

ESTABILIDADE TÉRMICA DE BENTONITAS UTILIZADAS COMO LIGANTE EM MOLDES PARA FUNDIÇÃO¹

A.S.B. Perrony²
W.L. Guessser³

Resumo

Foram estudadas amostras comerciais de bentonitas sódicas brasileiras e argentinas com relação à perda de água de constituição, que caracteriza a sua durabilidade em areia de moldagem reciclada. Para tanto foram determinadas as curvas de termogravimetria e de análise térmica diferencial, de modo a precisar as temperaturas de saída de água de constituição. Verificou-se que as bentonitas argentinas de Rio Negro apresentaram, entre si, um comportamento muito similar, com pico nítido de saída de água de constituição com início a 602-606°C e valor máximo do pico a 669-676°C. Também as bentonitas brasileiras da Paraíba apresentaram, entre si, comportamento muito similar, porém com pico de saída de hidroxilas menos nítido do que no caso das argentinas, com início a 433-442°C e valor máximo do pico a 484-490°C, valores estes maiores que os reportados pela literatura para amostras da Paraíba in natura. A bentonita brasileira da Bahia mostrou um comportamento não convencional, com pico duplo de saída de hidroxilas, com valores máximos a 515 e 610°C, sugerindo que esta bentonita seja cristalizada segundo dois sistemas de arranjo das hidroxilas. Os resultados de laboratório comprovam os resultados práticos de fundição de maior durabilidade das bentonitas argentinas de Rio Negro, comparativamente às brasileiras da Paraíba.

Palavras-chave: bentonita, durabilidade, moldagem em areia a verde, estabilidade térmica.

THERMAL STABILITY OF BENTONITES USED IN FOUNDRY MOLDS

Abstract

Commercial samples of Brazilian and Argentinean sodium bentonites were studied in relation to the loss of water of constitution, which characterizes its durability in sand of recycled molding. For that, the thermogravimetric and differential thermal analysis curves were determined, so as to specify the outlet water temperatures. It was verified that the Argentinean bentonites of Rio Negro presented, among themselves, a very similar behavior, with clear peak of exit of water of constitution beginning at 602-606°C and maximum value of the peak at 669-676 ° C. Also, the Brazilian bentonites of Paraiba showed very similar behavior, but with a lower hydroxyl output peak than in the case of the Argentines, starting at 433-442 ° C and peak value at 484-490 ° C, values higher than those reported in the literature for samples from Paraiba in natura. The Brazilian bentonite of Bahia showed an unconventional behavior, with a double peak of hydroxyl output, with maximum values at 515 and 610°C, suggesting that this bentonite is crystallized according to two systems of hydroxyl arrangement. The laboratory results confirm the practical results of casting of greater durability of the Argentine bentonites of Rio Negro, compared to the Brazilian ones of Paraiba.

Key words: bentonite, durability, green sand molding, thermal stability.

¹ 18º Congresso ABIFA de fundição.

² Engº Alex Sandro Bigaton Perrony (Docol, Joinville).

³ Dr. Wilson Luiz Guessser (Consultor de fundição).

1 INTRODUÇÃO

O processo de moldagem em areia a verde tem sobrevivido às mudanças da indústria de fundição ao longo dos anos, recebendo inovações, principalmente de equipamentos, que o tornam competitivo e atual. A primeira grande qualidade deste processo é a produtividade, com ciclos de produção inferiores até a 10 segundos. Os modernos equipamentos de moldagem, de alta pressão, garantem precisão dimensional e sanidade às peças produzidas. Outro aspecto de destaque é o ambiental, pois cerca de 95% da areia empregada retorna ao sistema e é reaproveitada; além disso a deposição desta areia em aterros ou o seu uso em outras aplicações se dá sem complicações ambientais, dado o comportamento inerte do ligante deste processo, a bentonita. Também cerca de 90% deste ligante é reaproveitado no processo, repondo-se apenas a parcela aquecida em alta temperatura, e que perdeu o seu poder aglomerante. Estes aspectos explicam a ampla utilização do processo de moldagem em areia a verde.

Do ponto de vista de composição da areia de moldagem, ela apresenta areia base de sílica, pó de carvão, bentonita e água. A bentonita fornece plasticidade e resistência à areia de moldagem, e suas propriedades são ativadas pela água presente. No vazamento do metal, esta água que participa da ligação é evaporada, e deve ser reposta no misturador, para o ciclo de fundição seguinte.

O aquecimento da bentonita resulta ainda na remoção de água de constituição, em temperaturas de 400 a 700°C, e a saída desta água resulta na perda de poder ligante de parte da bentonita, cuja parcela deve então ser reposta no misturador. Também o pó de carvão é parcialmente decomposto pelo aquecimento e normalmente é reposto como uma percentagem sobre a adição de bentonita. A adição destes materiais no misturador é composta então de duas parcelas: a primeira refere-se à saturação da areia nova (que foi adicionada ou que se incorporou a partir dos machos), e a segunda compensa as decomposições térmicas dos aditivos ⁽¹⁾.

A durabilidade de uma bentonita é então descrita pela sua capacidade de suportar o calor sem decomposição de água de constituição. Quanto maior a temperatura em que ocorre a saída desta água, maior a durabilidade da bentonita ⁽²⁾. Existem diversas técnicas para caracterizar a durabilidade de uma bentonita:

- Resultados práticos de fundição, registrando-se a adição de bentonita para manter constante o teor de argila ativa. A durabilidade da bentonita é descrita pela “constante de queima”, que considera os efeitos conjuntos da relação areia/ferro e do teor de argila ativa, descontando-se da adição no misturador a parcela necessária para saturar a areia nova ⁽³⁾;

- Resultados de perda de poder ligante com calcinações na faixa de perda de água de constituição ^(4, 5).

- Perda de capacidade de troca de cátions, avaliada por adsorção de azul de metileno, com calcinação na faixa crítica de temperatura ⁽¹⁾. Este ensaio está normalizado no Brasil pela CEMP ⁽⁶⁾.

Entretanto, todas estas avaliações não descrevem o que ocorre durante o processo de aquecimento. Deste modo, muitos pesquisadores tem lançado mão da Análise Térmica Diferencial (ATD), que registra a variação de temperatura, comparativamente a um material padrão, durante o aquecimento da amostra. Esta técnica, muito utilizada na indústria cerâmica, foi adotada nos estudos sobre bentonitas para fundição, com excelentes resultados, permitindo determinar com precisão as temperaturas onde ocorrem as reações endotérmicas ou exotérmicas ⁽⁷⁾. Mais recentemente, o desenvolvimento de novos equipamentos de laboratório

permitiu a utilização da termogravimetria (TG) para o estudo de bentonitas, pois as reações de saída de água representam perda de massa, que podem hoje ser registradas com precisão. O uso simultâneo da TG e da ATD foi incorporado a modernos equipamentos de laboratório, e será utilizado no presente trabalho para caracterizar bentonitas de fundição.

A figura 1 mostra a estrutura de uma esmectita, o principal argilomineral da bentonita, constituída de duas camadas tetraédricas unidas por uma camada central octaédrica. Esta estrutura tem um desbalanceamento elétrico, que é compensado pela anexação externa de cátions trocáveis (sódio, cálcio, magnésio). Na camada octaédrica pode-se observar a presença de hidroxilas (OH⁻); a decomposição destas hidroxilas em água e oxigênio, com o aquecimento, representa então a saída da água de constituição.

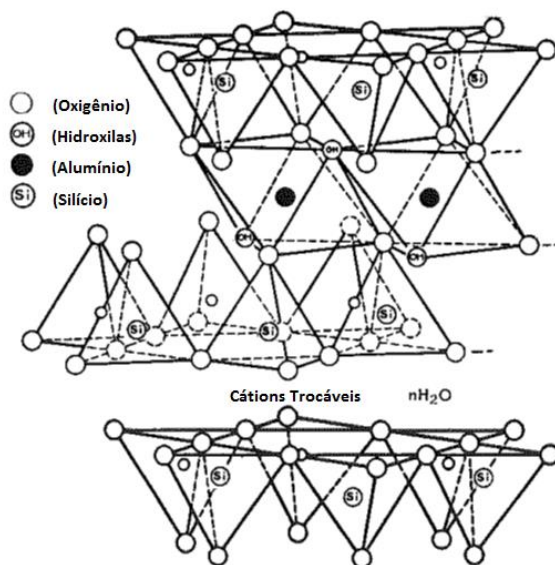


Figura 1 – Estrutura das esmectitas ⁽⁵⁾.

Na figura 2 pode-se observar uma curva de Análise Térmica Diferencial de uma bentonita aquecida até 1050°C. Verifica-se a ocorrência de 3 reações importantes:

- Perda de água adsorvida, entre 100 e 250°C, resultando um pico endotérmico, cuja forma e posição depende do cátion adsorvido e do argilomineral esmectítico. Como esta água é repostada no ciclo de fundição, esta transformação não será aqui mais discutida;

- Perda de hidroxilas estruturais, entre 400 – 700°C. O tipo de cátion trocável e o grau de cristalinidade da esmectita afetam a posição deste pico. Os teores de Fe+Mg tem estreita relação com a posição deste pico, indicando o grau de substituição de Al e Si na estrutura cristalina ⁽⁴⁾.

- Desaparecimento da estrutura esmectítica entre 850 a 900°C, transformando-se em mulita e cristobalita ou, no caso de bentonita cálcica, em cordierita. Esta transformação destrói a estrutura da esmectita.

Destas transformações, a que ocorre a 400-700°C é que determina a durabilidade da bentonita, e será o foco deste trabalho.

Alguns trabalhos procuraram correlacionar parâmetros das curvas de análise térmica diferencial com o comportamento das bentonitas em fundição. A intensidade da transformação a 400-700°C, avaliada pela área sob a curva, indicaria a quantidade de esmectita na bentonita ⁽²⁾. A posição do pico de perda de hidroxilas seria um forte

indicativo da durabilidade da bentonita em fundição. Tartera ⁽⁹⁾, trabalhando com bentonitas comerciais, mostrou que a perda de poder ligante da bentonita, avaliada por perda de resistência da areia de moldagem com calcinações, correlaciona-se com a posição do pico de perda de hidroxilas, seja com a temperatura de início desta transformação, seja pela temperatura do pico (figura 3).

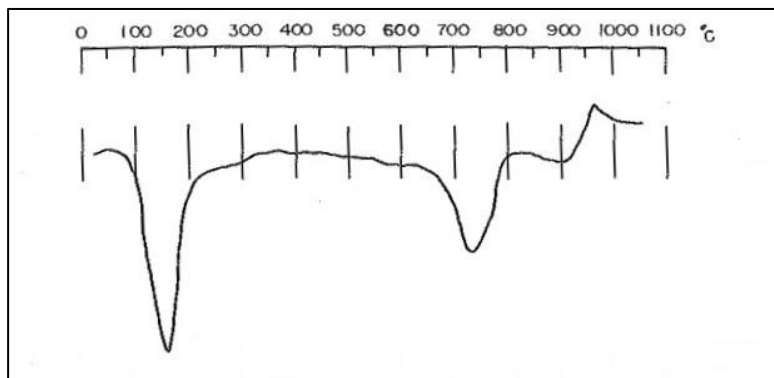


Figura 2 – Análise térmica diferencial de uma bentonita de Wyoming, EUA ⁽⁸⁾.

Resultados de análise térmica diferencial de bentonitas da Paraíba, comparativamente à norte americana de Wyoming, podem ser encontrados em Souza Santos ⁽⁷⁾, que registrou temperatura de pico de perda de hidroxilas de 570°C, para uma amostra média de Campina Grande, Paraíba, enquanto a bentonita de Wyoming mostrou temperatura de pico de 730°C. Comparando-se estes valores com os da figura 3-b, verifica-se, para a bentonita de Wyoming, concordância entre os autores (730°C como temperatura de pico), com perda de resistência abaixo de 10%. Para a amostra média da Paraíba, a estimativa de perda de RCV seria então de cerca de 55%. Estes resultados, mesmo que não indiquem o consumo de bentonita, mostram a diferença de perda de poder ligante com o aquecimento. Outros resultados referentes a bentonitas da Paraíba, da mina de Lajes, constam da tabela 1 e mostram temperaturas de início e final da perda de hidroxilas ⁽¹⁰⁾. Neste caso as bentonitas estão no estado in natura, sem ativação, e as perdas de resistência estimadas são muito altas (65-78%).

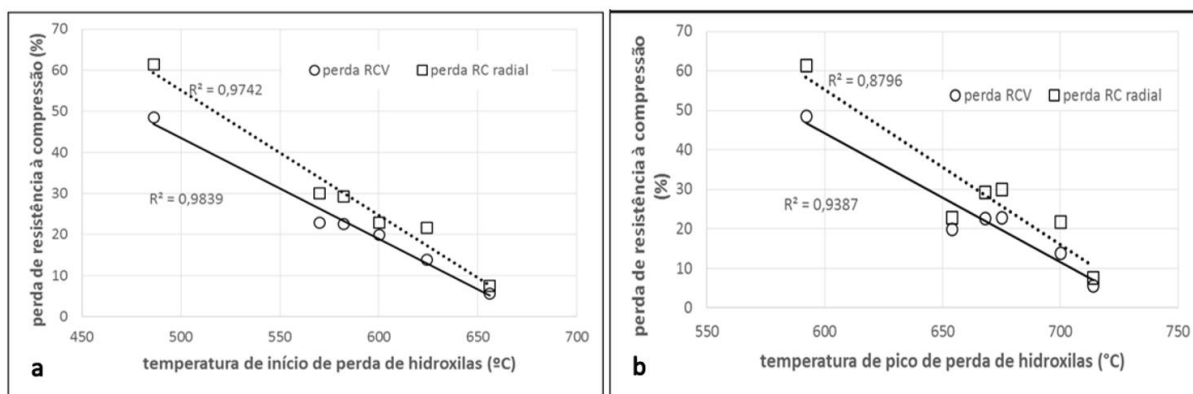


Figura 3 – Resultados de perda de resistência à compressão a verde e compressão radial com calcinações das bentonitas, correlacionados com parâmetros da análise térmica diferencial ⁽⁹⁾.

Tabela 1 – Resultados de curvas de análise térmica. Bentonitas in natura da mina de Lajes, Boa Vista, Campina Grande, Paraíba ⁽¹⁰⁾.

Bentonita	Temperatura de início do pico (°C)	Temperatura de final do pico (°C)	Perda de RCV (%) (*)
Chocolate	406	508	67
Bofe	411	547	65
Chocobofo	370	524	76
Sortida	360	514	78
Verde Lodo	381	526	73

(*) estimada com a figura 3-a.

No presente trabalho objetivou-se comparar bentonitas comerciais, utilizadas no mercado de fundição brasileiro, com relação a seu comportamento sob aquecimento, empregando-se ATD e TG.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

A tabela 2 mostra as bentonitas estudadas e sua origem. Tratam-se de amostras de bentonitas comerciais, da Argentina, da Paraíba e da Bahia. A figura 4 mostra a origem das amostras de bentonita.

Tabela 2 – Nomenclatura das bentonitas analisadas.

Nomenclatura	Localidade de extração	Tipo de bentonita
A1	Rio Negro / Argentina	Sódica
A2	Rio Negro / Argentina	Sódica
A3	Rio Negro / Argentina	Sódica
A4	Paraíba / Brasil	Sódica ativada
A5	Paraíba / Brasil	Sódica ativada
A6	Bahia / Brasil	Sódica ativada

Os ensaios foram realizados na UDESC, campus Joinville, e executados em duplicidade para comprovar a repetibilidade dos resultados. Para os ensaios, foi usado o equipamento da Netzsch, modelo STA 449C. Essa máquina realiza simultaneamente os ensaios de termogravimetria e análise térmica diferencial. Em cada teste foi utilizado aproximadamente 0,1 grama de bentonita, acondicionada em cadinho específico para o equipamento no qual se realizaram os ensaios (ver Figura 5).



Figura 4 – Locais de extração das bentonitas analisadas.

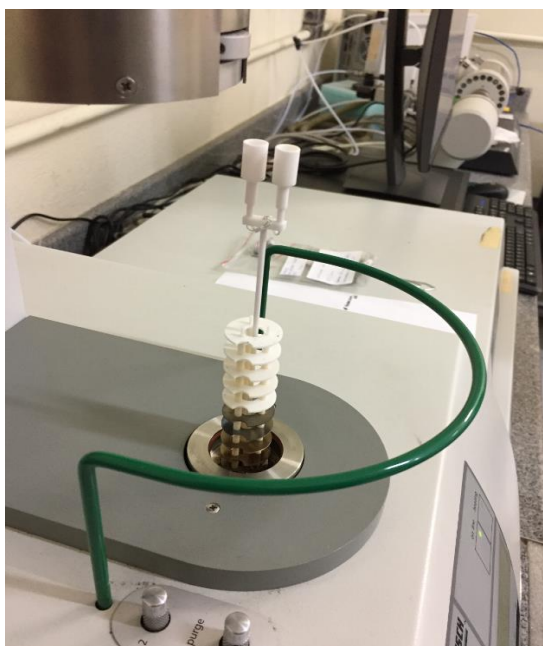


Figura 5 – Cadinhos utilizados para acondicionar amostra e material de referência no equipamento STA 449C.

As amostras foram aquecidas progressivamente, da temperatura ambiente até 900°C. Durante o ensaio, o material foi submetido à atmosfera de ar sintético. Esse componente reproduz o ar atmosférico, no entanto, possibilita vazão constante no interior do equipamento. Por fim, os materiais foram submetidos à taxa de aquecimento de 10°C por minuto, tendo em vista que este é o parâmetro mais comumente empregado pela maioria dos pesquisadores ^(7, 11).

O equipamento STA 449C utiliza um termopar na parte inferior do cadinho para coletar a temperatura da amostra e uma balança para aferir o peso desta. Em intervalos de 2,5°C são realizadas aferições de ambas as grandezas. Como se pode observar na Figura 5, o equipamento dispõe de dois cadinhos. Em um deles, é colocada a amostra e no outro um material de referência. Isso possibilitará o ensaio de análise térmica diferencial (ATD), que afere a diferença de temperatura da amostra de bentonita analisada com um material de referência. Nesse caso, o material de referência é a alumina calcinada, que, além da estabilidade térmica nesse intervalo de temperatura, também apresenta capacidade térmica semelhante à das argilas.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A figura 6 mostra curvas típicas de termogravimetria para bentonitas argentinas (fig 6-a) e paraibanas (fig 6-b). A diferença de perda de massa na faixa 400-700°C é nítida, com queda mais acentuada da bentonita da Paraíba.

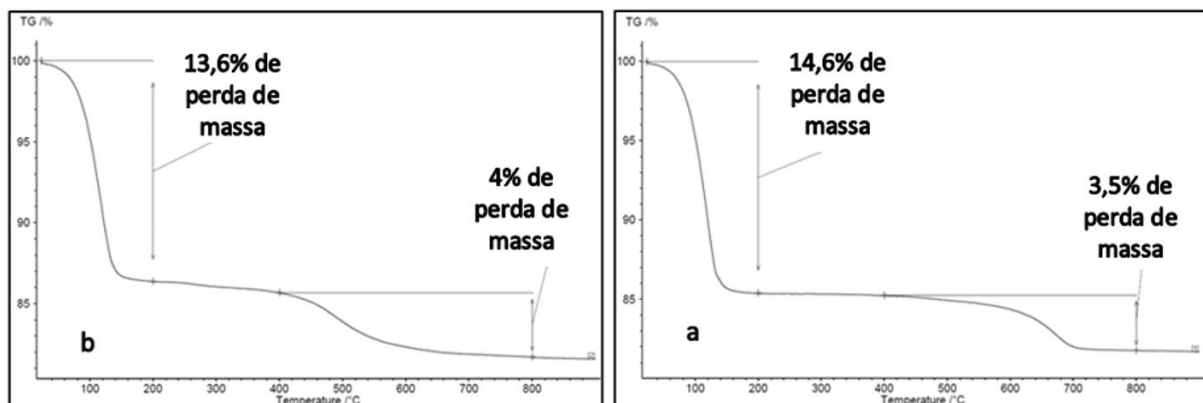


Figura 6 – Curvas de termografia das bentonitas A1 (a) e A4 (b).

As figuras 7 e 8 mostram as curvas derivadas de termogravimetria. Na figura 7 observam-se os resultados com as bentonitas argentinas de Rio Negro. O pico a 400-700 °C é bastante nítido, com valores de temperatura de pico de 669 a 676°C.

Na figura 8-a e 8-b pode-se notar que as bentonitas brasileiras da Paraíba mostram picos de perda de hidroxilas menos nítidos que as argentinas, e com valores de temperatura de pico de 484 a 490°C. A bentonita da Bahia mostra um primeiro pico a 515°C, com um segundo pico a 610°C. Esse tipo de comportamento é característico de bentonitas com cristalizações peculiares, com a posição de hidroxilas em dois diferentes arranjos no reticulado da esmectita (lacunas do tipo trans mescladas com pequenos percentuais de materiais com lacunas do tipo cis), mostrando então duas reações de perda de hidroxilas ⁽¹²⁾. Este mesmo comportamento foi registrado em bentonitas de origem alemã ⁽¹³⁾.

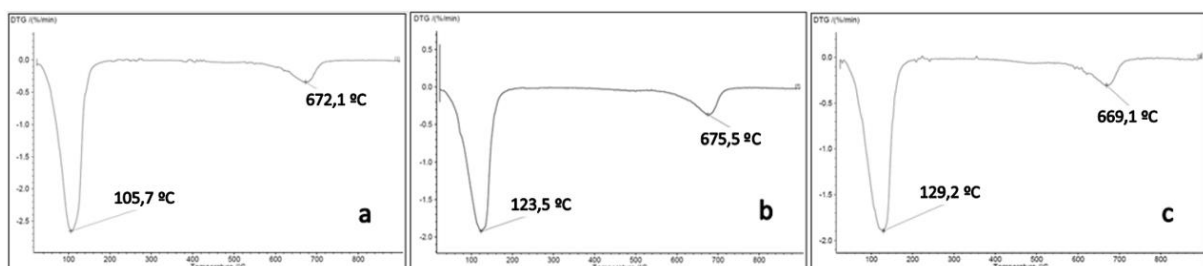


Figura 7 – Curvas derivadas de termogravimetria de bentonitas argentinas de Rio Negro. Bentonitas A1(a), A2 (b), A3 (c).

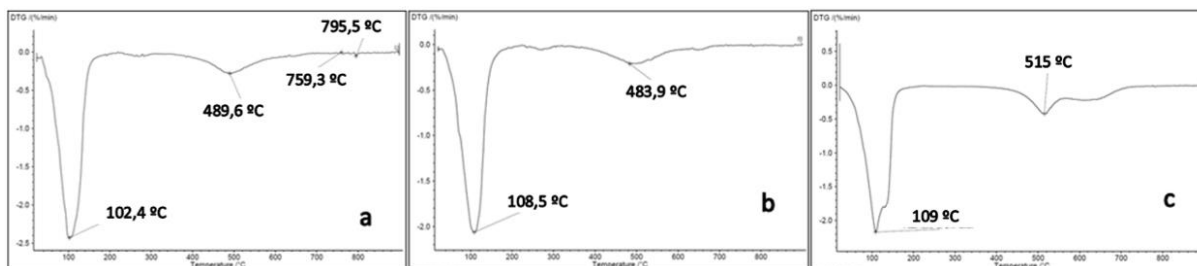


Figura 8 – Curvas derivadas de termogravimetria de bentonitas brasileiras da Paraíba e da Bahia. Bentonitas A4(a), A5 (b), A6 (c).

Nas figuras 9 e 10 são apresentadas as curvas de análise térmica diferencial para as bentonitas estudadas. Observa-se na figura 9 a semelhança entre as curvas das bentonitas argentinas, novamente com o pico de perda de hidroxilas bem nítido, e com temperaturas de pico de 685 a 688°C, valores similares aos obtidos com termogravimetria. A figura 10 apresenta os resultados das bentonitas brasileiras, sendo que as bentonitas da Paraíba mostram curvas semelhantes, e com o pico de perda de hidroxilas menos nítido do que no caso das bentonitas argentinas. As temperaturas de pico são de 481 e 490°C. A bentonita da Bahia mostra também aqui um pico de perda de hidroxilas mais nítido do que as da Paraíba, com temperatura de pico de 518°C, muito similar ao registrado em termogravimetria. O segundo pico situou-se em 612°C.

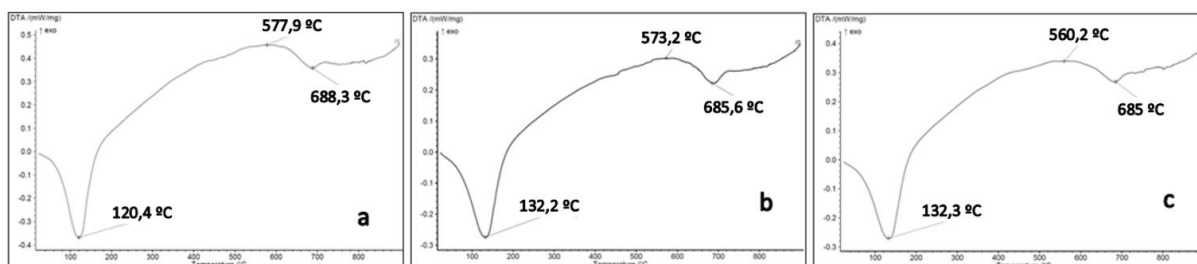


Figura 9 – Curvas de Análise Térmica Diferencial para as bentonitas argentinas de Rio Negro. A1 (a), A2 (b), A3 (c).

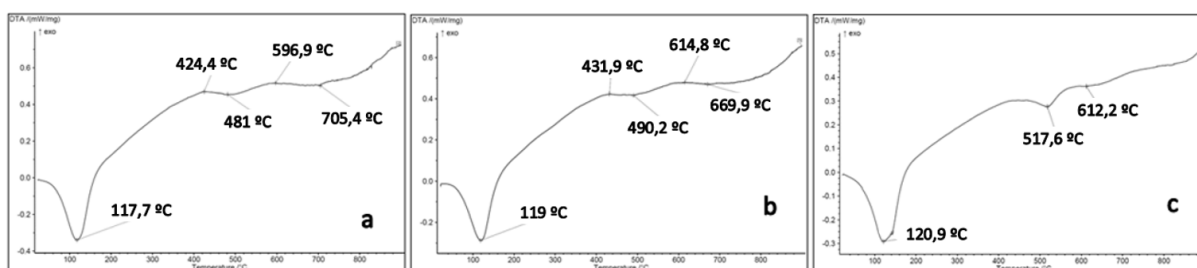


Figura 10 – Curvas de Análise Térmica Diferencial para as bentonitas brasileiras da Paraíba e da Bahia. A4 (a), A5 (b), A6 (c).

A tabela 3 resume as temperaturas críticas registradas nas curvas de termogravimetria e ATD. Verifica-se aqui novamente a existência de 3 grupos de bentonitas (Rio Negro – Argentina, Paraíba, Bahia), com valores muito próximos de temperaturas críticas. Também aqui se constata a concordância entre ATD e termogravimetria. Comparando-se estes resultados das bentonitas da Paraíba com os reportados por Cutrim et al (10), constantes da tabela 1, verifica-se que as bentonitas comerciais apresentam em média melhores resultados de durabilidade que as

amostras in natura, e isto pode ser creditado à troca de cátions por sódio, bem como a uma boa seleção de matéria prima.

A partir destes valores da tabela 3 foram construídas as retas de correlação da figura 11, entre as diferentes temperaturas. O único ponto fora da correlação foi referente à temperatura final da perda de hidroxilas da bentonita da Bahia, e provavelmente está conectado ao pico duplo apresentado por esta bentonita. Estas correlações permitem estimar as temperaturas de início e final da perda de hidroxilas a partir da temperatura de pico, medida experimental que se consegue determinar com grande precisão.

A partir das temperaturas de pico de termogravimetria foram ainda estimadas as perdas de resistência em areia de moldagem, empregando os resultados da figura 3; estas estimativas de perda de resistência com calcinações constam da tabela 3, e ilustram as grandes diferenças entre as bentonitas em areias de moldagem recicladas.

Tabela 3 – Temperaturas críticas nas análises térmicas das bentonitas estudadas.

Bentonita	Termogravimetria			ATD	Perda de RCV com calcinação (%) (*)
	Temperatura de início (°C)	Temperatura de pico (°C)	Temperatura final (°C)	Temperatura de pico (°C)	
A1	606	672	703	688	17
A2	606	676	706	686	17
A3	602	669	699	685	18
A4	433	490	566	481	60
A5	442	484	557	490	58
A6	460	515	677	518	53

(*) – valores estimados a partir da temperatura de início do pico (ATD) utilizando-se a figura 3.

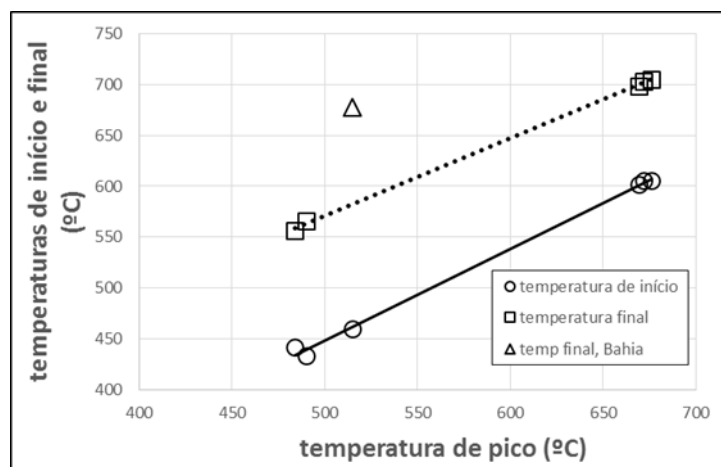


Figura 11 – Correlação entre temperaturas de pico, inicial e final de perda de hidroxilas, obtidas por termogravimetria, para as bentonitas estudadas.

4 CONCLUSÕES

Com base nos resultados experimentais, obtidos com amostras de bentonitas comerciais brasileiras e argentinas utilizadas no mercado de fundição do Brasil, pode-se concluir que:

- Ensaios de análise térmica diferencial forneceram informações equivalentes a ensaios de termogravimetria, permitindo caracterizar as temperaturas de perda de água de adsorção e de água de constituição das bentonitas examinadas.

- As bentonitas argentinas de Rio Negro apresentaram, entre si, um comportamento muito similar, com pico nítido de saída de água de constituição com início a 602-606°C e valor máximo do pico a 669-676°C.

- As bentonitas brasileiras da Paraíba também apresentaram, entre si, comportamento muito similar, porém com pico de saída de hidroxilas menos nítido do que no caso das argentinas, com início a 433-442°C e valor máximo do pico a 484-490°C. As amostras comerciais examinadas, ativadas, mostraram maiores temperaturas de saída de hidroxilas que as amostras in natura relatadas na literatura.

- A bentonita da Bahia mostrou um comportamento não convencional, com pico duplo de saída de hidroxilas, com valores máximos a 515 e 610°C, sugerindo que esta bentonita seja cristalizada segundo dois sistemas de arranjo das hidroxilas.

- Os resultados de laboratório comprovam a maior durabilidade das bentonitas argentinas de Rio Negro, comparativamente às brasileiras da Paraíba, fato verificado na prática de fundição.

REFERÊNCIAS

- 1 GUESSER, W. L., Masiero, I., Mueller, M. Durabilidade de bentonitas em areia de moldagem. CONAF-ABIFA, São Paulo, 1993. MEDINA, S.F., LÓPEZ, F.; MORCILLO, M. La investigación siderúrgica en el CENIM. Revista de Metalurgia, v. 39, n. 2, p. 193-204, mayo-jun. 2003.
- 2 TARTERA, J., TRAVERÍA-CROS, A., AMIGÓ, J.M. Estudio roentgenográfico y térmico de bentonitas para arenas de moldeo. Rev. Metal. CENIM, vol 6, n.1, p. 18-23, 1970. LEITE, P.R. Logística reversa: meio ambiente e competitividade. São Paulo: Prentice Hall, 2003.
- 3 GUESSER, W.L.. Estudo sobre bentonitas brasileiras em areia de moldagem, <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3133/tde-08042019-102531/pt-br.php> Dissertação de mestrado, EPUSP, 1982. BARBOSA, J.P. Refino de ouro. In: TRINDADE, R.B.E.; BARBOSA FILHO, O. (Ed.). Extração de ouro: princípios, tecnologia e meio ambiente. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2002. cap. 6, p. 157-177.
- 4 HOFMANN, F. Heat effects on bentonite bonding. Modern Casting, p. 53-57, jun 1985. LISERRE JUNIOR, G. A aplicação de ligas de magnésio na indústria automotiva. In: SEMINÁRIO DE METAIS NÃO FERROSOS, 10., 2002, São Paulo. Anais... São Paulo: ABM, 2002. 1 CD.
- 5 SANDERS, C.A.; DOELMAN, R.L. Clay Technology. AFS Transactions, v.77, p.233-243, 1969.
- 6 Comissão de Estudo de Matérias Primas. CEMP 078 - Bentonita para fundição - determinação da adsorção de azul de metileno e do índice de estabilidade térmica após calcinação a 550 °C. ABIFA, 2015.
- 7 SANTOS, P.S.. Estudo Tecnológico de Argilas Montmoriloníticas do Distrito de Boa Vista, Município de Campina Grande, Paraíba, Tese para Concurso à Cátedra de Química Industrial, DEQ, EPUSP, São Paulo, 1968.
- 8 SANTOS, P.S. Tecnologia de Argilas, vol 1, Ed Edgard Blücher, 1975.
- 9 TARTERA, J. Contribución al estudio de la durabilidade de las bentonitas em las arenas de moldeo. 41rd International Foundry Congress, Bélgica, paper n° 5, 1974.
- 10 CUTRIM, A.A.; MARTIN-CORTÉS, G.P.; VALENZUELA-DIAZ, F.R.. Bentonitas da Paraíba. Ed Interciência, Rio de Janeiro, 2015.
- 11 MACKENZIE, R.; MITCHELL, B.D. Differential Thermal Analysis. Analytical Chemistry, v. 32, p.420–434, 1960.
- 12 WOLTERS, F.; EMMERICH, K. Thermal reactions of smectites-Relation of dehydroxylation temperature to octahedral structure. Thermochemica Acta, v.462, p.80–88, 2007.
- 13 HOLTZER, M.; BOBROWSKI, A.; YMANKOWSKA-KUMON, S. Temperature influence on structural changes of foundry bentonites.. Journal of Molecular Structure, v. 1004, p.102–108, 2011.