico de grãos (grãos/g)	12,6 x 10 ⁴	31,3 x 10 ⁴	18,6 x 10 ⁴
Diâmetro representativo (mm)	0,17	0,13	0,15
Afastamento de distribuição com grãos esféricos e de igual tamanho (%)	15,7	12,8	9,9
Superfície específica real (cm ² /g)	138	196	164
Coefficiente de angularidade	1,22	1,25	1,22
Módulo de finura (AFS)	63	86	73
Teor de argila (%)	0,60	1,42	0,83

Em certas misturas utilizou-se pó de carvão, constando da tabela XXXVI algumas de suas características.

TABELA XXXVI : Características do pó de carvão utilizado.

Teor de umidade (%)	1,10
Teor de voláteis (%)	31,3
Teor de cinzas (%)	14,0
Teor de enxofre (%)	1,10
Teor de nitrogênio (%)	1,00
Porcentagem retida nas peneiras:	
12 mesh	0
40 mesh	1,5
70 mesh	11,2
100 mesh	12,0
200 mesh	28,5
prato	46,8

3.3 Estudo da morfologia de bentonitas em areia de moldagem

Algumas amostras de bentonitas foram examinadas por microscopia eletrônica de varredura, com o objetivo de verificar sua morfologia. Num primeiro conjunto, as amostras, preparadas no Laboratório de Areias do IPT, foram recobertas com carbono e ouro, utilizando-se evaporador de alto vácuo (para o carbono) e "sputtering" (para o ouro). Tais preparações foram realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica do Instituto de Física da Universidade de São Paulo. As amostras assim recobertas foram examinadas em microscópio eletrônico de varredura, no Departamento de Engenharia Metalúrgica da Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.

Um segundo conjunto de amostras foi preparado e observado no Centro de Pesquisas da USIMINAS, Ipatinga, MG, sendo as amostras revestidas com alumínio, utilizando-se evaporador de alto vácuo.

3.4 Estudo da dispersabilidade

Este estudo foi dividido em duas etapas; numa primeira procurou-se detalhar a dispersabilidade de diversas bentonitas, efetuando-se vários ensaios com apenas uma amostra de cada bentonita. A tabela XXXVII registra os teores de umidade e as distribuições granulométricas das amostras utilizadas nesta primeira fase.

A segunda etapa das experiências consistiu no exame da dispersabilidade de várias amostras de cada bentonita, para avaliar a reprodutibilidade dos resultados obtidos na primeira etapa e assim verificar se estes realmente refletiam características intrínsecas de cada tipo de bentonita (e não apenas da amostra examinada). O tempo de mistura foi variado até 60 min., procurando-se simular situações existentes em areia de sistema (ver Apêndice). Objetivando ainda examinar o máximo poder ligante de cada bentonita, foram elaboradas algumas misturas eficientemente preparadas. Assim, em misturador com capacidade de 100 kg, de eixos verticais, foram preparadas misturas por 8 horas, adicionando-se água à medida que esta evaporava. Tais misturas foram posteriormente re preparadas em laboratório, por 10 min, adicionando-se água para variar os valores de compactabilidade.

A areia-base utilizada apresentava módulo de finura de 63 AFS (areia Rainha, tabela XXXV).

Após a preparação, as misturas eram ensaiadas, determinando-se o teor de umidade, compactabilidade (Dietert), resistência à compressão a verde e permeabilidade.

TABELA XXXVII : Características das amostras de bentonitas examinadas na primeira etapa do estudo de dispersabilidade.

Tipo de bentonita	Designação	Teor de umidade (%)	Retenção nas peneiras		
			100 mesh (%)	200 mesh (%)	prato (%)
Sódica brasileira	BR	10,80	0,65	6,20	93,15
Sódica brasileira	BR1	11,18	0,29	12,18	87,52
Sódica brasileira	BR2	9,55	2,80	18,98	78,22
Sódica brasileira	BR3	11,96	0,60	11,76	87,64
Cálcica brasileira	BRC	11,80	2,00	16,50	81,50
Sódica argentina	AR	7,80	4,00	10,65	83,35
Sódica americana	AM	10,70	1,65	7,45	90,90

3.5 Estudo da tendência a escamas

Inicialmente procurou-se caracterizar a tendência a escamas das diversas bentonitas, seja em areia nova, seja em areia reciclada. Para tanto, foram realizados ensaios de resistência à tração a úmido e determinação de "tempo de escamas", que reflete o tempo máximo que um bolo de areia resiste sob irradiação de calor por metal líquido (56). A figura 70 apresenta o corpo de-prova empregado, desenvolvido por Patterson e Boenisch (56). O metal é vazado até atingir o nível do ressalto e determina-se o intervalo de tempo transcorrido entre o início do vazamento e o instante de ruptura do bolo de areia. Esta ruptura é observada através de orifício no molde. O intervalo de tempo assim determinado é uma avaliação da resistência a escamas da areia de moldagem, sendo denominado de "tempo de escamas". A fim de garantir reprodutibilidade de resultados, a dureza do molde foi sempre mantida entre 91 a 94 (escala B), vazando-se ferro fundido a 1420°C.

Após a caracterização da tendência a escamas das diversas bentonitas, foram realizados ensaios de laboratório, examinando-se o efeito de contaminantes na areia de moldagem, avaliando-se os resultados referentes às adições que eliminaríamos os efeitos dos contaminantes e determinando-se também a influência de algumas variáveis no processo de troca de cátions.

FIG. 70 : Placa-teste de escamas (56).

Nos estudos de contaminantes foi adotado o seguinte procedimento de preparação das misturas:

a) preparação inicial, em misturador de areias:

areia + água + contaminante: 1 min
 + bentonita : 8 min
 + água (para atingir 5% umidade): 2 min.

b) repouso por 96 h

c) secagem a 70 °C, por 15 h

d) mistura por 10 min, adicionando-se água para atingir a compactabilidade desejada.

Para avaliação dos efeitos de recuperadores de resistência à tração a úmido, as misturas foram preparadas como se segue:

a) preparação inicial, em misturador de areias:

areia + água + contaminante : 1 min

+ bentonita : 5 min

repouso por 10 min

+ recuperador (dissolvido ou em suspensão em água) : 3 min.

+ água (para atingir 5% umidade) : 2 min.

b) repouso por 96 h

c) secagem a 70 °C, por 15 h

d) mistura por 10 min. adicionando-se água para atingir a compactabilidade desejada.

3.6 Estudo da tendência à penetração por explosão

Este defeito de fundição foi estudado em escala de laboratório e em escala piloto, utilizando-se uma peça-teste.

Em laboratório determinou-se o fator de explosão de areias de molagem, empregando-se equipamento similar ao de Levelink e Van den Berg (92), como esquematizado na figura 49. Com este equipamento, Reimer e Masiero (122) haviam demonstrado que empregando-se velocidade de imersão de 20 cm/s não havia correlação entre a incidência do defeito em peças fundidas e o peso de estanho penetrado. Alterando-se a velocidade para 80 cm/s, o peso de estanho penetrado podia ser correlacionado à quantidade de peças com o defeito. Isto provavelmente é devido a diferenças de geometria entre o corpo-de-prova utilizado por Levelink e Van den Berg (92) e o empregado por Reimer e Masiero (122), em especial o ângulo do cone interno (figura 49).

Realizaram-se então alguns ensaios preliminares, objetivando aprimorar o método de ensaio e a interpretação dos resultados. Inicialmente foram efetuadas determinações de peso de estanho penetrado, com velocidade de imersão de 80 cm/s, acompanhando-se o comportamento de uma areia de sistema durante dois meses (17 ensaios). Na figura 71 registram-se as médias mensais obtidas, bem como a incidência do defeito em 2 tipos de peças. Observa-se que os resultados dos ensaios refletem a incidência de penetração nas peças fundidas

FIG. 71 : Acompanhamento, por 2 meses (3 amostras semanais), de uma areia de sistema. Incidência de penetração nas peças referenciada a um índice arbitrário, proporcional à quantidade de peças com penetração .

Posteriormente examinou-se em detalhe a determinação do fator de explosão. Segundo Levelink (92), a tendência à explosão (fator de explosão) seria avaliada pela relação entre volume de estanho penetrado e a permeabilidade do corpo-de-prova. Na figura 72, os resultados de Levelink (92), referentes à variação do módulo de finura da areia-base, foram dispostos graficamente, verificando-se que a reta, passando pela origem, descreve aproximadamente o comportamento experimental registrado. Assim:

$$(\text{volume de Sn}) = (\text{fator de explosão}) \times (\text{perm. cp})$$

Foram então realizadas experiências para verificar se este comportamento também seria observado para a geometria do corpo-de-prova empregado, e os resultados obtidos constam da tabela XXXVIII e figura 73. Verifica-se que, para as duas bentonitas, os resultados são descritos por:

$$(\text{peso de Sn}) = (\text{fator de explosão}) \times (\text{perm. cp} - 50)$$

Deste modo, para a geometria do corpo-de-prova utilizado, a tendência à explosão seria dada por:

$$\text{fator de explosão} = \frac{\text{Peso Sn}}{\text{Perm. cp} - 50}$$

Os resultados dos ensaios foram então sempre tratados de acordo com a expressão acima.

FIG. 72 : Variação do volume de estanho penetrado com a permeabilidade do corpo-de-prova de penetração. Resultados de Levelink e Berg (92).

TABELA XXXVIII : Efeito da granulometria da areia-base sobre a incidência de penetração, 8 partes de bentonita sódica, 3 partes de pó de carvão, 45% compactabilidade, 3 min de mistura a seco + 7 min a úmido.

Bentonita sódica	areia-base			teor de umidade (%)	Densidade com - pactada (g/cm³)	RCV (N/cm²)	Permeabilidade de (cm⁴ g⁻¹ min⁻¹)	Permeabilidade de (c.p. de penetração)	Peso do estanho (g)	Fator de ex - plosão (X 10³)
	mod. 56/61 AFS	mod. 75/80 AFS	mod. 85/90 AFS							
brasileira (BR) amostrando 1	100%			2,5	1,50	21,4	104	130	1,80	22,5
	50%	50%		2,6	1,53	23,8	79	100	1,05	21,0
		100%		2,6	1,52	23,5	61	78	0,62	22,1
		50%	50%	2,8	1,45	23,8	56	75	0,55	22,0
			100%	2,8	1,46	24,6	54	70	0,44	22,0
argentina (AR)	100%			2,3	1,61	17,4	85	112	0,96	15,5
	50%	50%		2,5	1,57	16,5	57	90	0,56	14,0
		100%		2,5	1,51	18,1	51	65	0,35	23,3
		50%	50%	2,65	1,50	16,0	45	62	0,24	20,0
			100%	2,8	1,51	16,2	41	58	0	—
brasileira (BR) amostrando 2	100%			ND	ND	ND	ND	170	2,55	21,3
		100%		ND	ND	ND	ND	122	1,66	23,1
			100%	ND	ND	ND	ND	72	0,52	23,9

ND - não determinado

FIG. 73 : Variação da incidência de penetração com a granulometria da areia - base (Resultados da tabela XXXVIII).

A permeabilidade do corpo-de-prova de penetração é proporcional à permeabilidade determinada com o corpo-de-prova padrão (50 X 50 mm), e a análise de 43 conjuntos de resultados forneceu a seguinte equação:

$$P \text{ padrão} = - 10,4 + 0,89 (P \text{ penetr.})$$

$$r = 0,985$$

Adicionalmente aos ensaios de laboratório, a incidência do defeito foi ainda examinada em areias recicladas, com diferentes bentonitas, utilizando-se peça-teste desenvolvida por Levelink e Van den Berg (91), cujas dimensões constam da figura 74. A explosão ocorre nos ressaltos, avaliando-se a intensidade da penetração na superfície inferior da placa. Esta avaliação é qualitativa, fotografando-se então as peças fundidas para documentar os resultados.

FIG. 74: Peça-teste para avaliar a tendência à penetração por explosão (91).

3.7 Estudo da durabilidade de bentonitas

A durabilidade de bentonitas foi avaliada através ensaios de laboratório e em ciclos de fundição.

Em laboratório, determinou-se a redução de adsorção de azul de metileno de bentonitas, calcinando-se as amostras em mufla, a diversas temperaturas, por 3 horas. Experiências preliminares mostraram que, empregando-se tempos inferiores a 3 h, a dispersão de resultados é muito grande. O controle da temperatura era realizado com termopar colocado entre as amostras.

Os resultados de ciclos de fundição também foram utilizados para se determinar a durabilidade de bentonitas, registrando-se, em cada ciclo, as adições de bentonita e areia nova, os teores de argila ativa da areia retornado e da areia preparada, bem como o peso das peças fundidas e da areia de moldagem.

3.8 Detalhes dos ciclos de fundição

Nestas séries de experiências avaliou-se o comportamento das bentonitas com relação à incidência de escamas e penetração, bem como a sua durabilidade.

Os moldes eram vazados a 1420 °C, utilizando-se ferro fundido com 3,30 % C - 1,95 % Si - 0,75 % Mn - 0,07 % S, - 0,05 % P, não inoculado, para possibilitar o retorno de metal ao forno quando a temperatura estivesse abaixo de 1420 °C.

A areia de moldagem apresentava teor de argila ativa em torno de 8,0 %. Empregou-se areia-base Rainha, adicionando-se, na reprepareção, 3 % areia nova, 0,37 % pó de carvão e bentonita. Em areias de moldagem com amido de milho, realizou-se uma adição inicial de 0,2 % amido e correções de 0,03 % amido por ciclo de fundição. A areia de moldagem era preparada em misturador com mós verticais, de capacidade igual a 300 kg, misturando-se a areia por 3 min. a seco + 7 min. a úmido.

Após cada ciclo de fundição as peças eram limpas e pesadas, registrando-se assim a relação areia/ferro, utilizada nas determinações das constantes de "queima" das bentonitas.

3.9 Detalhes dos ensaios de laboratório

As misturas foram preparadas em misturador de laboratório, com mós verticais, 46 rpm, capacidade de 10 kg, fabricado pela National Eng. Co. (Chicago), modelo LF. Apenas na segunda etapa do estudo de dispersabilidade foi empregado outro misturador, modelo idêntico ao acima descrito, porém com maior pressão sobre as mós. Efetuaram-se variações na seqüência de adições e no tempo de mistura conforme o objetivo visado, sendo que esses dados constam da apresentação de cada conjunto de resultados.

Descrevem-se a seguir os ensaios realizados, sua metodologia (no caso de ensaios não convencionais) e seu significado.

- compactabilidade: avalia o teor de umidade ótimo para a moldagem da areia, através do decréscimo de altura do corpo-de-prova sob três impactos. Utilizou-se aparelhagem Dietert.
- teor de umidade: foi determinado através do volume de acetileno gerado pela reação com carbureto de cálcio.
- permeabilidade: reflete a dificuldade com que os gases atravessam o molde (123, 124) e foi determinada em aparelho Dietert.
- resistência à compressão a verde: reflete a intensidade da ligação entre as partículas de argila e os grãos de areia. Influencia a qualidade dos moldes produzidos (extração do modelo, quebra de canto, quebras no manuseio) (124, 125) sendo, portanto, desejável alta resistência a verde. Foi determinada em aparelho Dietert.
- resistência à tração a úmido: reflete a resistência na camada de condensação de água. O tempo de contacto entre o elemento aquecedor e o corpo-de-prova é variado, sendo a resistência à tração a úmido o mínimo dos valores obtidos, já que nesta situação o plano de ruptura do corpo-de-prova coincidiu com a camada de condensação de água (56). A aparelhagem empregada era Georg Fischer.
- adsorção de azul de metileno: este ensaio avaliaria a quantidade de esmectita presente na bentonita e, portanto o seu grau de pureza (49, 126). A fim de garantir máxima dispersão das amostras, estas foram ensaiadas em seu estado de recebimento, isto é, sem secagem. Como agente dispersante empregou-se pirofosfato de sódio e agitação ultrassônica com abrasivos (areia e carbeto de silício), determinando-se a quantidade de azul de metileno adsorvido por 0,5 g de bentonita (base-seca). A solução de azul de metileno era fatorada com titulação com $TiCl_2$ segundo procedimento sugerido em (127).
- teor de argila ativa: numa areia de moldagem, o teor de argila ativa indica

a quantidade de bentonita não deteriorada termicamente e, portanto, disponível para fornecer resistência. Determina-se a adsorção de azul de metileno da areia de moldagem e, com o auxílio de curva padrão, estima-se o teor de argila ativa (128).

- índice de inchamento da bentonita: mede a quantidade de água que a bentonita absorve enquanto incha, relacionando-se com a capacidade da bentonita de manter água sob forma rígida. O volume atingido após 24 horas, por 2 g de bentonita (base-seca), após dispersão em água, seria de 6 a 10 ml para uma bentonita cálcica e de 18 a 50 ml para a sódica (71).

- teor de partículas maiores que $20\ \mu\text{m}$: é uma avaliação da quantidade de impurezas na bentonita, principalmente sílica (82). A amostra é dispersada em solução de pirofosfato de sódio, realizando-se posteriormente decantações sucessivas, de modo a retirar da suspensão as partículas menores que $20\ \mu\text{m}$ (82).

- teor de carbonatos: determina-se a quantidade total de carbonatos presentes na amostra de bentonita, medindo-se o volume de CO_2 gerado após reação com HCl (129).

- teor de carbono: trata-se de uma avaliação da quantidade de matéria orgânica presente na bentonita. O ensaio é semelhante à determinação de teor de carbono em aços, realizado entretanto a $600\ ^\circ\text{C}$ para evitar a decomposição dos carbonatos (130).

- granulometria da bentonita: indica características do beneficiamento (moagem) e foi realizada em aparelhagem com percussão; a simples vibração não é efetiva em garantir probabilidade igual a todas as partículas de passar através da peneira pois, como a bentonita apresenta um teor de umidade em torno de 10 %, ocorre aderência das partículas às malhas e assim apenas as primeiras partículas que caem tem ocasião de passar pelas peneiras sucessivas.

- grau de oolitização: expressa a quantidade de argila sinterizada e aderida ao grão de areia. Esta argila é removida por meio de tratamento com HCl, lavagem e tratamento com KOH (131).

4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS:

4.1 1ª Série experimental - Caracterização do comportamento de bentonita sódica brasileira:

4.1.2 Resultados:

Procurou-se inicialmente caracterizar o comportamento da bentonita sódica brasileira (BR) com relação à incidência de defeitos de fundição (escamas e penetração) e durabilidade, comparativamente às bentonitas sódicas naturais e a uma bentonita sódica tratada alemã. Esta caracterização foi efetuada em ciclos sucessivos de fundição, cujos resultados constam das tabelas XXXIX a XLII e da figura 75, registrando-se na tabela XLIII os resultados médios obtidos. A figura 76 apresenta resultados típicos de penetração por explosão em peça-teste.

O comportamento com relação a escamas foi ainda examinado em areias de faceamento (não recicladas), registrando-se na figura 77 os resultados obtidos.

Tabela XXXIX - Resultados de ciclos de fundição. Bentonita sódica brasileira (BR)

ciclo nº	teor de umidade (%)	compacta- bilidade (%)	teor de argila ativa (%)	RCV (N/cm ²)	RTU (N/cm ²)	permea- bilidade de (cm ⁴ -1.min ⁻¹)	permea- bilidade de (pene- tração)	peso de estanho (g)	fator de explosão (X 10 ³)	dureza do mol- de (es- cala B)	tempo de escamas (s)			Média
											1	2	3	
1	2,7	44	8,1	19,3	0,27	106	134	2,41	28,7	92	20,0	19,0	19,5	19,5
2	2,8	44	7,3	17,7	0,17	85	105	0,75	13,6	91	16,5	16,2	17,8	16,8
3	3,7	35	7,1	16,9	0,20	76	94	1,00	22,7	93	15,0	16,2	19,0	16,7
4	2,9	41	8,1	20,7	0,20	92	—	—	—	92	16,5	15,8	19,0	17,1
5	3,0	41	7,5	20,4	0,20	102	—	—	—	92	15,8	16,0	15,0	15,6
6	3,4	51	8,0	20,5	0,20	110	142	2,95	32,1	91	14,2	14,2	15,0	14,5
7	3,4	42	8,1	21,8	0,20	107	136	1,68	19,5	92	15,0	16,0	15,4	15,5
8	3,6	54	8,0	19,6	0,26	115	—	—	—	91	17,0	17,6	18,2	17,6
9	3,3	45	7,9	21,5	0,25	114	—	—	—	92	15,8	18,2	17,0	17,0
10	3,4	45	7,8	22,2	0,22	111	—	—	—	91	16,0	15,8	16,2	16,0
11	3,4	47	8,0	18,7	0,19	108	132	1,39	17,0	92	13,5	13,0	—	13,2
12	3,3	40	7,4	21,8	0,22	114	132	1,47	17,9	92	12,8	12,2	—	12,5
Média	3,2	44	7,8	20,1	0,215	104	125	1,66	21,6	92				16,0

Tabela XL : Resultados de ciclos de fundição. Bentonita sódica argentina (AR).

ciclo nº	teor de umidade (%)	compac- tabilidade (%)	teor de argila ativa (%)	RCV (N/cm ²)	RTU (N/cm ²)	permea- bilidade de (cm ⁴ -l min ⁻¹)	permea- bilidade de (pene- tração)	peso de estanho (g)	fator de explo- são - (x 10 ³)	dureza do mol- de (es- cala B)	tempo de escamas (s)			
											1	2	3	Média
1	2,5	40	8,3	18,1	0,32	70	90	1,27	31,8	92	20,0	19,4	—	19,7
2	2,5	41	8,1	19,0	0,30	81	106	0,52	9,3	91	20,5	20,0	19,5	20,0
3	2,5	40	8,0	20,6	0,29	84	109	0,92	15,6	92	60	60	60	60
4	2,5	37	8,1	21,8	0,28	92	—	—	—	93	60	60	60	60
5	2,7	41	8,0	19,4	0,26	102	—	—	—	92	28,0	33,0	29,5	30,1
6	3,3	56	8,3	17,8	0,31	120	150	1,91	19,1	90	20,0	19,5	20,0	19,8
7	2,9	45	8,0	19,7	0,28	116	145	1,54	16,2	93	19,5	20,0	20,5	20,0
8	2,8	47	8,0	20,4	0,31	114	—	—	—	93	22,4	23,0	21,5	22,3
9	2,8	42	8,1	21,0	—	100	—	—	—	93	21,5	19,8	22,0	21,1
10	2,8	43	7,8	20,2	0,27	106	—	—	—	92	17,5	18,5	18,9	18,3
11	3,5	47	8,3	18,7	0,30	112	180(?)	1,32	10,2	93	17,0	16,5	—	16,8
12	3,2	46,5	7,6	19,4	0,30	120	140	1,30	14,4	93	17,8	18,0	—	17,9
Média	2,8	44	8,1	19,7	0,285	102	131	1,25	16,7	92				27,2

Tabela XLI : Resultados de ciclos de fundição. Bentonita sódica americana (AM)

ciclo nº	teor de umidade (%)	compac- tabilida- de (%)	teor de argila ativa (%)	RCV (N/cm ²)	RTV (N/cm ²)	permea- bilidade de (cm ⁴ -l min ⁻¹)	permea- bilidade de (perme- tração)	peso de estanho (g)	fator de explosão (X 10 ³)	dureza do mol- de (es- cala B)	Tempo de escamas (s)	
											1	2
1	2,7	52	8,5	15,2	0,26	91	110	1,18	19,7	93	25,0	25,0
2	2,6	49,5	8,1	18,5	0,47	118	144	1,33	14,1	93	34,0	26,0
3	2,6	40,5	8,1	21,7	0,43	100	128	1,46	18,7	94	60,0	60,0
4	2,6	47	8,3	20,8	0,40	121	140	1,42	15,8	93	47,0	48,0
5	2,75	45	8,6	21,0	0,41	115	140	1,08	12,0	94	33,0	34,0
6	2,6	46	8,0	19,9	0,36	112	136	1,54	17,9	92	25,0	25,6
7	3,0	48	8,0	21,2	0,42	114	136	1,72	20,0	93	23,5	25,5
8	3,0	44	8,0	82,1	0,39	112	134	1,57	18,7	93	30,0	27,0
9	2,9	44,5	8,0	21,4	0,37	120	140	1,66	18,4	92	30,0	31,0
10	3,2	49	8,0	20,0	0,375	120	150	1,81	18,1	92	20,0	19,6
Média	2,8	46,5	8,2	20,2	0,39	112	136	1,48	17,3	93		32,5

Tabela XLII : Resultados de ciclos de fundição. Bentonita sódica alemã (AL)

ciclo nº	teor de unidade (%)	teor de compacta- bilidade (%)	teor de argila ativa	RCV (N/cm ²)	RTU (N/cm ²)	permea- bilidade de (cm ⁴ -1 min ⁻¹)	permea- bilidade de (pene- tração)	peso de estanho (g)	fator de explosão (X 10 ³)	dureza de mol- de (es- cala B)	tempo de escamas (s)		
											1	2	Média
1	2,6	52	8,0	15,2	0,42	101	119	1,28	18,6	92	30,0	28,0	29,0
2	2,5	45	8,4	20,2	0,45	106	128	1,14	14,6	94	40,0	43,0	41,5
3	2,6	46	8,1	19,6	0,44	100	126	1,42	18,7	94	25,0	26,5	25,8
4	2,4	41,5	8,0	20,6	0,405	114	138	1,56	17,7	94	28,0	27,0	27,5
5	2,7	48	8,0	18,4	0,35	110	134	0,91	10,8	93	20,5	20,5	20,5
6	2,8	45,5	8,0	18,4	0,37	102	126	1,37	18,0	92	18,5	19,2	18,9
7	2,8	44	8,0	19,0	0,34	105	125	1,29	17,2	93	18,5	19,0	18,8
8	2,7	41	7,8	20,0	0,33	102	122	1,46	20,3	94	17,5	16,5	17,0
9	3,0	44	7,8	18,7	0,32	107	128	1,35	17,3	93	18,5	18,0	18,3
10	3,3	50	8,0	16,7	0,34	106	124	1,58	21,6	94	16,4	15,6	16,0
Média	2,7	46	8,0	18,7	0,38	105	127	1,34	17,5	93			23,3

FIG. 75: Resultados de ciclos sucessivos de fundição, com bentonitas sódicas.

- + - brasileira (BR)
- ⊙ - argentina (AR)
- △ - americana (AM)
- - alemã (AL)

Tabela XLIII : Resultados médios de ciclos sucessivos de fundição.

Resultados médios	Bentonita sódica			
	brasileira (BR)	argentina (AR)	americana (AM)	alemã (AL)
Teor de argila ativa (%)	7,78	8,1	8,16	8,0
Teor de umidade (%)	3,2	2,8	2,80	2,7
Compactabilidade (%)	44,0	44,0	46,5	46,0
RCV (N/cm ²)	20,1	19,70	20,2	18,7
RCV/AA (N/cm ²)	2,58	2,45	2,47	2,33
RTU (N/cm ²)	0,215	0,285	0,390	0,380
RTU/AA (N/cm ²)	0,028	0,035	0,048	0,047
tempo de escama (s)	16,0	27,2	32,5	23,4
t esc/AA (s)	2,1	3,4	4,0	2,9
t esc/AA.RTU (s.cm ² /N)	9,6	11,9	10,2	7,7
Permeabilidade (cm ⁴ g ⁻¹ min ⁻¹)	104	102	112	105
Peso de Sn (g)	1,67	1,25	1,48	1,34
Fator de explosão (X 10 ³)	21,6	16,7	17,3	17,5
Adição de bentonita-base : seca (%)	1,200	0,764	0,722	0,867
Relação areia/ferro	3,77	3,77	4,57	4,63
Constante de "queima"	0,483	0,252	0,276	0,373
Tensão de compressão (kgf/cm ²) (*)	10	4,5	8	10
Teor de argila AFS após o 10º ciclo (%)	13,66	12,84	12,48	10,26
grau de colitização após o 10º ciclo (%)	6,40	4,59	4,73	3,68

(*) - estimado a partir da figura 27.

<p>Sódica brasileira (BR)</p>
<p>Sódica americana (AM)</p>
<p>Sódica alemã (AL)</p>
<p>Sódica argentina (AR)</p>

FIG. 76 : Penetração por explosão em placa-teste. Resultados típicos obtidos com areias recicladas

FIG. 77 : Variação do tempo de escama (a) e resistência à tração a úmido (b) com o teor de bentonita, para as bentonitas sódicas argentina (AR) e brasileira (BR), em areias de faceamento. A figura 77-c apresenta a resistência à tração a úmido necessária para obter-se um dado tempo de escamas, para as duas bentonitas. Preparação: 3 min a seco + 7 min. a úmido

4.1.3 Discussão:

Observa-se na tabela XLIII que a constante de "queima" decresce na seguinte ordem das bentonitas sódicas examinadas: brasileira (BR), alemã (AL), americana (AM), e argentina (AR), sendo que estas duas últimas bentonitas apresentam durabilidade muito semelhante.

Devido ao fato da bentonita sódica brasileira (BR) apresentar baixa durabilidade, o teor de argila AFS e o grau de colitização da areia de moldagem contendo esta bentonita revelaram-se bastante altos, de modo que esta areia necessitou alto teor de umidade para se obter a compactabilidade desejada (tabela XLIII).

Deve-se inicialmente destacar alguns aspectos em relação aos resultados da figura 75. Para as bentonitas sódicas argentina (AR), americana (AM) e alemã (AL), a resistência à compressão a verde aumenta nos 3-4 primeiros ciclos, o que indica que a maior parte do poder ligante destas bentonitas só estaria sendo aproveitado após o tempo de mistura acumulado em 3-4 ciclos. Já com a bentonita sódica brasileira (BR) estar-se-ia utilizando a maior parte de seu poder ligante já no 1º ciclo, pois trata-se de bentonita de alta dispersabilidade; a diminuição de resistência à compressão a verde até o 3º ciclo certamente é consequência da dificuldade de controle do teor de argila ativa, pois esta bentonita apresenta baixa durabilidade.

Analisando-se as figuras 75-a e 75-b, observa-se que, para todas as bentonitas, ocorre diminuição da resistência à tração a úmido e principalmente do tempo de escamas com os ciclos de fundição; com certas bentonitas este comportamento só se manifesta após alguns ciclos iniciais, consequência provavelmente de um aumento da utilização do poder ligante da bentonita com os ciclos iniciais. Após o 6º ciclo de fundição pode-se considerar, para todas as bentonitas, situação aproximadamente estacionária, observando-se na figura 75-b o comportamento excepcional da bentonita sódica americana, seguindo-se a argentina e posteriormente as bentonitas alemã e brasileira. Os resultados médios de tempo de escama (tabela XLIII) mostram esta mesma situação. Nesta tabela constata-se também que o tempo de escamas não pode ser correlacionado apenas com a resistência à tração a úmido, como já discutido anteriormente. Calculou-se então o tempo de escamas por teor de bentonita e por unidade de resistência à tração a úmido, índice este que refletiria a plasticidade a quente da bentonita. Tais resultados constam também da tabela XLIII, verificando-se que as bentonitas sódicas argentina e americana seriam as que apresentariam maior plasticidade a quente. Esta mesma constatação pode ser obtida com o auxílio da figura 27, estimando-se a tensão de compressão a partir dos re -

sultados médios (das areias recicladas) de resistência à tração a úmido e tempo de escamas. Tais estimativas constam da tabela XLIII, observando-se que, com as bentonitas sódicas naturais conseguir-se-ia minimizar a tensão imposta pela expansão da sílica.

Isto também pode ser verificado em areias de faceamento (figura 77), onde se nota que a resistência à tração a úmido necessária para obter um dado tempo de escamas (por exemplo, 18 s) é maior para a bentonita sódica brasileira (BR) quando comparada à argentina (AR).

A tabela XLIII registra também avaliações (em laboratório) da tendência à penetração por explosão (peso de estanho penetrado), constando da figura 76 resultados típicos obtidos com peça-teste. A incidência deste defeito decresceria na seguinte ordem das bentonitas sódicas examinadas: brasileira (BR), americana (AM), alemã (AL) e argentina (AR). As diferenças entre as bentonitas americana e alemã parecem ser devidas apenas à permeabilidade, já que a tendência à explosão (fator de explosão) seria similar. Os comportamentos das bentonitas brasileira e argentina seriam explicados por diferenças de fator de explosão.

Em suma, este conjunto de resultados indica que a bentonita sódica brasileira (BR) apresentaria baixa durabilidade e alta tendência à formação de escamas e penetração por explosão. Tais aspectos foram então estudados em detalhe em laboratório, iniciando-se tal etapa experimental com o estudo da morfologia de bentonitas e da sua dispersabilidade, com o objetivo de obter subsídios para a compreensão dos fenômenos envolvidos.

4.2 2ª série experimental - Estudo detalhado das várias características

4.2.1 Morfologia de bentonitas em areia de moldagem

4.2.1.1 Resultados

Inicialmente apresentam-se micrografias de areias-base e de bentonitas e, posteriormente, de areias de moldagem.

As figuras 78 a 80 mostram micrografias de areias-base, observando-se a forma sub-angular dos grãos. Na areia Paranaguamirim, que apresenta um teor considerável de argila (tabela XXXV), podem-se notar pequenas partículas de argila, aderidas ao grão de areia (figura 79). A areia de Descalvado (fig. 80) apresenta grãos com superfície bastante irregular.

(a) 70 X

(b) 120 X

FIG. 78 : Areia Rainha. Recobrimento com carbono e ouro,.

(a) 140 X

(b) 140 X

(c) 1400 X

(d) 1400 X

FIG. 79: Areia Paranaguamirim. Recobrimento com carbono e ouro.

(a) 80 X

(b) 160 X

(c) 400 X

(d) 1400 X

FIG. 80 : Areia de Descalvado, SP. Recobrimento com carbono e ouro.

As figuras 81 a 84 apresentam algumas micrografias eletrônicas referentes às bentonitas. Na figura 81, pode-se notar que a bentonita sódica argentina (AR) é constituída de agregados (grãos) bastante compactos. Já a bentonita sódica brasileira (BR) (fig. 82) apresenta agregados não muito compactos, com muitas fissuras. As bentonitas cálcica brasileira (BRC) (fig. 83) e sódica americana (AM) (fig. 84) mostram agregados de aspecto intermediário, com algumas fissuras.

FIG. 81 : Amostra ("pacotes") de bentonita sódica argentina (AR), 180 X. Recobrimento com carbono e ouro.

(a) 700 X

(b) 1400 X

FIG. 82 : Amostra ("pacotes") de bentonita sódica brasileira (BR). Recobrimento com carbono e ouro.

(a) 170 X

(b) 420 X

FIG. 83 : Amostra ("pacotes") de bentonita cálcica brasileira (BRC). Recobrimento com carbono e ouro.

FIG. 84 : Amostra ("pacotes") de bentonita sódica americana (AM). 160 X. Recobrimento com carbono e ouro.

Na figura 85 apresentam-se micrografias de grãos de areia recobertos com bentonita. Em todas as bentonitas examinadas (BR, BRC, AR, AM) observou-se o aspecto da figura 85, verificando-se regiões com aspecto flocular (figura 85-d) e regiões de bentonita compacta (figura 85-b, região superior direita).

(a) 700 X

(b) 1400 X

(c) 3500 X

(d) 3500 X

FIG. 85 : Areia de moldagem contendo 8 partes (em peso) de bentonita sódica brasileira (BR). Recobrimento com carbono e ouro.

As figuras 86 a 88 mostram superfícies de compactação de corpos-de-prova. Na figura 86 pode-se observar que, em areia de moldagem contendo bentonita sódica brasileira (BR), o filme ligante sofre amassamento na superfície de compactação, verificando-se a presença de um grande número de regiões com bentonita compacta, o mesmo não ocorrendo com a bentonita sódica americana (AM) (fig. 87).

(a) 80 X

(b) 160 X

(c) 400 X

FIG. 86 : Superfície de compactação de a - reia de moldagem contendo bentonita sódica brasileira (BR). A - reia de Descalvado, 8 partes de bentonita, 45% compactabilidade. Recobrimento com carbono e ouro.

FIG. 87 : Superfície de compactação de areia de moldagem, contendo bentonita sódica americana (AM). Areia de Descalvado, 8 partes de bentonita , 45% compactabilidade. Recobrimento com carbono e ouro, 70 X.

A figura 88 ilustra as influências do tipo de bentonita, grau de compactação e teor de umidade sobre o aparecimento de regiões de bentonita compacta. Comparando-se a figura 88-a com as figuras 88-b e 88-c, verifica-se que, com a bentonita sódica brasileira (BR), é mais intensa a presença de regiões de bentonita compacta do que com a bentonita sódica argentina (AR). Quando aumenta o grau de compactação (comparar as figuras 88-b e 88-c com as figuras 88-e e 88-f) aumenta o número de regiões de bentonita compacta, sendo que o aumento do teor de umidade também apresentou este efeito (comparar as figuras 88-e e 88-f com as figuras 88-g e 88-h).

Na areia de moldagem compactada pode-se observar também a ligação entre grãos revestidos com bentonita (figura 89). Verifica-se que a compactação resulta em extrusão de bentonita entre grãos de areia (figura 90).

tipo de bentonita

(a)

(d)

(b)

(e)

(c)

(f)

aumento do grau de compactação

aumento do

FIG. 88 : Influência do tipo de bentonita, grau de compactação e teor de umidade sobre a morfologia do ligante na superfície de compactação . Areia-base com módulo de finura igual a 30 AFS, 5 partes de bentonita. Recobrimento com Al.

- a - bentonita sódica brasileira (BR), 45% cpt, 3 impactos, 100 X.
- b - bentonita sódica argentina (AR), 45% cpt, 3 impactos, 150 X.
- c - bentonita sódica argentina (AR), 45% cpt, 3 impactos, 300 X.
- d - bentonita sódica brasileira (BR), 45% cpt, 10 impactos, 100 X.
- e - bentonita sódica argentina (AR), 45% cpt, 10 impactos, 100 X.
- f - bentonita sódica argentina (AR), 45% cpt, 10 impactos, 200 X.
- g - bentonita sódica argentina (AR), 52% cpt, 10 impactos, 100 X.
- h - bentonita sódica argentina (AR), 52% cpt, 10 impactos, 300 X.

(g)

(h)

teor de umidade

FIG. 89 : Detalhe do filme ligante entre dois grãos de areia. Bentonita sódica argentina (AR), 950 X, recobrimento com carbono e ouro.

FIG. 90 : Extrusão de bentonita entre dois grãos de areia. Bentonita sódica brasileira (BR), 850 X, recobrimento com carbono e ouro.

Na figura 91 registram-se aspectos verificados em corpos-de-prova fraturados em ensaio de resistência à compressão a verde. É bastante comum a ocorrência de ruptura acompanhando a extrusão de bentonita.

(a) (AR) 480 X

(b) (AM) 350 X

(c) (AR) 950 X

FIG. 91 : Aspectos de ruptura do filme ligante. Recobrimento com carbono e ouro.

- a - bentonita sódica argentina (AR).
- b - bentonita sódica americana (AM).
- c - bentonita sódica argentina (AR).

4.2.1.2 Discussão

Os resultados apresentados mostram que, em areia de moldagem não compactada, a bentonita apresenta-se sob aspecto flocular e compacta (figura 85), e esta morfologia foi observada com todas as bentonitas examinadas.

Em amostras compactadas, a principal diferença observada entre as bentonitas foi a frequência de regiões de bentonita compacta (na superfície de compactação) ; sendo esta mais intensa com a bentonita sódica brasileira (BR) do que com a argentina (AR) e americana (AM).

As micrografias obtidas permitem ainda tecer algumas considerações, sobre a ligação entre grãos de areia revestidos com bentonita. A morfologia do filme ligante da figura 89 sugere que as interações face/aresta sejam as predominantes neste tipo de estrutura. A ocorrência de extrusão de bentonita (figura 90), comum em todas as bentonitas observadas, deve alterar a estrutura da ligação e, apesar de não se conseguir observar em detalhes a ligação entre a bentonita extrudada e a que permanece revestindo o grão, é de se esperar que diminua a predominância das interações face/aresta e comecem a aparecer interações face/face, em virtude do deslizamento ocorrido. Este tipo de ligação não deve fornecer alta resistência à areia de moldagem, já que é comum observar-se ruptura acompanhando a bentonita extrudada (figura 91), em amostras fraturadas.

Outros aspectos referentes à morfologia da areia de moldagem, particularmente os que afetam seu desempenho em serviço, serão discutidos nos itens específicos que se seguem.

4.2.2 - Dispersabilidade

4.2.2.1 - Resultados

As figuras 92 a 103 apresentam a evolução de propriedades de areias de moldagem com diferentes bentonitas. Os resultados das figuras 92 e 93 foram obtidos realizando-se seqüência de adiões "bentonita/água", enquanto as figuras 94 e 96 apresentam resultados fornecidos com seqüência de adiões "água/bentonita".

FIG. 92 : Resistência à compressão a verde em função do tempo de mistura. 8 partes de bentonita e 3 partes de pó de carvão. Seqüência de adiões:

- bentonita + pó de carvão
- água

Observa-se nas figuras 92 a 96 que a bentonita sódica brasileira (BR) confere maior velocidade de desenvolvimento de propriedades que a bentonita sódica argentina (AR). A bentonita sódica americana (AM) apresenta comportamento similar à argentina, sendo um pouco mais facilmente dispersável sob pequenos tempos de mistura; após longos tempos de mistura, superiores a 30 min, a situação altera-se, verificando-se maior RCV com a bentonita argentina (figura 94).

FIG. 93 : Variação da permeabilidade com o tempo de mistura. 8 partes de bentonita e 3 partes de pó de carvão. Sequência de adições:

- bentonita + pó de carvão
- água

FIG. 94 : Efeito do tempo de mistura na resistência à compressão a verde. 8 partes de bentonita e 3 partes de pó de carvão. Sequência de adições:

- água
- bentonita + pó de carvão

FIG. 95 : Efeito do tempo de mistura sobre a permeabilidade. 8 partes de bentonita e 3 partes de pó de carvão. Seqüência de adições:

- água
- + bentonita + pó de carvão

FIG. 96 : Efeito do tempo de mistura sobre o teor de umidade (final), necessário para obter a compactabilidade desejada. 8 partes de bentonita e 3 partes de pó de carvão. Sequência de adições:

- água
- bentonita + pó de carvão

Em misturas eficientemente preparadas, esta situação se altera, como se pode notar na figura 97. Os melhores resultados de RCV foram obtidos com bentonita sódica argentina (AR), seguindo-se a brasileira (BR) e posteriormente a americana (AM).

FIG. 97 : Resistência à compressão a verde em função da compactabilidade, para misturas eficientemente preparadas. 8 partes de bentonita e 3 partes de pó de carvão

- + - bentonita sódica argentina (AR)
- ⊙ - bentonita sódica brasileira (BR)
- - bentonita sódica americana (AM)

Também os resultados de permeabilidade alteram-se em misturas eficientemente preparadas (figura 98), verificando-se maior permeabilidade com as bentonitas argentina (AR) e americana (AM).

FIG. 98 : Permeabilidade em função da compactabilidade, para misturas eficientemente preparadas (8 h). 8 partes de bentonita e 3 partes de pó de carvão.

A dispersabilidade da bentonita cálcica brasileira, comparativamente às outras bentonitas estudadas, pode ser vista na figura 99, onde estão registrados resultados de misturas preparadas por 5 min, para dois níveis de compactabilidade. Nota-se que a bentonita cálcica brasileira (BRC) apresenta dispersabilidade similar à bentonita sódica brasileira (BR) e superior às sódicas importadas (AR e AM).

Na figura 100 apresentam-se resultados da dispersabilidade de algumas bentonitas sódicas brasileiras. Estes resultados indicam que diferentes bentonitas, porém de um mesmo depósito (Boa Vista, Campina Grande), apresentariam dispersabilidades semelhantes.

Os resultados até aqui apresentados referem-se apenas a uma amostra de cada bentonita. Nas tabelas XLIV a XLVI registram-se resultados obtidos com diversas amostras médias de alguns lotes (20 t) de bentonitas. Na figura 101 apresentam-se os resultados médios destes ensaios, confirmando-se as observações dos testes anteriores, isto é, que as bentonitas brasileiras sódica (BR) e cálcica (BRC) apresentariam dispersabilidade semelhante, superior à da bentonita sódica argentina (AR).

As diferenças de dispersabilidade entre bentonitas, avaliadas por meio da resistência da areia de moldagem, são motivadas por diferenças na morfologia do filme ligante, isto é, na distribuição da bentonita sobre os grãos de areia, como apresentado na figura 102. No caso da bentonita sódica americana (AM), aparecem regiões do grão não cobertas por bentonita, o que conferiria baixa resistência à mistura; já com a bentonita sódica brasileira (BR) a distribuição da bentonita sobre o grão de areia parece ser bastante homogênea, neste tempo de preparação.

FIG. 99 : Resultados de resistência à compressão a verde fornecidos por diversas bentonitas. 100 partes de areia, 8 partes de bentonita e 3 partes de pó de carvão. Sequência de adições: água/bentonita + pó de carvão. Tempo de mistura igual a 5 min.

FIG. 100 : Dispersabilidade de bentonitas sódicas brasileiras, com base em resultados de resistência à compressão a verde, a 45% compactabilidade com 5 e 20 min. de mistura. 100 partes de areia e 5 partes de bentonita. Sequência de adições: água/bentonita.

TABELA XLIV : Resultados de ensaios com amostras médias de lotes. Bentonita sódica argentina (AR). 100 partes de areia e 5 partes de bentonita. 45% compactabilidade. Sequência de adições: água/bentonita.

Lote nº	Teor de umidade original (%)	5 min de mistura				20 min de mistura				RCV5 x 100 / RCV20 (%)	RTU5 x 100 / RTU20 (%)
		Teor de umidade (%)	Permeabilidade ($\text{cm}^4 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)	Resistência à compressão a verde (N/cm^2)	Resistência à tração a umidade (N/cm^2)	Teor de umidade (%)	Permeabilidade ($\text{cm}^4 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)	Resistência à compressão a verde (N/cm^2)	Resistência à tração a umidade (N/cm^2)		
1	11,18	1,67	ND	13,75	0,29	1,67	ND	14,5	0,29	95	100
2	7,90	1,63	131	12,6	0,22	1,52	145	15,0	0,235	84	94
3	9,32	1,57	127	12,9	0,22	1,53	150	14,7	0,225	88	98
4	9,54	1,64	142	13,6	0,235	1,67	160	15,0	0,25	91	94
5	10,88	1,67	133	14,0	0,24	1,59	145	15,1	0,245	93	98
6	10,92	1,56	130	13,4	0,24	1,46	145	14,8	0,255	91	94
7	10,02	1,62	132	13,4	0,22	1,58	150	14,8	0,24	91	92

TABELA XLV : Resultados de ensaios com amostras médias de lotes. Bentonita sódica brasileira (BR). 100 partes de areia e 5 partes de bentonita. 45% compactabilidade. Sequência de adições: água/bentonita.

Lote nº	Teor de umidade original (%)	5 min. de mistura				20 min. de mistura				RCV5 X 100 RCV20 (%)	RTU5 X 100 RTU20 (%)
		Teor de umidade (%)	Permeabilidade ($\text{cm}^4 \text{g}^{-1} \text{min}^{-1}$)	Resistência à compressão a verde (N/cm^2)	Resistência à tração a umidade (N/cm^2)	Teor de umidade (%)	Permeabilidade ($\text{cm}^4 \text{g}^{-1} \text{min}^{-1}$)	Resistência à compressão a verde (N/cm^2)	Resistência à tração a umidade (N/cm^2)		
1	8,95	1,85	ND	8,5	0,22	1,73	ND	13,1	0,295	65	75
2	7,04	1,84	100	8,5	0,22	1,66	118	12,8	0,255	65	85
3	8,22	1,80	102	8,5	0,19	1,62	125	13,8	0,290	66	85
4	9,45	1,65	ND	8,8	0,23	1,69	ND	12,2	0,285	72	81

TABELA XLVI : Resultados de ensaios com amostras médias de lotes. Bentonita cálcica brasileira (BRC). 100 partes de areia e 5 partes de bentonita. 45% compactabilidade. Sequência de adições: água/bentonita.

Lote nº	Teor de umidade original (%)	5 min. de mistura			20 min. de mistura			RCV5 X 100 RCV20 (%)
		Teor de umidade (%)	Permeabilidade ($\text{cm}^4 \text{g}^{-1} \text{min}^{-1}$)	Resistência à compressão a verde (N/cm^2)	Teor de umidade (%)	Permeabilidade ($\text{cm}^4 \text{g}^{-1} \text{min}^{-1}$)	Resistência à compressão a verde (N/cm^2)	
1	10,50	1,61	135	13,9	1,48	153	15,6	89
2	5,48	1,69	137	13,1	1,51	157	15,3	86
3	8,34	1,65	142	13,3	1,50	160	14,8	90

FIG. 101 : Dispersabilidade de bentonitas, avaliada pela relação entre resultados de ensaios com 5 e 20 min. de mistura. Amostras médias de lotes. (resultados das tabelas XLIV a XLVI).

4.2.2.2 - Discussão

Analisando-se os resultados da variação da resistência à compressão a verde com o tempo de mistura (figuras 92, 94 e 101), verifica-se que as bentonitas brasileiras de Campina Grande apresentam dispersabilidade superior às bentonitas sódicas naturais argentina (AR) e americana (AM), sendo a dispersabilidade da bentonita sódica americana (AM) um pouco superior à argentina (AR). As micrografias da figura 102 mostram que estas diferenças de resistência à compressão a verde são reflexos de diferenças de morfologia do filme ligante.

Também os resultados de permeabilidade fornecem indicações sobre a dispersabilidade das bentonitas (figuras 93 e 95). De um modo geral, a permeabilidade aumenta com o tempo de mistura, provavelmente devido à migração de água para entre as plaquetas de bentonita, fazendo-a inchar, o que afasta os grãos de areia. Verifica-se também que a bentonita sódica brasileira (BR) confere alta permeabilidade à mistura (superior à fornecida pelas bentonitas argentinas e americana), mesmo sob pequenos tempos de preparação, o que evidencia a alta velocidade de inchamento desta bentonita.

(a)

(b)

Bentonita sódica americana (AM). RCV = $18,60 \text{ N/cm}^2$; permeabilidade = $69 \text{ cm}^4 \text{ g}^{-1} \text{ min}^{-1}$; compactabilidade = 47%.

(c)

Bentonita sódica brasileira (BR). RCV = $20,30 \text{ N/cm}^2$; permeabilidade = $96 \text{ cm}^4 \text{ g}^{-1} \text{ min}^{-1}$; compactabilidade = 47%.

FIG. 102 : Micrografias de areias de moldagem com diferentes bentonitas. Microscopia eletrônica de varredura, EPUSP. 1400 X. Sequência de preparação:

- água : 0,5 min
- + bentonita : 20 min.

Uma outra evidência deste fato pode ser obtida através do ensaio de inchamento, no qual se verificou que o tempo necessário para absorção de é gua (tempo de adição da amostra) é de 3 horas para a bentonita brasileira (BR), sendo de 14 horas para a bentonita sódica argentina (AR). Esta diferença de velocidade de inchamento permite explicar a diferença de permeabilidade encontrada; entretanto o valor final do ensaio de inchamento (índice de inchamento) não é correlacionável com a permeabilidade, já que numa areia de moldagem a umidade é limitada, não ocorrendo todo o inchamento possível da bentonita.

De qualquer modo, os resultados de permeabilidade confirmam as conclusões obtidas através de resultados de resistência à compressão a verde.

Estas diferenças de dispersabilidade de bentonitas poderiam ser atribuídas, em princípio, aos seguintes fatores: granulometria da bentonita, teor de umidade, grau de compactação dos "agregados" de bentonita e tipo de cation trocável. Comparando-se as bentonitas sódicas examinadas (brasileira, argentina, e americana), parece que o fator que mais afeta a dispersabilidade é o grau de compactação dos "agregados" de bentonita, já que foram ensaiadas amostras de cada bentonita com diferentes granulometrias e teores originais de umidade. Assim, a bentonita sódica brasileira (BR) é constituída de agregados fissurados, pouco compactos (fig. 82), o que lhe confere alta dispersabilidade. A bentonita sódica argentina (AR) apresenta agregados bem compactos (fig. 81), o que resulta em baixa dispersabilidade. A bentonita sódica americana (AM) possui agregados de compactação intermediária (fig. 84), e dispersabilidade também intermediária.

O efeito do grau de compactação dos agregados confirma que a etapa crítica na preparação da mistura é a homogeneização da umidade na bentonita, como já mencionado em trabalho anterior (52), sendo tanto mais lenta quanto mais difícil for o acesso às partículas de bentonita (agregados compactos).

A alta dispersabilidade da bentonita cálcica brasileira (BRC) provavelmente é devida à presença preponderante do cálcio como cation trocável, segundo mecanismo já discutido na revisão bibliográfica.

Já em misturas eficientemente preparadas, verificou-se maior resistência à compressão a verde com a bentonita sódica argentina (AR), seguindo-se a brasileira (BR) e posteriormente a americana (AM) (fig. 97). Nestas condições o que ditaria a resistência seria o grau de interação das partículas de bentonita com a água. Esta interação seria, em princípio, tanto maior quanto maior o teor de esmectita da bentonita, quanto maior sua capacidade de troca de cations e quanto menor o teor de impurezas. Das características de -

terminadas, a que melhor se correlacionou com a resistência à compressão aver-
de foi o teor de impurezas. Assim, a menor resistência fornecida pela bento-
nita sódica americana poderia ter sido motivada pelo seu alto teor de partí-
culas maiores que $20\ \mu\text{m}$ (tabela XXXIV). As bentonitas sódicas argentina (AR)
e brasileira (BR) possuem teores de impurezas muito próximos, apresentando va-
lores de resistência também similares.

Também os resultados de permeabilidade alteram-se em misturas e-
ficientemente preparadas (fig. 98), verificando-se maior permeabilidade com
as bentonitas argentina (AR) e americana (AM). É possível que, nestas mistu-
ras, as diferenças de permeabilidade estejam relacionadas a diferenças de teor
de umidade (para um dado nível de compactabilidade) (fig. 96). Possívelmen-
te a bentonita sódica brasileira (BR) oferece menor resistência à compactação
(do que as outras bentonitas), o que resultaria em menor teor de umidade pa-
ra um dado nível de compactabilidade e portanto, menor inchamento da bentoni-
ta, resultando em menor permeabilidade.

A umidade, necessária para manter a compactabilidade no nível de
sejado, varia conforme a figura 96. Verifica-se que, de um modo geral, a umi-
dade decresce com o tempo de mistura até um ponto de mínimo, aumentando a par-
tir daí. Isto fica claro quando se observam os teores de umidade de misturas
eficientemente preparadas.

Verifica-se também que o teor de umidade (necessário para obter
a compactabilidade desejada) varia com o tipo de bentonita utilizada, aumen-
tando na seguinte ordem: bentonita sódica argentina (AR), bentonita sódica
americana (AM), bentonita sódica brasileira (BR).

A posição do ponto de mínimo teor de umidade varia conforme o ti-
po de bentonita, ou melhor, conforme a dispersabilidade da bentonita. Assim,
com a bentonita sódica brasileira (BR), de alta dispersabilidade, o ponto de
mínimo teor de umidade é atingido com 20 - 30 min. de preparação, enquanto pa-
ra as bentonitas argentinas (AR) e americana (AM) este tempo é bem superior.

Tais resultados podem ser entendidos considerando-se que, nos iní-
ciantes iniciais da preparação, o fator mais importante é a distribuição da u-
midade entre as partículas de bentonita, provocando seu inchamento, de modo
que diminui o teor de umidade necessário para obter um certo nível de compac-
tabilidade. Já misturas eficientemente preparadas possuem alta resistência e
são de difícil compactação, tornando-se necessário utilizar altos teores de
umidade para conseguir a compactabilidade desejada.

Com base nestes resultados propõe-se um diagrama de variação da
resistência com o tempo de mistura (figura 103). Neste gráfico, um conjunto de

curvas corresponde à evolução de resistência sob compactabilidade (final) constante, tal como já registrado nas figuras 92 e 94. Os outros conjuntos de curvas correspondem às situações de umidade inicial constante a umidade final constante. A diferença de inclinações entre as situações de umidade inicial constante e umidade final constante é devida à evaporação de água. Assim, considerando-se por exemplo uma mistura com teor de umidade inicial de 3,0%, sua resistência crescerá com o tempo de preparação, de modo tal que aumenta também a compactabilidade (comparar as situações A e B da figura 103), devida a um maior inchamento da bentonita. Entretanto, após um certo tempo torna-se sensível o efeito da evaporação de água, diminuindo a compactabilidade (comparar os pontos C e D).

Considerando-se agora uma mistura com teor de umidade final de 3,0% (constante), a evolução de resistência também ocorre inicialmente com aumento de compactabilidade (devido ao maior inchamento da bentonita), porém mais rapidamente que na situação de umidade inicial constante ($t_F - t_E < t_B - t_A$), já que a evaporação de água é compensada. Após um certo tempo de preparação, a mistura adquire alta resistência e torna-se de difícil compactação, o que resulta em decréscimo de compactabilidade.

Verifica-se ainda, a partir da figura 103, que a comparação entre valores de resistência deve ser sempre efetuada sob idênticas condições de preparação.

FIG. 103 : Diagrama de variação da resistência à compressão a verde com tempo de mistura.

4.2.3 - Escamas

4.2.3.1 - Resultados

A partir dos resultados da caracterização do comportamento das várias bentonitas, procurou-se examinar a possibilidade de compensar a alta tendência a escamas da bentonita sódica brasileira com adições de amido de milho, aditivo comumente empregado em fundição. Como mostram os resultados da tabela XLVII e figura 104, em areia nova, adições de amido de milho realmente aumentariam a resistência à tração a úmido da areia de moldagem. Realizaram-se então 3 ciclos de fundição, iniciando-se com misturas novas, contendo apenas bentonita, bentonita + pó de carvão e bentonita + pó de carvão + amido de milho, procurando-se assim avaliar a influência de aditivos na tendência a escamas de areias com bentonita sódica brasileira. Os resultados desta série experimental constam da tabela XLVIII e figura 105. Pode-se novamente observar que o tempo de escamas e a resistência à tração a úmido diminuem acentuadamente logo após o 1º ciclo de fundição. A presença de pó de carvão pouco afetou o comportamento a escamas da areia de moldagem, enquanto a presença de amido de milho diminuiu a tendência a este defeito, revelando-se um aditivo que poderia compensar parcialmente certas deficiências da bentonita sódica brasileira.

TABELA XLVII : Efeito do teor de amido de milho sobre as propriedades de areia de moldagem. Areia Rainha, 7% bentonita sódica brasileira (BR), 3% pó de carvão.

Ordem de mistura:

- areia + água : 1 min.
- + bentonita + pó de carvão + amido de milho : 9 min.

Teor de amido de milho (%)	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
Teor de umidade (%)	2,1-2,2	2,06	2,24	2,30	2,35	2,32
Compactabilidade (%)	44	45	45	45	46	44,5
RCV (N/cm ²)	17,6	17,3	17,1	16,4	15,5	15,3
RTU (N/cm ²)	0,28	0,30	0,32	0,32	0,32	0,31
Permeabilidade (cm ⁴ g ⁻¹ min ⁻¹)	115	115	106	110	112	114
Densidade compactada (g/cm ³)	1,53	1,52	1,52	1,52	1,51	1,53
Permeabilidade (c.p. de penetração)	158	158	134	136	140	142
peso de estanho (g)	1,64 1,86 1,74	1,77 1,84 —	1,61 1,76 —	2,14 2,07 1,65	1,76 2,29 —	2,05 2,74 —
fator de explosão (x 10 ³)	15,2 17,2 16,1	16,4 17,0 —	19,2 21,0 —	24,9 19,2 —	19,6 25,4 —	22,8 30,4 —

FIG. 104 : Efeito do amido de milho sobre as propriedades de uma areia de moldagem. (resultados da tabela XLVII).

TABELA XLVIII : Resultados de ciclos de fundição, empregando-se bentonita sódica brasileira (BR).

Ciclo nº	bentonita			bentonita + amido de milho			bentonita + pó de carvão		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Teor de umidade (%)	2,7	2,6	2,7	2,8	2,7	2,7	3,0	2,7	3,0
Compactabilidade (%)	54,0	37,0	39	57,0	47,0	51,0	53,0	42,0	42,0
RCV (N/cm ²)	19,4	24,6	23,6	17,8	19,4	17,4	19,9	21,6	22,3
RTU (N/cm ²)	0,32	0,25	0,21	0,35	0,29	0,28	0,32	0,27	0,25
Permeabilidade (cm ⁴ g ⁻¹ min ⁻¹)	155	110	106	120	118	126	128	100	98,0
Teor de argila ativa (%)	7,6	8,0	8,0	8,0	7,8	7,6	8,0	8,0	7,8
Tempo de escama (s)	23,0	21,0	16,8	25,1	20,3	19,5	23,7	19,6	18,5

FIG. 105 : Resultados de ciclos sucessivos de fundição. Bentonita sódica brasileira (BR).

X - bentonita

○ - bentonita + pó de carvão

□ - bentonita + pó de carvão + amido de milho.

Entretanto, o fato mais importante deste conjunto de resultados parece ser o aumento da tendência a escamas à medida que a areia de moldagem vai sendo reciclada, particularmente nos primeiros ciclos com a bentonita sódica brasileira. Como o teor de argila ativa foi mantido aproximadamente constante (tabela XLVIII) procurou-se examinar então o que ocorria com a bentonita a temperaturas inferiores à perda de adsorção de azul de metileno. A tabela IL apresenta os resultados obtidos, verificando-se que a exposição da bentonita a temperaturas de 100 a 300°C, apesar de não reduzir a adsorção de azul de metileno e a resistência à compressão a verde, provoca decréscimo da resistência à tração a úmido. Esta diminuição ocorre tanto com a bentonita sódica brasileira (BR) como com a argentina (AR) em intensidades semelhantes, o que sugere que não seja este o principal motivo do aumento da tendência a escamas nos primeiros ciclos de fundição, com a bentonita sódica brasileira (BR).

TABELA IL : Influência da temperatura de secagem sobre as propriedades da areia de moldagem. Secagem da bentonita por 4 h. Areia Rainha, 5 partes de bentonita. Mistura:
areia + água : 1 min.
+ bentonita : 20 min.

tipo de bentonita	Sódica brasileira (BR)				Sódica argentina (AR)			
	Amostra original	100	200	300	Amostra original	100	200	300
Temperatura de secagem (°C)								
Teor de umidade (%)	1,65	1,80	1,85	1,75	1,60	1,60	1,60	1,65
Compactabilidade (%)	44,5	46	47	44,5	44,5	44,5	45,5	46,5
RCV (N/cm ²)	12,6	12,8	12,2	13,0	7,3	7,4	7,7	7,6
Permeabilidade (cm ⁴ g ⁻¹ min ⁻¹)	165	138	156	168	116	122	136	127
RTU (N/cm ²)	0,245	0,180	0,215	0,220	0,170	0,145	0,160	0,140
Inchamento (ml/2g)	74	46	45	32	39	39	35	35
Adsorção de azul de metileno (ml)	29	28	29	29	30	31	31	29

Procurou-se examinar então se este efeito seria devido a reações de troca de cátions e/ou à presença de ânions na areia de moldagem. Foram realizadas análises químicas das areias recicladas, determinando-se teor de nitrogênio (total), cloretos, sulfatos (e sulfitos) solúveis e carbonatos, cujos resultados são apresentados na tabela L. Observa-se que em areias recicladas, ocorre acúmulo de nitrogênio, cloretos e sulfatos, bem como diminuição da quantidade de carbonatos. A tabela LI apresenta ainda resultados de análises e

fetueadas numa areia de sistema, observando-se que a presença dos íons acima mencionados é típica em areia de sistema.

O nitrogênio seria originário principalmente do pó de carvão (que contém em torno de 1% N), sendo que resíduos de machos também poderiam contribuir para aumentar o teor de nitrogênio na areia de moldagem.

Os sulfatos (e sulfitos) formar-se-iam a partir do SO_2 , proveniente parcialmente da combustão do pó de carvão e parcialmente da combustão do óleo (BPF) empregado para secagem da bentonita, já que, como mostra a tabela LII, a maioria das bentonitas comerciais apresentaria teores razoáveis de enxofre. A bentonita sódica alemã (AL) provavelmente foi secada em forno sem contacto com SO_2 .

Os cloretos seriam originários principalmente da própria bentonita (tabela LII). Na tabela LIII pode-se comparar teores de cloretos e sulfatos determinados nas areias recicladas com teores calculados a partir dos teores de cloretos e sulfatos das bentonitas, observando-se a razoável concordância entre os valores calculados e os determinados. Na tabela LIV registram-se ainda as contribuições da bentonita e da água ao acúmulo de cloretos em a areia reciclada, situação exemplificada para a reciclagem com bentonita sódica brasileira. Observa-se que é pequena a parcela referente à introdução de cloretos através da água empregada.

TABELA L : Concentração de cátions e ânions em areias recicladas.

Tipo de bentonita (na areia reciclada)	Designação	Número de ciclos de fundição	Concentração de contaminantes				
			N		Cl ⁻	SO ₄ ⁻ + SO ₃ ⁻	CO ₃ ⁻
			(ppm) (em relação a areia)	(meq NH ₄ ⁺ /100 g bentonita)*	(meq/100 g bentonita)	(meq/100 g bentonita)	(meq/100 g bentonita)
Sódica brasileira	BR	3	494	20	ND	ND	28
		12	635	35	14,5	29	14
Sódica argentina	AR	12	536	24	7,5	47	ND
Sódica americana	AM	5	474	18	ND	ND	ND
		10	564	27	2,0	26	ND
Sódica alemã	AL	10	479	19	0,8	10	ND

ND - não determinado

* Considerou-se que a areia apresentava 3% pó de carvão. Como este material possui 1% N, considerou-se que 300 ppm do total de nitrogênio analisado na areia não está disponível para troca de cátions.

TABELA LI : Concentração de contaminantes em areia de sistema, contendo bentonita sódica brasileira (BR).

amostra nº	teor de argila ativa (%)	teor de cloretos		teor de sulfatos solúveis		teor de nitrogênio	
		ppm*	meq/100 g bentonita	ppm*	meq/100g bentonita	ppm*	meq NH_4 / 100g bent.
1	7,0	620	25	570	17	295	27
2	8,0	—	—	—	—	230	21
3	8,0	238	8	470	11	197	18
4	7,8	340	12	—	—	—	—
5	9,2	470	14	—	—	—	—
6	7,8	280	10	—	—	—	—
7	7,6	400	15	—	—	—	—
8	7,9	340	12	—	—	—	—

* - em relação à areia de moldagem

TABELA LII : Concentração de íons em bentonitas

Tipo de Bentonita	Designação	N		Cl^- meq/100 g bentonita	$\text{SO}_4^{2-} + \text{SO}_3^{2-}$ meq/100 g bentonita	CO_3^{2-} meq/100 g bentonita
		ppm	meq NH_4^+ / 100 g bent			
Sódicas brasileiras	BR	113	0,8	5,0	9,4	49
	BR4	ND	ND	8,7	4,0	28
	BR5	ND	ND	8,5	5,8	49
Cálcicas brasileiras	BRC	254	1,8	6,2	9,1	9*
	BRC1	ND	ND	9,0	8,1	ND
Bentonitas brasileiras "in natura"	A	130	0,9	8,3	ND	ND
	B	210	1,5	5,2	ND	ND
	C	310	2,2	11,9	ND	ND
	D	150	1,1	4,9	ND	ND
	E	280	2,0	3,8	ND	ND
	F	113	0,8	10,3	ND	ND
Sódica argentina	AR	28	0,2	3,9	19,1	9*
Sódica americana	AM	127	0,9	0,4	15,0	40
Sódica alemã	AL	127	0,9	0,6	1,3	116*

* provavelmente carbonatos de cálcio e magnésio, já presentes na matéria-prima.

** provavelmente parte dos carbonatos já estavam presentes na matéria-prima.

TABELA LIII : Teores de cloretos e de sulfatos (solúveis) em areias de moldagem recicladas.

bentonita	Sódica brasileira (BR)	Sódica argentina (AR)	Sódica americana (AM)	Sódica alemã (AL)
teor de cloretos na bentonita (meq/100g bent)	5,0	3,9	0,4	0,6
teor de cloretos na areia re- cyclada (meq/100g bent)	14,5	7,5	2,0	0,8
teor de cloretos de equilí- brio* (meq/100 g bent)	18	9,8	1,0	1,7
teor de sulfatos na bentoni- ta (meq/100g bent)	9,4	19,1	15,0	1,25
teor de sulfatos na areia re- cyclada (meq/100g bent)	29	47	26	10
teor de sulfatos de equilí- brio* (meq/100g bent.)	32	44	32	3,2

* calculado segundo a equação (dedução similar à equação XVIII, do Apêndice):

$$(Cl^-)_{eq} = \frac{\text{adição bent.}}{GR} \times 100 \times \frac{(Cl^-)_{bent.}}{AA}$$

$$(SO_4^{=})_{eq} = \frac{\text{adição bent.}}{GR} \times 100 \times \frac{(SO_4^{=})_{bent.}}{AA}$$

GR - grau de renovação (%)

AA - teor de argila ativa (%)

TABELA LIV : Contribuições da bentonita e da água ao acúmulo de cloretos em areia reciclada.

material		adição por ciclo	teor de cloretos na areia reciclada (meq/100 g bentonita)	
tipo	teor de clo- retos		introdução por ciclo (*)	teor de equilíbrio (**)
bentonita sódica bra sileira (BR)	5 meq/100g	1,2%	0,77	18
água	0,7 mg/l (0,002 meq/ 100 g)	2%	$0,51 \times 10^3$	12×10^3

$$(*) = \frac{\text{adição} \times (\text{Cl}^-)}{\text{AA}}$$

$$(**) = \frac{\text{adição} \times (\text{Cl}^-)}{\text{AA}} \times \frac{100}{\text{GR}} \quad (\text{dedução similar à equação XVIII, do Apêndice}).$$

Entretanto, como a água não contém apenas cloretos, (tabela LV) avaliou-se a intensidade do efeito dos contaminantes presentes na água sobre a resistência à tração a úmido. Assim, supôs-se um sistema de areias que apresentasse um grau de renovação de 4%, e no qual fosse empregada adição de 2% de água no resfriamento da areia retorno e 2% de água na preparação da areia de moldagem. O teor de equilíbrio de resíduos provenientes da água, que permanece na areia de sistema, seria calculado de acordo com procedimento similar à determinação do tempo de mistura acumulado. (Apêndice). Assim:

$$\left(\begin{array}{l} \text{percentagem de água na qual estaria} \\ \text{presente a quantidade de resíduos} \\ \text{de equilíbrio} \end{array} \right) = \frac{\text{adição de água por ciclo} \times 100 (\%)}{\text{grau de renovação}}$$

Aplicando-se os valores típicos acima supostos, resulta 100% água. Assim, para uma mistura de 5 kg, a situação de equilíbrio seria representada pela quantidade de resíduos presentes em 5 l de água.

A tabela LVI apresenta os resultados obtidos com adição dos resíduos presentes em 5 l água, verificando-se que estas contaminações reduzem em cerca de 20% a resistência à tração a úmido.

TABELA LV : Características de águas industriais na região de Joinville.

procedência	Cubatão	Piraí
pH	10	9,7
teor de cloro livre (mg Cl_2/l)	1,0	0,25
teor de cloretos (mg Cl^-/l)	0,78	0,67
dureza total (mg CaCO_3/l)	46,5	34
alcalinidade total (mg CaCO_3/l)	40	33

TABELA LVI : Influência de contaminantes que acompanham a água sobre a resistência à tração a úmido.

Procedimento: - evaporação de 5 l água

- dispersão do resíduo em 75 ml água deionizada .

- mistura: areia + água = 1 min.

+ bentonita = 20 min.

Composição: 100 partes areia módulo 56/61 AFS

5 partes de bentonita sódica brasileira (BR)

	teor de umidade (%)	compactabilidade (%)	RTU (N/cm^2)
prova em branco (com água deionizada)	1,65	46,0	0,25
com resíduo de água do Piraí	1,70	45,5	0,20
" " " " " Cubatão	1,70	45,0	0,20

Examinou-se a seguir o efeito de cloretos, enxofre e nitrogênio sobre a resistência à tração a úmido, adicionando-se NaCl , H_2SO_3 e NH_4OH a misturas de areia nova, contendo diferentes bentonitas. A tabela LVII e figura 106 apresentam resultados de resistência à tração a úmido, em misturas ensaiadas logo após a adição do contaminante.

Na tabela LVIII e figura 107 constam resultados obtidos em misturas ensaiadas 4 dias após a adição do contaminante. Observa-se que, de um modo geral, as adições realizadas provocaram algum decréscimo da resistência à tração a úmido. Além disso, este efeito é geralmente mais acentuado quando da utilização da bentonita sódica brasileira (BR). Este fato é particularmente ressaltado pelos resultados da figura 107, quando foram adicionados contaminantes em quantidades iguais às determinadas numa amostra de areia de sistema (tabela LI).

TABELA LVII : Efeito de contaminantes sobre a resistência à tração a úmido. 5 partes de bentonita sódica. Procedimento:

- areia + água (+ contaminante) : 1 min.
- + bentonita : 20 min.

Bentonita	Adição (meq/ 100g bent)	teor de umidade (%)	compactabilidade (%)	RTU (N/cm ²)
Sódica bra sileira (BR)	em branco	1,8	46	0,215
	20 meq H ₂ SO ₃	1,7	40	0,160
	27 meq NH ₄ OH	1,8	41	0,190
	27 meq NH ₄ OH	1,75	47	0,210
	5 meq NaCl	ND	42,5	0,145
	10 meq NaCl	ND	44,5	0,120
Sódica ame ricana (AM)	em branco	1,7	44	0,190
	20 meq H ₂ SO ₃	1,75	44,5	0,175
	5 meq NaCl	ND	45,5	0,160
	10 meq NaCl	1,7	43,5	0,140

ND - não determinado

FIG. 106 : Efeito de contaminantes na resistência à tração a úmido (resultados da tabela LVII).

TABELA LVIII : Efeito de contaminantes (após repouso) sobre a resistência à tração a úmido. 5 partes de bentonita.

bentonita	contaminante (meq/ 100g bent)	teor de umidade (%)	compactabilidade (%)	RTU (N/ cm ²)
Sódica brasileira (BR)	em branco	—	47,0	0,280
	20 meq H_2SO_3	1,85	46,0	0,205
	27 meq NH_4Cl	1,80	44,0	0,210
	10 meq NaCl	1,85	46,0	0,190
	17 meq H_2SO_3 + 25 meq NaCl	1,80	47,0	0,070
	NaCl + 27 meq NH_4OH	—	—	—
Sódica americana (AM)	em branco	—	46,0	0,235
	20 meq H_2SO_3	—	45,0	0,205
	27 meq NH_4OH	—	43,5	0,200
	17 meq H_2SO_3 + 25 meq NaCl	2,0	44,0	0,120
	NaCl + 27 meq NH_4OH	—	—	—
Sódica argentina (AR)	em branco	2,0	46,0	0,195
	17 meq H_2SO_3 + 25 meq NaCl	2,2	46,5	0,160
	NaCl + 27 meq NH_4OH	—	—	—
Sódica alemã (AL)	em branco	—	45	0,220
	20 meq H_2SO_3	—	46,5	0,165
	27 meq NH_4OH	—	45	0,170
	10 meq NaCl	—	46,5	0,150
	17 meq H_2SO_3 + 25 meq NaCl	—	47,5	0,100
	NaCl + 27 meq NH_4OH	—	—	—

FIG. 107 : Efeito de contaminantes (após repouso) sobre a resistência à tração à úmido, (resultados da tabela LVIII).

Procurou-se, em seguida, examinar a possibilidade de recuperar a resistência à tração a úmido, em misturas contendo contaminantes, empregando-se adições sugeridas na literatura (81). Os resultados obtidos constam das tabelas LIX a LXII e das figuras 108 e 110. Observa-se na figura 108 que o efeito do ácido sulfuroso é eliminado por adições de carbonato de bário. Adições de Na_2CO_3 , CaO , MgO e $CaO + MgO$ revelaram-se pouco efetivas.

Os resultados das figuras 109 e 110 mostram que também em areias de moldagem contendo NH_4OH e NaCl , adições de carbonato de bário fazem aumentar a resistência à tração a úmido.

TABELA LIX : Efeito de adições visando recuperar a resistência à tração a úmido. 5 partes de bentonita sódica brasileira (BR). Areia contendo H_2SO_3 .

adição (meq/100g bent)	teor de umidade (%)	compactabilidade (%)	RTU (N/cm^2)
em branco	1,8	44	0,18
20 meq H_2SO_3	2,4	48,5	0,15
20 meq H_2SO_3 + 20 meq CaO	1,8	44,5	0,135
20 meq H_2SO_3 + 40 meq CaO	—	45,5	0,125
20 meq H_2SO_3 + 60 meq CaO	—	45	0,125
20 meq H_2SO_3 + 80 meq CaO	—	44,5	0,155
20 meq H_2SO_3 + 100 meq CaO	1,9	45	0,175
" " " + 120 meq CaO	2,0	45	0,180
20 meq H_2SO_3 + 20 meq (CaO + MgO) (cal dolomítica)	—	45,5	0,16
20 meq H_2SO_3 + 40 meq (CaO + MgO)	—	46	0,15
20 meq H_2SO_3 + 60 meq (CaO + MgO)	2,1	44,5	0,15
20 meq H_2SO_3 + 80 meq (CaO + MgO)	—	45	0,125
20 meq H_2SO_3 + 20 meq MgO	1,7	45	0,120
" " " + 40 " "	1,9	44,5	0,155
" " " + 60 " "	1,8	46	0,150
" " " + 80 " "	1,8	44	0,120
20 meq H_2SO_3 + 20 meq Na_2CO_3	—	47,5	0,16
20 meq H_2SO_3 + 40 meq Na_2CO_3	—	44	0,13
20 meq H_2SO_3 + 60 meq Na_2CO_3	—	46,5	0,08

TABELA LX : Efeito de adições de carbonato de bário sobre a resistência à tração a úmido. 5 partes de bentonita sódica brasileira (BR). Areia contendo H_2SO_3 .

adição (meq/100g bent)	teor de umidade (%)	compactabilidade (%)	RTU (N/cm ²)	Carbonatos		Δ carbonatos (meq/100 g)**
				(%) carbonatos (em relação à bentonita)*	meq Na_2CO_3 + $BaCO_3$ /100 g bentonita	
em branco	1,8	44	0,18	0,98	18,5	0
20 meq H_2SO_3	2,4	48,5	0,15	0,83	15,7	3
20 meq H_2SO_3 + 20 meq $BaCO_3$	1,9	46	0,21	1,39	26,2	10
20 meq H_2SO_3 + 40 meq $BaCO_3$	2,0	47,5	0,235	1,70	32,1	24
20 meq H_2SO_3 + 60 meq $BaCO_3$	1,9	45,5	0,22	2,83	53,4	26
20 meq H_2SO_3 + 80 meq $BaCO_3$	1,8	44	0,21	3,40	64,2	32
Bentonita (BR)	---	---	---	2,2	41,5	

* - expresso em % Na_2CO_3

** - quantidade inicial + adicionada - quantidade determinada.

TABELA LXI : Efeito de adições visando recuperar a resistência à tração a úmido. 5 partes de bentonita sódica brasileira (BR). Areia contendo NH_4OH .

adição (meq/100g bent)	teor de umidade (%)	compactabilidade (%)	RTU (N/cm ²)
em branco	ND	47	0,28
27 meq NH_4OH	ND	44	0,21
27 meq NH_4OH + 20 meq $BaCO_3$	ND	46	0,29
27 meq NH_4OH + 40 meq $BaCO_3$	ND	45,5	0,29
27 meq NH_4OH + 60 meq $BaCO_3$	ND	47	0,31
27 meq NH_4OH + 80 meq $BaCO_3$	ND	47	0,32
27 meq NH_4OH + 20 meq $NaCO_3$	1,9	46	0,205
27 meq NH_4OH + 40 meq $NaCO_3$	1,8	44	0,20
27 meq NH_4OH + 60 meq $NaCO_3$	1,85	44	0,14

ND - não determinado

TABELA LXII : Efeito do BaCO_3 sobre a resistência à tração a úmido em areia contendo NaCl . 5 partes de bentonita sódica brasileira (BR).

adição (meq/100g bent)	teor de umidade (%)	compactabilidade (%)	RTU (N/cm^2)
em branco	1,9	45	0,26
10 meq NaCl	1,8	45,5	0,145
10 meq NaCl + 20 meq BaCO_3	1,8	47	0,17
" 40 "	1,9	46	0,15
" 60 "	1,85	46	0,15
" 80 "	2,0	48	0,155

FIG. 108: Efeito de recuperadores de resistência à tração a úmido, em areia contendo H_2SO_3 (resultados das tabelas LIX e LX)

FIG. 109 : Efeito de recuperadores de resistência à tração a úmido, em areia contendo NH_4OH (resultados da tabela LXI).

FIG. 110 : Variação da resistência à tração a úmido em areia contendo NaCl .. Bentonita sódica brasileira (BR). (Resultados da tabela LXII).

Também em areia de sistema, contendo bentonita sódica brasileira (BR), adições de carbonato de bário aumentariam a resistência à tração a úmido (tabela LXIII e figura III), verificando-se também que adições de Na_2CO_3 , CaCO_3 e $\text{CaO} + \text{MgO}$ são pouco efetivas neste particular. Observou-se adicionalmente que adições de BaCO_3 diminuíam o teor de nitrogênio da areia de sistema (tabela LXIV).

TABELA LXIII : Efeitos de recuperadores de resistência à tração a úmido, em areia de sistema contendo bentonita sódica brasileira (BR).
7 - 8% argila ativa.

amostra nº	adição (meq/100g bent)	compactabilidade (%)	RTU (N/cm ²)
1	em branco	44	0,140
	20 meq CaCO_3	44	0,140
	40 meq CaCO_3	50	0,130
2	em branco	50	0,16
	10 meq ($\text{CaO} + \text{MgO}$)	46,5	0,16
	20 meq ($\text{CaO} + \text{MgO}$)	49	0,18
	40 meq ($\text{CaO} + \text{MgO}$)	44	0,15
3	em branco	41	0,185
	10 meq Na_2CO_3	41	0,165
	20 meq Na_2CO_3	47	0,160
	30 meq Na_2CO_3	47	0,175
4	em branco	50	0,170
	20 meq Na_2CO_3	45	0,185
	40 meq Na_2CO_3	45	0,175
	60 meq Na_2CO_3	42	0,150
	20 meq BaCO_3	49	0,230
	40 meq BaCO_3	48	0,240
	60 meq BaCO_3	50	0,250
	80 meq BaCO_3	50	0,215
5	em branco	42	0,155
	20 meq BaCO_3	48	0,150
	40 meq BaCO_3	47	0,170
	60 meq BaCO_3	45	0,180
	80 meq BaCO_3	42	0,190
	100 meq BaCO_3	48	0,160

FIG. 111 : Efeito de recuperadores de resistência à tração a úmido, em areia de sistema contendo bentonita sódica brasileira (resultados da tabela LXIII).

TABELA LXIV : Teores de nitrogênio em areia de sistema contendo bentonita sódica brasileira (BR).

Amostra nº	Teor de argila ativa (%)	Adição de BaCO_3 (meq/100g bentonita)	Teor de nitrogênio	
			ppm (em relação à areia)	meq NH_4^+ / 100 g bent.
1	7,94	0	280	25
		80	225	20
2	7,30	0	210	21
		60	162	16

A areia de moldagem contendo bentonita sódica brasileira (BR) , cujos resultados foram apresentados na 1ª série experimental (item 4.1), foi também tratada com adições crescentes de carbonato de bário, constando da tabela LXV e figura 112 os resultados obtidos. Verifica-se o sensível aumento de resistência à tração a úmido com adição de 120 meq BaCO_3 /100 g bentonita.

TABELA LXV : Efeito de adições de carbonato de bário em areia de moldagem contendo bentonita sódica brasileira (BR), após 10 ciclos de fundição. Teor de argila ativa = 7,0%. Teor de sulfatos solúveis = 28 meq SO_4^{2-} /100 g bent.

adição de BaCO_3 (meq/100g bent.)	teor de umidade (%)	compactabilidade (%)	RTU (N/cm^2)
0	3,75	45,5	0,23
60	4,30	45	0,24
90	4,00	48	0,26
120	4,00	45	0,32
150	N.D.	44	0,30

FIG. 112 : Recuperação de resistência à tração a úmido de areia com bentonita sódica brasileira (BR), após 10 ciclos de fundição (resultados da tabela LXV).

Realizaram-se posteriormente algumas experiências complementares objetivando obter subsídios para o entendimento do efeito do carbonato de bário.

Na tabela LXVI pode-se verificar que ensaiando-se a areia de moldagem logo após a adição do carbonato de bário, não se consegue aumento de RTU. Foi então investigado o efeito do tempo de repouso sobre a influência do carbonato de bário, numa areia de sistema contendo bentonita sódica brasileira (BR).

TABELA LXVI : Resistência à tração a úmido de areia de moldagem com 5 partes de bentonita sódica brasileira (BR). 20 min. de mistura, sem repouso.

adição	teor de umidade (%)	compactabilidade (%)	RTU (N/cm ²)
em branco	1,8	46	0,215
10 meq H ₂ SO ₄	1,7	40	0,160
10 meq H ₂ SO ₄ + 10 meq BaCO ₃	2,0	57	0,160
" + "	1,7	46	0,170

Selecionou-se inicialmente a adição ótima de carbonato de bário, para um tempo de repouso de 96 h. (fig. 113-a). Foi então preparada, por 10 min., areia de moldagem com este teor ótimo de carbonato de bário, e efetuaram-se reparações da areia de moldagem, por 10 min., após diversos tempos de repouso. Na figura 113-b pode-se observar que o incremento de RTU é bastante rápido até 24 h, decrescendo lentamente a partir deste máximo. A diferença de RTU entre 24 h e 96 h é muito pequena, de modo que manteve-se o tempo de repouso de 96 h como procedimento padrão.

Foi ainda examinado o efeito do carbonato de bário em areias com diferentes teores de sulfatos, constando da figura 114 os resultados obtidos. Verifica-se que, à medida que aumenta o teor de sulfatos, aumenta a adição ótima de carbonato de bário, sem que, entretanto, haja modificação do valor máximo de RTU, ou seja, é sempre possível uma recuperação da resistência à tração a úmido.

FIG. 113 : Efeito do tempo de repouso sobre a ação do carbonato de bário. A: reia de sistema contendo bentonita sódica brasileira (BR). 7,5% ar gila ativa.

- a - determinação da adição ótima de carbonato de bário
- b - efeito do tempo de repouso.

FIG. 114 : Efeito do teor de sulfatos (adição de H_2SO_4) sobre a ação do carbonato de bário. 5 partes de bentonita sódica brasileira (BR).

O efeito comparativo de $BaCO_3$ e $Ba(OH)_2$ pode ser visto na figura 115. Observa-se que adições de hidróxido de bário nem sempre aumentam a resistência à tração a úmido e, para teores elevados de $Ba(OH)_2$ a resistência à tração a úmido diminui acentuadamente.

Foi examinada ainda a influência do carbonato de bário sobre a areia de moldagem, sem adição de contaminantes (deve-se considerar que a própria bentonita já contém alguma quantidade de contaminantes). A tabela LXVII, e a figura 116 apresentam resultados de resistência a úmido com adições crescentes de carbonato de bário, em areia contendo bentonita sódica brasileira (BR), sem adições de contaminantes. Observa-se que ocorre um pequeno acréscimo de resistência à tração a úmido.

FIG. 115 : Efeito do $BaCO_3$ e $Ba(OH)_2$ sobre a resistência à tração a úmido de sistema contendo bentonita sódica brasileira (BR). 7,8% argila ativa.

TABELA LXVII : Efeito do carbonato de bário sobre a resistência à tração a úmido. 5 partes de bentonita sódica brasileira (BR), sem adição de contaminantes.

adição de BaCO_3 (meq/100 g bent)	teor de umidade (%)	compactabilidade de (%)	RTU (N/cm^2)
0	ND	47	0,280
5	2,0	48	0,310
10	1,5	44	0,255
20	1,75	46	0,210
30	1,80	47	0,240
50	2,1	46,5	0,250

FIG. 116 : Efeito do carbonato de bário sobre a resistência à tração a úmido, em areia de moldagem com 5 partes de bentonita sódica brasileira (BR), sem adição de contaminantes (resultados da tabela LXVII).

Na figura 117 constam resultados de resistência a úmido com adições crescentes de Na_2CO_3 e BaCO_3 , em areia contendo bentonita cálcica brasileira (BRC). Verifica-se que, em bentonita cálcica, adições de carbonato de bário não aumentam a resistência à tração a úmido.

FIG. 117 : Troca de cátions em bentonita cálcica (BRC) por sódio e bário.

Com o intuito ainda de melhorar a compreensão a respeito dos fenômenos de troca de cátions em bentonitas, particularmente nas brasileiras, procedeu-se à troca por sódio em diferentes bentonitas do depósito de Campina Grande.

Na tabela LXVIII podem-se observar os resultados obtidos com a areia de moldagem, sem efetuar-se ainda troca de cátions. Notam-se os baixos valores de resistência à tração a úmido obtidos com as bentonitas neste estado.

Após a troca de cátions, determinou-se apenas a resistência à tração a úmido, (para uma compactabilidade em torno de 45%) já que resultados de outros autores (56) indicam que os valores das outras propriedades não devem alterar-se sensivelmente. Os resultados obtidos constam das tabelas LXIX e LXX e figura 118. Verifica-se que para as amostras de bentonitas B, C, D, e E, a resistência à tração a úmido máxima foi obtida com 80 meq Na₂CO₃/100 g bentonita, para um tempo de repouso de 24 h após a adição do carbonato. Para as amostras de bentonitas A e E, em que a resistência a úmido máxima só foi conseguida com 120 meq Na₂CO₃/100 g bentonita, foram efetuadas experiências adicionais, com 50 h de repouso após a adição do carbonato, e pode-se observar na figura 118-b que os resultados alteram-se sensivelmente, conseguindo-se simultaneamente, com o aumento do tempo de repouso, uma diminuição da quantidade

ótima de carbonato de sódio e um aumento dos resultados referentes à resistência à tração a úmido máxima.

TABELA LXVIII : Resultados de ensaios em misturas padrão. Bentonitas "in natura". Areia módulo 56/61 AFS, 5 partes de bentonita.

Amostra	teor de umidade (%)	compactabilidade (%)	permeabilidade ($\text{cm}^4 \text{g}^{-1} \text{min}^{-1}$)	resistência à compressão a verde (N/cm^2)	resistência à tração a úmido (N/cm^2)
A	1,4	47,5	170	15,1	0,06
B	1,5	48,0	170	14,9	0,06
C	1,4	45,0	220	14,9	0,06
D	1,6	47,5	194	13,2	0,06
E	1,4	45,0	166	11,4	0,08
F	1,6	46,0	190	13,4	0,06

TABELA LXIX : Resistência à tração a úmido (N/cm^2) de amostras que sofreram troca de cátions, Repouso, após adição de Na_2CO_3 , de 24 h.

Amostra	Adição de Na_2CO_3 (meq/100 g bentonita)					
	0	60	80	100	120	140
A	0,06	0,12	0,14	0,19	0,255	0,12
B	0,06	0,135	0,265	0,24	-	-
C	0,06	0,13	0,165	0,15	-	-
D	0,06	0,23	0,265	0,175	-	-
E	0,08	0,16	0,18	0,10	-	-
F	0,06	0,09	0,11	0,13	0,15	0,085

TABELA LXX : Resistência à tração a úmido (N/cm^2) de amostras que sofreram troca de cátions. Repouso de 50 h.

Amostra	Adição de Na_2CO_3 (meq/100 g bentonita)		
	60	80	100
A	-	0,27	-
F	0,12	0,175	0,10

FIG. 118 : Resistência à tração a úmido em função da quantidade de carbonato de sódio.

(a) tempo de repouso de 24 h após adição de Na_2CO_3

(b) tempo de repouso variável; resultados referentes às bentonitas de difícil troca de cátions.

O efeito do tempo disponível para troca de cátions foi ainda comprovado realizando-se experiências complementares com uma bentonita cálcica brasileira comercial (BRC). A figura 119 apresenta os resultados obtidos para dois tempos de troca de cátions, verificando-se novamente que o aumento do tempo de reação conduz, simultaneamente, a um aumento da resistência à tração a úmido máxima e a uma diminuição na quantidade ótima de carbonato de sódio.

Nesta série experimental, tentou-se ainda retirar da bentonita os carbonatos de cálcio e magnésio formados pela reação de troca de cátions, utilizando-se para tanto lavagens sucessivas da bentonita tratada (dispersão, decantação e retirada do líquido sobrenadante). Como mostra a figura 119, este procedimento, na verdade, apenas retirou carbonato de sódio da bentonita, deslocando a curva para maiores teores de Na_2CO_3 .

FIG. 119 : Troca de cátions em bentonita cálcica brasileira (BRC), com diferentes tempos de cura.

4.2.3.2 - Discussão

Os resultados apresentados na 1ª série experimental mostram que, em areia nova, não reciclada, o comportamento com relação a escamas da bentonita sódica brasileira (BR) é similar ao da bentonita sódica argentina (AR) (fig. 77). Neste tipo de areia de moldagem, a diferença mais sensível entre estas duas bentonitas refere-se à resistência à tração a úmido necessária para obter-se um dado tempo de escamas (figura 77 c). Estes resultados sugerem que a plasticidade a quente da bentonita sódica argentina (AR) é superior à da brasileira (BR). Este mesmo comportamento foi observado em areias recicladas (tabela XLIII), constatando-se maior plasticidade a quente com as bentonitas sódicas naturais (argentina e americana), comparativamente às sódicas tratadas (brasileira e alemã). Deste modo, a substituição de uma bentonita sódica natural, em areia de sistema, por uma bentonita sódica brasileira (tratada) exigiria que a especificação de resistência à tração a úmido fosse aumentada, de modo a manter constante o comportamento da areia de moldagem com relação à tendência à formação de escamas.

Entretanto, os resultados obtidos com areias recicladas (figuras 95 e 105) mostram que existe uma tendência de decrescer o tempo de escamas e a resistência à tração a úmido à medida que aumenta o número de ciclos de fundição (para teor de argila ativa constante). Isto ocorreu com todas as bentonitas examinadas, porém foi particularmente acentuado com a bentonita sódica brasileira (BR).

Parecem existir dois fatos responsáveis por este fenômeno: secagem da bentonita e presença de contaminantes. Os resultados da tabela II mostram que a exposição da bentonita a temperaturas até 300°C reduz a resistência à tração a úmido e o inchamento, apesar de não alterar a adsorção de azul de metileno e a resistência à compressão a verde. Em outras palavras, a bentonita sódica passa a ter um comportamento parecido com a cálcica. Não está clara a causa deste fato.

Outro motivo da diminuição da resistência à tração a úmido seria a presença de contaminantes na areia de moldagem. Neste trabalho foram identificados três tipos de contaminantes: cloretos, sulfitos (e sulfatos) e amônia. Dentre estes, os mais prejudiciais seriam os cloretos, diminuindo sensivelmente a resistência à tração a úmido, mesmo em pequenas quantidades.

O efeito dos cloretos possivelmente estaria ligado à desordenação das moléculas de água entre as partículas de bentonita (figura 17), segundo o mecanismo apresentado por Boenisch (50).

Outro contaminante importante seria o SO_2 , proveniente provavelmente da combustão do enxofre do óleo empregado para secagem da bentonita e do pó de carvão da areia de moldagem. Observando-se o teor de enxofre da bentonita sódica alemã (tabela LII), verifica-se que é possível secar a bentonita sem introduzir grandes quantidades de contaminantes; como mostra a tabela L, isto reflete-se sobre a quantidade de sulfatos e sulfitos (solúveis) presentes na areia de moldagem reciclada, mesmo empregando-se pó de carvão. O SO_2 dissolver-se-ia na água que acompanha a bentonita ou a areia de moldagem, segundo a reação:

O ácido assim formado diminuiria a intensidade de ligação das partículas de bentonita com água, seja simplesmente devido à presença do ânion SO_3^- , seja devido às reações de troca de cátions. As reações de troca de cátions poderiam envolver substituição de Na^+ por H^+ ou de Na^+ por Ca^{++} e Mg^{++} (em bentonitas sódicas tratadas). A troca de Na^+ por H^+ ocorreria segundo a reação:

A substituição de Na^+ por Ca^{++} e Mg^{++} ocorreria pela reversão da reação de troca de cátions, motivada pelo decréscimo do teor de Na_2CO_3 , transformado em sulfito de sódio e ácido carbônico. A tabela LX indica que a adição de H_2SO_3 realmente diminui a quantidade de carbonatos que acompanham a bentonita. Isto ocorreria de acordo com as reações:

Como indicam os resultados da figura 122, uma diminuição do teor de Na_2CO_3 resulta em diminuição da resistência à tração a úmido, sendo resultado provavelmente da reversão da reação de troca de cátions Ca^{++} e Mg^{++} por Na^+ .

O fato de que a adição de H_2SO_3 diminui a quantidade de carbonatos que acompanha a bentonita e a observação de que o efeito do H_2SO_3 é maior em bentonitas sódicas tratadas do que em sódicas naturais (figura 107) sugerem que o mecanismo envolvendo a reversão da reação de troca de cátions esteja realmente ocorrendo. Entretanto, como o H_2SO_3 também diminui a resistên-

cia à tração a úmido em bentonitas sódicas naturais, os mecanismos de troca de Na^+ por H^+ e a ação deletéria da presença de SO_3^{--} devem estar atuando. Desse modo, é provável que o efeito do H_2SO_3 em diminuir a resistência à tração a úmido esteja relacionado à atuação simultânea de vários mecanismos.

O efeito do H_2SO_3 poderia ser neutralizado adicionando-se carbonato de bário à areia de moldagem (figura 108). Segundo sugerem os resultados da figura 117, este efeito não estaria relacionado à troca de cátions por Ba^{++} . Como mostra a tabela LX, o mecanismo envolvido resulta em evolução de CO_2 . Assim, poderiam estar ocorrendo as seguintes reações:

De acordo com o primeiro mecanismo, ocorreria apenas insolubilização de sulfitos (e sulfatos), enquanto os outros mecanismos envolveriam também uma troca de cátions da bentonita. O terceiro mecanismo não envolve evolução de CO_2 , de modo que, se ele ocorrer, deve fazê-lo paralelamente a um dos outros mecanismos apresentados (que resultam em evolução de CO_2).

A baixa velocidade com que ocorre o processo de recuperação da resistência à tração a úmido provavelmente é devida à baixa solubilidade do BaCO_3 em água. Entretanto, compostos de bário de maior solubilidade que o carbonato, como por exemplo o hidróxido, não parecem apresentar bons resultados, possivelmente devido à presença do ânion em solução.

Um terceiro contaminante estudado foi a amônia. Adições de hidróxido de amônio resultaram em diminuição acentuada da resistência à tração a úmido apenas quando existiu um longo tempo de repouso (figuras 106 e 107).

Isto sugere que o processo seja de troca de cátions, já que, como mostram as figuras 118 e 119, este seria um processo lento. Assim, ocorreria a seguinte reação:

Segundo os resultados da tabela VI (79) e figura 28 (80), esta reação de troca de cátions realmente resultaria em decréscimo da resistência à tração a úmido.

O efeito do carbonato de bário, em restaurar a resistência à tração a úmido em areias contendo amônio (fig. 109), não está claro. Uma possibilidade seria estarem ocorrendo as seguintes reações:

O decréscimo de quantidade de NH_4OH em solução resultaria na reversão da reação de troca de cátions apresentada anteriormente, de modo que o sódio seria novamente o cátion trocável predominante, aumentando a RTU. A diminuição do teor de nitrogênio da areia de moldagem, quando da adição de carbonato de bário, seria então devido à decomposição do carbonato de amônio.

O aumento da resistência à tração a úmido, quando da adição de BaCO_3 em areia com bentonita sódica brasileira (BR), contendo cloretos (figura 110), não parece estar relacionado à neutralização do efeito dos cloretos. Possivelmente o carbonato de bário apenas estaria interagindo com os sulfatos presentes na bentonita sódica brasileira, já que não se retorna ao nível original de resistência à tração a úmido (figura 110).

Constatou-se também que a utilização de água industrial resulta em menor resistência à tração a úmido que água deionizada. Boenisch (50) atribui este efeito à presença de cloretos, porém como mostram os resultados da tabela LIV, esta explicação não parece ser aplicável no caso das águas empregadas. Não está clara a causa desta fato. De qualquer modo, o uso de água deionizada deve aumentar a resistência da areia de moldagem à formação de escamas.

Assim, os resultados obtidos mostraram que o comportamento com relação a escamas da bentonita sódica brasileira (BR) parece ser devido principalmente aos altos teores de enxofre e cloretos presentes na bentonita (tabela LII) e à alta sensibilidade desta bentonita com relação a contaminantes (figura 107). A secagem da bentonita e contaminantes que acompanham a água também contribuiriam para aumentar a tendência a escamas.

Os resultados obtidos sugerem também algumas medidas para melhorar a qualidade das bentonitas sódicas brasileiras. A seleção da matéria-prima deveria ser efetuada de modo a minimizar o teor de cloretos da bentonita, pois os resultados da tabela LII mostram haver diferenças significativas entre os teores de cloretos das diversas bentonitas de Boa Vista, Campina Grande. Além disso, o processo de produção deveria ser otimizado de acordo com a matéria-prima utilizada. Os resultados da figura 118 indicam que as bentonitas cálcicas apresentam diferentes velocidades de troca por sódio e que a quantidade ótima de Na_2CO_3 varia conforme o tempo disponível para troca de cátions. Assim, em virtude do carbonato de sódio representar um custo importante à produção de bentonitas sódicas e de se desejar a mínima quantidade de ânions na bentonita, seria desejável que se utilizasse o menor teor possível de Na_2CO_3 , com um longo tempo para troca de cátions.

Os tempos de cura empregados neste trabalho foram selecionados arbitrariamente, não se tendo o objetivo de obter resultados diretamente extrapoláveis para o processamento industrial desse aglomerante. Na verdade, o tempo ótimo de cura para a produção de bentonitas sódicas deveria ser determinado na prática, levando-se em conta as características próprias de cada unidade industrial (desintegração da bentonita, teor de umidade, forma de adição do carbonato de sódio, temperatura, etc).

Além disso, durante o tempo de cura, seria desejável que o material não estivesse sujeito a lavagens por chuvas, pois como indica a figura 116, poderia ocorrer reversão da reação de troca de cátions.

Também a secagem da bentonita pode alterar a qualidade do produto, sendo desejável evitar-se o seu contato com gases contendo SO_2 .

4.2.4 - Penetração por evaporação explosiva d'água

4.2.4.1 - Resultados

Ficou evidenciado, pelos resultados de ciclos de fundição (tabela XLIII) a alta tendência à explosão provocada pela bentonita sódica brasileira. Também os resultados referentes ao desenvolvimento do método de ensaio (fig. 73) já indicam este mesmo fato.

Com as experiências de laboratório, cujos resultados são apresentados a seguir, procurou-se um melhor entendimento do fenômeno, examinando-se a possibilidade de reduzir a incidência deste defeito por atuações na areia de moldagem.

Efeito do tipo de bentonita

Foram ensaiadas as bentonitas sódicas argentina (AR), brasileira (BR), e americana (AM) e a bentonita cálcica brasileira (BRC). As tabelas LXXI e LXXII, bem como as figuras 120 a 122 apresentam resultados de penetração, para duas séries de experiências.

Na figura 120-a podem-se observar os baixos valores de penetração obtidos com a bentonita sódica argentina (AR), seguindo-se a americana (AM). Já as bentonitas brasileiras resultaram em altos valores de penetração.

Observa-se na figura 120-b que o comportamento da bentonita sódica argentina (AR) seria motivado pela sua baixa tendência à explosão.

Misturando-se bentonitas brasileiras com bentonita sódica argentina (AR) (figura 121) obtém-se resultados intermediários entre os resultados de cada bentonita.

Os resultados obtidos com a segunda série experimental (tabela LXXII e figura 122) confirmaram que a bentonita sódica brasileira (BR) fornece alta tendência à penetração e à explosão, enquanto a bentonita sódica argentina (AR) resultou em baixa incidência de penetração e baixa tendência à explosão.

TABELA LXXI : Fator de explosão em função do tipo e teor de bentonita. Areia módulo 56/61 AFS, 3 partes de pó de carvão, 3 min de mistura a seco + 7 min. a úmido. Compactabilidade = 44 - 46%.

Bentonita sódica bra- sileira (BR) (%)	Bentonita sódica ame- ricana (AM) (%)	Bentonita sódica ar- gentina (AR) (%)	Bentonita cálcica brasileira (BRC) (%)	Permeabili- dade (c.p. penetração)	Peso de es- tanho (g)	Fator de explosão (X 10 ³)
5 8 10				170 122 175	1,52 1,66 4,16	12,7 23,1 33,3
	6 8 10			134 114 116	2,02 1,72 1,63	24,0 26,9 30,0
		6 8 10		106 120 110	0,69 0,81 0,66	12,3 11,6 11,0
			6 8 10	160 160 180	2,60 2,88 2,82	23,6 26,2 21,7
3 4 5		3 4 5		136 124 136	1,39 1,30 1,44	16,2 18,6 16,7
3 4 5			3 4 5	155 150 160	2,52 3,22 3,32	24,0 32,2 30,2
		3 4 5	3 4 5	134 128 116	0,83 1,90 1,26	9,9 24,4 19,1

TABELA LXXII : Fator de explosão em função do tipo de bentonita. Areia mód. 56/61 AFS, 3 partes de pó de carvão.

Ordem de mistura :

- areia + água : 1 min.
- pó de carvão e bentonita : 9 min.

Tipo de bentonita	Teor de bentonita (%)	teor de umidade (%)	Compactabilidade (%)	Densidade compactada (g/cm^3)	RCV (N/cm^2)	RTU (N/cm^2)	Permeabilidade ($cm^4 g^{-1} min^{-1}$)	Permeabilidade (c.p. por notação)	Peso de Sn (g)	Fator de explosão ($\times 10^3$)
Sódica brasileira (BR)	6,0	2,03	47,5	1,52	16,7	0,30	114	144	1,94	20,6
	7,5	2,30	46,5	1,53	19,6	0,32	113	132	1,65	20,1
	9,0	2,80	47,0	1,53	21,1	0,345	108	130	1,56	19,5
Sódica argentina (AR)	6,0	1,90	44,0	1,58	9,9	0,21	77	99	0,89	18,0
	7,5	2,20	44,0	1,56	12,6	0,26	83	100	0,83	16,6
	9,0	2,70	45,5	1,58	16,3	0,335	99	107	0,92	16,1

FIG. 120 : Peso de estanho penetrado e fator de explosão em função do teor de bentonita (areia nova), para diversas bentonitas. (Resultados da tabela LXXI).

FIG. 121: Peso de estanho penetrado e fator de explosão em função do teor de bentonita (areia nova), para diversas misturas de bentonitas (resultados da tabela LXX).

FIG. 122 : Peso de estanho penetrado e fator de explosão em função do tipo e teor de bentonita (resultados da tabela LXXII).

Efeito do teor de bentonita

Examinando-se as figuras 120 a 122, nota-se que não se pode afirmar que exista correlação entre a intensidade de penetração (e de explosão) e o teor de bentonita, em areia rova. A tabela LXXIII e a figura 123 registram resultados referentes a uma areia de sistema, contendo teores variados de bentonita sódica brasileira (BR). Observa-se que, em areia de sistema, a intensidade de penetração (e de explosão) aumentam com o teor de bentonita sódica brasileira (BR).

TABELA LXXIII : Efeito do teor de argila ativa sobre a incidência de penetração por explosão. Areia de sistema com bentonita sódica brasileira (BR). Repreparação : 20 min.

número de impactos	teor de argila ativa (%)	teor de umidade (%)	compactabilidade (%)	permeabilidade ($\text{cm}^4 \text{g}^{-1} \text{min}^{-1}$)	permeabilidade (penetração)	peso de estanho (g)	fator de explosão ($\times 10^3$)
3	6,1	3,45	46	85	109	0,66	11,0
	7,1	3,75	46	80	105	0,81	14,7
	8,1	3,70	46	87	108	0,89	15,3
	9,1	3,75	45	90	110	0,91	15,1
10	7,1	3,75	46	42	56	0,18	30,0
	8,1	3,70	46	44	55	0,22	44,0
	9,1	3,75	45	44	55	0,29	58,0

FIG. 123 : Efeito do teor de argila ativa sobre a incidência de penetração por explosão. (resultados da tabela LXXIII).

Efeito da intensidade de compactação do molde

Na figura 124 constam resultados de penetração sob diversos níveis de compactações do corpo de prova. Constata-se que o aumento da compactação aumenta o fator de explosão, sendo que este efeito é mais sensível com a bentonita sódica argentina (AR). O aumento da compactação, em amostras com bentonita sódica brasileira (BR), conduz a uma diminuição da intensidade de penetração, enquanto em areia com bentonita sódica argentina (AR) ocorre inclusive um acréscimo do peso de estanho penetrado.

Em areia de sistema contendo bentonita sódica brasileira (BR) (figura 123), o aumento do grau de compactação também resulta em diminuição do peso de metal penetrado, apesar do aumento do fator de explosão.

FIG. 124 : Influência da intensidade de compactação sobre a penetração. 8 partes de bentonita, areia módulo 56/61 AFS.
areia + água : 1 min; + bentonita : 20 min.

Efeito do tempo de mistura

A tabela LXXIV e a figura 125 registram resultados de incidência de penetração e tendência à explosão em areias com diferentes tempos de mistura. Observa-se que a incidência de penetração apenas é sensível ao tempo de mistura quando se passa de 60 min. a 8 h, e esta sensibilidade é maior com as bentonitas sódicas argentina (AR) e americana (AM) do que com a brasileira (BR).

Não foi calculado o fator de explosão para as misturas preparadas por 8 h. pois não se pode afirmar que a equação do fator de explosão (item 3.6) seja válida para os altos valores de permeabilidade destas areias de moagem.

TABELA LXXIV : Fator de explosão de areias com diferentes bentonitas, tempos de mistura e compactabilidades. 8 partes de bentonita. Ordem de adição: água - bentonita.

Tipo de bentonita	Tempo de mistura	Compactabilidade (%)	Permeabilidade de (cm ³ /g min ⁻¹)	Permeabilidade de c.p. penetração	peso de água (g)	fator de explosão (x 10 ⁻³)
Sódica argentina (AR)	30 min.	40	79	100	0,86	17,2
		45	85	107	0,96	16,8
		48	84	109	1,04	17,6
	60 min.	40	88	112	1,00	17,4
		45	98	122	1,02	14,2
		49	103	128	1,21	15,5
	8 h.	54	95	116	1,10	16,7
		44	240	290	4,93	—
		53	260	300	5,93	—
Sódica americana (AM)	30 min.	40	85	117	1,04	15,5
		45	95	122	1,25	17,4
		48	102	130	1,59	19,8
	60 min.	44,5	112	147	1,71	17,6
		53	107	130	1,69	21,0
	8 h.	46	250	290	4,56	—
		52,5	265	300	5,92	—
Sódica brasileira (BR)	30 min.	40	120	155	1,87	17,8
		45	150	180	2,21	17,0
		48	160	190	3,16	22,6
	60 min.	46,5	153	185	2,55	19,6
		48	146	170	2,39	19,8
		52	155	195	2,92	20,1
	8 h.	42,5	220	265	3,10	—
		51,5	235	280	4,21	—

FIG. 125 : Influência do tempo de mistura sobre a incidência de penetração (resultados da tabela LXXIV).

Efeito do teor de umidade

Os resultados da figura 125 indicam que, de um modo geral, tanto a incidência de penetração como o fator de explosão aumentam com o teor de umidade.

Os resultados da tabela LXXV e figura 126, referentes a outra série experimental, mostram a mesma tendência. Na figura 126-b, a inclinação da reta representa o fator de explosão, e nota-se que este aumenta com o aumento do teor de umidade.

TABELA LXXV : Efeito da granulometria da areia-base e da compactabilidade sobre o fator de explosão. 8 partes de bentonita sódica brasileira (BR), 3 partes de pó de carvão, 3 min. de mistura a seco + 7 min. a úmido.

Módulo de Finura da areia-base (AFS)	Compactabilidade (%)	Permeabilidade (c.p. de penetração)	Peso do estanho (g)	Fator de explosão ($\times 10^3$)
56/61	41	160	1,22	11,1
75/80	41	122	0,52	7,2
85/90	41	47	0,18	2,0
56/61	46	170	2,55	21,3
75/80	46	122	1,66	23,1
85/90	46	72	0,52	23,9

FIG. 126 : Variação da incidência de penetração com a compactabilidade e com a granulometria da areia-base. (resultados da tabela LXXIV).

A figura 127 apresenta ainda resultados referentes a uma areia de sistema, contendo bentonita sódica brasileira (BR). Verifica-se que a incidência de penetração e o fator de explosão aumentam com o teor de umidade, independentemente do grau de compactação empregado.

FIG. 127 : Efeito da compactabilidade (teor de umidade) sobre a penetração por explosão. Areia de sistema contendo bentonita sódica brasileira (BR) . 6,1 % argila ativa .

Efeito de adições de amido de milho

Numa mistura contendo bentonita sódica brasileira (BR) foram adicionados teores crescentes de amido de milho, examinando-se seu efeito sobre o fator de explosão. Os resultados obtidos são apresentados na tabela XLVII e na figura 128. Verifica-se que, com o aumento do teor de amido, aumenta a incidência do defeito e a tendência à explosão.

FIG. 128 : Influência do teor de amido de milho sobre a incidência de penetração (resultados da tabela XLVII).

4.2.4.2 - Discussão

Os resultados apresentados referentes à influência do tipo de bentonita (figs. 73, 120 a 122) mostram que o uso de bentonita sódica brasileira (BR) conduziria a uma alta incidência de penetração, enquanto a utilização de bentonita sódica argentina (AR) resultaria em baixa ocorrência deste defeito. A bentonita americana (AM) apresentaria comportamento intermediário (tabela LXXI e figura 120).

As diferenças entre as bentonitas sódicas brasileira (BR) e argentina (AR) com relação à incidência de penetração, parecem ser devidas à contribuição de dois fatores: permeabilidade e fator de explosão. Como mostram os resultados das figuras 93 e 95, a bentonita sódica brasileira (BR), devido à

sua maior dispersibilidade, confere maior permeabilidade à areia de moldagem do que a bentonita sódica argentina (AR), e esta maior quantidade de vazios facilita a penetração. Entretanto, este não seria o único motivo das diferenças encontradas, pois como se pode verificar na figura 73, para um mesmo nível de permeabilidade obtém-se diferentes intensidades de penetração, o que indica que estas bentonitas apresentam diferentes tendências à explosão (fator de explosão), sendo que esta tendência é maior com a bentonita sódica brasileira (BR).

Esta diferença de fator de explosão entre as bentonitas em questão poderia ser motivada por diferenças de morfologia das bentonitas na areia de moldagem. As figuras 86 e 88 sugerem que, na superfície compactada do molde (ou seja, na interface metal/molde), a bentonita sódica brasileira (BR) apresenta-se sob forma compacta; aspecto similar é observado em amostras com bentonitas sódicas americana (AM) argentina (AR), porém em menor intensidade (figuras 87 e 88). Nas regiões de bentonita compacta é de se esperar que seja mais difícil a saída de umidade, de modo que pode ainda haver água líquida, que evaporaria, de forma explosiva, quando o metal encontrar estas regiões. Já a estrutura flocular da bentonita (figura 85-d) facilitaria a evaporação e a remoção do vapor d'água.

Além disso, para os tempos de mistura usuais (até 60 min.), a bentonita sódica brasileira (BR) apresenta interação com a água mais intensa do que a bentonita sódica argentina (AR), como pode ser verificado a partir dos resultados de resistência a verde (figura 94). Esta interação mais intensa com a água deve retardar a evaporação de água, aumentando-se assim a probabilidade de que a evaporação só ocorra quando a água entrar em contacto com o metal líquido, de forma então explosiva.

Os resultados da figura 124 reforçam estas hipóteses a respeito das diferenças entre as bentonitas. Com o aumento do nível de compactação aumenta a frequência de regiões de bentonita compacta (comparar as figuras 88-b e e), crescendo assim o fator de explosão (figura 124). Entretanto em termos de fator de explosão, a bentonita sódica argentina (AR) é mais sensível ao grau de compactação do que a bentonita sódica brasileira (BR) (figura 124), pois na bentonita argentina o aumento do grau de compactação traduz-se em maior acréscimo de regiões de bentonita compacta (figura 88 a e d) do que na bentonita sódica brasileira (BR) (figuras 88 b e e).

Esta diferença de morfologia e, portanto, de fator de explosão, resulta em que o efeito da compactação sobre a intensidade de penetração (quantidade de metal penetrada) varie conforme o tipo de bentonita utilizada.

Com o aumento da compactação diminui a permeabilidade e este parece ser o efeito principal sobre a intensidade de penetração quando se utiliza bentonita sódica brasileira (BR). Com a bentonita sódica argentina (AR), o aumento da compactação resulta num pequeno acréscimo da quantidade de metal penetrada, e isto seria devido ao efeito preponderante do aumento do fator de explosão, em face da alteração significativa da morfologia da bentonita na superfície compactada.

Os resultados de Levelink (92) (figura 50) apresentam o mesmo comportamento que o registrado com a bentonita sódica brasileira (BR), aumentando o fator de explosão e diminuindo a intensidade de penetração quando a compactação passa de 3 a 10 impactos.

O efeito do amido de milho em aumentar a intensidade de penetração seria devido ao aumento do fator de explosão (figura 128). O aumento do fator de explosão poderia ser motivado pelo aumento do teor de umidade (figura 104) e por alteração na morfologia do filme ligante. Os resultados de Wenninger (30) mostram que o amido de milho reduz o aspecto flocular do filme ligante, tornando a estrutura mais compacta, o que, como já discutido anteriormente, aumentaria o fator de explosão.

Os resultados referentes à influência do teor de umidade (figuras 126 e 127) são concordantes com os de Levelink (93) (figura 52) e o aumento do fator de explosão provavelmente seria devido ao acréscimo da quantidade de água disponível para evaporar explosivamente. Entretanto, outro fator ainda poderia estar contribuindo para o aumento da tendência à explosão. O aumento do teor de umidade facilita o escoamento entre as plaquetas de argila e, como ilustra a figura 88, isto se reflete na morfologia do filme ligante, sendo mais freqüente o aparecimento de regiões de bentonita compacta.

A influência do teor de bentonita apenas ficou caracterizada em areia de sistema (figura 123) e o aumento do fator de explosão poderia ser motivado pelo aumento do teor de umidade (necessário para se obter a compactabilidade desejada).

Verificou-se ainda que misturas eficientemente preparadas apresentaram maior incidência de penetração do que misturas com grau de preparação usual (figura 125), e isto poderia estar relacionado ao aumento de permeabilidade.

Os resultados e as discussões anteriormente apresentadas conduziram então a um aprimoramento do mecanismo de formação do defeito sugerido por Levelink (92), (item 2.2.3.2). A ocorrência do defeito exige que haja contato entre metal líquido e água líquida, e isto somente ocorre quando existe um

certor "choque de vazamento", ou seja, o metal líquido encosta no molde antes deste sofrer secagem superficial total. Assim, do ponto de vista do molde, a ocorrência de explosão está relacionada à dificuldade de evaporar totalmente a água da superfície, e esta dificuldade seria tanto maior quanto maior o teor de umidade, quanto maior a interação bentonita/água e quanto mais compacta se apresentasse a bentonita. A estrutura flocular da bentonita, além de facilitar a evaporação de água (pois a irradiação de calor do metal atingiria cada partícula de argila), apresenta ainda pequenos canais para saída deste vapor, aliviando-se localmente a pressão.

Ocorrendo a explosão, a quantidade de metal penetrada depende - ra do tamanho dos poros existentes no molde, que pode ser avaliado pela permeabilidade do molde.

Com relação à influência da condutividade térmica do molde citada por Levelink (92), as variáveis examinadas não permitiram verificar a influência deste parâmetro.

Retornando ao objetivo inicial deste trabalho, discute-se a seguir a substituição de bentonita sódica argentina (AR) por bentonita sódica brasileira (BR), sob o enfoque de penetração por explosão. Verificou-se que a simples troca de bentonitas resulta em aumento da tendência ao defeito, o que deveria ser compensado por alterações em outras variáveis. Entretanto, nem sempre é possível alterar certas variáveis, em vista de existirem outras limitações. Assim o teor de umidade é limitado inferiormente pela exigência de plasticidade da areia de moldagem, de modo a evitar-se quebras de canto e erosão. O grau de compactação quase sempre está condicionado a limitações do equipamento de moldagem e de produtividade da linha de moldagem. A diminuição do teor de argila ativa também nem sempre é exequível, devido principalmente aos defeitos de quebra de molde, escamas e erosão. Assim parece que a principal variável que seria possível alterar seria a permeabilidade, ajustada ao nível desejado pelo módulo de finura da areia-base. Os resultados da tabela XXXVIII e figura 73 constam do ábaco apresentado na figura 129, que poderia então ser utilizado para selecionar o novo módulo de finura quando se substituisse bentonita sódica argentina (AR), por brasileira (BR). O ajuste do módulo de finura seria efetuado de modo a manter constante a incidência de penetração, (peso de estanho penetrado), quando da alteração de tipo de bentonita. Assim, por exemplo, uma areia de moldagem com bentonita sódica argentina (AR) e areia-base com módulo de finura de 61 AFS, apresentaria permeabilidade do corpo-de-prova de penetração igual a 105, sendo que esta areia de moldagem resultaria numa incidência de penetração correspondente a 0,83 g de estanho penetrado.

FIG. 129 : Ábaco para alteração do módulo de finura da areia-base, quando da substituição de bentonita sódica argentina (AR) por sódica brasileira (BR).

Substituindo-se a bentonita sódica argentina (AR) por brasileira (BR) e desejando-se não aumentar a incidência de penetração, esta nova areia de moldagem deveria apresentar uma permeabilidade máxima (do corpo-de-prova de penetração) de 87, o que implicaria num módulo de finura da areia-base de no mínimo, 73,5 AFS. Esta alteração de tipo de bentonita e de granulometria da areia-base resultaria numa diminuição da permeabilidade padrão de 83 para $67 \text{ cm}^4 \text{ g}^{-1} \text{ min}^{-1}$. É claro que esta diminuição de permeabilidade poderá causar problemas de porosidades devido a gases, sendo necessário uma atuação no sentido de minimizar a evolução de gases e ventilação do molde. Quando isto não for possível (ou não resolver totalmente o problema) parece então ser necessário atuar sobre variáveis externas à areia de moldagem, diminuindo-se a velocidade do metal durante o enchimento do molde, minimizando-se impactos.

Outro aspecto a ser ressaltado é a sensibilidade da areia de moldagem a variações de composição ou de processamento. Observa-se nas figuras 73 e 124 que variações na permeabilidade e no grau de compactação resultam em maiores variações de penetração quando se utiliza bentonita sódica brasileira (BR) do que quando é empregada bentonita sódica argentina (AR). Isto significa que a substituição de bentonitas deve ser acompanhada de providências que diminuam as variações de uma areia de sistema.

4.2.5 - Durabilidade

4.2.5.1 - Resultados

Nos ciclos de fundição realizados inicialmente (tabela XLIII) pode-se verificar que a constante de "queima" decresce na seguinte ordem das bentonitas sódicas examinadas: brasileira (BR), alemã (AL), americana (AM) e argentina (AR), sendo muito pequena a diferença de durabilidade entre estas duas últimas bentonitas.

Foram realizados posteriormente ensaios de laboratório, objetivando detalhar o assunto. Nestes ensaios, a durabilidade foi avaliada pela redução de adsorção de azul de metileno, após calcinação da amostra:

O comportamento das bentonitas sódica (BR) e cálcica (BRC) brasileiras pode ser visto na figura 130, verificando-se que a bentonita cálcica (BRC) apresentaria durabilidade um pouco superior à bentonita sódica (BR). Esta aparente anomalia, a bentonita cálcica apresentando durabilidade superior à

sódica, revela que certamente as duas bentonitas não são de mesma procedência, sendo obtidas a partir de diferentes frentes de mineração. Realmente, em ensaios realizados em bentonitas naturais, cálcicas, de diferentes regiões de Boa Vista, Campina Grande, revelaram diferenças significativas, como mostra a tabela LXXVI.

FIG. 130 : Curvas de degradação térmica de bentonitas sódica (BR) e cálcica (BRC) brasileiras. Calcinação das amostras por 3 h.

TABELA LXXVI : Redução de adsorção de azul de metileno em função da temperatura de calcinação, para amostras de bentonitas cálcicas brasileiras, de Boa Vista, Campina Grande.

		redução de adsorção de azul de metileno (%)					
amostra		A	B	C	D	E	F
Temperatura (°C)	500	33	43	40	33	54	42
	550	56	60	60	50	69	58

Resultados comparativos de amostras comerciais constam da figura 131. Verifica-se que as bentonitas brasileiras de Campina Grande apresentam diferenças significativas de durabilidade. Nota-se também que as bentonitas sódicas naturais são as que apresentam os maiores valores de durabilidade. A bentonita sódica alemã (AL) apresentou durabilidade um pouco superior à bentonita sódica brasileira (BR), inferior entretanto às sódicas naturais. Observa-se ainda que as bentonitas sódicas argentinas (AR e AR1) possuem diferenças significativas entre si. Confirmou-se também a observação de que a bentonita sódica brasileira (BR) perde seu poder ligante a menores temperaturas que a bentonita cálcica brasileira (BRC).

FIG. 131 : Redução de adsorção de azul de metileno de bentonitas comerciais. Calcinação a 550 °C, por 3 horas.

Comparando-se ainda os resultados da figura 131 e tabela XLIII, observa-se a correlação existente entre resultados de ensaios de laboratório e de ciclos de fundição.

4.2.5.2 - Discussão

Os resultados das figuras 130 e 131, e da tabela LXXVI, obtidos com bentonitas brasileiras de Boa Vista, Campina Grande (cálcicas e sódicas), indicam haver diferenças sensíveis de durabilidade entre bentonitas de uma mesma região, de modo que não é possível extrapolar o comportamento de uma bentonita às outras do mesmo depósito. Este mesmo tipo de observação já havia

sido registrado por Sanders & Doelman (102) ao estudarem diferentes amostras do depósito de Wyoming.

Os resultados da figura 131, bem como de ciclos sucessivos de fundição (tabela XLIII) mostram que os maiores valores de durabilidade foram obtidos com bentonitas sódicas naturais, confirmando-se os resultados da literatura (102) que revelam que, apesar da troca de cátions aumentar a durabilidade de bentonitas, não se atingem os valores fornecidos por bentonitas sódicas naturais. Deste modo, os resultados da literatura (119) sobre bentonitas comerciais argentinas e brasileiras, constantes da figura 67, devem-se provavelmente ao pouco detalhamento dado à faixa de degradação térmica da bentonita (400 - 600 °C).

A correlação existente entre resultados de ensaios de laboratório e de ciclos de fundição mostra que é possível prever-se, em laboratório, a durabilidade de bentonitas. Com base nesta correlação, apresenta-se a seguir um método para estimativa da constante de "queima" de bentonitas.

O método proposto baseia-se na equação da constante da "queima", já apresentada anteriormente:

$$K_M = \frac{A/Fe}{(1 - R/100)} \times \left(\frac{B}{AA} - \frac{R}{100} \right) \quad (XII)$$

K_M - constante de "queima" da bentonita

A/Fe - relação peso de areia/peso de ferro vazado

R - adição de areia nova (%)

B - adição de bentonita (%)

AA - teor de argila ativa (%)

Quando não existe adição de areia nova, ou seja, quando a adição de bentonita deve apenas compensar a "queima", então tem-se:

$$K_M = A/Fe \times \frac{B}{AA}$$

Nesta situação, a adição de bentonita (B) é igual à "queima" por ciclo, e a relação B/AA representa a "queima" relativa, que pode ser determinada na fundição ou em laboratório. É claro que a "queima" relativa depende da solicitação térmica imposta ao material de moldagem, de modo que pode-se escrever:

$$K_M = C \times \frac{B}{AA}$$

C - parâmetro que considera a intensidade de solicitação térmica imposta à bentonita.

Assim, conhecendo-se as constantes de "queima" de algumas bentonitas (num sistema de areias) e determinando-se as "queimas" relativas destas bentonitas (a uma dada condição experimental), pode-se obter curvas de correlação entre K_M e (B/AA) . Utilizaram-se então as informações da figura 131 e da tabela XLIII, referentes às bentonitas sódicas brasileira (BR), argentina (AR), alemã (AL) e americana (AM), obtendo-se a figura 132.

A partir desta figura é possível, então, dispendo-se de determinações em laboratório ("queima" relativa), estimar-se a durabilidade (constante de "queima") de uma bentonita num sistema de areias. Isto foi realizado para as bentonitas sódicas brasileiras (BR1, BR2, BR3), cálcica brasileira (BRC) e sódica argentina (AR1), constando da tabela LXXVII as estimativas obtidas.

FIG. 132 : Relação entre a constante de "queima" e a redução de adsorção de azul de metileno (calcinação a 550 °C, por 3 h.).

TABELA LXXVII : Estimativa de constante de "queima" de bentonitas, a partir das figuras 131 e 132.

Tipo de bentonita	designação	constante de "queima" (estimada)
Sódica brasileira	BR1	0,330
Sódica brasileira	BR2	0,380
Sódica brasileira	BR3	0,340
Sódica brasileira	BRC	0,440
Sódica argentina	AR1	0,330

Estas estimativas de constantes de "queima" são válidas apenas para o sistema de areias que serviu de base para estas experiências, já que a constante de "queima" refere-se sempre a uma bentonita num dado sistema de areia, como discutido no Apêndice. Para que estes resultados sejam transponíveis para outro sistema de areias, pode-se supor que a relação entre as constantes de "queima" de duas bentonitas não se altere de um sistema para outro, e utiliza-se a metodologia descrita no Apêndice (item 7.3.2).

Assim, por exemplo, um dado sistema de areias apresentou, num certo período, as seguintes características:

- adição de bentonita (base seca): $B = 0,88\%$
- adição de areia nova : $R = 5,45\%$
- relação areia/ferro : $A/Fe = 5,0$
- teor de argila ativa (médio) : $AA = 8,5\%$
- proporção de adição de bentonitas:
 - sódica brasileira (BR) = $22,1\%$
 - sódica argentina (AR) = $53,5\%$
 - cálcica brasileira (BRC) = $24,4\%$

Utilizando-se a equação (XII), (Apêndice), obtém-se:

constante de "queima" média - $K_M = 0,259$

De posse ainda dos valores da tabela XLIII, resulta:

$$C_1 = \frac{K_y}{K_x} = 1,917$$

x - BR
y - AR
z - BRC

$$C_2 = \frac{K_x}{K_z} = 1,098$$

Utilizando-se então as equações (XIII), (XIV) e (XVII), e resolvendo-se tal sistema por iteração, obtém-se os resultados da tabela LXXVIII. Observa-se que, em situação de equilíbrio, as proporções das bentonitas de baixa durabilidade (BR e BRC) são inferiores às proporções de adição.

Adotando-se novamente a hipótese de que a relação entre as constantes de "queima" das bentonitas não se altera de um sistema de areias para outro, pode-se estimar as constantes de "queima" de outras bentonitas para este sistema de areias, a partir dos resultados das tabelas XLIII e LXXVII.

De posse da constante de "queima" de cada bentonita e utilizando-se as equações (I) e (VII) (Apêndice), determinou-se, para cada bentonita, a adição necessária para manter constante o teor de argila ativa no sistema de areias exemplificado, bem como o teor de finos inorgânicos acumulado, para dois graus de renovação (5,45% e 3% de areia nova). Tais resultados constam da tabela LXXIX, verificando-se que esta abordagem permite estabelecer comparações econômicas entre as bentonitas, associando-se a adição necessária ao preço de cada bentonita. Pode-se observar também as diferenças de acúmulo de finos inorgânicos, principalmente em sistemas de areia com baixo grau de renovação, que possivelmente refletir-se-iam em diferenças de incidência de defeitos devido a reações metal/molde, bem como em diferenças de acabamento superficial das peças fundidas (98).

Deste modo, a substituição de uma bentonita por outra pode ser precedida de uma previsão de prováveis alterações (consumo de bentonita, incidência de defeitos de fundição, acabamento superficial das peças).

TABELA LXXVIII : Resultados do sistema de areias exemplificado.

bentonita	designação	proporção de adição (%)	proporção de equilíbrio (%)	constante de "queima"
Sódica brasileira	BR	22,1	18,2	0,375
Sódica argentina	AR	53,5	60,6	0,195
Cálcica brasileira	BRC	24,4	21,2	0,341

TABELA LXXIX : Constante de "queima", adição de bentonita (para manter constante o teor de argila ativa) e teor de finos inorgânicos acumulados; para o sistema de areias exemplificando.

Bentonita	designação	constante de "queima"	Adição de bentonita (base seca) (%)		Teor de finos inorgânicos (%)	
			para adição de 5,45% areia nova	para adição de 3% areia nova	para adição de 5,45% areia nova	para adição de 3% areia nova
Sódica brasileira	BR	0,375	1,066	0,873	13,1	16,5
Sódica brasileira	BR1	0,256	0,875	0,677	11,8	14,2
Sódica brasileira	BR2	0,295	0,937	0,741	12,2	15,0
Sódica brasileira	BR3	0,264	0,888	0,690	11,9	14,4
Sódica argentina	AR	0,195	0,777	0,577	11,0	13,0
Sódica argentina	AR1	0,256	0,875	0,677	11,8	14,2
Sódica americana	AM	0,214	0,808	0,608	11,3	13,4
Sódica alemã	AL	0,290	0,929	0,733	12,2	14,9
Cálcica brasileira	BRC	0,341	1,011	0,817	12,7	15,9

5 - CONCLUSÕES

Com base nos resultados experimentais pode-se concluir que:

5.1 - com relação à morfologia da areia de moldagem:

- a) todas as bentonitas examinadas (sódicas brasileira, americana, argentina e cálcica brasileira) apresentaram aspecto flocular e compacto;
- b) em amostras compactadas a bentonita sódica brasileira (BR) apresentou, na superfície de compactação, maior frequência de regiões de bentonita compacta do que a bentonita sódica argentina (AR);
- c) a frequência de regiões de bentonita compacta aumenta com o aumento do teor de umidade e da intensidade de compactação da areia de moldagem;
- d) a compactação da areia de moldagem provoca a extrusão de bentonita entre grãos de areia;
- e) é comum ocorrer ruptura acompanhando a bentonita extrudada, em amostras fraturadas.

5.2 - quanto ao processo de preparação da mistura:

- a) com o aumento do tempo de mistura, mantendo-se constante a compactabilidade aumentam a resistência à compressão a verde e a permeabilidade, enquanto o teor de umidade final passa por um mínimo;
- b) as dispersabilidades das bentonitas brasileiras de Boa Vista, Campina Grande, são muito semelhantes, sejam elas sódicas ou cálcicas;
- c) as bentonitas sódicas naturais americana e argentina apresentam dispersabilidades sensivelmente inferiores às bentonitas brasileiras de Boa Vista, Campina Grande. As diferenças de dispersabilidade entre as bentonitas sódicas seriam devido a diferenças do grau de compactação dos pacotes ("grãos") de bentonita.

5.3 - no que se refere à tendência a escamas:

- a) em areia de moldagem nova, não reciclada, a bentonita sódica brasileira (BR) apresenta comportamento similar à bentonita sódica argentina (AR);

- b) reciclando-se a areia de moldagem, aumenta a sua tendência a esca - mas, com todas as bentonitas sódicas experimentadas (brasileira, ar - gentina, americana e alemã). Esta tendência é particularmente acen - tuada com a bentonita sódica brasileira (BR);
- c) secagem da bentonita a temperaturas inferiores a 300 °C, adição de água não deionizada e presença de contaminantes (cloretos, sulfatos e sulfitos solúveis, amônia) diminuem a resistência à tração a úmido da areia de moldagem;
- d) o efeito dos contaminantes em diminuir a resistência a úmido é mais acentuado nas bentonitas sódicas tratadas brasileira (BR) e alemã (AL) do que nas sódicas naturais argentina (AR) e americana (AM). Além disso, as bentonitas sódicas brasileiras de Boa Vista, Campina Grande, possuem maiores teores de cloretos do que as bentonitas ar - gentina (AR), americana (AM) e alemã (AL).
- e) o efeito de sulfatos (e sulfitos) solúveis e da amônia em diminuir a resistência a úmido poderia ser neutralizado por adição de carbonato de bário.

5.4 - com relação à penetração por evaporação explosiva de água:

- a) a incidência deste defeito é favorecida por aumento dos teores de umidade e de argila ativa (em areia de sistema), diminuição do módu - lo de finura da areia-base, e presença de amido de milho na areia de moldagem;
- b) a utilização de bentonita sódica brasileira (BR) resultaria em maior incidência de penetração do que bentonitas sódicas argentina (AR) e americana (AM), devido à mais elevada permeabilidade do molde e à for - mação de regiões de bentonita compacta, na superfície de compactação do molde. . .
- c) aumentando-se o nível de compactação do molde, a incidência de pene - tração diminui utilizando-se bentonita sódica brasileira (BR), e au - menta quando se emprega bentonita sódica argentina (AR). Tais fatos são explicados por alterações de permeabilidade e da morfologia da bentonita na superfície de compactação.

5.5 - quanto à durabilidade de bentonitas :

- a) as bentonitas brasileiras de Boa Vista, Campina Grande apresentam du - rabilidades bastante distintas entre si;

- b) a durabilidade da bentonita sódica brasileira (BR) é sensivelmente inferior às das bentonitas sódicas americana (AM) e argentina (AR), situando-se a bentonita sódica alemã (AL) em escala intermediária;
- c) o consumo de bentonitas num sistema de areias pode ser previsto a partir de resultados de ensaios de laboratório e empregando-se modelamentos matemáticos que descreveriam um sistema de areias.

6 - SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

No trabalho realizado foram identificadas possíveis soluções para algumas das deficiências das bentonitas brasileiras, alternativas estas que deveriam ser ainda testadas na prática. Foram também sugeridos mecanismos que explicariam os fatos observados; acredita-se que a tentativa de comprovação destes mecanismos deve trazer novas interpretações que aprimorem ou modifiquem os modelos propostos. Além disso, o estudo mostrou as limitações de se tentar resolver certos problemas (escamas e penetração, por exemplo) atuando apenas sobre a bentonita; outras variáveis deveriam ser ainda melhor estudadas, de modo a minimizar as deficiências da bentonita em questão. Deste modo, sugerem-se os seguintes trabalhos:

6.1 - Teste prático das alternativas sugeridas no presente trabalho

Em escala de usina piloto, seria verificada a possibilidade de diminuir a tendência a escamas de areia de moldagem contendo bentonita sódica brasileira, por meio de adições de carbonato de bário.

Nestas mesmas experiências poderia ser avaliado o comportamento da bentonita sódica brasileira com relação ao defeito de penetração, diminuindo-se a permeabilidade da areia de moldagem por meio de adições de areia-base com alto módulo de finura, segundo procedimento sugerido no item 4.2.4.

6.2 - Estudo do mecanismo de atuação da bentonita sobre a penetração por explosão

O objetivo deste trabalho seria tentar comprovar o modelo de que a frequência de regiões de bentonita compacta na superfície de compactação do molde seria um fator responsável pela penetração por explosão.

Corpos-de-prova de areias de moldagem com diferentes bentonitas (por exemplo, as ensaiadas no presente trabalho, e portanto com tendências conhecidas a provocar penetração) seriam observados em microscópio eletrônico de varredura, detalhando-se as observações preliminares registradas no presente estudo.

6.3 - Minimização dos teores de contaminantes em bentonitas sódicas brasileiras.

Objetivando examinar o comportamento com relação a escamas de bentonitas brasileiras com baixos teores de contaminantes, seriam selecionadas matérias-primas (bentonitas) com baixos teores de cloretos e realizada secagem em equipamento que evitasse contaminação por enxofre. Tais bentonitas seriam então submetidas a ciclos de fundição, avaliando-se as suas tendências a escamas.

6.4 - Desenvolvimento de substitutos de pó de carvão com baixos teores de enxofre e nitrogênio.

O desenvolvimento destes materiais poderia minimizar a introdução de contaminantes na areia de moldagem. Deveria ser analisado o desempenho destes materiais com relação a acabamento superficial, desmoldabilidade, aderência de areia às peças e incidência de porosidades de hidrogênio ("pinholes") em ferros fundidos, aspectos estes sobre os quais o pó de carvão exerce ação benéfica, sendo então desejável efeito similar de um eventual substituto.

6.5 - Estudo de técnicas de alimentação (canais) para minimizar a incidência de penetração por explosão

O estudo objetivaria desenvolver técnicas de alimentação que permitissem obter peças isentas de penetração por explosão, mesmo empregando-se areia de moldagem com alto fator de explosão. Poder-se-ia examinar, por exemplo, o efeito da relação de áreas (áreas das seções transversais dos canais de descida, distribuição e ataque), posicionamento dos canais de ataque, centrifugadores e peneiras (que poderiam diminuir a velocidade do metal líquido, devido à perda de carga).

6.6 - Estudo da ligação em areia de moldagem sob altos teores de umidade

Os mecanismos sugeridos na literatura sobre efeitos de cátions trocáveis e contaminantes na resistência à tração a úmido supõe que a coesão daria a resistência. Entretanto não existem evidências de que, sob altos teores de umidade e temperaturas em torno de 100 °C, a ruptura ocorra no interior

do filme ligante. Poder-se-ia então examinar, em microscópio eletrônico de varredura, amostras fraturadas em ensaio de resistência à tração a úmido ou, alternativamente, modificar as propriedades superficiais de areias de sílica, por meio de pré-tratamentos térmicos, como sugerido por Bjerle (34) e determinar a variação de resistência à tração a úmido.

Se tais experiências demonstrassem a influência da adesão sobre a RTU, uma nova linha de trabalho poderia ser estabelecida, procurando-se compensar certas deficiências de bentonitas eólicas brasileiras por atuações nas propriedades superficiais da areia-base.

6.7 - Recuperação de resistência à tração a úmido, em areias contendo contaminantes, por meio de complexantes

No presente trabalho foram identificados alguns contaminantes, bem como é sugerida uma alternativa (BaCO_3) para neutralização dos efeitos de sulfatos e amônia. Um estudo então sobre complexantes, a exemplo do realizado em fluidos para perfuração (21), poderia trazer diferentes alternativas para recuperação da resistência à tração a úmido.

7 - APÊNDICE

Modelamento matemático de sistemas de areia

7.1 - Generalidades

Um sistema de areias pode ser descrito como um sistema contínuo a aberto, já que ocorrem trocas de massa com o meio externo, como indica a figura 133. Em virtude destes intercâmbios, a composição de areia de sistema é alterada.

FIG. 133 : Representação esquemática de um circuito de areia de sistema (132).

Também é necessário considerar que neste sistema tem-se, no vazamento das peças, solicitações térmicas, o que modifica substancialmente a composição da areia retorno.

Verifica-se que a areia de sistema sofre alterações de composições durante todo o seu ciclo de processamento, e as adições intencionalmente realizadas tem por objetivo fornecer à moldagem uma areia de características constantes (composição e propriedades).

Os métodos atualmente disponíveis não permitem conhecer-se, exata e rapidamente, a composição da areia de moldagem e assim atualmente as correções realizadas à areia de sistema são sempre baseadas em alguns resultados de análises (teores de argila ativa, argila AFS, carbono, voláteis e perda ao fogo) e também na experiência prática do fundidor, ou seja, no seu conhecimento "sensorial" do sistema de areias em questão. Entretanto, novas ferramentas tem sido colocadas à disposição do fundidor para o controle de sistemas de areia, permitindo que sua atuação possa se dar mais rapidamente e, o que é ainda mais importante, fornecendo subsídios para um melhor conhecimento da composição da areia de sistema (133).

A descrição matemática de sistemas de areia é uma destas ferramentas, possibilitando por exemplo que se determinem as correções necessárias à areia retorno, os teores de equilíbrio de bentonitas na areia de sistema e o tempo de mistura acumulado. Apresenta-se a seguir esta abordagem, parcialmente retirada da literatura (107, 132, 134, 137) e parcialmente aqui desenvolvida.

7.2 - Variações da composição da areia com ciclos de fundição

7.2.1 - Alteração do teor de argila ativa e adição de bentonita:

A adição de bentonita, no misturador, deve ser tal que compense a "queima" da bentonita e a diluição devido à entrada de areia nova.

Assim,

$$B = B_q + B_r$$

B - - adição total de bentonita (%)

B_q - - adição de bentonita para compensar a "queima" (%)

B_r - - adição de bentonita para compensar a diluição (%)

A quantidade de bentonita "queimada", referenciada à quantidade de areia retorno, seria proporcional ao teor de argila ativa dessa areia.

$$B'_q = C \times AA$$

B'_q - - teor de bentonita "queimada", referenciado à quantidade de areia retorno.

- C - constante de proporcionalidade.
AA - teor de argila ativa

A constante C seria tanto maior quanto mais intensa fosse a solicitação térmica imposta ao molde e quanto menor fosse a durabilidade da bentonita, de modo que se pode escrever:

$$C = \frac{F_e}{A} \times K_M$$

- F_e - peso de ferro vazado
 A - peso de areia preparada
 K_M - constante de "queima" da bentonita

Assim,

$$B'_q = AA \times \frac{K_M}{A/F_e}$$

Considerando-se que a saída de areia seja igual à entrada de areia nova (R), então a areia retorno representa $(100-R)\%$, em relação à areia preparada.

Assim,

$$B_q = B'_q \times \frac{(100-R)}{100}$$

Para compensar a diluição, a adição de bentonita deve ser:

$$B_r = AA \times \frac{R}{100}$$

Resulta então que:

$$B = AA \times \frac{K_M}{A/F_e} \times \left(1 - \frac{R}{100}\right) + AA \times \frac{R}{100}$$

$$B = AA \left[\frac{R}{100} + \frac{K_M}{A/F_e} \left(1 - \frac{R}{100}\right) \right] \quad (I)$$

Esta equação pode ainda ser escrita como:

$$B = AA \left[1 - \left(1 - \frac{K_M}{A/F_e} \right) \left(1 - \frac{R}{100} \right) \right] \quad (II)$$

$$\left(1 - \frac{K_M}{A/F_e} \right) = \text{fator de "queima"}$$

$$\left(1 - \frac{R}{100} \right) = \text{fator de diluição}$$

Esta abordagem também foi desenvolvida por Hevenes (134), que conclui ser válida a seguinte equação:

$$B = AA (r + R - rR) \quad (III)$$

r - percentagem de argila "queimada" num ciclo (relacionada à argila ativa).

Esta equação é idêntica à anterior, já que:

$$r = \frac{B_g}{AA} \quad \text{ou} \quad r = \frac{K_M}{A/F_e}$$

A equação (III) pode ser ainda deduzida empregando-se teoria de limites, como apresentado em trabalho de Mariotto (135).

Toda esta abordagem, que conduz às equações (I) a (III), está baseada na hipótese que a areia que sai do sistema apresenta a mesma composição da areia retorno. Isto certamente não é verdade, já que a areia aderida às peças apresenta menor teor de argila ativa do que a areia retorno, enquanto nos fins de exaustão pode ser muito alto o teor de argila ativa. Estas considerações foram levadas em conta por Sciama e Sanz (136), em desenvolvimento similar ao que se segue.

Considere-se um sistema de areia como indicado na figura 134. Utilizar-se-ão as seguintes designações:

R_1 -- Saída de areia aderida com as peças, na desmoldagem (%)

R_2 - Saída de areia na exaustão (%)

R_3 - Retirada de areia retorno para manter constante a quantidade de areia do sistema (%).

- R - Adição de areia nova (+ machos) (%) ($R = R_1 + R_2 + R_3$)
- u - Relação entre o teor de argila ativa retirado na exaustão e o teor de argila ativa antes da exaustão ($u = \frac{(AA)_2 - (AA)_3}{(AA)_2}$)
- AA - Teor de argila ativa da areia preparada (%)
- B - Adição de bentonita (%)
- K_M - Constante de "queima" da bentonita
- A/Fe - Relação areia/ferro.

FIG. 134 : Variação do teor de argila ativa (AA) num ciclo de fundição.

Supõe-se também que a areia que sai aderida com as peças possua somente bentonita "queimada".

No vazamento ocorre "queima" da bentonita. Assim tem-se:

$$(AA)_1 = AA \left(1 - \frac{K_M}{A/Fe} \right) \times \frac{1}{\left(1 - \frac{R_1}{100} \right)}$$

Na exaustão ocorre um decréscimo do teor de argila ativa.

$$(AA)_3 = (AA)_2 (1 - u) = AA (1 - u) \times \left(1 - \frac{K_M}{A/Fe} \right) \times \frac{1}{\left(1 - \frac{R_1}{100} \right)}$$

A retirada de areia retorno não modifica a composição da areia. Com a adição de areia nova ocorre uma diluição, de tal modo que:

$$(AA)_4 = (AA)_3 \left(1 - \frac{R}{100}\right) = AA \left(1 - \frac{R}{100}\right) (1 - u) \left(\frac{1}{1 - \frac{R1}{100}}\right) \left(1 - \frac{K_M}{A/Fe}\right)$$

A adição de bentonita deve restaurar o teor de argila ativa original.

$$B = AA - (AA)_4$$

$$B = AA \left[1 - \left(1 - \frac{R}{100}\right) (1 - u) \left(\frac{1}{1 - \frac{R1}{100}}\right) \left(1 - \frac{K_M}{A/Fe}\right) \right] \quad (IV)$$

Sciama e Sanz (136), considerando que em cada saída de areia ocorre a entrada de areia nova, chegaram à seguinte equação:

$$B = AA \left[1 - \left(1 - \frac{R_3}{100}\right) (1 - u) \left(1 - \frac{K_M}{A/Fe}\right) \right] \quad (V)$$

Esta abordagem, da qual resultou a equação (V), não parece ser a mais correta, já que a hipótese adotada por Sciama e Sanz (136) não corresponde à realidade.

Comparando-se a equação (II) com a equação (IV), observa-se que esta última leva em conta, adicionalmente à equação (II), a saída de areia aderida com peças $\left(\frac{1}{1 - \frac{R1}{100}}\right)$ e a exaustão $(1 - u)$. Apesar da equação estar assentada sobre hipóteses mais próximas da realidade do que a equação (II), certamente a sua utilização exige um balanço de massa mais complicado, devendo-se determinar adicionalmente o teor de argila ativa do material de exaustão bem como a quantidade de material retirado pela exaustão, além da quantidade de areia aderida às peças. Em termos práticos, parece ser mais razoável utilizar a equação (II), tendo-se entretanto em vista que a constante de "queima" da bentonita (K_M) considera então não apenas a queima, mas também as diferenças entre o aumento do teor de argila ativa devido à retirada de areia aderida às peças e o decréscimo do teor de argila ativa devido à exaustão.

7.2.2 - Proporção de equilíbrio de bentonitas

É comum trabalhar-se em areias de sistema com vários tipos de bentonitas, sendo o caso mais usual a utilização de bentonita sódica e bentonita cálcica. Nesse caso, se as bentonitas apresentam diferentes constantes de "queima", a proporção segundo a qual as bentonitas são adicionadas não será,

exceto por coincidência, a proporção de equilíbrio. É importante conhecer -se esta proporção de equilíbrio, já que afeta as propriedades da areia de moldagem.

Segue-se a dedução da equação que permite calcular a proporção de equilíbrio de cada bentonita.

Seja um sistema de areias com duas bentonitas, x e y . Sejam $(AA)_0^x$ e $(AA)_0^y$ seus teores iniciais de argila ativa.

Em cada ciclo de fundição ocorre "queima" da bentonita, diluição do sistema e adição de bentonita, de tal maneira que após o 1º ciclo de fundição tem-se:

$$(AA)_1^x = (AA)_0^x \left(1 - \frac{(Kx)}{A/Fe} \right) \left(1 - \frac{R}{100} \right) + B_x$$

onde:

$(AA)_1^x$ → Teor de argila ativa da bentonita x após o 1º ciclo de fundição (%).

(Kx) → Constante de "queima" da bentonita x

A/Fe → Relação areia/ferro

R → Adição de areia nova; (%)

B_x → Adição da bentonita x (%)

Designando-se Q e D por:

$$Q = 1 - \frac{Kx}{A/Fe}$$

$$D = \left(1 - \frac{R}{100} \right)$$

Obtém-se:

$$1^\circ \text{ ciclo: } (AA)_1^x = (AA)_0^x QD + B_x$$

$$2^\circ \text{ ciclo: } (AA)_2^x = (AA)_1^x QD + B_x = (AA)_0^x (QD)^2 + B_x (QD) + B_x$$

$$3^\circ \text{ ciclo: } (AA)_3^x = (AA)_2^x QD + B_x = (AA)_0^x (QD)^3 + B_x (QD)^2 + B_x (QD) + B_x$$

$$\text{enésimo ciclo: } (AA)_n^x = (AA)_0^x (QD)^n + \sum_{i=0}^{n-1} B_x (QD)^i$$

Quando o número de ciclos for muito grande, pode-se supor condições de equilíbrio, de tal modo que:

$$(AA)_{eq}^x = \lim_{n \rightarrow \infty} (AA)_m^x$$

Como $\lim_{n \rightarrow \infty} (QD)^n = 0$, pois $\lim_{n \rightarrow \infty} x^n = 0$ para $x < 1$ então

$$(AA)_{eq}^x = \frac{B_x}{1 - QD}$$

Sabe-se também que:

$$B_x = x_0 B$$

$$B_y = y_0 B$$

x_0 — proporção de adição da bentonita x

y_0 — proporção de adição da bentonita y

De acordo com a equação (II), vale:

$$B = AA \left[\frac{R}{100} + \frac{K_M}{A/F_e} \left(1 - \frac{R}{100} \right) \right]$$

AA — teor de argila ativa (%); $AA = (AA)^x + (AA)^y$

K_M — constante de "queima" média.

Deste modo, obtém-se:

$$\frac{(AA)_{eq}^x}{AA} = x_0 \frac{\frac{R}{100} + \frac{K_M}{A/F_e} \left(1 - \frac{R}{100} \right)}{\frac{R}{100} + \frac{K_x}{A/F_e} \left(1 - \frac{R}{100} \right)}$$

Esta equação permite então o cálculo da proporção de equilíbrio de bentonitas a partir da proporção de adição, constantes de "queima" e adição de areia nova.

7.2.3 - Acúmulo de finos inorgânicos em areia de sistema

Designa-se por finos inorgânicos a argila ativa e a argila deteriorada termicamente, e que permanece na forma de finos. Estima-se que, da argila "queimada" ($AA \times \frac{K_M}{A/Fe}$), 50 % adere aos grãos de areia e 50 % permaneça na forma de finos (107). Deste modo, o teor de finos inorgânicos é dado por :

$$S = AA + I$$

S → teor de finos inorgânicos (%)

AA → teor de argila ativa (%)

I → teor de argila "queimada", na forma de finos (%).

Para qualquer ciclo de fundição, pode-se escrever:

$$(I)_n = (I)_{n-1} + 0,5 \times AA \times \frac{K_M}{A/Fe} \times \left(1 - \frac{GR}{100}\right)$$

GR - grau de renovação do sistema (%)

GR = bentonita + pó de carvão + areia nova.

$$\text{Designando } M = \frac{0,5 \times AA \times K_M}{A/Fe}$$

Obtém-se:

$$1^{\text{o}} \text{ ciclo: } (I)_1 = \left(1 - \frac{GR}{100}\right) M$$

$$2^{\text{o}} \text{ ciclo: } (I)_2 = (I)_1 \left(1 - \frac{GR}{100}\right) + M \left(1 - \frac{GR}{100}\right) = M \left(1 - \frac{GR}{100}\right) \left[1 + \left(1 - \frac{GR}{100}\right)\right]$$

$$3^{\text{o}} \text{ ciclo: } (I)_3 = (I)_2 \left(1 - \frac{GR}{100}\right) + M \left(1 - \frac{GR}{100}\right) = M \left(1 - \frac{GR}{100}\right) \left[1 + \left(1 - \frac{GR}{100}\right) + \left(1 - \frac{GR}{100}\right)^2\right]$$

$$\text{enésio ciclo: } (I)_n = M \left(1 - \frac{GR}{100}\right) \sum_{i=0}^{n-1} \left(1 - \frac{GR}{100}\right)^i$$

Em condições de equilíbrio (n muito grande), pode-se escrever que:

$$(I)_{eq} = \lim_{n \rightarrow \infty} (I)_n$$

Como $\lim_{n \rightarrow \infty} (1 - \frac{GR}{100})^n = 0$, então

$$(I)_{eq} = \frac{M (1 - \frac{GR}{100})}{1 - (1 - \frac{GR}{100})}$$

$$(I)_{eq} = \frac{M (1 - \frac{GR}{100})}{GR/100}$$

Sabendo-se que:

$$S = AA + (I)_{eq}$$

e que

$$B = AA \left[\frac{R}{100} + \frac{K_M}{A/F_e} (1 - GR) \right]$$

Daí resulta:

$$S = AA \left[1 + \frac{0,5}{GR/100} \left(\frac{B}{AA} - \frac{R}{100} \right) \right] \quad (VII)$$

Considerando-se que $GR \approx R$, obtém-se:

$$S = 0,5 \left(\frac{B}{GR} \times 100 + AA \right) \quad (VIII)$$

Esta equação consta de trabalhos de Levelink et alii (107, 137):

A equação (VII), ou mais precisamente a equação (VIII), permite então a determinação do teor de finos inorgânicos da areia de sistema.

Assim, seja um sistema de areias, com 8% argila ativa, no qual são realizadas, continuamente, as seguintes adições:

areia nova (+ machos) = 4%

bentonita = 0,8%

pó de carvão = 0,2%

Utilizando-se a equação (VII), resulta: $S = 12,8\%$

Se a adição de areia nova for diminuída para 3%, então resulta :
$$\text{bentonita} = 0,8 - \frac{8}{100} (4 - 3) = 0,72\%$$

$$\text{pó de carvão} = 0,2 \times \frac{0,72}{0,80} = 0,18\%$$

equação (VII) : $S = 14,2\%$

Observa-se que, por meio da equação (VII), pode-se prever a variação no teor de finos inorgânicos devido a alterações nas adições (ou entrada de machos).

Estes são alguns exemplos de variações na composição da areia de moldagem. Verifica-se que a constante de "queima" da bentonita afeta a adição necessária de bentonita, a proporção de equilíbrio de bentonitas e o acúmulo de finos inorgânicos, e daí a sua importância. Apresentam-se a seguir alguns métodos para determinação desta constante.

7.3 - Determinação da constante de "queima" de bentonitas

Existem basicamente duas abordagens para a determinação da constante de "queima" de bentonitas, uma baseada no perfil térmico no molde, e outra que trabalha com resultados de balanço de massa. Estes dois métodos são descritos a seguir.

7.3.1 - Perfil térmico no molde

Este método é utilizado em trabalhos de Heine et alii (106) e Sciama e Sanz (136). Heine et alii (106) supõe que a bentonita "queima" sempre a uma dada temperatura, independente do tempo à temperatura e, com base em resultados experimentais de perfil térmico no molde, calcula a quantidade de bentonita que foi submetida a esta temperatura. Estes autores supõe também que o módulo da peça não afeta significativamente o perfil térmico no molde.

Inicialmente foi determinado o perfil térmico no molde para uma certa peça (fig. 135). Com base nesta figura, obtém-se a espessura até a qual foi atingida a temperatura de "queima" da bentonita. Esta temperatura depende do tipo de bentonita, como mostra a tabela LXXX. A seguir, calcula-se o volume de areia, para uma peça cilíndrica, que corresponde a esta espessura.

$$V \text{ areia afetada} = \frac{\pi H}{4} (D_2^2 - D_1^2)$$

H — altura do cilindro

D_2 — diâmetro externo do cilindro oco de areia afetada

D_1 — diâmetro da peça.

FIG. 135 : Perfil térmico no molde. Peça cilíndrica com $\varnothing$ 65 mm., de ferro fundido cinzento (CE = 4,0%), vazado a 1454 °C (106).

TABELA LXXX : Temperaturas de degradação térmica de argilas (136).

Tipo de argila	Bentonitas sódicas na turais	Bentonitas cálcicas	Bentonitas sódicas tra- tadas	Argilas ben- toníticas	Argilas re- fratárias
Temperatura (°C)	500 a 565	350 a 430	300 a 425	300 a 400	300 a 375

Posteriormente, determina-se a quantidade de bentonita no volume de areia afetada

$$\frac{B_q}{AA} = \frac{V_{\text{areia afetada}}}{V_{\text{total de areia}}}$$

B_q = quantidade de bentonita "queimada" (%)

AA = teor de argila ativa inicial (%).

Obtém-se então:

$$\frac{B_q}{AA} = \frac{\pi H}{4} \frac{(D_2^2 - D_1^2)}{V_{\text{total de areia}}}$$

$$A/Fe = \frac{V_{\text{total areia}}}{V_{\text{ferro}}} \times \frac{\rho_{\text{areia}}}{\rho_{\text{ferro}}}$$

A/Fe - relação areia /ferro

ρ_{areia} - massa específica da areia (molde) $\approx 1,5 \text{ g/cm}^3$

ρ_{ferro} -- massa específica do ferro líquido $\approx 6,9 \text{ g/cm}^3$

$$V_{\text{ferro}} = \frac{\pi D_1^2}{4} H$$

Daí resulta que:

$$V_{\text{total areia}} = (A/Fe) \times \frac{6,9}{1,5} \times \frac{\pi D_1^2 H}{4}$$

$$\frac{B_q}{AA} = \frac{1,5}{6,9} \frac{(D_2^2 - D_1^2)}{D_1^2} \times \frac{1}{A/Fe}$$

Sabe-se também que:

$$\frac{B_q}{AA} \times A/Fe = K_M$$

Então;

$$K_M = \frac{1,5}{6,9} \frac{(D_2^2 - D_1^2)}{D_1^2} \quad (IX)$$

Assim, de posse do perfil térmico no molde para uma dada peça cilíndrica, pode-se determinar K_M .

Se for utilizada uma placa para as experiências então altera -
-se o perfil térmico e a equação final:

$$V \text{ areia afetada} = L^2 (E_2 - E_1)$$

L — área da placa

E_1 — espessura da peça

E_2 — espessura da placa oca de areia afetada

$$V \text{ total areia} = (A/Fe) \times \frac{6,9}{1,5} \times L^2 E_1$$

$$\frac{B_q}{AA} = \frac{1,5}{6,9} \times \frac{(E_2 - E_1)}{E_1} \times \frac{1}{A/Fe}$$

$$K_M = \frac{1,5}{6,9} \frac{(E_2 - E_1)}{E_1} \quad (X)$$

Sciama e Sanz (136) utilizam a mesma abordagem, calculando entre tanto o perfil térmico no molde, para diferentes superaquecimentos do metal. Os resultados destes cálculos constam da figura 136.

Utilizando método semelhante ao descrito acima, chega-se a:

$$\frac{B_q}{AA} = \frac{\rho_{\text{areia}}}{\rho_{\text{metal}}} \times \frac{q}{A/Fe} \times \frac{x}{M}$$

q — Relação entre a superfície do metal em contato com o molde e a superfície total do metal (do conjunto).

x — Espessura de areia que apresentou temperatura superior à temperatura de "queima" da bentonita.

M — Módulo de resfriamento da peça.

Então, obtém-se

$$K_M = \frac{1,5}{6,9} \times q \times \frac{x}{M} \quad (XI)$$

Para placas, resulta a equação (X)

Tanto a abordagem de Heine et alii (106) como a de Sciama e Sanz (136) supõe que a bentonita sofra degradação térmica apenas acima de uma temperatura fixa, e de maneira total; o que sem dúvida é uma aproximação grosseira da realidade. O método apresentado a seguir provavelmente conduz a determi

nações mais confiáveis, porque se baseia em resultados práticos.

FIG. 136 : Evolução da temperatura no molde, durante o resfriamento de uma placa de módulo unitário ($M = 1$ cm) de ferro fundido cinzento. x - distância da peça (cm) (136).

a - superaquecimento de vazamento de 200 °C.

b - superaquecimento de vazamento de 100 °C.

7.3.2 - Balanço de massa

Sabe-se que:

$$B = AA \left[\frac{R}{100} + \frac{K_M}{A/Fe} \left(1 - \frac{R}{100} \right) \right] \text{ equação (II)}$$

Daí resulta que:

$$K_M = \frac{A/Fe}{(1 - \frac{R}{100})} \times \left(\frac{B}{AA} - \frac{R}{100} \right) \quad (XII)$$

Então, para a determinação da constante de "queima" da bentonita numa areia de sistema, basta que estejam disponíveis os seguintes resultados:

- peso de areia preparada
- peso de ferro vazado
- peso de areia de macho incorporada ao sistema
- adição de areia nova
- adição de bentonita

Este método baseia-se em resultados práticos da fundição, tendo-se assim maior confiabilidade em relação aos resultados obtidos.

Quando, num sistema de areias, trabalha-se com várias bentonitas, a constante de "queima" determinada pela equação (XII) é, na verdade, um resultado médio das bentonitas utilizadas. É possível determinar a constante de "queima" de cada bentonita, desde que se conheçam tais resultados em outro sistema de areias, admitindo-se que a relação entre as constantes de "queima" das bentonitas não varie de um sistema de areias para outro.

Assim, seja um sistema de areias com 3 bentonitas, x, y e z. Sejam:

jam:

K_M - constante de "queima" média

K_x, K_y, K_z - constantes de "queima" das bentonitas x, y e z, respectivamente.

x_0, y_0, z_0 - proporções de adição das bentonitas

x_e, y_e, z_e - proporções de equilíbrio das bentonitas

$C1$ - relação entre as constantes de "queima" das bentonitas x e y ($= K_x/K_y$).

$C2$ - relação entre as constantes de "queima" das bentonitas x e z ($= K_x/K_z$).

R - adição de areia nova

A/Fe - relação areia/ferro

Aplicando-se a equação (VI) para as bentonitas x e y, resulta :

$$x_e = x_0 \left[\frac{\frac{R}{100} + \frac{K_M}{A/Fe} \left(1 - \frac{R}{100}\right)}{\frac{R}{100} + \frac{K_x}{A/Fe} \left(1 - \frac{R}{100}\right)} \right] \quad (XIII)$$

$$y_e = y_o \left[\frac{\frac{R}{100} + \frac{K_M}{A/Fe} \left(1 - \frac{R}{100}\right)}{\frac{R}{100} + \frac{K_x}{A/Fe} \left(1 - \frac{R}{100}\right)} \right] \quad (XIV)$$

Como a constante de "queima" reflete a situação de equilíbrio ,
então:

$$K_M = x_e K_x + y_e K_y + z_e K_z$$

$$K_y = \frac{K_x}{C1} \quad (XV)$$

$$K_z = \frac{K_x}{C2} \quad (XVI)$$

$$z_e = 1 - x_e - y_e$$

Daí resulta:

$$K_x = \frac{K_M}{x_e \left(1 - \frac{1}{C2}\right) + \left(\frac{1}{C2} - \frac{1}{C2}\right) + \frac{1}{C2}} \quad (XVII)$$

As equações (XIII), (XIV) e (XVII) formam um sistema com 3 incógnitas (x_e , y_e e K_x), estando portanto definido o problema. Pode-se resolver tal sistema por iteração, adotando-se um valor inicial de K_x , calculando-se x_e e y_e nas equações (XIII) e (XIV) e recalculando-se K_x em (XVII). Após o cálculo iterativo, K_y e K_z são determinados com as equações (XV) e (XVI).

Verifica-se assim que é possível conhecer a durabilidade de bentonitas em serviço, possibilitando inclusive previsões de custo quando de alterações na composição da areia de moldagem.

Outro fator que interessa ao fundidor, e que pode ser determinado com este modelamento, é o tempo de mistura real da areia de sistema.

7.4 - Tempo de mistura acumulado

Uma areia de sistema sofre reparações cíclicas, de tal modo que o tempo de mistura é, na verdade, um tempo de mistura acumulado. Seja t_o o tempo de mistura por ciclo. Então, (figura 137):
areia inicial: t_o

$$1^{\text{º}} \text{ ciclo: } t_1 = (t_0 + t_0) \left(1 - \frac{GR}{100}\right) + t_0 \cdot \frac{(GR)}{100} = t_0 \left(1 - \frac{GR}{100}\right) + t_0$$

$$2^{\text{º}} \text{ ciclo: } t_2 = (t_1 + t_0) \left(1 - \frac{GR}{100}\right) + t_0 \cdot \frac{(GR)}{100} = t_0 \left(1 - \frac{GR}{100}\right)^2 + t_0 \left(1 - \frac{GR}{100}\right) + t_0$$

$$3^{\text{º}} \text{ ciclo: } t_3 = (t_2 + t_0) \left(1 - \frac{GR}{100}\right) + t_0 \cdot \frac{(GR)}{100} = t_0 \left(1 - \frac{GR}{100}\right)^3 + t_0 \left(1 - \frac{GR}{100}\right)^2 + t_0$$

$$t_0 \left(1 - \frac{GR}{100}\right) + t_0$$

$$\text{enésimo ciclo: } t_n = t_0 + \sum_{i=1}^n t_0 \left(1 - \frac{GR}{100}\right)^i$$

FIG. 137 :: Esquema para determinação do tempo de mistura acumulado.

Quando o número de ciclos de fundição for muito grande, então

$$(t)_{eq} = \lim_{n \rightarrow \infty} t_n$$

Como $\lim_{n \rightarrow \infty} \left(1 - \frac{GR}{100}\right)^n = 0$, obtém-se

$$(t)_{eq} = \frac{t_0}{GR/100} \quad (XVIII)$$

Na figura 138 apresenta-se graficamente esta equação.

Seja um sistema de areia com 3% de grau de renovação e ciclo de mistura de 3 min. Daí resulta um tempo de mistura acumulado igual a 100 min. Supondo-se agora um sistema de areia com 5% de grau de renovação e ciclo de mistura de 1 min., isto resulta num tempo de mistura acumulado de 20 min. Estes são, provavelmente, dois extremos dentre os sistemas de areias.

FIG. 138 : Influência do tempo de mistura por ciclo e do grau de renovação sobre o tempo de mistura acumulado.

8 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. PRADO, L. et alii. Efeito do tratamento térmico (secagem) antes e depois da troca com carbonato de sódio sobre as viscosidades de suspensões aquosas da argila esmectítica de cor verde lodo, de Boa Vista, Campina Grande, Pb. Mineração e Metalurgia, 18 (418) : 8-27, 1980.
2. SOUZA SANTOS, P. Estudo tecnológico de argilas montmoriloníticas do distrito de Boa Vista, Município de Campina Grande, Paraíba; Tese para concurso à Cátedra de Química Industrial, São Paulo, EPUSP, 1968. 53 p.
3. SOUZA SANTOS, H. et alii. Estudos de propriedades de argilas esmectíticas de Campina Grande, Paraíba. Argilas de diferentes cores da localidade de Bravo. Cerâmica, 26 (131): 337-52, 1980.
4. SOLANO, L. et alii. Propriedades reológicas de esmectitas sódicas obtidas a partir da esmectita policatiônica de cor verde escura (verde lodo), do distrito de Boa Vista, Município de Campina Grande, Paraíba - efeito da temperatura. Cerâmica, 26 (122): 44-51 e (124): 73-79, 1980.
5. RODRIGUES, S. & SOUZA SANTOS, P. O sistema argila-água. Cerâmica, 24 (101): 253-78, 1978.
6. CAMPOS, L.M.V. & SOUZA SANTOS, P. A troca por diferentes sais de sódio de uma montmorilonita de Boa Vista, Campina Grande, Paraíba. Cerâmica, 23 (96): 249-60, 1977.
7. ZANDONADI, A.R. Estudos recentes de argilas montmoriloníticas realizados no Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo. Cerâmica, 20(77):88-93, 1974
8. SOUZA SANTOS, H. & CAMPOS, T. Microscopia eletrônica de transmissão dos argilominerais presentes na argila esmectítica de Boa Vista, Campina Grande, Pb. Cerâmica, 25(112):87-92, 1979.

9. SOUZA SANTOS, P. Estudo tecnológico de argilas montmoriloníticas do Distrito de Boa Vista, Município de Campina Grande, Paraíba. São Paulo, IPT, 1976, 53p. (Publicação nº 862).
10. KIMINAMI, R. H. & FERREIRA, H.C. Propriedades reológicas das argilas montmoriloníticas do Distrito de Boa Vista, Campina Grande, Pb, após tratamento com carbonato de sódio e cura em câmara climatizada visando sua aplicação em fluidos de perfuração de poços de petróleo. Cerâmica, 26 (131):307-12, 1980.
11. KIMINAMI, R.H. & FERREIRA, H.C. Estudos preliminares em câmara climatizada visando a otimização das propriedades reológicas das argilas montmoriloníticas ou esmectíticas do distrito de Boa Vista, Campina Grande, Pb. Cerâmica, 27 (133): 21-36, 1981
12. KIMINAMI, R.H. et alii. Efeitos de tratamento de cura em algumas propriedades reológicas de argilas esmectíticas de Boa Vista. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 36ª, Recife, 1982.
13. DÍAZ, F.R.V. & SOUZA SANTOS, P. Estudos visando melhorar a viscosidade da esmectita de cor verde-lodo, de Lages, Boa Vista. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 36ª, Recife, 1982.
14. SOUZA SANTOS, P. Contribuição para o conhecimento das argilas usadas como aglomerantes de areias de moldagem utilizadas no Estado de São Paulo. Engenharia, Mineração e Metalurgia, 37(219):115-8, 1963.
15. SOUZA SANTOS, P. Tecnologia de argilas - São Paulo, Edgard Blücher, 1975 v.1.
16. SANDERS, C.A. & DOELMAN, R.L. Bonding clay technology - current concepts. AFS Transactions, 78:57-72, 1970.
17. GRIM, R.E. Clay Mineralogy. New York, Mc. Graw - Hill, 1953. 384p. il.
18. ZANDONADI, A.R. et alii. Ensaios preliminares de laboratório de argilas montmoriloníticas visando a utilização industrial. Cerâmica, 16 (64):263-303, 1970.

19. HOFMANN, F. Modern concepts on clay minerals for foundry sands, The British Foundryman, : 161-70, apr. 1959.
20. SANDERS, C.A. & DOELMAN, R.L. Activation or treatment of bentonite clay. AFS Transactions, 77 : 233-9, 1969.
21. ZANDONADI, A.R. & SOUZA SANTOS, P. Propriedades reológicas de montmo - rilonitas ou esmectitas brasileiras. Cerâmica, 25 (106): 355-71 , 1978.
22. BOENISCH, D. & LANGE, B. Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen and Binderhüllen und Binderbrücken tongebundener Formstoffe. Giesserei-Forschung, 25 (3):115-23, 1973.
23. MORGAN, A.D. Bonding of sand grains in common moulding processes. BCIRA Confidential Report, nº 1161, 1974
24. BOENISCH, D. et alii. Giessereiformstoffe in Bild des Rasterelektronen mikroskopes. Aluminium, 49(6): 401-4 1973.
25. BOENISCH, D. Die Kondensation von Harzdestillaten in der Sandform. Giesserei, 64(8):207-12, 1977.
26. LANGE, B. Eigenschaften gerammter und gepresster Normprüfkörper aus tongebundener Formstoffen. Giesserei - Forschung, 26(2):63-71, 1974.
27. BORST, R.L. & KEKKER, W.D. Scanning electron micrographs of API refe - rence clay minerals and other selected samples. (In: INTERNATIONAL CLAY CONFERENCE, 1969, p. 871-901.
28. BOENISCH, D. & BURCHARD, W.G. Die Bedeutung der Struktur intergranu - larer Binderbrücken. Giesserei, 60(17):516-24, 1973.
29. ELECTRON microscope looks at sand. Modern Castings, 55 : 87, may 1969.
30. WENNINGER, C.E. & GREEN, R.A. Water-clay entities on grain surfaces as defined by a scanning - type electron microscope. AFS Transactions, 78:40-4, 1970.

31. STEPANOV, A.A. Strength of green sands and clay-bonded sands. Russian Castings Production, (10): 461-4, 1966.
32. STEPANOV, A.A. et alii. Estimating the binding capacity of clays from their water absorptivity. Russian Castings Production, (11): 518-20, 1970.
33. MARIENBAKH, L.M. & PLYASUNOV, V.G. Development of bonding power in clay minerals. Russian Castings Production, (12):544-6, 1968.
34. BJERLE, I. Studies of bonding properties of different foundry sands. AFS Cast Metals Journal, 6 (3): 114-8, sep. 1970.
35. YEARLEY, B.C. Selecting a clay for green sand molding. Foundry, 95(6): 84-7, 1967.
36. AKESSON, K. Bentoniter för gjuterier. Sveriges Mekanförbund, Suécia, 1973. 143p. il.
37. LEVELINK, H.G. & BERG, H. Das Mischen von tongebundenen Formsand. In : CONGRESSO INTERNACIONAL DE FUNDIÇÃO, 42º, Lisboa, APF, 1975, 12 p. il.
38. ADAMSON, A.W. Physical Chemistry of Surfaces, 2 ed. s.l. Interscience Publishers, 1967; p.71.
39. TIELE, R. & MACHERAUCH, E. Druckversuche an texturbehafteten Bentoniten mit unterschiedlichen Wassergehalten. Giesserei - Forschung, 28, (3):109-120, 1976.
40. PARKES, W.D. Clay - bonded foundry sand. London, Applied Science Publisher Ltda, 1971. 367 p. il.
41. FELIU, S. et alii. A study of the bonding forces between bentonite and silica sand. The British Foundryman : 273-77, jun. 1960.
42. LANGE, B. Untersuchung der Körnoberflächen Tongebundener Formstoffe. Giesserei - Rundschau, 22 (3):26-32, 1975.

43. PATTERSON, W. & BOENISCH, D. Der Einfluss der Aufbereitung auf die Gründungseigenschaften von synthetischen Formsanden. Giesserei Tech - Wiss - sensch Beihefte, (19):995-1006, 1958.
44. WENNINGER, C.E. et alii. Basic sand-clay-water relationships. In: AFS. Processing and controlling clay-bonded foundry sands. Des Plaines, 1971.
45. WENNINGER, C.E. & VOLKMAR, A.P. A new control tool: a graph for evaluating effectiveness of available bentonite within foundry system sands. AFS Transactions, 78:17-24, 1970.
46. WENNINGER, C.E. & LANG, W. J. Sand-bentonite-water research and basic clay-water concepts. AFS Transactions, 77 : 39-44, 1969.
47. NOVELLI, G. Impiego delle sabbie in fonderia con leganti inorganici. La Fonderia Italiana, 27(2):51-60, 1978.
48. ABRAMOV, N.P. & STEPANOV, A.A. State of the water in clay-bonded moulding sands, Russian Castings Production, (12):585-7, 1969.
49. PATTERSON, W. & BOENISCH, D. Die Bedeutung der Festigkeit feuchter tongebundener Formsande, insbesondere der Nassfestigkeit. Giesserei Techn - Wiss Beihefte, 13(3):157-91, 1961.
50. BOENISCH, D. Wasserentsalzung verbessert die Gussoberflächen. Giesserei, 66(11):334-44, 1979.
51. BERNDT, H. Neue Aspekte in der Aufbereitungstechnik und Qualitätssicherung von tongebundenen Sanden. Giesserei, 67 (21):667-75, 1980.
52. GUESSER, W.L. & MASIERO, I. Mistura para areias a verde. Fundição e Matérias-Primas, 3 (26):30-9, 1980.
53. HOFMANN, F. Neuere Gesichtspunkte und Untersuchungsergebnisse zur Aufbereitung von Giessereiformsanden. Giesserei, 55(19):577-85, 1968.
54. SOUZA SANTOS, P. Tecnologia de argilas - São Paulo, Edgard Blücher, 1975. v.2.

55. FASHAM, E.W. Intensive milling of synthetic clay-bonded moulding sand. BCIRA Confidential Report, n° 1199, 1975.
56. PATTERSON, W. & BOENISCH, D. Die Nassfestigkeit als neuer Begriff zur Kennzeichnung des Betriebsverhaltens tongebundener Formsande und der Einfluss der Aktivierung auf die Nassfestigkeit. Giesserei, 45(19): 565-7, 1958.
57. BOENISCH, D. Casting defects as a consequence of green sand mold fracture during pouring. AFS Transactions, 82:513-8, 1974.
58. PATTERSON, W. & BOENISCH, D. Spannungsmessung an erhitzten Formsanden. Giesserei, 51(19):545-50, 1964.
59. PATTERSON, W. & BOENISCH, D. Das Schülpendiagramm für Nassgussande. Giesserei, 51(21):634-41, 1964.
60. SAMBASIVAM, S.V. & ROGHAN, H. Influence of composition on expansion defects in synthetic molding sands. AFS Transactions, 85: 265- --.70 , 1977.
61. JUNGBLUTH, H. Über die Schülpenbildung. Giesserei, 54(14):365-74, 1967.
62. KRÜTZNER, F. & HILL, F. Die Kritische Bestrahlungsdauer als giesstechnisches Mass zum Vermeiden von Sandausdehnungsfehlern bentonitgebundener Formsande. Giesserei, 53(17):547-54, 1966.
63. BERNDT, H. Die Überwachung von Verschleisserscheinungen an einem Sandumlaufsystem. Giesserei, 55(15):441-53, 1968.
64. MALESEVIC, N. & BONACIC, Z. Nasszugfestigkeit, Druckspannung und Schülpenneigung der Formsande. Giesserei, 60(16):495-8, 1973.
65. MALESEVIC, N. & BONACIC, Z. Einfluss von Formstoffzusätzen auf das Schülpenneigungsband. Giesserei - Praxis, (10):183-93, 1974.

66. NÁNDORI, G. & JÓNÁS, P. Versuche der Einsatzmöglichkeit der bentonit - gebundenen Formsande abhängig von Verdichtbarkeit und Nassfestigkeitseigenschaften. In: INTERNATIONALER GIESSEREIKONGRESS, 43. 0 Bucaresti, 5-10 set. 1976. Paper nº 8. 11 p.
67. HUBAY, J. & JÓTH, L. Die Nasszugfestigkeit als Qualitätsmerkmal bentonitgebundener Grünsandformen. Giessereitechnik, 27 (4):114-5, 1981.
68. TILCH, W. et alii. Einsatzcharakterisierung von Giessereibindetonen für das Grünsandformverfahren. Giessereitechnik, 25(12):366-71, 1979.
69. GRAHAM, C.C. Australian bentonit. The British Foundryman, 73(4):88-91, 1980.
70. HOFMANN, F. Einfache Sedimentationsversuche für die Formstoffprüfung. Giesserei, 52(12):375-82, 1965.
71. CIATF. Temporary international regulations on control methods for bentonites used as foundry bonding clays. AFS International Cast Metals Journal, 1 (3):57-64, 1976.
72. NOVELLI, G. & RINALDI, A. Progressos tecnologicos en los sistemas de arena en verde. Fundicion, 25 (219):10-22, 1978.
73. MIDDLETON, J.M. Test and specifications for the control of moulding materials. The British Foundryman, 66(9):258-67, 1973.
74. MIDDLETON, J.M. & BOWNES, F.F. Acceptance tests and specifications for sands and bonding materials. In: PROCEEDINGS OF ANUAL CONFERENCE OF SCRATA, 149, 1968. Paper nº 6, 12p.
75. MURTON, A.E. Relating bentonit tests to castings quality and to cost of foundry sand mixtures. The British Foundryman, 64(8): 203-8, 1971.
76. DATA sheets on moulding materials. 3 ed. S.l. The British Steel Castings Research Association, 1967.
77. NIJHAWAN, B.R. et alii. A study of indian foundry bentonite clays. In: INTERNATIONAL FOUNDRY CONGRESS, 329, Warszawa, set. 1965, paper nº 11, 15p.

78. STEPHENS, H.A. & WATERWORTH, A.N. Significance of the exchangeable cation in foundry bentonite. The British Foundryman: 202-19, may 1968.
79. PATTERSON W. et alii. Einfluss von Kation und Anion auf die Nassfestigkeit tongebundener Giessereiformsande. Giesserei Techn-Wiss Beihefte, 14(2):117-25, 1962.
80. HOFMANN, F. Untersuchungen über das Verhalten von Natriumbentoniten in Betriebsformsanden. Giesserei, 51(19):551-9, 1964.
81. MURTON, A.E. Evaluation of tests for control of foundry-sand systems. AFS Transactions, 77:252-61, 1969.
82. HOFMANN, F. Tongebundene Formsande. VDG Taschenbücher n° 2. Giesserei Verlag GmbH, Düsseldorf, 1975.
83. KOWALKE, H. & HEINE, H.J. Sulfite liquor in molding sand helps to avoid surface defects on malleable iron casting. AFS Transactions, 78:303-7, 1970.
84. MURTON, A.E. Tests of activation of clays and the effect of activation on casting quality. AFS Transactions, 78:48-52, 1970.
85. POHL, W. & SAGMEISTER. Veränderung der Formsandeigenschaften durch den Kreislauf und durch Zufluss von Kernsanden verschiedener Art. Giesserei - Praxis. (5):83-96, 1974.
86. BRÜMMER, E. & LAUTZUS, W. Einfluss von Kernsanden auf den bentonitgebundenen Umlaufsand. Giesserei, 64(23):612-8, 1977.
87. BOENISCH, D. Über den Einfluss von Cold-Box, Hot-Box und Croning-Kernen auf die Eigenschaften bentonitgebundener Formsande. Giesserei, 64(21):549-54, 1977.
88. THORPE, P.J. Metal penetration - a literature review. BCIRA Confidential Report n° 988, 1970.
89. LEVELINK, H.G. & BERG, H. Water explosion as a cause of casting defects. Modern Casting, 54(2):69-79, 1968.

90. THORPE, P.J. Avoidance of metal penetration and sand bur-on in iron castings. The British Foundryman, 64:380-96, oct. 1971.
91. LEVELINK, H.G. & BERG, H. Casting defects caused by water explosion. AFS Transactions, 79: 421-32, 1971.
92. LEVELINK, H.G. Influence of mold on casting defects caused by water explosion. AFS Transactions, 80:359-68, 1972.
93. LEVELINK, H.G. & BERG, H. Gussfehler auf Grund zu harter Formen. Gießerei - Praxis. (11):219-25, 1974.
94. LEVELINK, H.G. & BERG, H. Casting defects due to hard moulds. Foundry Trade Journal, 135 (2973):705-17, nov. 1973.
95. LEVELINK, H.G. et alii, Kriterien der Sandqualität für moderne Formanlagen. Gießerei, 62 (1):1-5, 1975.
96. TILCH, W. FLEMMING, E. Prüfung und Bewertung der Hochtemperatureigenschaften tongebundener Formstoffe. Gießereitechnik, 26(12):383-90, 1980.
97. FAHN, R. Betriebsverhalten von Gießereibentoniten mit niedrigem Montmorillonitgehalt. In: FACHAUSSCHUSS FORMVERFAHREN UND FORMSTOFFE SITZUNG. Schaffhausen, VDG, 1980.
98. SANDERS, C.A. & DOELMAN, R.L. Durability of bonding clays - part IV - influence of clay alternation on casting finish. AFS Transactions, 77:26-32, 1969.
99. MARIOTTO, C.L. Areias de moldagem aglomeradas com argila. São Paulo, IPT, 1978. 208 p. il.
100. TARTERA, J. Contribución al estudio de la durabilidad de las bentonitas en las arenas de moldeo. In: INTERNATIONAL FOUNDRY CONGRESS, 41ª Bélgica, Paper nº 5, 1974, 11p.
101. WENNINGER, K.E. et alii. Clays. In: AFS PROCESSING AND CONTROLLING CLAY-BONDED FOUNDRY SANDS. Des Plaines, 1971.
102. SANDERS, C.A. & DOELMAN, R.L. Durability of bonding clays - part V -

durability characteristics of twenty-nine commercial clays. AFS Transactions, 76:334-48, 1968.

103. SANDERS, C.A. The best bentonite for automatic molding. In: Disamatic Convention, Herlev Paper nº 9, 1973. 31p.
104. LLORENTE, M. et alii, Contribución al estudio de la durabilidad de las bentonitas. Colada, 9(11):349-56, 1976.
105. BAKO, K. & HEVENESI, G. Neue Gesichtspunkte bei der Aufbereitung von Formstoffen. Giessereitechnik, 23(7):221-4, 1977.
106. HEINE, R.W. et alii. Bentonite clay consumption in green sand. AFS Transactions, 84:97-100, 1973.
107. LEVELINK, H.G. et alii. Steuerung der Sandqualität bei modernem Formanlagen. Giesserei, 62(5):93-9, 1975.
108. VINGAS, G.J. Sand control of green systems sands by a simple inventory method. AFS Transactions, 78:213-9, 1970.
109. SOUZA SANTOS, P, & SANTINI, P. Ocorrências de argilas montmoriloníticas no Brasil. Cerâmica, 11 (46): 136-64, 1965.
110. LIRA, D.P. Perfil analítico da bentonita. Boletim nº 4 DNPM, Ministério das Minas e Energia, 1973.
111. SOUZA SANTOS, H. et alii. Estudos de propriedades de argilas esmectíticas de Campina Grande, Paraíba. Morfologia de esmectitas de diversas cores das localidades de Bravo, Lages e Juá. Cerâmica, 27 (134): 81-8, 1981.
112. ARAÚJO, A.P.R. et alii. Estudos de propriedades de argilas esmectíticas de Campina Grande, Paraíba. O ensaio de Greene Kelly em esmectitas de diversas cores das localidades de Bravo, Lages e Juá. Cerâmica, 27 (137): 197-204, 1981.
113. PACHECO JORDÃO, M.A. Argilas verdes de Sacramento, Minas Gerais, como

aglomerantes de areias de moldagem para fundição. Cerâmica, 2(47/48): 55-71, 1956.

114. ZANDONADI, A.R. et alii. Montmorilonitas brasileiras como aglomerantes ou ligantes em areias de moldagem em fundição e na pelotização de minérios de ferro - uma revisão. Mineração e Metalurgia, 15 (383): 16-27, fev. 1977.
115. KRENKEL, T.G. et alii. Estudio de bentonitas argentinas - composicion mineralogica. Industria y Quimica, 26(6):329 - 34, 1968.
116. FONTANA, J.S. et alii. Critérios para la evaluación de bentonitas nacionales usadas en fundición. Boletim Técnico Instituto Nacional de Tecnologia Industrial, Argentina (11) 1973.
117. RONDINI FILHO, J.A. et alii. Argila e areia em fundição. Fund, 2 (11): 5-9; (12):36-41; (13):23-29, 1979.
118. CHAMORRO, J. et alii. Materiales arcillosos nacionales. Analisis termico diferencial de bentonitas naturales y homoionicas. Industria y Quimica, 26(2), 1968.
119. MARIOTTO, C.L. & MÜLLER, M. Controle de sistemas de areia. In: SIMPÓSIO SOBRE PROCESSOS E MATERIAIS DE MOLDAGEM. Blumenau, ABM, nov 1973.
120. NOWACKI, K. et alii. Zur Beschreibung und Bewertung von Formstoffsystemen. Der Einfluss der Kurnung. Giesserei, 57 (21): 661-8, 1970.
121. MARIOTTO, C.L. Caracterização de algumas areias silicosas para emprego em moldagem. In: CONGRESSO ANUAL DA ABM, 36º: 321-36, Recife, 1981.
122. REIMER, J.F. & MASIERO, I. Aparelho para teste de sensibilidade de areia de moldar à penetração dinâmica; DT 107/77. Documento Interno Confidencial. Joinville, Fundição Tupy S.A. 21 p.
123. BROSCHE, C.D. Interpretação dos ensaios de permeabilidade das areias de fundição. ABM Boletim, 7 (23): 98-118, 1951.

124. BROSCH, C.D. & LO RÊ, V. Areias de fundição e materiais de moldagem. São Paulo, IPT, 1965 (Boletim nº 54)
125. BROSCH, C.D. Interpretação dos ensaios de resistência das areias de fundição. ABM Boletim, 7 (23): 193-206, 1951.
126. HOFMANN, U. et alii. Die Adsorption von Methylenblau an Kaolin, Ton und Bentonit. Giesserei, 54 (4): 97-101, 1967.
127. BINDERNAGEL, I. et alii. Schnellverfahren zur Bestimmung der Methylenblauadsorption auf der Oberfläche von Montmorillonithaltigen Tonmineralien. Giesserei, 50 (15): 457-60, 1963.
128. GRAHAM, A.L. & PRASKI, R.M. Methylene blue testing of system sands and preblended additives. AFS Transactions, 86: 315-22, 1978.
129. PRÜFUNG von Formgrundstoffen. Bestimmung der stofflichen Eigenschaften. VDG Merkblatt P26, dec. 1976.
130. MORO, S.L. & SANTINI, P. A análise química e outros ensaios químicos utilizados para o estudo das argilas. Cerâmica, 12 (47/48): 203-16, 1966.
131. DALMAZZO, V. La produzione delle anime. La Fonderia Italiana, 26 (9): 257-66, 1977.
132. BINDERNAGEL, I. Formstoffe, Formverfahren und Formstoffprüfung. Düsseldorf, VDG 1968, p.10.
133. GUESSER, W.L. & MASIERO, I. Controle de sistemas de areia. In: ANAIS DO SIMPÓSIO DE CONTROLE DE QUALIDADE NA INDÚSTRIA DE FUNDIÇÃO. Joinville, ABM, 1981, p. 37-52.
134. HEVENESI, G. Les methodes de controle des sables de moulage. Ontide, 22: 153-62, jul. 1971. Tradução CTIF nº 4126.
135. MARIOTTO, C.L. Estudo das areias para confecção de moldes e machos. In:

ABM. Curso de fundição de ligas não ferrosas. 3-ed. São Paulo. 1974.
Ponto 13 p.

136. SCIAMMA, G. & SANZ, R. Détermination de l'échauffement du moule au cours du refroidissement d'une pièce coulée. Fonderie, 28(328):363-73, nov. 1973.
137. LEVELINK, H.G. Changing over a coal dust substitute in practice. Technical Foundry Centre, TNO, Holanda, 1971.