

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DIRETORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

LUDIMILLA DA SILVEIRA FERREIRA

**APLICAÇÃO DE CAULIM COMO LIGANTE EM MOLDES DE AREIAS
A VERDE DE FUNDIÇÃO**

DISSERTAÇÃO

PONTA GROSSA

2020

LUDIMILLA DA SILVEIRA FERREIRA

**APLICAÇÃO DE CAULIM COMO LIGANTE EM MOLDES DE AREIAS
A VERDE DE FUNDIÇÃO**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do título de Mestra em Engenharia Mecânica, do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Campus Ponta Grossa. Área de concentração: Fabricação Mecânica e Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Ivanir Luiz de Oliveira.

PONTA GROSSA

2020

Ficha catalográfica elaborada pelo Departamento de Biblioteca
da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Ponta Grossa
n.54/20

F383 Ferreira, Ludimilla da Silveira

Aplicação de caulim como ligante em moldes de areias a verde de fundição. /
Ludimilla da Silveira Ferreira, 2020.

83 f. : il. ; 30 cm.

Orientador: Prof. Dr. Ivanir Luiz de Oliveira

Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Programa de Pós-
Graduação em Engenharia Mecânica. Universidade Tecnológica Federal do
Paraná, Ponta Grossa, 2020.

1. Microestrutura. 2. Fresadoras. 3. Metalurgia do pó. 4. Metais - Propriedades
mecânicas. I. Oliveira, Ivanir Luiz de. II. Universidade Tecnológica Federal do
Paraná. III. Título.

CDD 670

FOLHA DE APROVAÇÃO

Título de Dissertação Nº **40/2020**

APLICAÇÃO DE CAULIM COMO LIGANTE EM MOLDES DE AREIAS A VERDE DE FUNDIÇÃO

Por

Ludimilla da Silveira Ferreira

Esta dissertação foi apresentada às 15 horas de 16 de julho de 2020 como requisito parcial para a obtenção do título de MESTRA EM ENGENHARIA MECÂNICA, com Área de Concentração em Fabricação Mecânica e Materiais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. A candidata foi arguida pela Banca Examinadora, composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho APROVADO.

Prof^a. Dr^a. Adriana Scoton
Antonio Chinelatto (UEPG)

Prof. Dr. Luciano Augusto
Lourençato (UTFPR)

Prof. Dr. Ivanir Luiz de Oliveira (UTFPR)
Orientador (a) e presidente da banca

Visto do Coordenador:



Prof. Dr. Gerson Henrique dos Santos
Coordenador do PPGEM
UTFPR - Campus Ponta Grossa

- A Folha de Aprovação assinada encontra-se na Secretara do Curso -

Dedico este trabalho ao meu bom Deus,
aos meus pais, ao meu irmão, ao meu
namorado e aos meus amigos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por me possibilitar realizar tantos sonhos nesta existência, e não somente nestes anos como universitária, mas que em todos os momentos é o maior mestre que alguém pode conhecer e a Nossa Senhora, por estar sempre comigo, me guiando, iluminando cada passo meu e me abençoando.

Ao meu pai Luiz que apesar de todas as dificuldades me fortaleceu e que foi de grande importância, a minha mãe Sebastiana, heroína que me deu apoio, incentivo nas horas difíceis e ao meu irmão Pedro Henrique, pela compreensão ao ser privado em muitos momentos da minha companhia e atenção.

Ao meu namorado Jonas, por ter caminhado ao meu lado compartilhando lindos momentos em minha vida, pela sua paciência, compreensão e ajuda prestada durante a elaboração da presente dissertação, aos seus pais que muito contribuíram para a realização deste meu sonho.

A todos os meus amigos e colegas, e anjos que Deus colocou em meu caminho que mesmo com a distância, sempre se fizeram presentes na minha vida e estarão sempre em meu coração.

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Ivanir Luiz de Oliveira, pela dedicação, ensinamentos, conselhos, paciência e, incentivo. Obrigada por ter acreditado na minha capacidade e saiba que esse trabalho em grande parte também é mérito teu.

A Prof^ª. Msc. Roberta Mara de Oliveira agradeço pelo incentivo e por todo conhecimento passado com tanto amor para que eu pudesse dar continuidade aos meus estudos.

Agradeço aos meus amigos de mestrado Matheus Zanardini, Kaio Cândido, Matheus Padilha, Anderson Becker e Bruno Fernandes que compartilharam comigo momentos de aprendizado, amizade e companheirismo. Desejo muito sucesso na carreira.

Agradeço a empresa Paraná Mineração em Tijucas do Sul - PR, pelo fornecimento do Caulim in natura para a realização do meu trabalho.

A Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) - PG e juntamente com o programa de bolsas da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal (CAPES), pela oportunidade de realizar com êxito o mestrado.

“Os que se encantam com a prática sem a
ciência são como os timoneiros que
entram no navio sem timão nem bússola,
nunca tendo certeza do seu destino”

(Leonardo da Vinci)

RESUMO

FERREIRA, Ludimilla da Silveira. **Aplicação de caulim como ligante em moldes de areias a verde de fundição**. 2020. 83 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa, 2020.

Técnicas de moldagem em areias a verde é amplamente utilizada na produção de peças fundidas. A areia a verde de fundição é uma mistura de uma areia base refratária, ligada com argila e água. Industrialmente, a areia base de sílica é a mais utilizada no mundo, principalmente em países que dispõem destas matérias prima em baixo custo. Já a bentonita sódica é a argila de maior aplicação pelas suas propriedades superiores como ligante. O Brasil importa bentonita sódica natural, porém possui boas reservas de bentonita cálcica nas regiões norte e nordeste do país de onde são convertidas para bentonita sódica ativada. É consolidada a aplicação da bentonita sódica no setor de fundição, no entanto, existem mais de 140 aplicações industriais descritas na literatura, no Brasil destacam-se a indústria da mineração e produção de petróleo. O crescimento destes setores pressiona sobremaneira a demanda pela bentonita e é a motivação para o presente estudo. Neste trabalho se avalia a substituição integral da bentonita sódica pelo caulim como ligante nas areias de moldagem. De fato, poucos trabalhos recentes tem apontado alternativas para os componentes das areias a verde de fundição. O caulim foi escolhido pelas suas propriedades cerâmicas, em especial a refratariedade, mas em conta partida possui a sua menor plasticidade. Na escolha desta argila também foi decisivo o aspecto logístico, a ampla ocorrência deste mineral no Brasil, os avanços tecnológicos na sua cadeia produtiva, e o fornecimento local em várias regiões do país. A pesquisa avaliou diversas misturas de areia de sílica, caulim e água no equilíbrio das três propriedades básicas para moldes de fundição: compactabilidade, resistência mecânica e permeabilidade. As propriedades foram avaliadas em função da umidade, seguindo recomendações da AFS (American Foundry Society). O caulim não passou por nenhum processo de concentração ou moagem, sendo usado in-natura. Sendo caracterizado por técnicas de difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) com microanálise (EDS), termogravimetria (TG), calorimetria diferencial (DSC) e fluorescência de raios-X (FRX). A areia base de sílica, foi analisada conforme as recomendações AFS quanto a distribuição granulométrica, módulo de finura e teor de argila AFS. Como resultado foram obtidas resistências mecânicas próximas a $9,8 \text{ N/cm}^2$ e permeabilidade acima de $200 \text{ cm}^4 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ gerando uma ampla faixa de trabalho mesmo com caulim in-natura. Os resultados mostraram ser viável a utilização do caulim em substituição parcial ou total da bentonita sódica e indicou os parâmetros limites de processo para a sua aplicação em areias a verde de moldagem.

Palavras-chave: Caulim. Areia a verde. Permeabilidade. Fundição.

ABSTRACT

FERREIRA, Ludimilla da Silveira. **Kaolin application as a binder in foundry green sand molds**. 2020. 83 p. Thesis (Master Degree in Mechanical Engineering) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa, 2020.

Green sand molding techniques are widely used in the production of castings. Foundry green sand is a mixture of a refractory base sand, bonded with clay and water. Industrially, silica-based sand is the most widely used in the world, especially in countries that have these raw materials at low cost. Sodium bentonite, on the other hand, is the clay of greatest application due to its superior properties as a binder. Brazil imports natural sodium bentonite, but it has good reserves of calcium bentonite in the north and northeast of the country from which they are converted to activated sodium bentonite. The application of sodium bentonite in the foundry sector is consolidated, however, there are more than 140 industrial applications described in the literature, in Brazil the mining and oil production industry stands out. The growth of these sectors puts great pressure on the demand for bentonite and is the motivation for the present study. In this work, the integral replacement of sodium bentonite by kaolin as a binder in the molding sands is evaluated. In fact, few recent studies have pointed out alternatives for the components of foundry green sands. Kaolin was chosen for its ceramic properties, especially its refractoriness, but on the other hand it has less plasticity. In choosing this clay, the logistical aspect, the widespread occurrence of this mineral in Brazil, the technological advances in its production chain, and the local supply in various regions of the country were also decisive. The research evaluated several mixtures of silica sand, kaolin and water in the balance of the three basic properties for foundry molds: compactability, mechanical resistance and permeability. The properties were evaluated according to humidity, following recommendations by the AFS (American Foundry Society). Kaolin did not undergo any concentration or grinding process, being used in-natura. Being characterized by X-ray diffraction techniques (XRD), scanning electron microscopy (SEM) with microanalysis (EDS), thermogravimetry (TG), differential calorimetry (DSC) and X-ray fluorescence (FRX). The silica-based sand was analyzed according to the AFS recommendations for granulometric distribution, fineness modulus and AFS clay content. As a result, mechanical strengths close to 9.8 N / cm^2 and permeability above $200 \text{ cm}^4 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ were obtained, generating a wide working range even with fresh kaolin. The results showed that the use of kaolin in partial or total replacement of sodium bentonite is feasible and indicated the process limit parameters for its application in molding green sands.

Keywords: Kaolin. Green sand. Permeability. Foundry.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação do vazamento em molde em areia.....	22
Figura 2 - Modelo da camada estrutural básica de uma argila (a) 1:1 e (b) 2:1.....	26
Figura 3 - Estrutura da caulinita através das ligações de hidrogênio.....	27
Figura 4 - Relação entre o tipo e a morfologia do cristal do caulim.....	28
Figura 5 - Empilhamento do grupo da caulinita.....	29
Figura 6 - Curvas de DRX de: (a) caulinita bem-ordenada; (b) caulinita com desordem no eixo-b; (c) haloisita de tubos longos; (d) haloisita de tubos curtos.....	31
Figura 7 - Perfis DRX de caulim do sul da Kalimantan.....	32
Figura 8 - Curva calorimétrica do caulim mostrando a transformação da metacaulinita	33
Figura 9 - Curvas termogravimétricas (TG-DSC) do caulim da série carvão.....	33
Figura 10 - Determinação do índice de esfericidade de Wadell.....	37
Figura 11 - Preparação e caracterização das matérias-primas das misturas utilizadas nas areias a verde.....	39
Figura 12 - Caulim como recebido pelo fabricante.....	40
Figura 13 - Quarteamento das amostras de caulim pelo método por pilha alongada (a) numeração das amostras e (b) cortes aleatórios das amostras.....	41
Figura 14 - Quarteador Jones utilizado para redução de amostras.....	42
Figura 15 - Formulação e ensaios das areias a verde por etapas.....	45
Figura 16 - Misturador de areia mós para fundição.....	46
Figura 17 - Marteleto e funil Solotest.....	47
Figura 18 - Equipamento para resistência à compressão de areias a verde.....	48
Figura 19 - Permeâmetro para CP de areias a verde.....	49
Figura 20 - Porta amostra da preparação do caulim para o FRX.....	50
Figura 21 - Porta amostra após preparação do caulim para o DRX.....	51
Figura 22 - Amostra preparada para MEV (a) Areia; (b) Caulim e (c) Mistura.....	54

Figura 23 - Difratoograma do caulim.....	57
Figura 24 - Micrografias da caulinita em MEV empilhamento em blocos.....	58
Figura 25 - Imagens por EDS do caulim.....	59
Figura 26 - Perda de massa do caulim para 10 °C.min ⁻¹ de taxa de aquecimento.....	60
Figura 27 - Taxa de perda de massa do caulim para 10 °C.min ⁻¹ de taxa de aquecimento.....	60
Figura 28 - Curva da energia de transformação do caulim para 10 °C.min ⁻¹ de taxa de aquecimento.....	61
Figura 29 - Curva de distribuição granulométrica em função da abertura das peneiras padrões.....	64
Figura 30 - Micrografia de partículas de areias de SiO ₂	65
Figura 31 - Interação da caulinita ao redor dos grãos de sílica para 20 % caulim.....	66
Figura 32 - Propriedades das misturas em função da umidade para 10 % de caulim.....	67
Figura 33 - Propriedades das misturas em função da umidade para 15 % de caulim.....	68
Figura 34 - Propriedades das misturas em função da umidade para 20 % de caulim.....	69
Figura 35 - Propriedades das misturas em função da umidade para 25 % de caulim.....	70
Figura 36 - Propriedades das misturas em função da umidade para 15 % de caulim.....	72

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição e propriedades da Areia a Verde.....	23
Tabela 2 - Classificação dos grupos de argilominerais	26
Tabela 3 - Propriedades e características físicas e do caulim disponibilizado pelo fabricante.....	40
Tabela 4 - Amostra retirada após a amostragem por pilha alongada.....	42
Tabela 5 - Amostras da SiO ₂ após quartemanento.....	43
Tabela 6 - Mistura de areia a verde com caulim para ensaio de referência (g).....	44
Tabela 7 - Composição da análise química de óxidos do caulim analisado (% em peso)	56
Tabela 8 - Temperaturas da perda de massa do caulim para 10 °C.min ⁻¹ de taxa de aquecimento até de 1050 °C.....	62
Tabela 9 - Módulo de finura sem argila AFS.....	63
Tabela 10 - Distribuição granulométrica da SiO ₂ para fundição.....	64
Tabela 11 - Arredondamento das partículas pelo índice de esferidade.....	65
Tabela 12 - Resumo das propriedades obtidas nas misturas para o máximo de resistência.....	71
Tabela 13 - Resumo das propriedades obtidos nas misturas para o máximo de permeabilidade.....	71
Tabela 14 - Comparativo entre as propriedades obtidas na pesquisa com a literatura.....	73

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABIFA	Associação Brasileira de Fundição
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AFS	Sociedade Americana de Fundição, do inglês <i>American Foundry Society</i>
CEMP	Comissão de Estudos de Matérias Primas
CETEM	Centro de Termotransformação de Materiais
C-Labmu	Complexo de Laboratórios Multiusuários
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial, do inglês <i>Differential Scanning Calorimetry</i>
DRX	Difratometria de Raios X
DTG	Termogravimetria Diferencial, do inglês <i>Differential Thermogravimetry</i>
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva, do inglês <i>Energy Dispersive Spectroscopy</i>
FRX	Fluorescência de Raios X
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
SENAI	Serviços Nacional de Aprendizagem Industrial
SiO ₂	Areia Base de Sílica
TG	Termogravimetria
UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná

LISTA DE SÍMBOLOS

%	Porcentagem
g	Gramas
°C	Graus Celsius
mm	Milímetro
nm	Nanômetro
Å	Ângstrom
Q	Vazão
K	Coeficiente de permeabilidade
A	Área de secção
D	Viscosidade dinâmica do fluido
L	Comprimento
p	Pressão
Var	Volume de ar
t	Tempo
hCP	Altura do corpo de prova
l_w	Índice de esfericidade
d	Diâmetro inscrito
D	Diâmetro circunscrito
g/cm ³	Gramas por centímetro cúbico
Θ	Teta
N/cm ²	Newton por centímetro quadrado
Hf	Altura final do corpo de prova

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
1.1 OBJETIVOS	17
1.1.1 Objetivo Geral.....	17
1.1.2 Objetivos Específicos	17
1.2 JUSTIFICATIVA	18
1.3 ESTRUTURA DO TRABALHO.....	19
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1 FUNDIÇÃO DE METAIS.....	20
2.2 PROCESSOS DE FUNDIÇÃO EM AREIA A VERDE	21
2.2.1 Aplicações das Areias a Verde nos Moldes.....	22
2.2.2 Componentes das Areias a Verde.....	23
2.3 ARGILA CAULINÍTICA (CAULIM).....	25
2.3.1 Classificação e Morfologia do Caulim.....	28
2.3.2 Caracterização da Caulinita	30
2.3.2.1 Difractometria de raios - X das argilas	30
2.3.2.2 Análises Termogravimétricas de Caulim	32
2.4 PROPRIEDADES REQUERIDAS DE AREIAS A VERDE PARA FUNDIÇÃO ...	34
2.4.1 Permeabilidade em Areias a Verde	35
3 MATERIAIS E MÉTODOS	38
3.1 ESCOLHA E COLETA DAS MATÉRIAS PRIMAS	39
3.2 AMOSTRAGEM E PREPARAÇÃO DAS MATÉRIAS PRIMAS	40
3.2.1 Amostragem e Preparação do Caulim.....	41
3.2.2 Amostragem da Areia Base de Sílica (SiO ₂)	43
3.3 PREPARAÇÃO DAS MISTURAS DE AREIAS A VERDE COM CAULIM	43
3.3.1 Determinação da Umidade das Areias a Verde.....	46
3.3.2 Determinação da Compactabilidade das Misturas	46
3.3.3 Determinação da Resistência à Compressão à Verde	47
3.3.4 Determinação da Permeabilidade das Areias a Verde	48
3.4 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS PRIMAS DAS AREIAS A VERDE	49

3.4.1 Análise do Caulim Utilizado	50
3.4.1.1 Análise química por fluorescência de raios - X.....	50
3.4.1.2 Difração de raios - X do caulim	51
3.4.1.3 Análise calorimétrica (DSC) e termogravimétrica (TG) do caulim	51
3.4.2 Análise da SiO ₂ Utilizada nas Areias a Verde.....	52
3.4.2.1 Determinação do teor de argila AFS da SiO ₂	52
3.4.2.2 Determinação do módulo de finura	53
3.4.2.3 Determinação da granulometria, concentração e finos	53
3.4.2.4 Análise microscópica da mistura e matérias primas.....	54
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	55
4.1 SELEÇÃO DAS MATÉRIAS PRIMAS	55
4.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO, QUÍMICA, MINERALÓGICA DO CAULIM E DA SIO ₂	56
4.2.1 Caracterização do Caulim Utilizado nas Misturas	56
4.2.1.1 Composição química do caulim.....	56
4.2.1.2 Análise do caulim por difratometria de raios - X.....	57
4.2.1.3 Análise mineralógica por microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS)	57
4.2.1.4 Análise calorimétrica (DSC) e termogravimétrica (TG) do caulim	59
4.2.2 Caracterização da SiO ₂ Utilizada nas Misturas	62
4.2.2.1 Análise granulométrica e argila AFS da areia base de sílica (SiO ₂)	62
4.2.2.2 Análise morfológica da SiO ₂ por MEV	65
4.3 PROPRIEDADES DAS AREIAS A VERDE COM CAULIM	66
5 CONCLUSÃO	74
REFERÊNCIAS.....	76
ANEXO A - TABELA MISTURAS EM AREIAS A VERDE COM CAULIM.....	82

1 INTRODUÇÃO

A indústria de fundição é de grande importância na economia mundial e brasileira, fornecendo seus produtos a diversos setores, mais da metade da produção nacional de fundidos destina-se a indústria automotiva. A Índia é o terceiro maior fabricante de fundidos do mundo, depois da China e dos EUA (BAVITA; PARDEEP, 2017). O Brasil encontra-se na 7ª posição no ranking internacional deste setor, a frente de países como Coreia, Itália e França. Existem mais de 1.200 empresas em todo o Brasil, em sua maioria de pequenas e microempresas e de capital nacional de acordo com Associação Brasileira de Fundição - ABIFA. As principais matérias primas são ferro, aço e ligas não ferrosas (CHEGATTI, 2004).

O processo de fundição de peças, representa o caminho mais curto entre a matéria-prima metálica e as peças acabadas, e em condições de uso. As peças metálicas são obtidas a partir do vazamento de um metal líquido em moldes, com ou sem machos montados em seu interior, caracterizando assim a peça após a solidificação do metal (CARNIN, 2008).

As técnicas de fundição podem ser classificadas em moldes permanentes e não permanentes. Neste último, os moldes são fabricados em areia ou em outros materiais cerâmicos e são utilizados uma única vez por peça produzida, são eles: processo Silicato/CO₂, processo Shell Molding, processo por cera perdida, processos Cold Box e Cura a Frio, e o processo em areia a verde. Este último é o mais utilizado devido seu menor custo, flexibilidade em projeto, facilidade operacional, e menor impacto ambiental com a recuperação de areias (RIVERO *et al.*, 2009).

Areias aglomeradas com argila, são constituídas por materiais granulados refratários ou areias-base, adicionadas a um produto com propriedades de coesão e plasticidade ou ligantes, que neste caso é um mineral argiloso. No setor de fundição convencionam-se que as misturas de areia base e ligante sejam denominadas de areias de fundição, ou simplesmente areias. A partir deste sinônimo de mistura, o termo areia deriva outros do cotidiano tais como: areia nova, areia usada, areia de machos, areia de molde, areia Shell e outros; e se associa a propriedades da mesma forma como: permeabilidade da areia, compactabilidade da areia, resistência da areia. Sempre se referindo a mistura dos componentes das areias de moldagem.

Muitas vezes, misturam-se aditivos a estas areias com a função de lhes conferir certas propriedades. Assim, no processo em areia a verde os moldes utilizam uma mistura de areia refratária, normalmente sílica; argila, aditivos e água. A água é indispensável para que a argila desenvolva suas propriedades aglomerantes (GUESSER, 1982).

Nas areias a verde de fundição, aqui simplesmente denominada como areia, a argila bentonita sódica é o principal ligante utilizado mundialmente. A água é um dos principais componentes das areias de moldagem a verde e visa o equilíbrio de três propriedades básicas: a escoabilidade, rigidez e plasticidade definindo a moldabilidade da areia. Esta permite reproduzir fielmente as dimensões do modelo fornecendo a resistência necessária para todas as etapas de fabricação do molde e para o vazamento do metal líquido (MENEZES *et al.*, 2007).

A bentonita é uma argila adequada para um grande número de aplicações industriais devido as suas elevadas propriedades de troca iônica, inchaço, área superficial, plasticidade e viscosidade (BOUSSEN *et al.*, 2015). A literatura aponta mais de 120 aplicações para a bentonita. No Brasil ela é bastante utilizada na pelotização de minério de ferro para exportação, no resfriamento de brocas de perfuração de petróleo e na mineração em geral, no clareamento de óleos vegetais e nas areias de fundição. A demanda futura destas grandes indústrias faz alguns autores sugerirem para o risco de importação (COELHO, 2010). Esta é uma das motivações para a busca de materiais alternativos para a indústria de fundição.

O caulim é o nome da rocha que contém o argilomineral caulinita. Esta é formada pelo empilhamento regular de camadas 1:1, sendo uma folha tetraédrica, constituída de silício coordenado tetraedricamente por átomos de oxigênio (SiO_4), e outra folha octaédrica, constituída por alumínio coordenado octaedricamente a oxigênio e grupamentos OH (CAGLAR *et al.*, 2013). No Caulim a caulinita é encontrada normalmente na forma de lamelas empilhada em placas hexagonais.

A fórmula estrutural da caulinita é $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$, com composição química em termos de óxidos de 46,54% (SiO_2); 39,50% (Al_2O_3); 13,96% (H_2O) (DE RESENDE *et al.*, 2012).

As argilas caulíníficas possuem baixa capacidade de troca catiônica e menor plasticidade comparada a outras argilas e em especial à bentonita (GIRARDI, 2013).

Por motivo não é convencional seu uso em areias a verde de fundição. Por outro lado, o caulim é um excelente material refratário.

Desta maneira, e pelos avanços tecnológicos e logísticos que têm melhorado a produção, distribuição e custo do caulim no Brasil, o presente trabalho avalia a viabilidade técnica do seu uso na substituição da bentonita sódica em areias a verde de fundição.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo principal avaliar a aplicação do uso do caulim in natura como ligante em areias a verde de fundição.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Identificar na região do estudo a existência de argilas caulíníficas e de areias base de sílica que atendam as demandas do setor de fundição de metais.
- Avaliar as matérias primas coletadas em função das propriedades esperadas pelas normas do setor de fundição.
- Formular e estabelecer as condições de mistura para o uso do caulim em areias a verde com base nas normas técnicas do setor.

1.2 JUSTIFICATIVA

O presente trabalho tem como meta aprofundar o conhecimento científico e tecnológico sobre argilas caulíníficas e suas aplicações. Além disso, busca com seus resultados atender as demandas da indústria local e regional.

O processo de areia a verde é o mais utilizado pela indústria de fundição pelo seu baixo custo, praticidade e minimização de resíduos.

A argila mais utilizada nesse processo é a bentonita sódica que supera as demais pela sua capacidade ligante e por fornecer elevada resistência e trabalhabilidade aos moldes de fundição. A bentonita sódica natural é importada dos Estados Unidos. No Brasil, apenas é encontrada a variedade cálcica desta argila nas regiões norte e nordeste do país. É convencional a transformação da cálcica para bentonita sódica artificial por um processo de simples de troca iônica. Assim, são utilizadas duas versões de bentonitas no Brasil, sendo a bentonita sódica importada e a bentonita sódica artificial. Cabe destacar que os aspectos logísticos são desfavoráveis, uma vez que, os fornecedores estão afastados do maior mercado consumidor no sul e sudeste do país.

A argila caulinítica é o mineral predominante do caulim, que é uma rocha sedimentar encontrada em vários depósitos do mundo. O Brasil está em segundo lugar em reservas no mundo, sendo os maiores produtores os estados do Pará, Amapá e Amazonas (MAIA *et al.*, 2008). O Estado do Paraná aparece como produtor no sul do país principalmente para a produção cerâmica.

Na indústria cerâmica duas propriedades físicas se destacam no caulim o índice de brancura e elevada refratariedade, porém não é um material com um alto poder ligante sendo este importante para a fabricação de moldes a verde para o setor de fundição.

Nesta pesquisa a possível substituição da bentonita sódica pelo caulim, mesmo que parcialmente, leva a agregação de valor para este mineral e evitaria a logística de transporte nacional. Soma-se a isto, as aproximações locais da cadeia produtiva da mineração e metalurgia.

Assim, o desafio do presente trabalho é identificar e delimitar a possível aplicação do caulim em areia a verde de fundição. Destaca-se que seu menor custo em relação a bentonita, sua ampla disponibilidade no Brasil, e sua reconhecida refratariedade foi que motivou a presente pesquisa em contrapartida às suas menores propriedades ligantes.

1.3 ESTRUTURA DO TRABALHO

Este trabalho é composto em cinco capítulos. Desta forma, o Capítulo dois apresenta uma revisão bibliográfica, mostrando as principais pesquisas necessárias de fundição para moldes em areias a verde.

No Capítulo três é detalhada a metodologia experimental utilizada no desenvolvimento deste trabalho. No Capítulo quatro são apresentados os resultados e discussões destes, a partir da análise dos dados coletados e caracterizações nos respectivos experimentos. No Capítulo cinco, são apresentadas as conclusões do trabalho e as sugestões para pesquisas futuras, visando à continuidade dos estudos na área.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo apresenta a revisão bibliográfica no primeiro tópico trata-se dos aspectos dos processos de fundição de metais e em especial o processo de modelagem em areias a verde. Na sequência, trata das propriedades esperadas em areias a verde e de suas matérias primas, dos argilominerais, suas classificações e argila caulínica. O tópico seguinte aborda sobre a permeabilidade de meios porosos.

A permeabilidade em conjunto com a resistência a compressão e com a moldabilidade são as principais propriedades avaliadas na confecção de moldes de fundição. estas serão melhor abordadas no capítulo 3 uma vez que seguem recomendações técnicas específicas utilizadas neste trabalho.

2.1 FUNDIÇÃO DE METAIS

Fundição é denominada pelo processo de fabricação em que um metal completamente fundido (estado líquido) é vazado na quantidade necessária para o preenchimento de um molde projetado, seguindo-se de um resfriamento a fim de produzir uma peça sólida resultante da solidificação (ALVES; BITTENCOURT, 2012).

Os processos de fundição podem ser divididos em dois grupos: moldes permanentes e moldes não permanentes. No primeiro grupo estão os moldes metálicos que permite a fundição de várias peças com o mesmo molde, enquanto os moldes não permanentes servem para um único vazamento de peças. Os principais processos em molde não permanentes são: processo lostfoam (isopor), cera perdida, silicato/CO₂, cura a frio, cold box, processo shell molding, processo em gesso e areia a verde. Este último é o mais aplicado em todo mundo (OLIVEIRA, 2008).

A fundição é uma indústria de base que tem como características o uso intensivo de mão de obra e de matérias primas produzindo peças fundidas em ferro, aço e ligas não ferrosas. De acordo com a associação brasileira de fundição (ABIFA), no ano de 2019, o Brasil produziu 2.288.889 toneladas de fundidos, sendo que, para ferro ela produziu 1.837.768 toneladas, para aço 259.195 toneladas e para os não-

ferrosos 191.926 toneladas. Sua maior produção ocorreu na região sul com 954.490 toneladas (ABIFA, 2019).

2.2 PROCESSO DE FUNDIÇÃO EM AREIA A VERDE

O processo em areia a verde consiste na mistura de uma areia com argila úmida. Embora toda areia aglomerada com argila seja moldada no estado úmido e, portanto, a verde, costuma-se empregar o termo moldagem em areia a verde quando os moldes não sofrem secagem antes do vazamento e permiti suportar calor elevado, sem alterações significativas em suas características, ou seja, ser refratária (GALDINO, 2017).

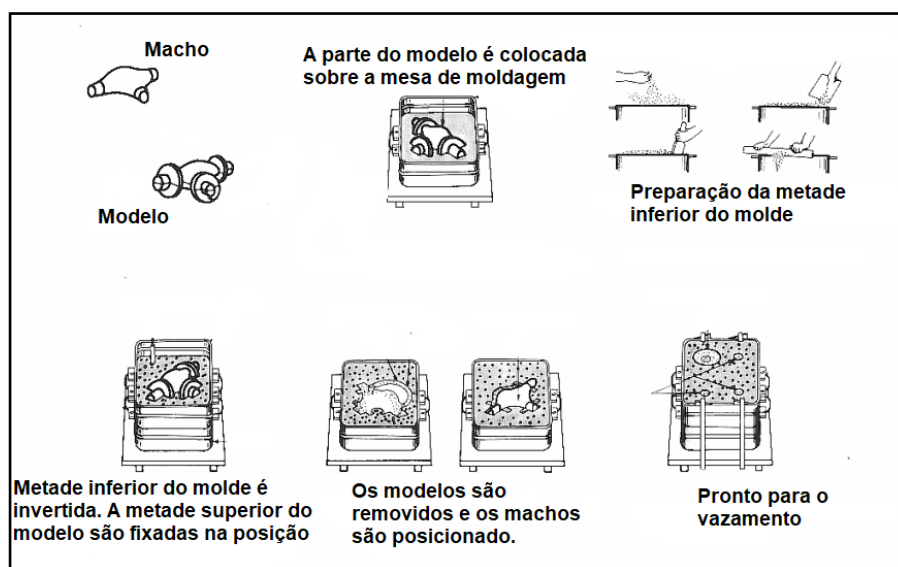
Este é o processo mais simples e mais generalizado em fundições, que consiste em compactar de forma manual ou mecânica a areia a verde sobre um modelo. Este processo emprega modelos, e machos que promovem às peças fundidas a sua conformação. Os modelos utilizados devem suportar as pressões das compactações sem se deformar podendo ser de madeira, metais ou polímeros (ALVES, 2012).

Com a retirada do modelo forma-se a cavidade do molde. Inserindo-se os machos, estes têm o objetivo de formar os vazios, furos e reentrâncias da peça. Normalmente os machos são fabricados em areia base ligada quimicamente (KOFF *et al.*, 2010).

Finalmente, após a finalização dos moldes acontece o vazamento e o enchimento da cavidade com metal líquido conforme ilustrado na Figura 1. Após determinado tempo a peça se solidifica e é desmoldada (desmoldagem) quebrando-se o molde manualmente ou por processos mecânicos e por fim, acontece a rebarbação e a limpeza da peça (FERREIRA, 2010).

A areia a verde usada no molde passa por um processo de resfriamento e é recuperada com a correção de seus componentes e retorna ao ciclo novamente. O resto dos machos são removidos e descartados em aterros.

Figura 1 - Representação do vazamento em molde de areia



Fonte: Soares (2000)

2.2.1 Aplicações das Areias a Verde nos Moldes

As areias a verde podem ser classificadas quanto a sua aplicação durante a confecção dos moldes. Podem ser denominadas de areia nova, areia usada, areia de faceamento ou areia de enchimento.

Uma areia nova é a mistura a verde recém preparada enquanto a usada é uma areia a verde recuperada após a desmoldagem.

É comum o uso de uma areia especial na superfície do modelo e que entrará em contato direto com o metal líquido durante o vazamento. Evitando a interação química do metal com a areia, melhorando a resistência superficial do molde, aumentando a refratariedade. Esta areia denomina-se areia de faceamento (MASCARENHAS, 2016).

Areia de enchimento é usada unicamente para preenchimento da caixa de fundição e como não entra em contato direto com o molde, sua qualidade e refinamento pode ser inferior à areia de faceamento. Apesar de não entrar em contato com o molde, a areia de enchimento entra em contato com os canais de alimentação. Canais esses que são responsáveis por levar o metal fundido até o vazio criado pelo modelo, conseqüentemente, logo de imediato o metal acaba mesmo é atingindo a areia de enchimento, provocando a sua erosão, arraste e a sua posterior inclusão na

peça e o aparecimento de outros defeitos na mesma. Portanto, deveria ter a mesma composição do faceamento para garantir a qualidade final da peça fabricada (ROMANUS, 2013).

2.2.2 Componentes das Areia a Verde

A areia a verde de fundição é constituída basicamente por: areia base, argila, água e aditivo (SIDDIQUE *et al.*, 2018). A composição típica de uma mistura de areia a verde é apresentada na Tabela 1.

Tabela 1 - Composição e propriedades da Areia a Verde

Componente/Propriedade	Limites
Areia Base	70 - 80 %
Água	2 - 4 %
Argila	5 - 15 %
Aditivos	2 - 5 %
Umidade	0 - 4 %
Perda ao Fogo	0,2 - 8 %
pH	3 - 12
Argila AFS	40 - 150
% Finos (#200)	1 - 2 %
Densidade	1,0 - 1,6 g/cm ³

Fonte: Chegatti (2004)

A maioria das fundições no mundo utilizam a sílica como areia base (SILVA, 2007). Segundo Ferreira (2007), as areias base devem apresentar algumas características dentre elas: estabilidade térmica e dimensional a elevadas temperaturas, distribuição de forma e tamanho das partículas, não apresentar reatividade química com o metal fundido, não apresentar uma molhabilidade fácil com o metal fundido, estar livre de contaminantes, estar livre de produtos que gerem gases a altas temperaturas, ter compatibilidade com o aglomerante e ser, de preferência de baixo custo. Além dessas características Polzinet *al.* (2015), incluem os baixos impactos ambientais que os materiais de moldagem devem gerar, como, por exemplo, o controle de emissões de gases, a capacidade de regeneração e reaproveitamento

das areias usadas e seu comportamento quanto à disposição em aterros. A maioria das fundições no mundo utilizam a sílica como areia base (SILVA, 2007).

A origem da areia base de sílica é uma sempre secundária formada pela desagregação e decomposição de rochas ricas em quartzo, sobre as quais atuaram agentes químicos e mecânicos. Podendo ser encontradas em jazidas, em rios, em lagos e em praias, sendo que, no Brasil o maior consumo das areias para a indústria de fundição é proveniente de jazidas (MUCHON, 1988; FERNANDES, 2006).

O processo de beneficiamento da areia de sílica para fundição normalmente passa pela desagregação das partículas, individualizando-as. A areia é lavada, removendo a cobertura de materiais pulverulentos e possíveis argilominerais. A seguir é seca e classificada quanto a sua granulometria (CHAVES; WHITAKER, 2009).

Quando levada em consideração a fundição de peças com elevada temperatura de fusão, como no caso do aço, a areia de sílica, comparada a outros tipos de areia base, apresenta uma resistência à penetração de metal fundido superior devido à sua baixa molhabilidade. Porém, em relação à estabilidade térmica, sob as mesmas condições, tem comportamento inferior devido a sua mudança de fase quando atinge a temperatura de 573°C, passando de quartzo- α (quartzo de baixa) para quartzo- β (quartzo de alta) o que acarreta um aumento de volume em sua célula unitária e por consequência levando a trincamentos nos moldes (CHAVES; WHITAKER, 2009).

Conforme mostra a Tabela 1 o uso da argila como ligante varia entre 5 a 15% segundo Chegatti (2004). As argilas bentoníticas são as mais largamente utilizadas nas areias a verde em virtude de sua elevada área específica e capacidade de troca de cátions (AMORIM *et al.*, 2005; MACEDO, 2016).

Poucos trabalhos recentes abordam sobre o uso do caulim em areias a verde de fundição. Neste sentido faz-se necessário aprofundamento das propriedades desta argila.

2.3 ARGILA CAULINÍTICA (CAULIM)

As argilas são definidas como materiais naturais, terrosos, de granulometria fina que, quando umedecidos com água, apresentam plasticidade. As argilas referem-

se as partículas do solo que possuem diâmetro de 2 μm e das quais é constituída por um grupo de minerais que recebem o nome de argilominerais (BERGAYA *et al.*, 2006).

Os argilominerais são silicatos hidratados com estrutura em camadas, que podem conter cátions, tais como: Al, Fe, Mg e K. É usado para designar especificamente os filossilicatos, que são hidrofílicos e conferem a propriedade de plasticidade as argilas (SOUZA, 1992). Alguns argilominerais podem conter uma fração com dimensões na faixa de 1 a 100 nm (VIEIRA; SANTOS, 2007).

Existem dois tipos de argilas, as primárias e as secundárias. As argilas primárias são formadas no mesmo local da rocha mãe e tem sido pouco atacada pelos agentes atmosféricos. Possuem partículas mais grossas e coloração mais clara, em geral são menos plásticas do que as argilas secundárias, porém de grande pureza (ARANEDA; VASCONSELOS, 2015).

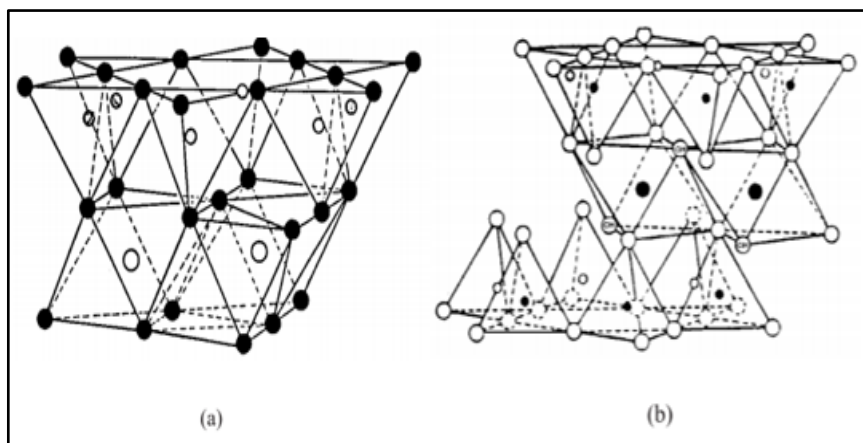
As argilas secundárias são mais plásticas, possuem partículas mais finas e coloração mais escura e contém impurezas que se agregam a elas, misturando-se com matérias orgânicas e outros minerais (ARANEDA; VASCONSELOS, 2015).

As argilas possuem uma estrutura formada por lamelas cristalinas nanométricas quase bidimensionais empilhadas. Cada lamela é formada pelo arranjo de dois tipos de folhas cristalinas, uma com estrutura octaédrica de alumínio e outra tetraédrica de silício (RODRIGUES *et al.*, 2010).

Os diferentes grupos de argilas são definidos de acordo com a maneira com que as folhas tetraédricas e octaédricas se arranjam, formando as lamelas: 1:1 - na qual apenas uma folha tetraédrica está ligada a uma folha octaédrica; e 2:1 - na qual uma folha octaédrica está no meio de duas folhas tetraédricas, estas folhas estão unidas por ligações covalentes pelo oxigênio. A Figura 2 ilustra o empilhamento 1:1 e 2:1.

As argilas podem ser classificadas em sete grupos apresentados na Tabela 2. Nas estruturas 1:1, estão os grupos: da caulinita; das serpentinas; dos argilominerais ferríferos e nas estruturas 2:1 estão os grupos: do talco-pirofilita; das micas; das esmectitas; das vermiculitas; das cloritas. As espécies pertencentes aos grupos da caulinita e da esmectitas são as mais abundantes, sendo por isso muito estudadas (MEUNIER; BRUCE, 2008).

Figura 2 - Modelo da camada estrutural básica de uma argila (a) 1:1 e (b) 2:1



Fonte: Aguiar *et al.* (2002)

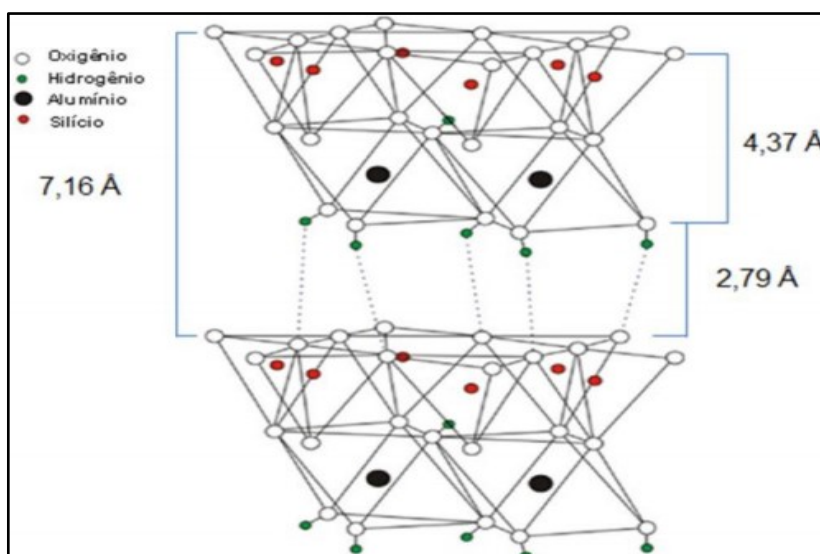
Tabela 2 - Classificação dos grupos de argilominerais

Arranjo das camadas e grupos	Exemplos de espécies
2:1	Talco: $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$
Talco	Pirofilita: $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$
2:1	Hectorita: $Na_{0,3}(Mg,Li)_3Si_4O_{10}(OH)_2$
Esmectita	Montmorilonita: $(Na,Ca)_{0,3}(Al,Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$
2:1	Vermiculita: $K(Al, Li)_3(Si, Al)_4O_{10}(OH)_2$
Vermiculita	Lepidolita: $K(Al,Li)_3(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2$
2:1	Ilita: $K(Al,Li)_3(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2$
Mica	Caulinita: $Al_2Si_2O_5(OH)_4$
1:1	
Caulinita	

Fonte: AGUIAR *et al.* (2002)

As forças que ligam os elementos dentro da lamela são de natureza iônica, por isso conferem certa estabilidade a sua estrutura. Entretanto, as forças de ligação entre as lamelas são de natureza diversa, geralmente ligações secundárias, sendo de menor intensidade, permitindo o afastamento das lamelas umas das outras, que no caso do efeito da água, pode inserir-se nos espaços interlamelares e ser fixada por pontes de hidrogênio (BALDAM; VIEIRA, 2014). A Figura 3 ilustra a interação entre duas lamelas de caulinita.

Figura 3 - Estrutura da caulinita através das ligações de hidrogênio



Fonte: Cheng et al. (2012)

Uma das muitas qualidades das argilas é a capacidade de troca catiônica e esta é uma propriedade importante das argilas, pois pela troca de cátions pode-se modificá-las quimicamente influenciando diretamente sobre suas propriedades físico-químicas e possíveis aplicações tecnológicas. Os cátions trocáveis podem ser orgânicos ou inorgânicos. Adicionalmente, a hidratação dos cátions interlamelares causa o acúmulo de moléculas de água no espaço interlamelares das argilas e seu consequente inchamento ou expansão, aumentando as distâncias interlamelares (FREIRE *et al.*, 2003).

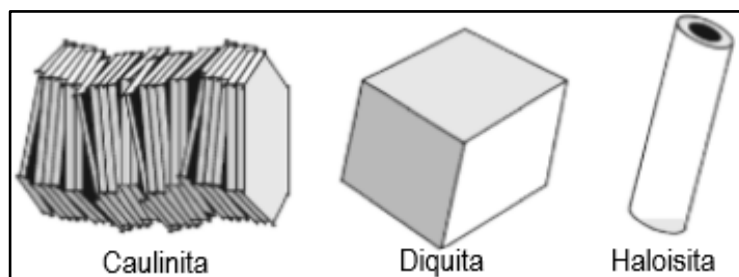
Pode-se definir dois tipos de água dependendo de sua interação com as lamelas, entende-se como água adsorvida aquela que se adere fortemente a lamela e a água em excesso a que é adicionada para promover a plasticidade. Ainda se denomina de água rígida ou de constituição as hidroxilas presentes no interior das lamelas. A remoção da água rígida é irreversível (TEIXEIRA-NETO; ALBUQUERQUE, 2009; BALDAM; VIEIRA, 2014).

2.3.1 Classificação e Morfologia do Caulim

O termo caulim deriva da palavra chinesa Kauling (colina alta) no norte da China. É definido como uma rocha constituída principalmente por argilas do grupo das

caulinitas (caulinita, haloisita, dickita, nacrita), apresentando cor branca ou quase branca, devida ao baixo teor de ferro e granulometria fina. A Figura 4 ilustra a diferença de morfologia entre os cristais (MEUNIER; BRUCE, 2008).

Figura 4 - Relação entre o tipo e a morfologia do cristal do caulim



Fonte: Meunier e Bruce (2008)

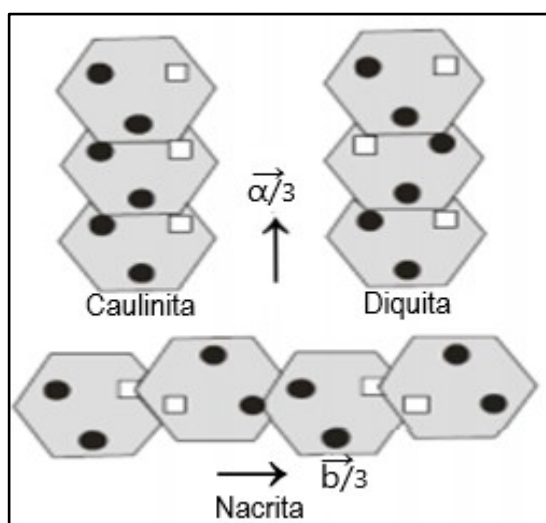
O caulim pode conter impurezas como quartzo, palhetas de mica, grãos de feldspato, óxidos de ferro e de titânio (GARY, 2008). Apesar de ser a caulinita o argilomineral de maior presença pode ocorrer a mistura de outras formas do seu grupo em especial a haloisita. A fórmula química da caulinita é $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, tendo sua composição teórica de 39,5% Al_2O_3 , 46,54% SiO_2 , 13,96% H_2O (BAKAR; ZAURO, 2015).

Como visto na Figura 3 a estrutura da caulinita é do tipo 1:1, uma folha tetraédrica, constituída de silício coordenados tetraedricamente por átomos de oxigênio (SiO_4), e outra folha octaédrica, constituída por alumínio coordenados octaedricamente a oxigênio (CAGLAR *et al.*, 2013). Desta forma, um lado da folha contém alumínio recoberto com grupamentos OH e o outro por átomos de oxigênio (MAGRIOTIS *et al.*, 2010).

A distância entre dois planos de oxigênios equivalentes em camadas sucessivas é de 7,16 Å. Como a espessura da camada 1:1 é de 4,37 Å. O espaço entre as camadas tem 2,79 Å de espessura, valor que quase permite a acomodação de moléculas de água intercaladas entre as camadas, moléculas essas com cerca de 2,90 Å de diâmetro. O comprimento da ligação Si-O para os oxigênios apicais tetraédricos são menores em relação aos comprimentos da ligação Al-O (KHAN *et al.*, 2012).

A Figura 5 ilustra o empilhamento dos minerais da caulinita. Este mineral apresenta o empilhamento das folhas com um padrão, sem deslocamento ao longo da direção $a/3$. Os outros tipos de caulim (diquita e nacrita) apresentam empilhamentos diferentes das folhas: a diquita mostra alternância do espaço de ocupação e na nacrita as camadas são rotacionadas 180° e as células unitárias são deslocadas ao longo do $b/3$ (CHRISTIDIS, 2011).

Figura 5 - Empilhamento do grupo da caulinita.



Fonte: Christidis (2011)

De acordo com Faria (2019). A formação da caulinita está ligada a alterações de silicatos de alumínio, em especial o feldspato, e sua ocorrência se dá em depósitos primários e secundários.

No Brasil, há ocorrência de caulim em quase todo território nacional normalmente por depósitos primários, no entanto, grandes reservas e de maior extração, encontram-se ao longo do rio Jari no estado do Amapá e ao longo do rio Capim no Pará, sendo do tipo sedimentar, secundário. Estes últimos são comparáveis aos depósitos sedimentares da Geórgia (CRISCUOLO, 2008).

No Sul do país, segundo estudos geológicos de Biondi e Santos (2004), o maior depósito de caulim situa-se na bacia sedimentar de Tijucas do Sul-PR a 45 Km ao sul de Curitiba. O estudo destes autores apontou baixa cristalinidade da caulinita e ausência de Halosita. Como contaminantes verificaram a presença de gibbsita

decorrente da degradação de feldspato e da própria caulinita, e da presença de óxido de titânio e de ferro decorrentes da presença do basalto presente ao redor bacia de Tijucas do Sul.

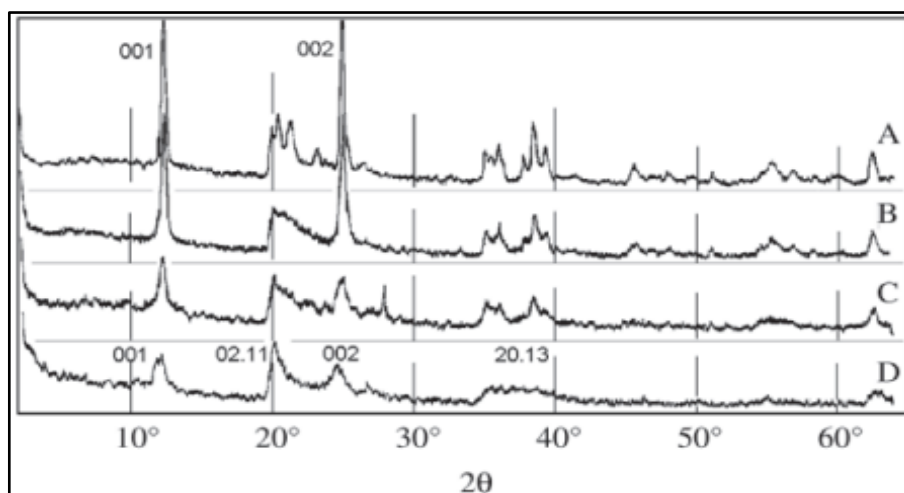
2.3.2 Caracterização da Caulinita

As principais técnicas empregadas para caracterização e classificação das argilas de acordo com Souza (1992) são: DRX, MEV, análise termogravimétricas.

2.3.2.1 Difratometria de raios - X das argilas

Segundo Brindley e Brown (1980), em difratogramas de raios X (DRX) a distância basal referente ao plano 001, de uma caulinita de referência, é de $d = 0,715$ nm. Contudo, distâncias basais variando entre $d = 0,720$ nm e $d = 0,750$ nm podem ser encontradas. A Figura 6 ilustra as alterações da estrutura cristalina da caulinita.

Figura 6 - Curvas de DRX de: (A) caulinita bem-ordenada; (B) caulinita com desordem no eixo-b; (C) haloisita de tubos longos; (D) haloisita de tubos curtos.

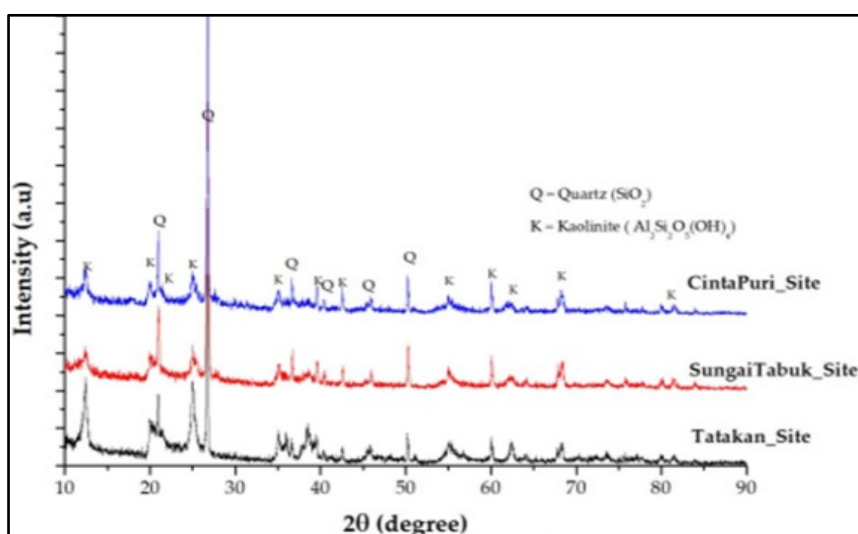


Fonte: Brindley e Brown (1980)

Essas reflexões são intensas e bem definidas quando a caulinita tem elevado grau de ordenamento. Quando a desordem aumenta, o número de reflexões diminui e as reflexões remanescentes, alargam-se e decrescem de intensidade, indicando menor grau de ordenamento ou desordenamento (PTÁČEK *et al*, 2013).

Os autores Febrianti, Herlina e Saukani (2018), apresentam os perfis de DRX de três amostras de caulim de diferentes regiões da Turquia, que indicam a presença tradicional de quartzo como contaminantes nesse argilomineral, conforme a Figura 7.

Figura 7 - Perfis DRX de Caulim do Sul da Kalimantan

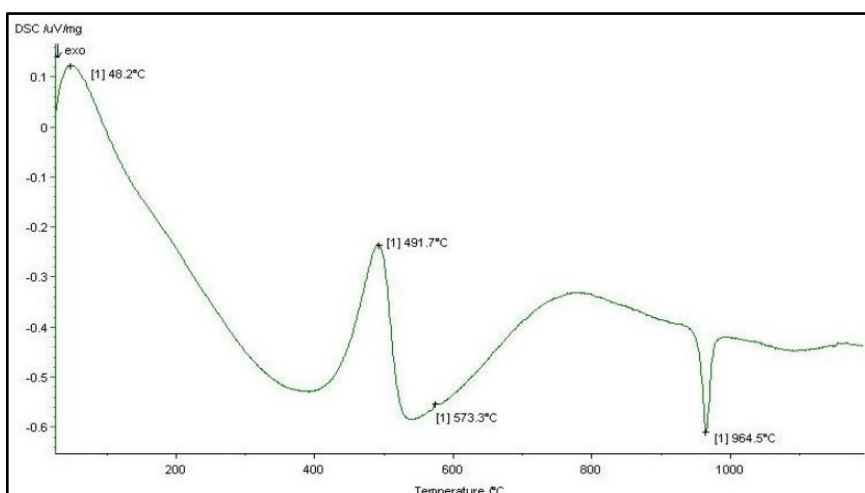


Fonte: Febrianti *et al.* (2018)

2.3.2.2 Análises termogravimétricas de caulim

As análises térmicas são métodos muito úteis na caracterização de argilas (SOUZA, 1992). A Figura 8 mostra análise calorimétrica para o caulim com um pico endotérmico a aproximadamente 500 °C, caracterizando a transformação de caulinita em metacaulinita e um pico exotérmico a 965 °C, devido a transformação da metacaulinita. Também foi observado um pico a 573 °C, provavelmente devido a transformação de quartzo alfa para quartzo beta, mostrando a presença de quartzo na argila (OLIVEIRA; BARBOSA, 2006).

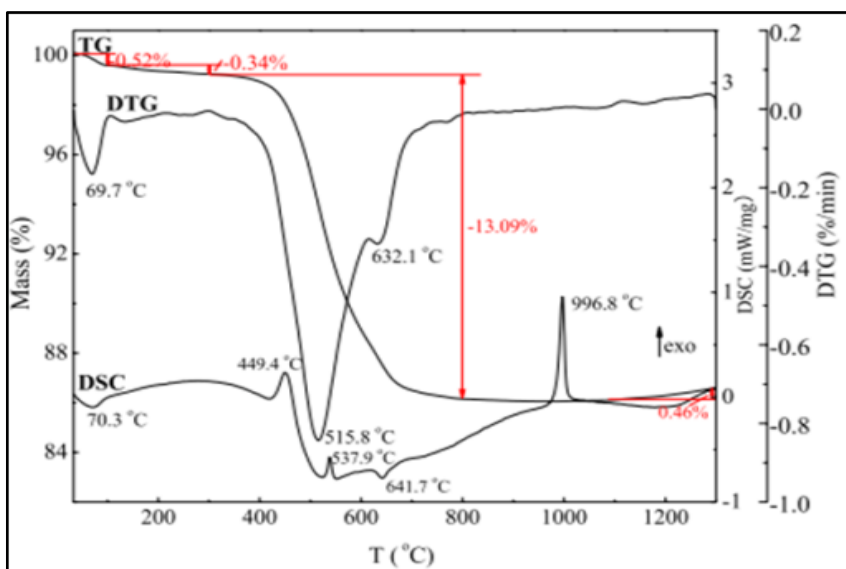
Figura 8 - Curva calorimétrica do caulim mostrando a transformação da metacaulinita



Fonte: Oliveira e Barbosa (2006)

Os autores Huang *et al.* (2019), identificaram as análises de TG-DSC, entre 20 °C a 1000 °C, as transformações que passa um caulim residual proveniente da extração de carvão da região Hubei/Turquia conforme mostra a Figura 9 de curvas termogravimétricas.

Figura 9 - Curvas termogravimétricas de um caulim de origem residual de minério de carvão



Fonte: Huang *et al.* (2019)

A perda de massa até 200 °C, segundo os autores, indica a remoção de água de minerais argilosos, e a perda de peso entre 450 e 650 °C está associada à

desidroxilação da caulinita e illita, causando colapso da estrutura e maior capacidade de reação. Além disso, as duas reações endotérmicas acima 500 °C estão associados a minerais argilosos; o pico endotérmico a 515,8 °C é intenso na amostra contendo quartzo e é devido à desidroxilação de caulinita (HUANG *et al.*, 2019).

2.4 PROPRIEDADES REQUERIDAS DE AREIAS A VERDE PARA FUNDIÇÃO

As areias a verde são rigidamente controladas para o uso em moldes de fundição. Normalmente suas composições e características são estabelecidas pelos laboratórios específicos nessas empresas. No Brasil, estas propriedades são padronizadas para os fundidores e seus fornecedores, sendo mais utilizadas as recomendações da *American Foundry Society* (AFS). Segundo Silva (2007), as características principais de uma areia a verde são: a moldabilidade, a refratariedade, expansividade volumétrica, resistência a esforços mecânicos a quente e a frio e a permeabilidade. A areia deve permitir ainda a obtenção de moldes com a dureza adequada e com a capacidade de desmoldagem (colapsibilidade). Dureza é a capacidade de resistir ao atrito do metal. O controle dessas propriedades garante um ótimo resultado final da peça (OLIVEIRA, 2013).

Dentre as propriedades citadas a permeabilidade, a resistência a compressão e a moldabilidade são as principais propriedades avaliadas na fabricação de uma areia a verde e na confecção dos moldes. Por serem normatizadas estas serão aprofundadas ao longo do trabalho em especial no capítulo 3.

Define-se como moldabilidade a capacidade que tem a areia de reproduzir as formas do modelo sob um determinado esforço de compactação, permitindo a obtenção de formas. Esta é avaliada pelo ensaio de compactabilidade (MENEZES *et al.*, 2007).

A resistência mecânica é a resistência aos esforços mecânicos que o molde deve suportar para não se deformar ou quebrar na extração do modelo, no manuseio do molde, na colocação dos machos, e no momento do vazamento, pelos esforços dinâmicos e estáticos do metal líquido. É avaliada pelos ensaios de compressão à quente, de compressão à seco, de tração à úmido, e pelo ensaio de resistência à

compressão a verde da mistura. Sendo este último o mais usual nas fundições (OLIVEIRA, 2013).

A permeabilidade é a capacidade que a areia tem de se deixar atravessar pelos gases formados durante o vazamento do metal líquido no molde. Se os gases não conseguem sair, ficam retidos na massa metálica, produzindo o defeito nas peças. Esses gases provêm do ar contido na cavidade do molde, da queima dos produtos contidos na areia, da evaporação da água contida na areia e dos gases dissolvidos no metal (OLIVEIRA, 2013; FERREIRA, 2007; ADEMOH, 2008). A permeabilidade de uma areia a verde é avaliada por um ensaio que recebe a mesma denominação

Uma importante propriedade que devem ter os moldes de fundição é a difusão térmica, que corresponde a capacidade que deve ter os moldes de transmitir rapidamente calor dos pontos mais quentes das superfícies de contato com o metal líquido para as áreas mais frias, sob um regime transiente de transmissão de calor (OLIVEIRA, 2013). Considerando que as matérias primas são materiais cerâmicos, de baixa difusividade térmica, o controle dessa propriedade é diretamente influenciada pela permeabilidade do meio poroso.

2.4.1 Permeabilidade em Areias a Verde

Entende-se por permeabilidade em moldes de fundição a capacidade que uma areia de moldagem compactada apresenta de permitir a passagem de ar através de vazios interconectados, sob condições padronizadas (ABNT 12634).

A permeabilidade dos meios porosos foi inicialmente descrita pela lei empírica de D'Arcy onde: para um fluido que passa através de um material poroso, a taxa de escoamento é diretamente proporcional ao gradiente de pressão, entre a entrada e a saída, e inversamente proporcional à viscosidade dinâmica do fluido mostrada na Equação 1 (MILLS, 1987).

$$Q = \frac{K \cdot A \cdot (p_e - p_s)}{\eta \cdot L} \quad (1)$$

Onde: Q é a vazão do fluido (m^3/s); A é a área de secção transversal, perpendicular à direção do fluxo (m^2); K o coeficiente de permeabilidade (m^2); η a viscosidade dinâmica do fluido ($N.s/m^2$); $(p_e - p_s)$ a diferença de pressão entre a entrada e a saída (N/m^2); L o comprimento da amostra (m).

O coeficiente de permeabilidade K é uma constante que caracteriza a permeabilidade do material poroso e é considerada como a facilidade com que o fluido atravessa uma superfície de área A , sob um gradiente de pressão conhecido. Portanto, K é uma função do meio e tem a dimensão de (L^2). A unidade associada é o D'Arcy (D) e equivale a $10^{-12} m^2$. Geralmente a equação que representa a lei de D'Arcy é utilizada para fluidos incompressíveis (como é o caso da água), já que uma das condições para utilizar esta expressão é que o fluxo esteja no estado estacionário, ou seja, que o fluxo, ao longo da amostra, não varie com o tempo (MIYAKE, 1994).

O conhecimento da permeabilidade de um corpo é um dos caminhos para se encontrar uma relação com outras propriedades, como porosidade, capilaridade, absorção de água e resistência mecânica, entre outras, para, eventualmente, facilitar a determinação da superfície específica da massa desse corpo (MIYAKE, 1994).

A exemplo da aplicação do coeficiente de permeabilidade em mecânica dos solos, K é definido como a velocidade de fluxo produzida por um gradiente hidráulico ou como uma medida de resistência do fluxo oferecido pelo solo, e é afetado por vários fatores: a porosidade do solo, o grau de saturação, a presença de ar, o tipo de cátion e a espessura das camadas adsorvidas associadas aos minerais argilosos e a viscosidade da água e do solo, que varia com a temperatura e a distribuição do tamanho de partícula (SILVA, 2014).

Diferente da aplicação em solos a permeabilidade em areias de moldagem se dá com fluxo gasoso e, portanto, com um fluido compressível. Dadas as condições de menores pressões este efeito compressivo pode ser negligenciado. A expressão de D'Arcy para aplicação na moldagem a verde assume a seguinte forma, Equação 2 NBR 12634.

$$P = \frac{Var \cdot h_{CP}}{p \cdot A \cdot t} \quad (2)$$

Onde: P é a permeabilidade em $\text{cm}^4 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$; Var o volume de ar em cm^3 ; hCP a altura do corpo-de-prova em cm; p a pressão em g/cm^2 ; A área em cm^2 e t o tempo em min.

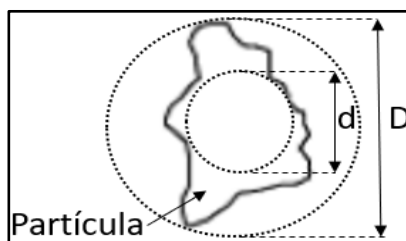
A permeabilidade gasosa em moldes de fundição é influenciada, entre outros aspectos, pelo tamanho médio de partículas, distribuição granulométrica e a razão de forma da areia base de sílica. A distribuição granulométrica e o tamanho médio de partículas são determinados através de ensaios padronizados de fundição.

A razão de forma de partículas pode ser determinada pelo índice de esfericidade de Wadell conforme a Equação 3. Esta técnica se baseia na determinação do diâmetro inscrito (d) e circunscrito (D) a uma partícula conforme ilustra a Figura 10. O valor do índice de esfericidade (I_w) igual a 1 indica uma partícula esférica (MASSAD, 2016).

$$I_w = \frac{d}{D} \leq 1 \quad (3)$$

Onde I_w é o índice de esferidade; d é o diâmetro menor em μm ; D é o diâmetro maior em μm .

Figura 10 - Determinação do índice de esfericidade de Wadell



Fonte: Autoria própria

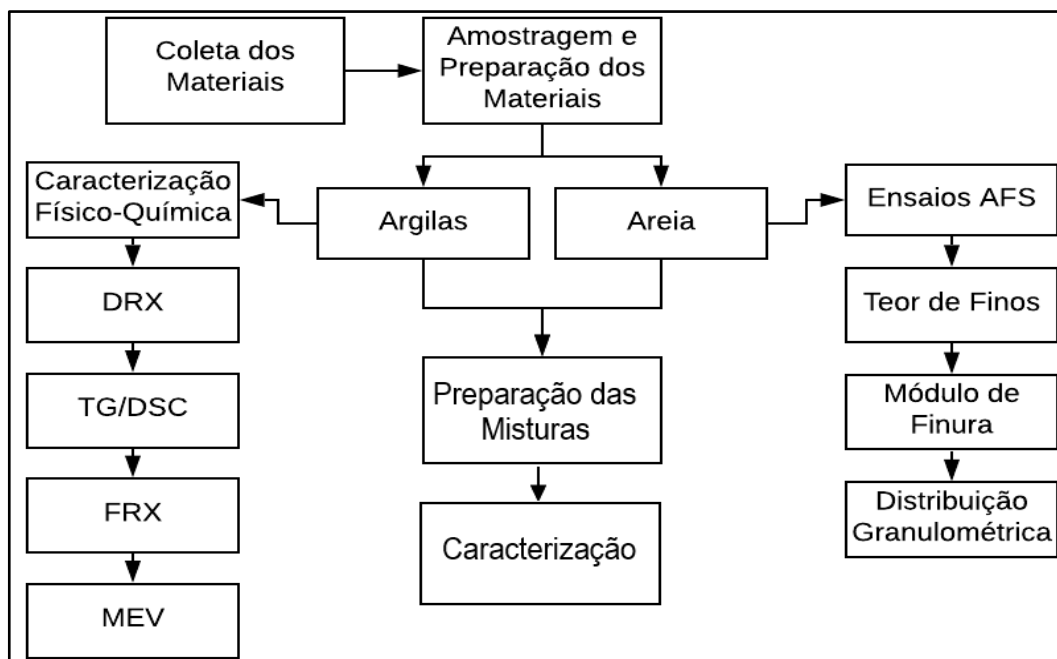
3 MATERIAIS E MÉTODOS

O presente trabalho avalia o uso de minerais alternativos para o setor de fundição de metais. Especificamente, minerais para a fabricação de moldes em areias a verde. Trata-se de uma pesquisa aplicada com abordagem quantitativa.

Neste capítulo são descritos os materiais, métodos e procedimentos requeridos para a realização da pesquisa. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Termotransformação de Materiais (CETEM), Complexo de Laboratório de Multiusuários (C-Labmu) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Câmpus Ponta Grossa e no Laboratório de Química e Minerais do Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial (SENAI). Todo o trabalho seguiu as recomendações e normas do setor de fundição pela AFS e pela Comissão de Estudos de Matérias-Primas (CEMP) e Associação Brasileira de Fundição (ABIFA).

Os objetivos propostos tratam do uso do caulim em areias à verde. Assim, o trabalho seguiu por três etapas: (I) coleta e amostragem das matérias-primas; (II) caracterização físico-química das argilas e areias base e (III) elaboração de misturas e ensaios de areias a verde com variados teores e grau de umidade. O fluxograma da Figura 11 resume os passos utilizados na caracterização das matérias-primas.

Figura 11 - Preparação e caracterização das matérias-primas das misturas utilizadas nas areias a verde



Fonte: Autoria Própria

3.1 ESCOLHA E COLETA DAS MATERIAIS PRIMAS

Uma das motivações da pesquisa foi alinhar o trabalho a possíveis impactos econômico na região do estudo. O estado do Paraná é grande produtor de argilas para a indústria cerâmica. Assim, foram identificados fornecedores de caulim que atendiam os objetivos do trabalho e optou-se pelo uso do caulim extraído na região de Tijucas do Sul-PR/Brasil (25°51'28.8"S 49°09'56.7"W). Também foi identificado um fornecedor de areia de sílica para fundição na região dos campos gerais, Ponta Grossa-PR. Ambas matérias primas foram aprovadas para o estudo.

Foram adquiridos comercialmente 50 kg de areia sílica-SiO₂ com modo de finura (MF) de 40-50 mesh e 64kg de argila caulínica. O caulim, argila caulínica, passou por um processo de destorroamento em moinho de martelo sem qualquer tipo de preparação mecânica posterior. A Figura 12 mostra uma fotografia da caulinita, na forma de pó, conforme recebido pela mineradora. A areia sílica não passou por nenhum tratamento. As amostras foram nomeadas da seguinte forma: SiO₂ (areia base de sílica), Caulim (caulinita).

Figura 12 - Caulim como recebido pelo fabricante



Fonte: Aatoria Própria

As características físicas do caulim disponibilizado pelo fabricante estão dispostas na Tabela 3.

Tabela 3 - Propriedades e características físicas do caulim disponibilizado pelo fabricante

Características e Propriedades	Unidades	Caulim
Peso específico	g/l	1520
Peneiramento	#	150
Densidade aparente seco	g/cm ³	1,85
Retenção linear	%	5,97
Absorção de água	%	12,31

Fonte: Ficha técnica pelo fabricante (2019)

3.2 AMOSTRAGEM E PREPARAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

Após a escolha e coleta das matérias-primas realizou-se a amostragem, quarteamento e arquivamento das amostras. Nesta etapa tomou-se como referência a recomendação (CEMP 126).

3.2.1 Amostragem e Preparação do Caulim

Após as coletas, o caulim foi preparado primeiramente pelo processo de destorroamento mecânico, onde todo o material foi passado no moinho de martelos quebrando os torrões.

Em seguida, a amostragem foi realizada em duas etapas: por pilha cônica e por pilha alongada respectivamente. Primeiramente foi realizado o despejo do caulim com o auxílio de uma pá formando uma pilha cônica, logo após, dividiu-se em quatro partes iguais e numeradas, cada parte foi retirada uma por vez para a elaboração da pilha alongada.

O caulim foi espalhado de maneira uniforme do início ao final da pilha alongada sobre uma lona contendo 4,0 m. Com o término do material transferido da pilha cônica para a pilha alongada, retirou-se o material das extremidades e depositou-se novamente na pilha alongada minimizando erros desta região.

Na Figura 13 (a) mostra-se a pilha alongada e numerada por regiões de 1 a 17 com intervalos de 210 mm cada. Aleatoriamente escolheu-se as amostras 2, 5, 8, 11 e 14, reunidas de cada lado da pilha conforme ilustra Figura 13 (b).

Figura 13 - Quarteamento das amostras de caulim pelo método por pilha alongada - (a) numeração das amostras, (b) cortes aleatórios das amostras.



Fonte: Autoria Própria

As amostras retiradas foram nomeadas e arquivadas conforme a Tabela 4. Das 5 amostras, separou-se a amostra 2 de onde retirou-se 500 g por quarteamento para a realização dos ensaios de caracterização físico-química, o restante de todo material foi devidamente embalado e armazenado para a preparação das areias a verde. Para o quarteamento utilizou-se do equipamento Quarteador Jones de acordo com a recomendação (CEMP 126) ilustrado na Figura 14.

Tabela 4 - Amostra retirada após a amostragem por pilha alongada

Material	Amostra	Peso (kg)
	2	2,10
	5	2,02
Caulim	8	2,06
	11	2,00
	14	2,00
Total		10,18

Fonte: Autoria Própria**Figura 14 -Quarteador Jones utilizado para redução de amostras****Fonte: Autoria Própria**

3.2.2 Amostragem da Areia Base de Sílica (SiO₂)

A areia base de sílica (SiO₂) foi escolhida na região do estudo, de onde coletou-se 50 kg. No processo da amostragem e quarteamento da SiO₂ foi utilizado o equipamento Quarteador Jones ilustrado na Figura 14, de acordo com a recomendação (CEMP 126). Cinco amostras foram pesadas, nomeadas e arquivadas

totalizando 25 kg, conforme mostra a Tabela 5. Da amostra 1 retirou-se 200 g para a realização dos ensaios de caracterização granulométricos e argila AFS.

Tabela 5 - Amostras da ABS após quarteamento

Material	Amostra	Peso (kg)
	1	5200,06
	2	5000,48
SiO ₂	3	5050,91
	4	4900,80
	5	4847,75
Total		25kg

Fonte: Autoria Própria.

3.3 PREPARAÇÃO DAS MISTURAS DE AREIAS A VERDE COM CAULIM

Foram preparadas um total de 5 misturas de areia a verde com caulim nas seguintes relações (Caulim/SiO₂): 5,8%; 10 %; 15%; 20 % e 25 %, para cada mistura adicionou-se variados teores de água sempre utilizando a relação (H₂O/Caulim). Foram totalizadas 40 misturas, todas em triplicata.

Inicialmente, a mistura de 5,8 % foi utilizada como referência para estabelecer os procedimentos e os parâmetros de controle utilizados no trabalho. A Tabela 6 mostra os parâmetros de controle utilizados na mistura 5,8 %. A coluna à esquerda estão os valores das matérias primas adicionadas no misturador e a coluna a direita mostra a evolução da umidade efetiva determinada por ensaios de secagem em estufa.

Tabela 6 - Mistura de areia a verde com caulim para ensaio de referência

Mistura Preparada					Evolução Umidade
	Areia (g)	Caulim (g)	H ₂ O (g)	Umidade	H ₂ O/Caulim
1º ensaio	10000	585,90	205,10	0,35	0,26
2º ensaio	10000	585,90	275,10	0,47	0,48
3º ensaio	10000	585,90	345,10	0,59	0,55
4º ensaio	10000	585,90	380,10	0,65	0,21
5º ensaio	10000	585,90	415,10	0,71	0,49
6º ensaio	10000	585,90	465,10	0,79	0,51

Fonte: Autoria Própria

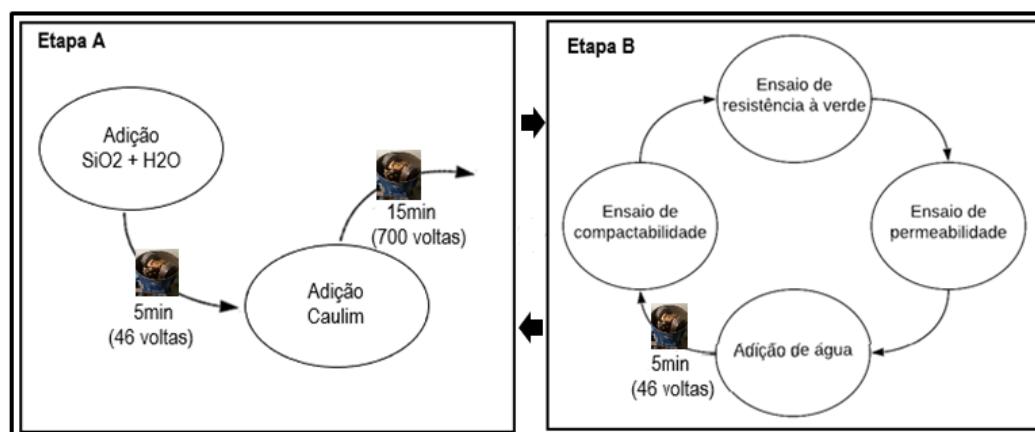
A partir do ensaio de referência da Tabela 6, verificou-se a necessidade de maior controle sob a umidade das matérias primas presentes no misturador tomando-se medidas para melhor controle da evaporação.

Outro aspecto importante foi a necessidade de se ajustar os parâmetros previstos na recomendação (CEMP 068) (preparação de mistura padrão). Devido a perda da umidade e melhor homogeneidade, estabeleceu-se um tempo de mistura inicial de 10 minutos para cada adição de argila e de 5 minutos após cada adição de água.

Para a realização dos ensaios da pesquisa incluindo a preparação das misturas e os ensaios de caracterização das areias a verde foram utilizados as recomendações (CEMP 068, 065, 060 e 061), que tratam da mistura padrão, ensaio de compactabilidade, ensaio de resistência a compressão e ensaio de permeabilidade respectivamente.

A Figura 15 mostra os passos utilizados para a realização das misturas. A Tabela no Apêndice I resume todas as misturas utilizada na presente pesquisa.

Figura 15 - Formulação e ensaios das areias a verde por etapas



Fonte: Autoria Própria

Após cada nova adição de água era feita uma coleta de amostra para controle de umidade. Esta operação era repetida após a mistura passar por todos os ensaios e triplicatas.

Conforme mostra a Figura 15 etapa A, inicialmente no misturador foram adicionados 10 kg de SiO₂ seguida de água e por fim o Caulim. A mistura foi homogeneizada para execução dos ensaios seguindo a recomendação (CEMP 068). O misturador utilizado foi do Mós marca SINCOPON SE, conforme a Figura 16.

Para a realização desse primeiro ensaio, adicionou-se a areia espalhando-a por igual, colocou-se a água e misturou-se por 46 voltas. O Caulim foi adicionado em dois pontos diferentes e misturando-se com 700 voltas (15 min). Partiu-se desta mistura preparada a realização de todos os outros ensaios do trabalho.

Toda nova adição de caulim era seguida da adição de vários teores de água, para cada adição água realizava-se uma mistura com 46 voltas e os ensaios de caracterização: compactabilidade, resistência à verde e permeabilidade. Estes ensaios eram realizados em triplicatas, como mostra a Figura 15 etapa B.

Figura 16 - Misturador de areia mós para fundição



Fonte: Aatoria Própria

3.3.1 Determinação da Umidade das areias a verde

As 40 misturas realizadas foram acompanhadas de análise de umidade no início e no final de cada ciclo de operação. Para isto, eram coletados aproximadamente 7 g de areia a verde e levados a estufa à 120 °C/5 horas. Com os resultados obtidos foram analisados os teores reais de umidade da mistura com caulim.

Os teores reais da umidade foram utilizados para definir os gráficos de compactabilidade, resistência à verde e permeabilidade.

3.3.2 Determinação da Compactabilidade das Misturas

Os ensaios de compactabilidade foram realizados conforme a (CEMP 065). Para isto, utilizou-se do equipamento Marteleto Mecânico - AFS e seus acessórios: molde cilíndrico, base, funil padronizado com peneira, extrator e raspador da marca Solotest apresentado na Figura 17. O molde cilíndrico tinha 50,8 mm de diâmetro e 120,45 mm de altura.

Figura 17 - Martelete e Funil Solotest

Fonte: Autoria Própria

Após o preenchimento do cilindro padrão por meio do funil AFS a amostra era compactada por meio do martele com três percussões. O resultado era obtido pela leitura da compactabilidade da porcentagem na régua superior e pela média de três repetições.

A expressão para compactabilidade é dada pela Equação 4.

$$C = \frac{H - H_f}{H} \times 100 \quad (4)$$

Onde: C é a compactabilidade; H altura inicial do CP e Hf altura final do CP.

3.3.3 Determinação da Resistência à Compressão à Verde

As resistências a verde das areias foram determinadas conforme a recomendação (CEMP 060), utilizando o equipamento universal de Resistência à Compressão AFS da marca Solotest, conforme apresenta a Figura 18.

Figura 18 - Equipamento para resistência à compressão de areias a verde.



Fonte: Autoria Própria

Após a determinação da compactabilidade pesava-se 150 a 170 g de mistura para estabelecer uma altura constante e com o molde cilíndrico obtinha-se um CP após três percussões utilizando o Martele AFS.

Para a determinação do valor da resistência a verde o CP era fixado no equipamento da Figura 18, onde era aplicada uma tensão até a ruptura. O valor é dado em N/cm^2 conforme a recomendação. O resultado era obtido com a média de três repetições.

3.3.4 Determinação da Permeabilidades das areias a verde

Os ensaios para a determinação da permeabilidade foram realizados segundo recomendação (CEMP 061). Para isto, utilizou-se o equipamento Permeômetro AFS da marca Solotest, apresentado na Figura 19.

Figura 19 - Permeâmetro para CP de areias a verde

Fonte: Autoria Própria.

Para este ensaio, pesava-se uma quantidade de mistura de 160 g que era transferida para o molde cilíndrico, utilizava duas peneiras difusoras, tampa e fundo, o conjunto era compactado no Martele com três percussões.

Para a determinação do valor da permeabilidade era transferido para o permeâmetro onde fazia se passar um volume de ar pela amostra com uma pressão constante. O resultado é dado nas unidades $\text{cm}^4 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$. A expressão da Equação 2 é dada pelo item 2.4.1.

$$P = \frac{\text{Var} \cdot h_{CP}}{p \cdot A \cdot t}$$

3.4 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS PRIMAS DAS AREIAS A VERDE

Foram caracterizados o Caulim e a SiO_2 utilizados nas areias a verde. O Caulim foi caracterizado por técnicas convencionais encontradas na literatura e a SiO_2 conforme as recomendações (CEMP) que tratam análise de areias para fundição.

3.4.1 Análise do Caulim Utilizado

A caracterização do caulim foi por meio das seguintes técnicas: Difratometria de Raios-X (DRX), Termogravimetria acoplada a Calorimetria Diferencial Exploratória (TG-DSC), análise química por Fluorescência de Raios-X (FRX) e análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-EDS).

3.4.1.1 Análise Química por fluorescência de raios X

Para obtenção de dados químicos do material foi realizada a análise química semi quantitativa por FRX no Laboratório de Química e Minerais na Unidade do SENAI. Foi utilizado o espectrômetro de fluorescência de raios X da marca PANALYTICAL e modelo EPSILON 3^{XLE}.

Uma amostra de caulim foi preparada por secagem em estufa a 100 °C por 2 horas. Pesou-se 10 g da mesma e juntou-se com 2 g de amido solúvel PA e homogeneizou-se a mistura, foi obtida uma pastilha prensada, com 40 mm de diâmetro conforme a Figura 20.

Neste trabalho os resultados dos elementos analisados estão apresentados na forma de óxidos.

Figura 20 - Porta amostra após a preparação da amostra



Fonte: Aatoria Própria

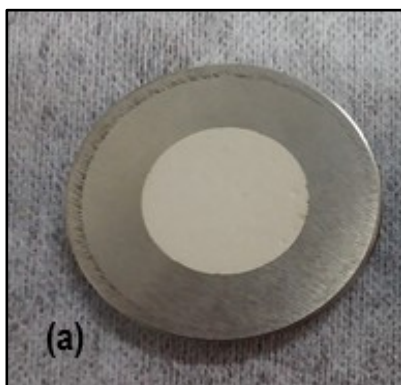
3.4.1.2 Difração de raios-X do Caulim

Os ensaios de DRX foram realizados no Laboratório de Química e Materiais na Unidade do SENAI, o equipamento utilizado foi o difratômetro de raios X, marca PANALYTICAL, modelo EMPYREAN.

A amostra foi preparada por secagem em estufa a 100 °C/2 horas. Nas condições gerais de leitura com radiação $\text{CuK}\alpha$, tensão de 40 kV, 30 mA, step size 0,01° 2 θ . Sendo as faixas de varredura utilizadas de 7 - 85°2 θ por 32 minutos, a indexação foi pelo software High Score.

A Figura 21 mostra a partilha confeccionada e prensada do caulim após a preparação.

Figura 21 - Porta amostra após preparação (a) caulim



Fonte: Aatoria Própria

3.4.1.3 Análise Calorimétrica (DSC) e termogravimétrica (TG) do Caulim

Os ensaios de TG e DSC para o caulim foram realizados no equipamento STA da marca SETARAM, modelo LABSYS ^{evo}. Neste equipamento o TG e o DSC podem ser realizados simultaneamente, ou seja, em um único ensaio.

Inicialmente realizou-se uma limpeza nos cadinhos de amostra e referência numa solução de ácido nítrico a quente por 40 minutos e seguido de uma queima à 930 °C/1 hora.

O ensaio foi programado nas seguintes condições térmicas: de 40 a 1050°C, taxa de aquecimento 10 °C/min e com fluxo de argônio de 20 ml.min⁻¹. Como referência foi realizado uma corrida em branco com os cadinhos vazios. Os valores obtidos serviram para corrigir qualquer influência do equipamento.

Por fim, 49,4 mg ($\pm 0,1$ mg) de amostra foi pesada com o auxílio de balança de precisão. Um dos cadinhos permaneceu vazios. Os ensaios seguiram a curva isométrica de aquecimento e de resfriamento. Ao término destes ensaios para a taxa de aquecimento, foram realizadas as análises térmicas desses resultados. Para o tratamento de dados utilizou o software Calisto e planilhas eletrônicas.

3.4.2 Análise da SiO₂ Utilizada nas Areias a Verde

A areia base de sílica (SiO₂) foi analisada quanto ao seu teor de argila contaminante, argila AFS e sua granulometria. Para os dois ensaios foram utilizadas as recomendações (CEMP 081 e 082) respectivamente. Da granulometria obteve-se o teor de finos, o módulo de finura, a concentração e a curva de distribuição granulométrica.

A permeabilidade da SiO₂ também foi determinada por meio do permeâmetro, Figura 19, utilizadas como referência para as areias a verde com Caulim.

3.4.2.1 Determinação do teor de argila AFS da SiO₂

O teor de argila AFS foi determinado segundo a recomendação (CEMP 082), onde realizou-se lavagem com sifonamento manual de 50 g de amostra com 25 ml da solução de hidróxido de sódio a 3,0 %. Após a remoção da argila, a SiO₂ foi seca em estufa a 120°C/3horas, seguindo-se com as pesagens.

3.4.2.2 Determinação do módulo de finura

O módulo de finura foi estabelecido segundo a recomendação (CEMP 081), ou seja, utilizando a amostra sem argila AFS e peneirando a areia no conjunto de

peneiras padrões de malha (#) 6, 12, 20, 30, 40, 50, 70, 100, 140, 200 e 270 por 12 minutos e realizou-se a pesagem do material retido.

Para cálculo do módulo de finura, segundo a (CEMP 081), foram determinadas as percentagens com base em 50 g, ou seja, massa total inicial com a argila AFS. O módulo de finura é determinado segundo a Equação 5.

$$MF = \frac{\sum P}{\sum (RP)} \quad (5)$$

Onde: MF é o módulo de finura; P é o produto da percentagem (RP) retida em cada peneira por um fator de multiplicação padrão; $\sum P$ somatória dos produtos e $\sum (RP)$ somatória das percentagens retidas nas peneiras.

3.4.2.3 Determinação da granulometria, concentração e finos

A distribuição granulométrica, finos e concentração da SiO₂ foram determinados sem a argila AFS. Após a secagem realizou-se o peneiramento e determinou-se as porcentagens retidas com base na massa total peneirada.

O resultado gerou uma tabela da distribuição granulométrica, concentração granulométrica e teor de finos.

As peneiras utilizadas foram as da recomendação (CEMP 081). A concentração foi determinada pela maior soma das percentagens retidas em três peneiras consecutivas. O teor de finos foi pela somatória das percentagens retidas nas duas últimas peneiras mais o fundo.

Para estabelecer melhor a distribuição granulométrica da SiO₂ foi levantada a curva da percentagem acumulada em função da malha das peneiras.

3.4.2.4 Análise Microscópica da Mistura e Matérias Primas

Foi realizada uma observação microscópica da SiO₂, Caulim e da areia a verde preparada pela relação 5,8 % Caulim/SiO₂. As análises foram por microscopia

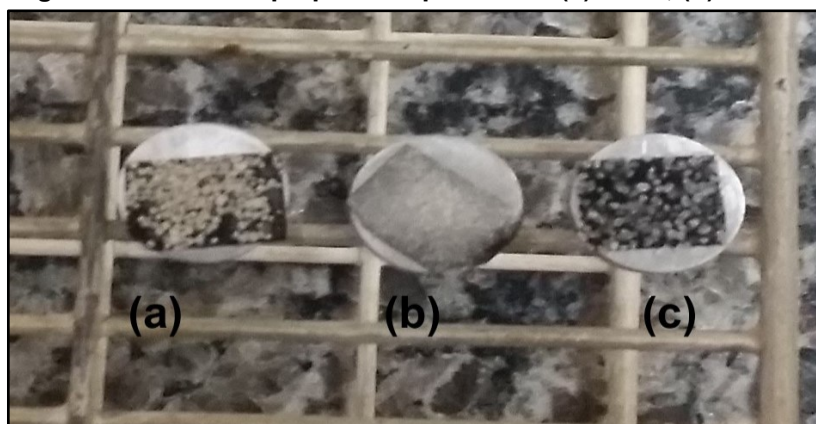
eletrônica de varredura com microanálise (MEV/EDS), objetivando complementar os dados para a identificação mineralógica. Foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura com EDS acoplado, da marca TESCAN e modelo VEGA 3^{LMU}. As imagens foram geradas por elétrons secundários com voltagens de 20 kV.

Nas observações buscou-se analisar possíveis contaminantes para SiO₂ e o Caulim, bem como o aspecto da interação do Caulim com a SiO₂ nas misturas de areia a verde. Também foi observado a razão de forma da SiO₂ uma vez que, influencia a permeabilidade e o tipo de empilhamento da Caulinita. Para isso, determinou-se o índice de esfericidade de Wadell segundo a Equação 3.

$$I_w = \frac{d}{D \leq 1}$$

Para a preparação das amostras utilizou-se de uma fita adesiva sobre a qual depositou-se os pós dos três materiais, conforme mostra a Figura 22. A seguir as amostras foram metalizadas com uma película de ouro no metalizador da marca Quorum por 90 minutos com a radiação de 14 mA e pressão de 3 mbar.

Figura 22 - Amostras preparadas para MEV: (a) Areia, (b) Caulim e (c) Mistura



Fonte: Autoria Própria

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados os resultados e discussões da pesquisa atendendo ao objetivo principal de avaliar a aplicação do uso do caulim in natura como ligante em areias a verde de fundição.

Os resultados são apresentados inicialmente com a seleção das matérias primas, a sua caracterização físico-química e propriedades específicas para uso em areias a verde de fundição. A seguir são mostrados os efeitos de diversas misturas de Caulim sobre a compactabilidade, resistência e permeabilidade em função da umidade presente, estas são as principais propriedades utilizadas pela indústria para controle de areias a verde de fundição.

4.1 SELEÇÃO DAS MATÉRIAS PRIMAS

As matérias primas, Caulim e SiO₂ foram adquiridas com fornecedores locais. As referências tomadas para a escolha dos fornecedores foram: por serem grandes mineradoras para indústria de cerâmica e de fundição respectivamente, por aspectos logísticos e pela qualidade comercial dos materiais oferecidos.

O Caulim recebido para a pesquisa era destinado à indústria cerâmica, apresentava umidade de 17%. Após destorroamento e secagem mostrou-se com alto índice de finura ao toque e brancura.

A SiO₂ foi adquirida com especificação para uso em fundição com módulo de finura entre 40 a 50 Mesh.

4.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO, QUÍMICA, MINERALÓGICA DO CAULIM E DA SiO₂

4.2.1 Caracterização do Caulim Utilizado nas Misturas

4.2.1.1 Composição química do caulim

A análise química foi realizada por espectrometria de fluorescência de raios X. Os valores encontram-se na Tabela 7.

O Caulim mostra uma relação $(Al_2O_3)/(SiO_2)$ de 0,794. A caulinita pura (ABREU, 1973), apresenta uma relação de 0,848, indicando que o Caulim utilizado é de boa qualidade com elevado teor de caulinita.

Tabela 7 - Composição da análise química de óxidos do caulim analisadas (% em peso)

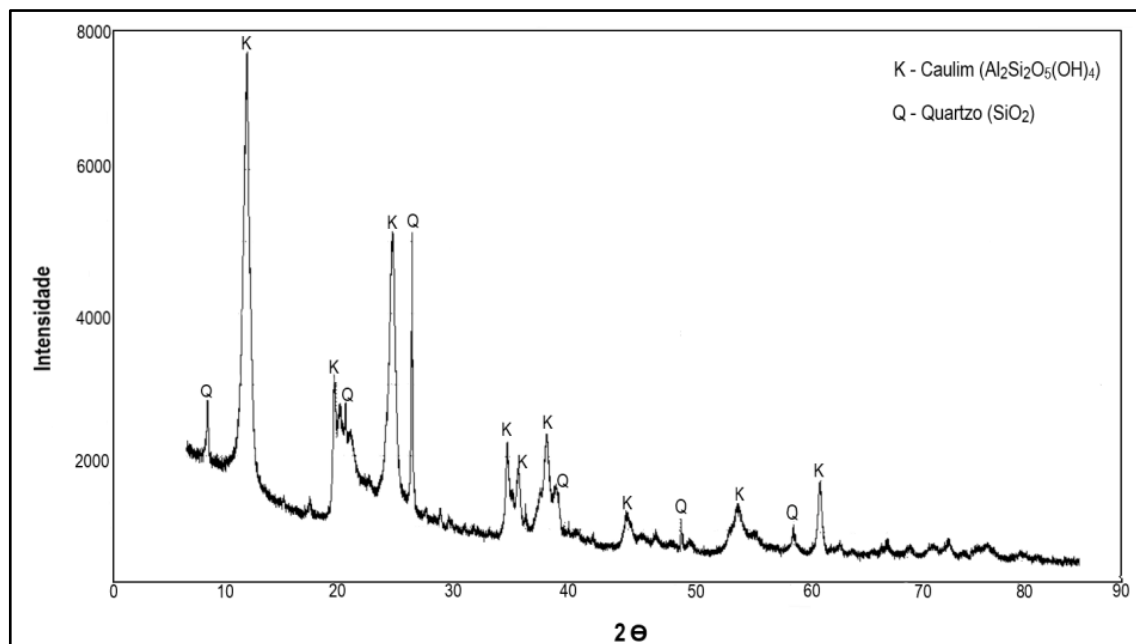
	Caulim (%)
CaO	0,027
SiO ₂	45,840
Fe ₂ O ₃	2,563
Al ₂ O ₃	36,402
K ₂ O	0,953
MgO	0,511
P ₂ O ₅	0,193
Na ₂ O	-
TiO ₂	1,044
MnO	0,007
P.F	12,46

Fonte: Aatoria Própria

A amostra apresentou baixas concentrações de elementos alcalinos a exemplo do sódio e cálcio com 0,027%. Porém, o ferro apresentou um valor elevado a 2,5%. Cabe lembrar que se trata de um Caulim sem beneficiamento.

4.2.1.2 Análise do caulim por difratometria de raios - X (DRX)

O resultado da difratometria de raios X do Caulim encontram-se na Figura 23. Observa-se a predominância da caulinita e presença de quartzo - SiO₂.

Figura 23 - Difratoograma do Caulim

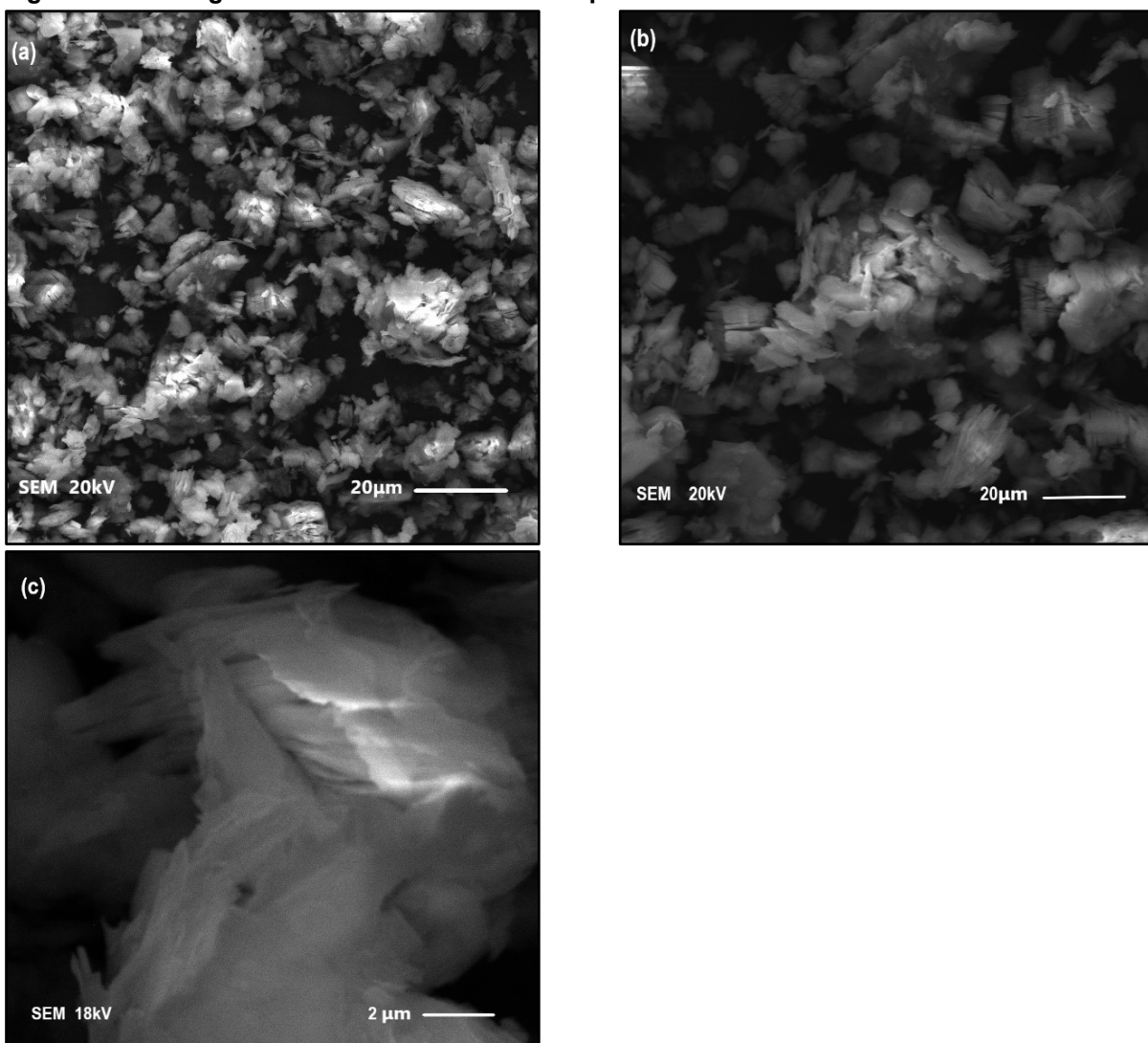
Fonte: Autoria Própria

Na amostra analisada não foram detectados minerais ferrosos. Quanto a caulinita, comparando-se os resultados de DRX com o trabalho de Toledo e Santos (2003), trata-se de uma caulinita bem cristalizada, (Tipo A).

4.2.1.3 Análise mineralógica por microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS)

As imagens por microscopia eletrônica de varredura do Caulim são mostradas na Figura 24. A caulinita encontra-se empilhada em blocos próximos a 10 μm, que segundo Cherata (2016), indica caulim tipo “macio” com partículas aglomeradas com morfologia pseudo-hexagonal na Figura 24 (a) e (b). Uma característica do empilhamento dos cristais da caulinita é mostrada na Figura 24 (c).

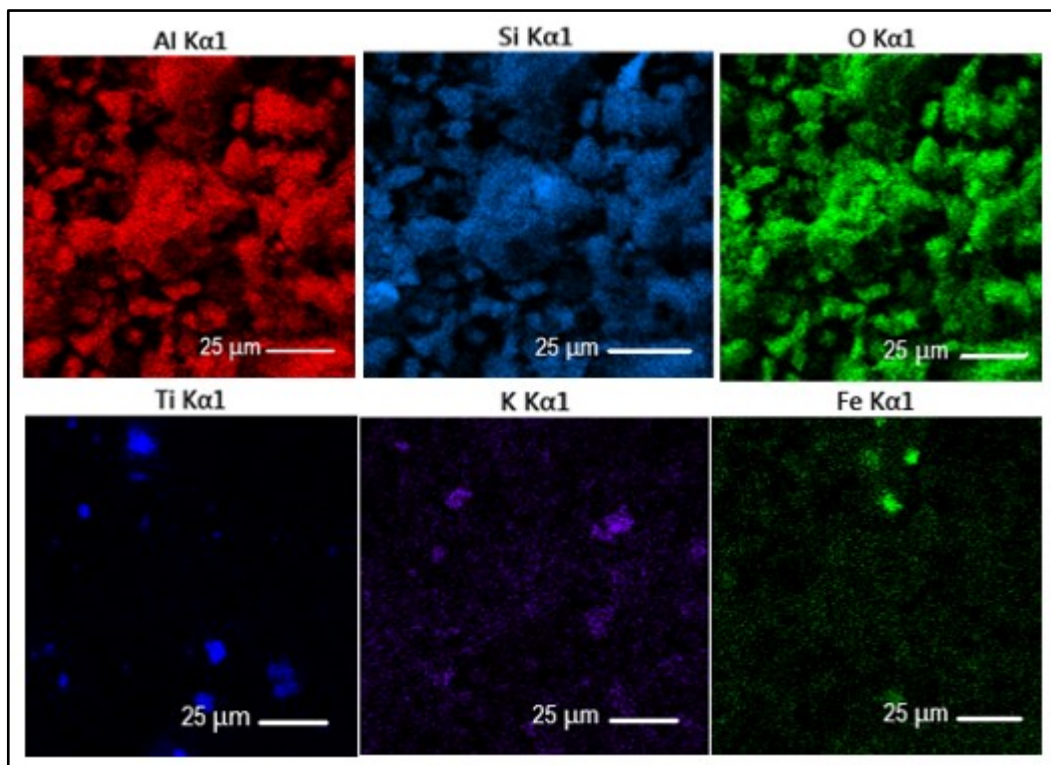
Figura 24 - Micrografias da caulinita em MEV empilhamento em blocos



Fonte: Aatoria Própria

Análises por microanálise (EDS), mostram na Figura 25 a presença do Caulim com minerais contaminantes de quartzo e minerais isolados com titânio, potássio e ferro.

Figura 25 - Imagens por EDS do Caulim

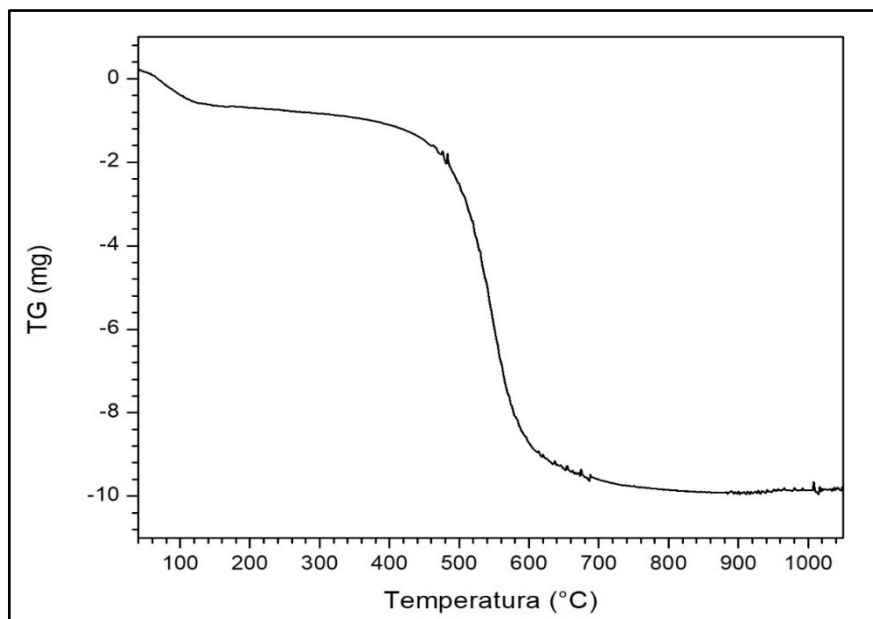


Fonte: Autoria Própria

4.2.1.4 Análises calorimétrica (DSC) e termogravimétrica (TG) do caulim

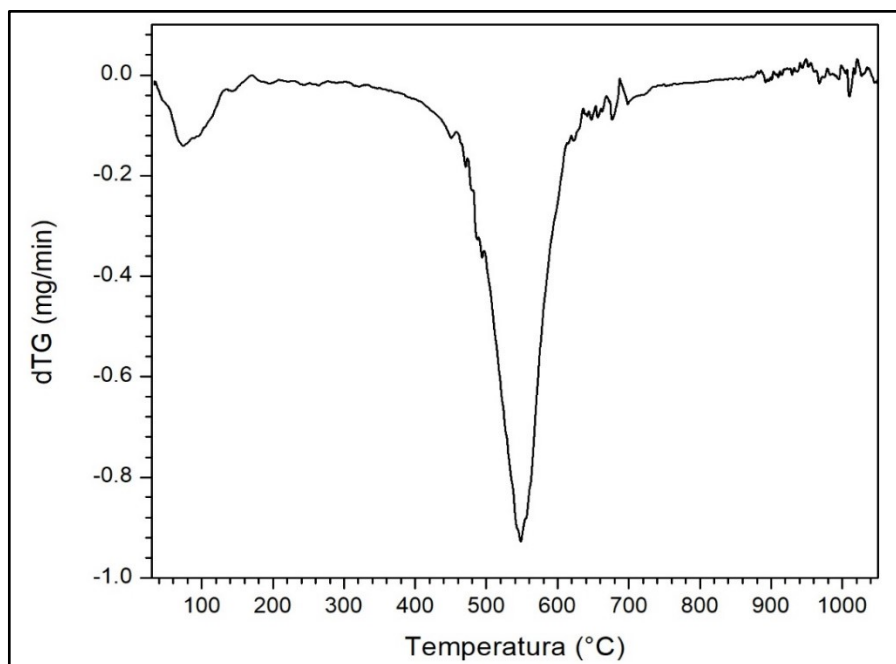
Os resultados de TG e dTG estão na Figura 26 e 27, em função da temperatura. Houve uma perda de 20,66 % de massa em relação a massa inicial de 49,4 mg, observou-se que até 160 °C perdeu-se 1 % de desidratação e entre 469 e 617 °C ocorreu-se a desidroxilação correspondente a uma perda de 17,8 %. O pico máximo desse valor foi a 548 °C. Este valor concorda com os trabalhos de (HUANG *et al.*, 2019) para a caulinita. Não se observando outro material argiloso.

Figura 26 - Perda de massa do caulim para $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ de taxa de aquecimento



Fonte: Autoria Própria

Figura 27 -Taxa de perda de massa do caulim para $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ de taxa de aquecimento



Fonte: Autoria Própria

Na sequência das análises térmicas, a Figura 28 apresenta a curva da energia resultante da transformação do material. Observa-se o pico endotérmico a 548 °C referente a desidroxilação da caulinita com formação da metacaulinita com 42 mW.s. A 955 °C ocorre um pico exotérmico referente a recristalização da metacaulinita em espinélio conforme a Equação 6 (NEVES; FILHO, 2018; HUANG *et al.*, 2019).

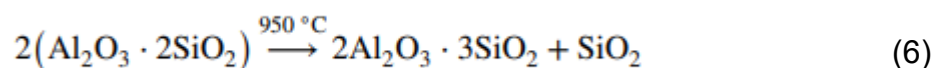
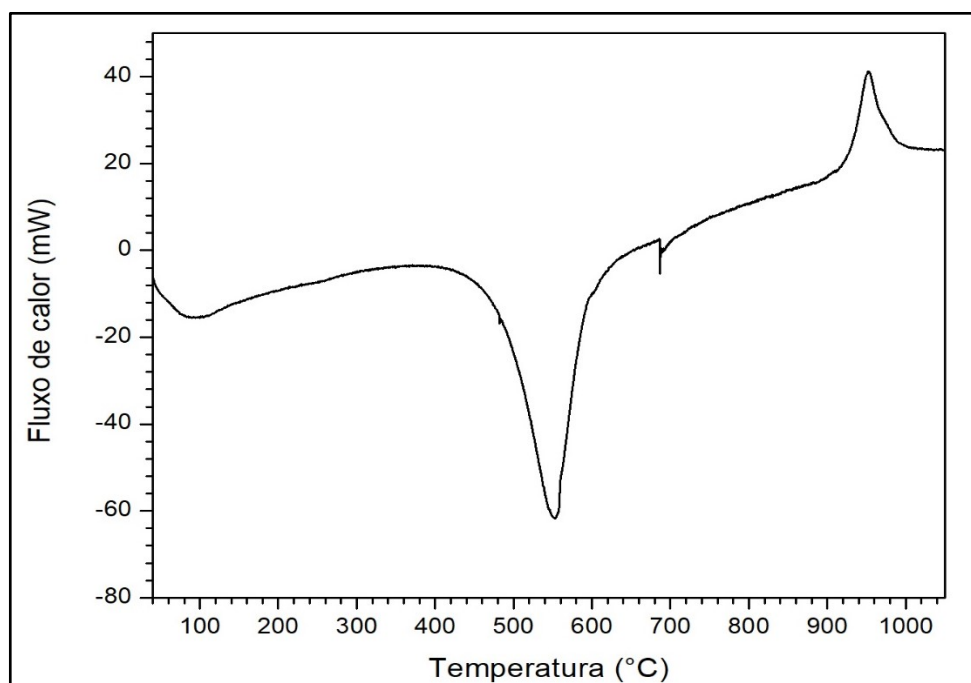


Figura 28 - Curva da energia de transformação do caulim para 10 °C.min⁻¹ taxa de aquecimento



Fonte: Autoria Própria

A Tabela 8 resume os resultados termogravimétrico.

Tabela 8 - Temperaturas de transformação do caulim para 10 °C.min⁻¹ de taxa de aquecimento até de 1050 °C

	Temperatura inicial (°C)	Temperatura de máxima perda de massa (°C)	Temperatura final (°C)
Água	-	-	Até 160
Desidroxilação	469	548	617
Metacaulinita/ Espinélio	927	955	985

Fonte: Autoria Própria

4.2.2 Caracterização da SiO₂ Utilizada nas Misturas

A areia base de fundição de sílica (SiO₂), foi adquirida na região de estudo com a característica granulométrica 40-50 mesh, segundo a recomendação (CEMP). Para este trabalho foram realizados os ensaios mais específicos, incluindo módulo de finura, teor de argila AFS, teor de finos, concentração granulométrica e curva granulométrica.

Além destes ensaios a SiO₂ foi analisada por microscopia eletrônica de varredura onde foi determinado o índice de esfericidade de Wadell e sua permeabilidade a seco.

4.2.2.1 Análise granulométrica e argila AFS da areia base de sílica (SiO₂)

Conforme visto no item 3.4.2, 50g de SiO₂ foi lavada pelo método de sifonamento manual e seca em estufa obtendo-se um teor de argila AFS de 0,34%.

A seguir a areia foi peneirada obtendo-se o resultado apresentado na Tabela 9. Segundo a recomendação (CEMP 082) todos os valores percentuais foram calculados com base em 50g.

Para o módulo de finura utilizou-se a Equação 5, obtendo-se 44,45 mesh.

Tabela 9 - Módulo de finura sem argila AFS

Abertura da Peneira (mm)	Areia		
	% retida	Fator	Produto
6	0	3	0
12	0	5	0
20	0,08	10	0,80
30	7,64	20	152,80
40	28,40	30	852,00
50	20,88	40	835,20
70	27,04	50	1352,00
100	12,86	70	900,20
140	1,86	100	186,00
200	0,66	140	92,40
270	0,14	200	28,00
Fundo	0,10	300	30,00
	$\Sigma(RP): 99,66$		$\Sigma P: 4429,40$
Módulo de Finura (#)			44,45
Teor de Argila AFS (%)			0,34

Fonte: Autoria Própria

A distribuição granulométrica da SiO₂ é apresentada na Tabela 10 e no gráfico da Figura 29. A concentração granulométrica obtida foi de 76,58% pelo somatório das percentagens retidas nas peneiras consecutivas 40, 50 e 70 mesh, este valor apresentou-se elevado com a tendência de reduzir a permeabilidade.

A SiO₂ apresentou-se um teor de finos de 0,45 % determinado pela soma das percentagens retidas nas duas últimas peneiras mais o fundo.

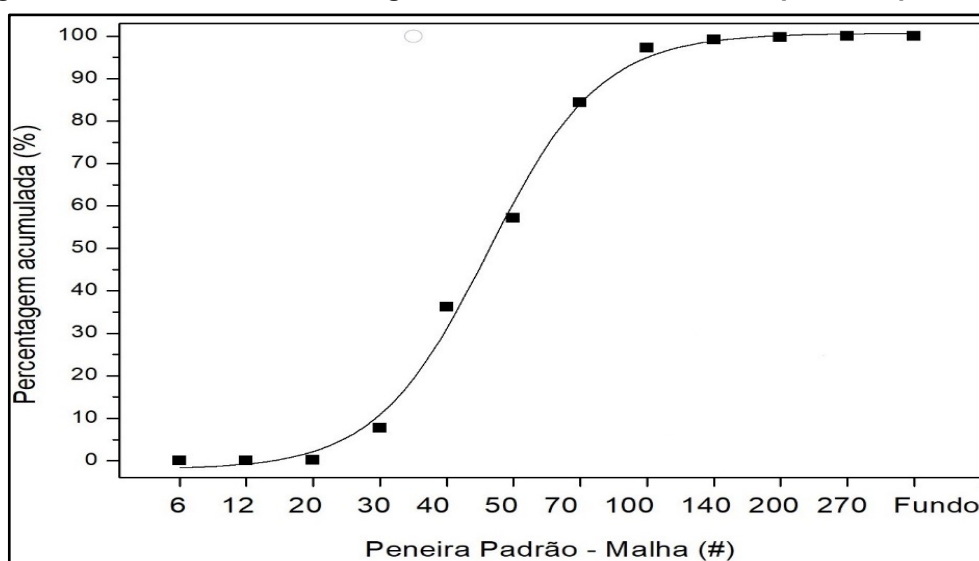
Tabela 10 -Distribuição granulométrica da SiO₂ para fundição

Abertura da Peneira (mm)	Areia	
	% retida	% acumulada
6	0	0
12	0	0
20	0,08	0,08
30	7,67	7,75
40	28,50	36,24
50	20,95	57,19
70	27,13	84,33
100	12,90	97,23
140	1,87	99,10
200	0,66	99,76
270	0,14	99,90
Fundo	0,10	100
Total	100	
Concentração Granulométrica (%)		76,58
Teor de Finos (%)		0,45

Fonte: Autoria Própria

A Figura 29 apresenta a curva de distribuição acumulada da SiO₂ (%) em função da malha das peneiras (#). Os resultados foram obtidos a partir da Tabela 10.

Figura 29 -Curva de distribuição granulométrica em função das peneiras padrões



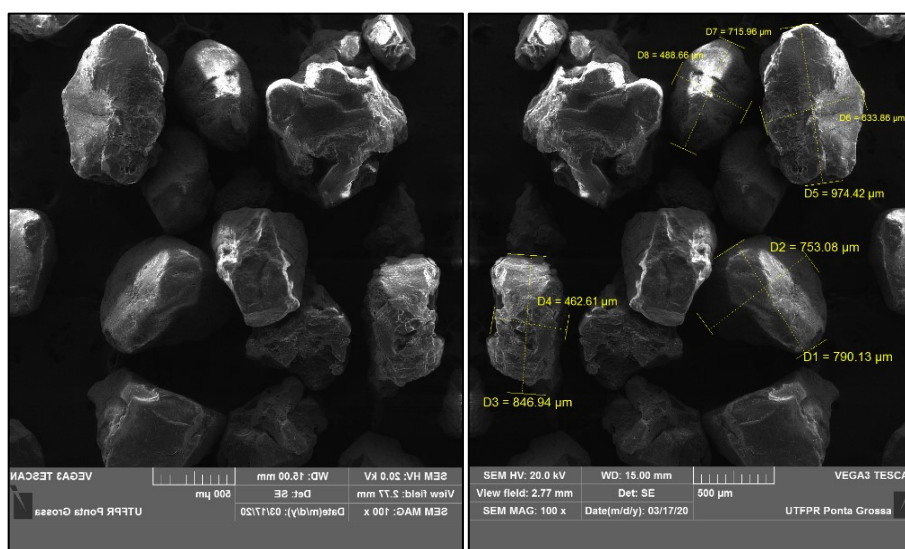
Fonte: Autoria Própria

4.2.2.2 Análise morfológica da SiO₂ por MEV

A Figura 30 ilustra por microscopia eletrônica de varredura como foi determinado a morfologia das partículas e a tomada das dimensões das mesmas.

O índice de esferidade (I_w) foi determinado pela Equação 3, o valor médio obtido das medidas foi de 0,71 como mostra a Tabela 11. Este índice mostra um baixo arredondamento das partículas, que pode levar ao aumento da permeabilidade.

Figura 30 - Micrografia de partículas de areia de SiO₂



Fonte: Autoria Própria

Tabela 11 - Arredondamento das partículas pelo índice de esferidade

Grãos	Índice de esferidade
D1-D2	0,95
D3-D4	0,55
D5-D6	0,65
D7-D8	0,68
Média	0,71

Fonte: Autoria Própria

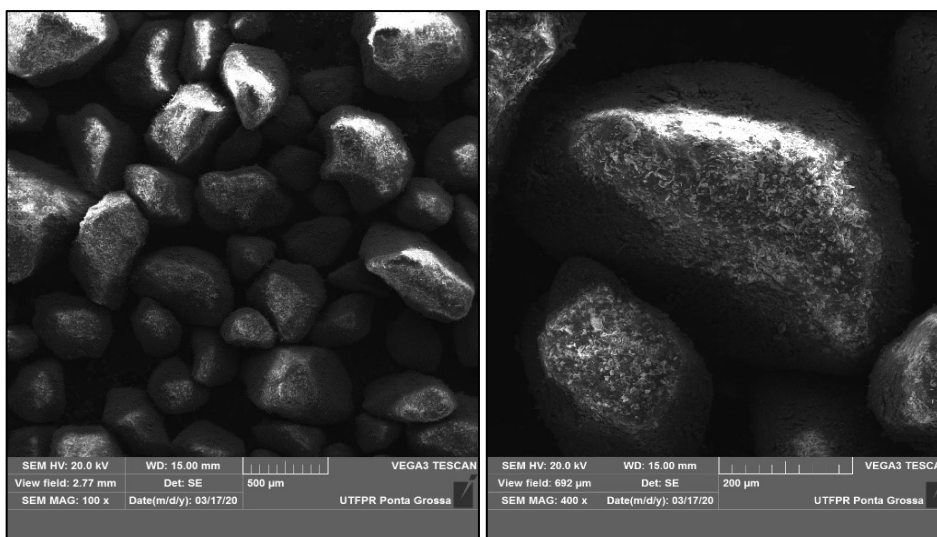
Conforme no item 2.4.1, a permeabilidade é diretamente influenciada pela distribuição granulométrica e morfologia da areia. O valor encontrado para esta

propriedade para a areia de sílica utilizada, com base na Equação 2, foi de $187 \text{ cm}^4 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.

4.3 PROPRIEDADES DAS AREIAS A VERDE COM CAULIM

A micrografia da Figura 31, mostra a interação entre a areia de sílica com a caulinita, indicando que a mesma se encontra completamente aderida na superfície das partículas da sílica. Pode-se observar uma permanência dos vazios entre as partículas o que justifica a permeabilidade destas areias.

Figura 31 - Interação da caulinita ao redor dos grãos de sílica para 20% Caulim



Fonte: Autoria Própria

Conforme o item 3.3 foram avaliados 5 teores de Caulim nas areias a verde com variados teores de umidade. A evolução desta umidade foi avaliada em cada ciclo de adição de água com a retirada de amostras no início e no final dos mesmos.

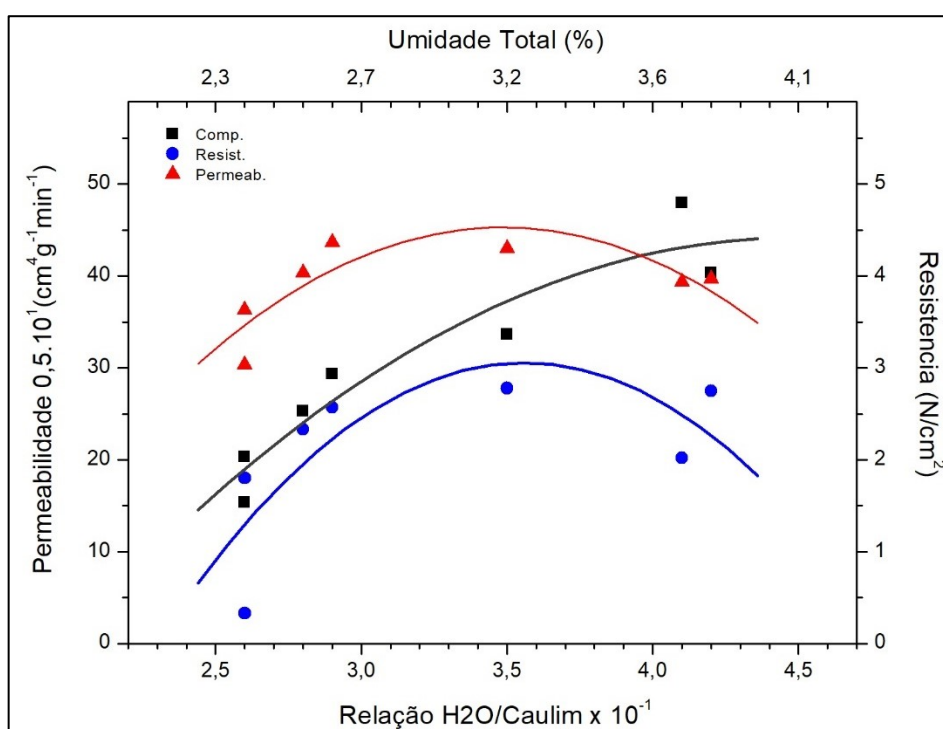
O Apêndice A mostra a evolução da umidade nas misturas. A Tabela 1 ilustra um destes resultados para 0,1 Caulim/SiO₂. Observou-se ao longo das preparações uma grande variação entre a água adicionada e a umidade real obtida em cada ciclo.

As curvas de compactabilidade, resistência e permeabilidade das misturas em função da umidade real encontram-se nas Figuras abaixo.

Na Figura 32 apresentou uma máxima de permeabilidade de 225 $\text{cm}^4.\text{g}.\text{min}$ com relação (H₂O)/(Caulim) de 0,35, com essa permeabilidade elevada mostrou que não está anulada devido a permeabilidade com areia seca apresentar um valor menor. A Resistência foi de 2,8 N/cm^2 com relação (H₂O)/(Caulim) de 0,39.

Observou-se também que os valores obtidos da compactabilidade

Figura 32 - Propriedades das misturas em função da umidade para 10 % de Caulim

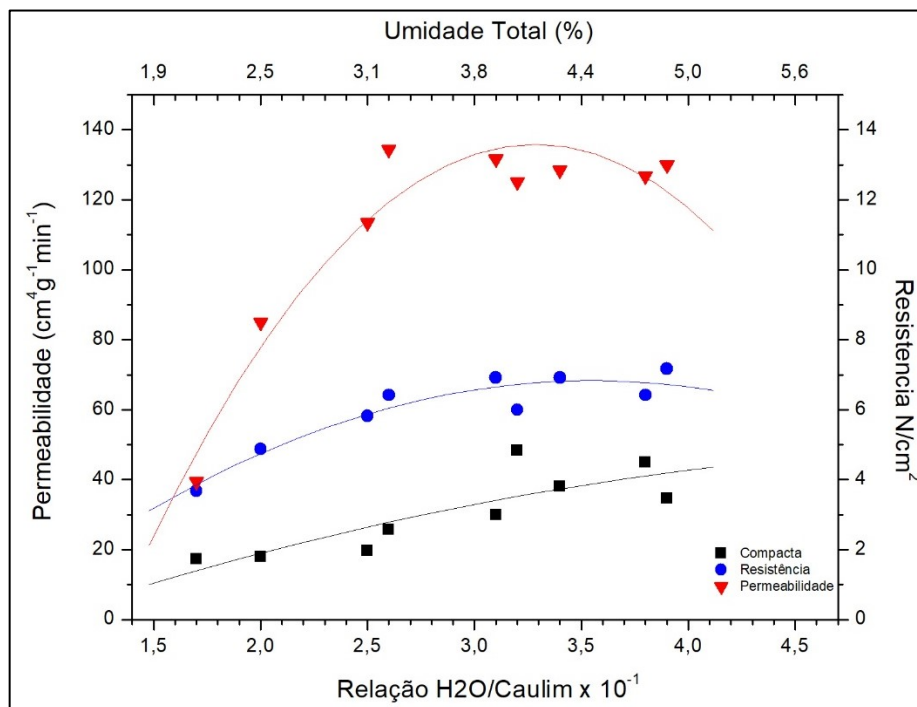


Fonte: Autoria Própria

Na Figura 33 apresenta a curva com suas propriedades em função da relação (H₂O/Caulim) e umidade total com a mistura de adição de 15% de areia a verde. Neste gráfico, pode-se observar que, para todas as propriedades realizadas, a relação (H₂O/Caulim) foram entre 0,32 e 0,35. A umidade total da mistura apresentou um pico de 4,1 %. Pode-se observar também que a curva de permeabilidade apresentou uma máxima de 135 $\text{cm}^4.\text{g}.\text{min}$ com relação (H₂O/Caulim) de 0,32. A variação de permeabilidade que pode ser observada é consequência lógica da variação do grau de compactação obtido em função do teor em água. Com a adição de 15 % de Caulim

trouxe um aumento da resistência de 7,25 N/cm² com relação (H₂O/Caulim) de 0,35 e uma compactabilidade 42 %.

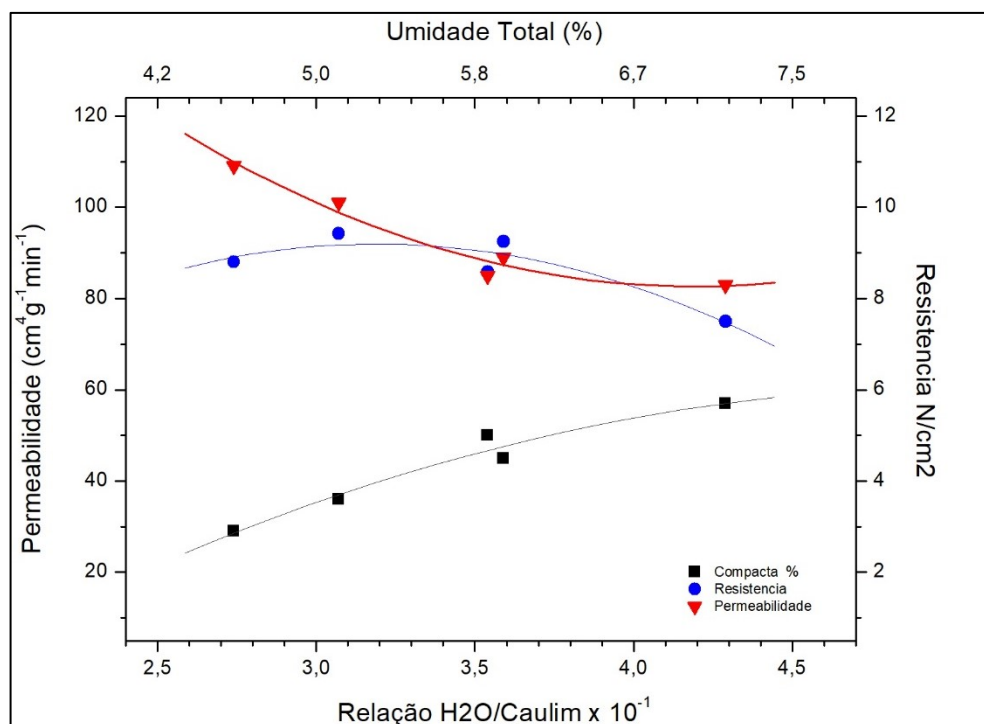
Figura 33 - Propriedades das misturas em função da umidade para 15 % de Caulim



Fonte: Autoria Própria

A resistência apresentou um valor de 9,45 N/cm² com relação (H₂O)/(Caulim) de 0,31, como mostra a Figura 34. Observou-se também que a máxima de permeabilidade foi de 80 cm⁴.g.min com uma relação (H₂O)/(Caulim) 0,26 e uma umidade total de 4,3 %. A curva de compactabilidade houve um crescimento constante, onde o seu máximo foi de 59 % com relação (H₂O)/(Caulim) de 0,44.

Figura 34 - Propriedades das misturas em função da umidade para 20 % de Caulim

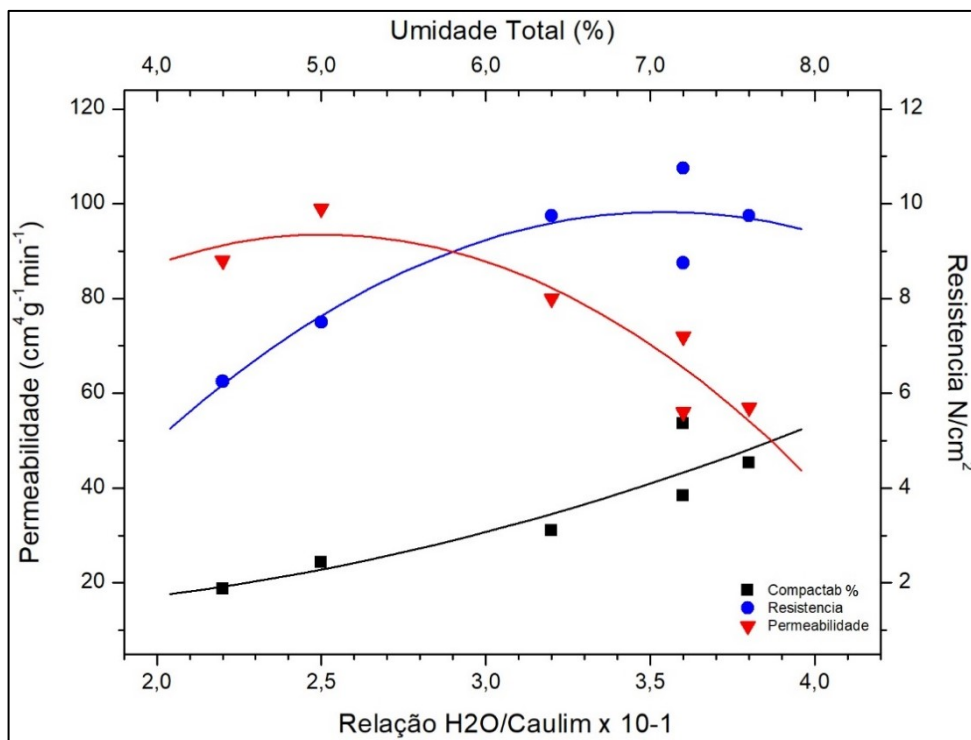


Fonte: Autoria Própria

Na Figura 35 apresentou uma mistura em areia a verde com adição de 25 % de Caulim onde o maior valor obtido de resistência foi de 10,75 N/cm², com a relação de 0,36 (H₂O)/(Caulim). A permeabilidade entre 0,36 e 0,38 de relação (H₂O)/(Caulim) corresponderam os menores valores próximo a 60 cm⁴.g.min, quanto mais compactada for a areia, menor serão os espaços entre os grãos e, conseqüentemente menor será a sua permeabilidade.

O maior valor com 25% de Caulim foi de 57 % de compactabilidade com relação 0,43 (H₂O)/(Caulim). Pode-se observar que em todas as misturas o máximo da compactabilidade foi atingida com uma relação (H₂O)/(Caulim) 0,44 com adição de 20 % de Caulim.

Figura 35 - Propriedades das misturas em função da umidade para 25 % de Caulim



Fonte: Autoria Própria

Pode-se observar que a compactabilidade é diretamente proporcional ao aumento da relação (H2O/Caulim), enquanto a permeabilidade e a resistência tendem a atingir um máximo decaindo a seguir com esta relação.

Os máximos das curvas de resistência foram atingidos com o valor médio de 0,36 de relação (H2O/Caulim), conforme mostrado na Tabela 12. No entanto os máximos de permeabilidade ocorrem com valores distintos desta relação (H2O/Caulim) com 0,30. A Tabela 13 mostra as propriedades relativas às máximas permeabilidades.

Tabela 12 - Resumo das propriedades obtidas nas misturas para o máximo de resistência

Propriedades de Areias a Verde com Caulim				
Relação (Caulim/SiO₂)	10%	15%	20%	25%
Relação (H ₂ O/Caulim)	0,36	0,36	0,34	0,36
Resistência Máxima (N/cm²)	3,1	6,8	9,1	9,8
Permeabilidade (cm ⁴ .g.min)	226	133	91,00	67,6
Compactabilidade (%)	38	39,00	43,5	42,2

Fonte: Autoria Própria

Tabela 13 - Resumo das propriedades obtidas nas misturas para o máximo de permeabilidade

Propriedades de Areias a Verde com Caulim				
Relação (Caulim/SiO₂)	10%	15%	20%	25%
Relação (H ₂ O/Caulim)	0,35	0,33	0,25	0,25
Permeabilidade máxima (cm⁴.g⁻¹.min⁻¹)	226,5	135,8	116	93,5
Resistência (N/cm ²)	3,0	6,8	8,7	7,8
Compactabilidade (%)	37	36	24	23

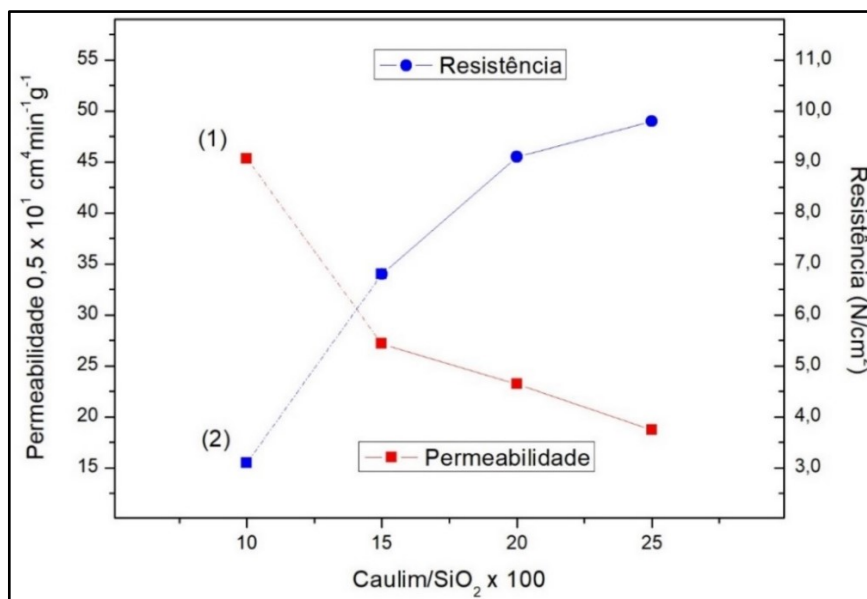
Fonte: Autoria Própria

Das Tabelas 12 e 13 e a partir das curvas das propriedades foi possível estabelecer na Figura 36, uma faixa de trabalho operacional para possível uso do caulim em areias a verde de fundição.

Neste caso, para cada teor de caulim, foram inseridos os valores máximos obtidos da permeabilidade e da resistência a compressão, independentemente do teor da umidade.

Observa-se que só foi possível obter resultados operacionais a partir de 15% de Caulim.

Figura 36 - Curvas de trabalho com os máximos de permeabilidade e resistência obtidos



Fonte: Autoria Própria

O trabalho teve como objetivo avaliar o potencial da aplicação de caulim como ligante em areias a verde de fundição.

É convencional o uso da bentonita sódica por este setor. A bentonita sódica possui elevado poder aglomerante, mas em comparação ao caulim não é uma argila refratária.

Os resultados da pesquisa apontaram para possibilidade do uso do caulim em projetos de moldes de fundição com resistência e permeabilidade passíveis de uso de areias a verde. A Tabela 14 situa os valores obtidos nesta pesquisa com 20% de caulim com alguns valores típicos da literatura para areia ligadas com bentonita sódica.

Tabela 14 - Comparativo entre as propriedades obtidas na pesquisa com a literatura

Tipos de Ligantes	Resistência a compressão (N/cm ²)	Permeabilidade (cm ⁴ .g ⁻¹ .min ⁻¹)	Referências
<i>Caulim</i>	9,1	91,0	<i>Presente pesquisa</i>
Bentonita Sódica (Brasileira)	19,3	106,0	GUESSER (1982)
Bentonita Sódica (Americana)	15,2	91,0	GUESSER (1982)
Bentonita Sódica	17,7	113,0	PICANÇO <i>et al.</i> (2014)

Fonte: Autoria Própria

As propriedades de resistência a compressão a verde foram menores do que a literatura aponta para a bentonita sódica, porém o caulim trás propriedades adicionais que justificaria sua utilização, a exemplo da refratariedade.

5 CONCLUSÃO

Verificou-se que o caulim é uma alternativa para os seguimentos da indústria de fundição. Na região de estudo o caulim coletado apresentou uma relação $(Al_2O_3)/(SiO_2)$ de 0,794, com elevado teor de caulinita e baixas concentrações de alcalinos o que maximiza a refratariedade.

Através de ensaio termogravimétrico do caulim determinou-se a temperatura de desidroxilação da caulinita foi entre 469 e 617 °C, com máximo em 548 °C. Foram determinados três picos, dois endotérmicos e um exotérmico referentes a perda de água a 160 °C, a desidroxilação da caulinita com formação da metacaulinita a 548 °C e a recristalização da metacaulinita para espinélio a 955 °C. A microscopia eletrônica de varredura mostrou empilhamento das lamelas da caulinita em blocos, indicando um caulim tipo “macio” com morfologia pseudo-hexagonal.

O valor de 10% de Caulim, maximizou a permeabilidade, mas não permitiu uma resistência a verde suficiente para moldes de fundição.

O trabalho apresentou uma formulação mais adequada com 20% de Caulim com relação H₂O/Caulim de 0,34, obtendo-se 9,1 N/cm² de resistência a compressão a verde, 91,0 cm⁴.g⁻¹.min⁻¹ de permeabilidade e 43,5% de compactabilidade.

Os resultados obtidos mostram a possibilidade do uso do Caulim em moldes de areias a verde de fundição. Especial atenção poderia ser dada para a aplicação no faceamento dos moldes, em contato com o metal líquido, o que exigem elevada refratariedade.

Sugestões para trabalhos futuros

- Avaliar o uso de areias a verde com caulim no faceamento de peças ferrosas e não ferrosas;
- Avaliar as propriedades máximas alcançadas com o uso do Caulim em areias após a um processo de tratamento de concentração da caulinita;
- Realizar misturas da caulinita com a bentonita na busca de melhores refratariedades dos moldes;
- Estudar a viabilidade da aplicação dos resíduos de areia a verde com caulinita para indústria cerâmica.

REFERÊNCIAS

- ABIFA. Associação Brasileira de Fundição. **Informativos de Desempenho**. 12 dez. 2019. Disponível em: <<http://www.abifa.org.br/wpcontent/uploads/2020/02/12-DEZEMBRO-2019.pdf>>. Acesso em: 8 jun. 2020.
- ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas). **NBR 12634**: Areia base para fundição - Determinação da permeabilidade: referências: elaboração. Rio de Janeiro, 1992.
- ADEMOH, N. A. Effect of kaolin clay addition on mechanical properties of foundry sand moulds bonded with grades 1 and 2 Nigerian acacia species. **International Journal of Physical Sciences**, Nigeria, v. 3, n. 10, p. 240-244, 2008.
- AGUIAR, M. R. P.; NOVAES, A. C. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. **Química Nova**, Rio de Janeiro, v. 25, n. 6, p. 1145-1154, 2002.
- ALVES, B. S. Q. **Estudo da viabilidade ambiental da reutilização das areias descartadas de fundição**. 2012. 239 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.
- AMORIM, L. V.; FARIAS, K. V.; VIANA, J. D.; BARBOSA, M. I. R.; PEREIRA, E.; FRANÇA, K. B.; LIRA, H. L.; FERREIRA, H. C., Fluidos de perfuração à base de água. Parte I: Efeitos de adições poliméricas nas propriedades reológicas. **Revista Cerâmica**, v. 51, p. 128-138, 2005.
- ARANEDA, L. F., VASCONSELOS, U. B. Tipos de Argilas para Cerâmicas. **Laureat International Universities**, Canoas, v. 1, p. 1-14, 2015.
- BALDAM, R. L.; VIEIRA, E. A. **Fundição**: Processos e tecnologias correlatas. 2. ed. rev. São Paulo: Érica, 2014.
- BAVITA, B., PARDEEP, K. Waste Foundry sand in concrete. **Journal Construction and Building Materials**, Índia, n. 156, p. 661-674, 2017.
- BERGAYA, F.; THENG, B. K. G.; LAGALY, G. **Handbook of Clay Science**, Elsevier: Amsterdam, 2006.
- BITTENCOURT, S. F. **Avaliação da resistência à compressão de pavers produzidos com agregados de resíduos de construção e demolição e areia de fundição**. 2012. 125 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia) - Universidade Estadual de Campinas, Limeira, 2012.
- BIONDI, J. C., SANTOS, E. R. Depósito de caulim de Tijucas do Sul (mina fazendinha, Tijucas do Sul - PR). **Revista Brasileira de Geociências**, v. 34, p. 243-252, 2004.

BRINDLEY, G.W.; BROWN, G. Crystal structures of clays minerals and their X-ray identification. London, **Mineralogical Society**, p. 495, 1980.

CAGLAR, B.; ÇIRAK, C.; TABAK, A.; AFSIN, B.; EREN, E. Covalent grafting of pyridine-2-methanol into kaolinite layers. **Journal of Molecular Structure**, v. 1032, p. 12-22, 2013.

CHEGATTI, S. **Aplicação de resíduos de fundição em massa asfáltica, cerâmica vermelha e fritas cerâmicas**. 2004. 122 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.

CHENG, H.; LIU, Q.; YANG, J.; MA, S.; FROST, R. L. The thermal behavior of kaolinite intercalation complexes - A review. **Thermochimica Acta**, v. 545, p. 1-13, 2012.

CHRISTIDIS, G.E. Industrial clays. Advances in the characterization of Industrial Minerals, **Mineralogy**, v. 9, p. 341-414, 2011.

COELHO, J. M. Estudo prospectivo da bentonita: tendências de mercado. **II Simpósio de Minerais Industriais do Nordeste**, Paraíba, n. 2, p. 9-21, 2010.

COMISSÃO DE ESTUDOS DE MATÉRIAS PRIMAS (CEMP). **CEMP-060: Bentonita para fundição - Determinação da permeabilidade da mistura padrão**. São Paulo: CEMP, 2015a.

_____. **CEMP-061: Bentonita para fundição - Determinação da permeabilidade da mistura padrão**. São Paulo: CEMP, 2015b.

_____. **CEMP-065: Bentonita para fundição-Determinação da compactabilidade da mistura padrão**. São Paulo: CEMP, 2015c.

_____. **CEMP-068: Bentonita para fundição - Preparação da mistura padrão**. São Paulo: CEMP, 2015d.

_____. **CEMP 081: Materiais para fundição - determinação da distribuição granulométrica, módulo de finura e teor de finos em materiais granulares**. São Paulo: CEMP, 2015e.

_____. **CEMP 082: Materiais para fundição - determinação do teor de argila AFS pelo método de lavagem com sifonamento manual**. São Paulo: CEMP, 2015f.

_____. **CEMP 126: Materiais para fundição - Amostragem de material na forma de pó**. São Paulo: CEMP, 2015g.

CHAVES, A. P.; WHITAKER W. Manual de agregados para a construção civil Capítulo 6: Operações de beneficiamento de areia. CETEM/MCT. Rio de Janeiro, 2009.

CRISCUOLO, P. S. R. **Beneficiamento do caulim duro das bacias dos rios Capim e Jari através do processo de agregação seletiva**. 2008, 113f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas) - Departamento Engenharia Metalúrgica e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008.

FARIA, R. A. **Beneficiamento e caracterização do caulim da região de prado - BA**. 2019. 60f. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Geologia) - Departamento de Geologia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2019.

FEBRIANTI, R.; HERLINA, F.; SAUKANI, M. Rietveld Analysis on X-Ray Diffraction of South Kalimantan Kaolin Clays. **Berkalimiah Pendidik na Fisika**, Indonésia, v. 6 n. 2, p. 171-179, 2018.

FERNANDES, D. L. Areias sílico-argilosas sintéticas. **Itaúna: SENAI.DR**. Minas Gerais, p. 143, 2006.

FERREIRA, M. J. G. C. **Tecnologia da fundição**. 2ª Edição. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2007.

FERREIRA, J. M. G. D. C. **Tecnologia da Fundição**. 3º. ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2010.

FONSECA, M. H., BARBOSA, M. P. S., VILAR, Z. T., LUCENA, U. P. J., LOBO, C. J. S. Estudo da influência da porosidade em materiais cerâmicos. RN. - **Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, Natal, n. 22, p. 1-12, 2016.

FREIRE, W. A., COSTA, A. C. F. M., NEVES, G.A., Preparação de Argilas Organofílicas para serem usadas como cargas em Matrizes Poliméricas de Polipropileno, PET, Poliéster e Poliuretano. **Relatório parcial de iniciação científica**, Campina Grande- PB, 2003.

GALDINO, J. P. S. **Estudo da caracterização dos constituintes utilizados para o sistema de moldagem em areia a verde aplicados ao processo de fundição**. 2017. 140 f. Trabalho de conclusão (Engenharia de Materiais) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, 2017.

GUESSER, W. L. **Estudo sobre bentonitas brasileiras em areia de moldagem**. 1982. 246 f. Dissertação (Engenharia de Materiais) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1982.

HUANG, T.; SHAOMIN, L.; LIU, Y.; LI, B. Optimization for the COD reduction and thermodynamics research of coal-series kaolin. **Environmental Earth Sciences**, China, v. 78, n. 363, p. 1-10, 2019.

KHAN, T. A.; IMRAN, S. D.; ALI, I. Use of kaolinite as adsorbent: Equilibrium dynamics and thermodynamics studies on their adsorption of Rhodamine B from aqueous solution. **Applied Clay Science**, v. 69, p. 58-66, 2012.

KOFF, J. P. LEE, B. D. DUNGAN, R S; SANTINI, J. B. Effect of compost sand or gypsum amended waste foundry sands on turfgrass yield and nutrient content. **Journal of Environmental Quality**, v. 39, n. 1, p. 375-83, 2010.

MACEDO, Rafael Feliciano. **Secagem contínua de argila bentonita em secador rotativo industrial: modelagem, simulação e experimentação**. 2016. 88 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2016.

MAGRIOTIS, Z, M.; LEAL, P. V. B.; SALES, P. F.; PAPINI, R. M.; VIANA, P. R. M. Adsorption of etheramine on kaolinite: A cheap alternative for the treatment of mining effluents. **Journal of Hazardous Materials**, v. 184, p. 465-471, 2010.

MASCARENHAS, P. J. C. **Fundição em areia a verde: uma abordagem experimental**. 2016. 60 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Ciências Exatas e Tecnológicas) - Universidade Federal do Recôncavo da Bahia, Cruz das Almas, 2016.

MASSAD, F. **Mecânica dos solos experimental**. 1. ed. Oficina de Textos: São Paulo, 2016.

MILLS, R. H. **Gas and water permeability of concrete for reactor buildings**. Ottawa: Atomic Energy Control Board, 1987.

MIYAKE, E. T. **Determinação da permeabilidade a gás em concreto usado em repositórios para rejeitos radioativos**. 1994. 127 f. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Reatores Nucleares de Potência e Tecnologia do Combustível Nuclear) - Instituto de Pesquisa Energéticas e Nucleares, São Paulo, 1994.

MEUNIER, A., BRUCE, V. The origin of clay minerals in soils and weathered rocks. 1 ed. **Springer**: Berlin, p. 12-20, 2008.

MUCHON, L. G. O. **Caracterização das areias silicosas de Minas Gerais usadas em moldagem**. 1988. 77f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas). Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 1988.

NEVES, K. P.L., FILHO, J. A. M. Produção de metacaulinita a partir de caulim da região de presidente Figueiredo, AM. **Congresso Técnico Científico da Engenharia e da Agronomia**, Manaus, n. 75, p. 1-5, 2018.

OLIVEIRA, M. P., BARBOSA, N. P. Potencialidades de um caulim calcinado como material de substituição parcial do cimento portland em argamassas. **Revista Brasileira de Eng. Agríc. e Ambiental**, Campina Grande, v. 10, n. 2, p. 490-496, 2006.

OLIVEIRA, J.C.D. **Estudo Experimental da Regeneração Térmica de Areia de Macharia em Leito Fluidizado**. 2008. 240 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.

OLIVEIRA, B. F. **Fundição**. 1 ed. Belém: Rede e-tec, p. 27-31, 2013.

PICANÇO, M. S., ANGÉLICA, R. S., BARATA, M. S. Estudo da fluxibilidade em areias de moldagem a verde. **Revista Matéria**, Rio de Janeiro, v. 19, n. 2, p. 94-104, 2014.

POLZIN, H; TILCH, W; GREFHORST, C. O comportamento à deformação em altas temperaturas de materiais de moldagem aglomerados com bentonita. **Revista Fundição e Serviços**. São Paulo, n. 270, p. 18-26, 2015.

PTÁČEK, P.; OPRAVIL, T.; ŠOUKAL, F.; WASSERBAUER, J.; MÁŠILKO, J.; BARÁČEK, J. The influence of structure order on the kinetics of dehydroxylation of kaolinite. **Journal on the European Ceramic Society**, v. 33, p. 2793- 2799, 2013.

RODRIGUES, O. M. S., ARAUJO, A. C., PERES, A. E. C. Microflotação de caulinita utilizando aminas. **Rem: Revista Escola de Minas**, Minas Gerais, v. 63, n. 4, p. 661-666, 2010.

ROMANUS, A. Areia de Moldagem a Verde: Tipos, Composições, Matérias-Primas e Variáveis de Processo. **Foundry**, n. 1. p. 1-10, 2013.

SANTOS, S. Os fornecedores de equipamentos de usinagem e tratamento térmico de peças fundidas. **Revista Associação Brasileira de Fundição**. São Paulo, n. 203, p. 28, 2018.

SIDDIQUE, R., SINGH, G., MALKIT, S. Recycleoption for metallurgicalby-product (Spent Foundry Sand) in green concrete for sustainable construction. **Journal of Cleaner Production**, Índia, n. 172, p. 1111-1120, 2018.

SILVA, T.C. **Comparativo entre os regulamentos existentes para reutilização de resíduos de fundição**. 2007. 81 f. Trabalho Conclusão do Curso (Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental) - Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2007.

SILVA, A. D. L. **Caracterização petrofísica em área produtora de minério de ferro: Investigação de Porosidade, Permeabilidade e Velocidades de Ondas Acústicas Compressionais e Cisalhantes em Plugs de Rocha**. 2014. 196 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Geotécnica), Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2014.

SOUZA, S. P. **Ciência e Tecnologia de Argilas**. 2. ed. Edgar Blücher: São Paulo, v. 1, 1992.

TEIXEIRA, E. N., ALBUQUERQUE, A. T. N. Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 3, p. 809-817, 2009.

VIEIRA, A. C., SANTOS, P. S. Argilas especiais: o que são, caracterização e propriedades. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 1, p. 146-152, 2007.

APÊNDICE A - Tabela Misturas em Areias a Verde com Caulim

Mistura Preparada				Umidade Real		
	Areia (g)	Caulim (g)	Relação	H2O(g)	Relação	Umidade
5,86%	10000,00	585,90	0,35	205,10	0,26	1,42
	10000,00	585,90	0,47	275,10	0,48	2,61
	10000,00	585,90	0,59	345,10	0,55	2,94
	10000,00	585,90	0,65	380,10	0,21	1,16
	10000,00	585,90	0,71	415,10	0,49	2,66
	10000,00	585,90	0,79	465,10	0,51	2,73

Mistura Preparada				Umidade Real		
	Areia (g)	caulim(g)	relação	H2O(g)	Relação	Umidade
10 %	10000,00	1000,00	0,19	190,39	0,26	2,28
	10000,00	1000,00	0,24	240,00	0,26	2,32
	10000,00	1000,00	0,29	290,00	0,28	2,51
	10000,00	1000,00	0,34	340,00	0,29	2,61
	10000,00	1000,00	0,39	390,00	0,35	3,05
	10000,00	1000,00	0,44	440,00	0,42	3,67
	10000,00	1000,00	0,49	490,00	0,41	3,57

Mistura Preparada				Umidade Real		
	Areia (g)	caulim(seco)	relação	H2O(g)	Relação	Umidade
15 %	10000,00	1500,00	0,19	277,86	0,17	2,14
	10000,00	1500,00	0,24	352,86	0,20	2,54
	10000,00	1500,00	0,29	427,86	0,25	3,16
	10000,00	1500,00	0,34	502,86	0,26	3,28
	10000,00	1500,00	0,39	577,86	0,31	3,94
	10000,00	1500,00	0,44	652,86	0,39	4,90
	10000,00	1500,00	0,49	727,86	0,34	4,29
	10000,00	1500,00	0,54	802,86	0,38	4,67
	10000,00	1500,00	0,59	877,86	0,18	2,31

Mistura Preparada				Umidade Real		
	Areia (g)	caulim(g)	relação	H2O(g)	Relação	Umidade
20 %	9500,00	1900,00	0,24	460,00	0,27	4,36
	9500,00	1900,00	0,29	551,00	0,31	4,87
	9500,00	1900,00	0,34	646,00	0,36	5,64
	9500,00	1900,00	0,39	741,00	0,35	5,57
	9500,00	1900,00	0,44	836,00	0,43	6,67

Mistura Preparada				Umidade Real		
	Areia (g)	caulim(g)	relação	H2O(g)	Relação	Umidade
25 %	7700,00	1925,00	0,20	385,00	0,22	4,20
	7700,00	1925,00	0,25	481,25	0,25	4,79
	7700,00	1925,00	0,30	577,50	0,40	7,40
	7700,00	1925,00	0,35	673,75	0,36	6,68
	7700,00	1925,00	0,40	770,00	0,38	7,05
	7700,00	1925,00	0,45	866,25	0,36	6,78