

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**UTILIZAÇÃO DO CIMENTO DE FOSFATO DE MAGNÉSIO COMO LIGANTE  
NA PRODUÇÃO DE MOLDES DE AREIA PARA A FUNDIÇÃO**

**Gabriela Lipparelli Morelli**

**SÃO CARLOS – SP  
2005**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**UTILIZAÇÃO DO CIMENTO DE FOSFATO DE MAGNÉSIO COMO LIGANTE  
NA PRODUÇÃO DE MOLDES DE AREIA PARA FUNDIÇÃO**

**Gabriela Lipparelli Morelli**

**Dissertação apresentada ao  
Programa de Pós-Graduação em  
Ciência e Engenharia de Materiais  
como requisito parcial à obtenção  
do título de MESTRE EM  
ENGENHARIA DE MATERIAIS.**

**Orientador: Prof. Dr. Márcio Raymundo Morelli.**

**Co-orientadora: Profa. Dra. Ana Maria Segadães.**

**Agência Financiadora: Capes.**

**SÃO CARLOS – SP  
2005**

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da  
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

M842uc

Morelli, Gabriela Lipparelli.

Utilização de cimento de fosfato de magnésio como  
ligante na produção de moldes de areia para fundição /  
Gabriela Lipparelli Morelli. -- São Carlos : UFSCar, 2005.  
77 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São  
Carlos, 2005.

1. Fundição em moldes de areia. 2. Cimento de fosfato.  
3. Fosfato de magnésio. 4. Resinas fenólicas. I. Título.

CDD: 671.252 (20ª)

## **DEDICATÓRIA**

Aos meus pais, Nivaldo e Elisabeth, por me apoiarem sempre.

## **VITAE DA CANDIDATA**

Engenheira de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos (SP) - 2002

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO  
DE

**GABRIELA LIPPARELLI MORELLI**

---

APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO  
CARLOS, EM 13 DE JUNHO DE 2005.

BANCA EXAMINADORA:

---

Prof. Dr. Márcio Raymundo Morelli  
Orientador  
PPG-CEM / UFSCar

---

Prof. Dr. Claudemiro Bolfarini  
PPG-CEM / UFSCar

---

Prof. Dr. Carlos Alberto Fortulan  
EESC / USP



## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Márcio Raymundo Morelli, pelo apoio incondicional, paciência, incentivo e confiança depositada na orientação deste trabalho.

À Profa. Dra. Ana Maria Segadães e ao Prof. Dr. Claudemiro Bolfarini, pela colaboração prestada no desenvolvimento do trabalho.

Ao meu noivo Fabiano Pinotti pelo ajuda, companheirismo e apoio nos momentos mais difíceis.

À minha irmã, Carolina, pela força e ajuda imprescindível.

Aos amigos Helder, Claudia, Gustavo, Mateus, Bereta, Artur e Hiroshi pela ajuda valiosíssima e fundamental e pelo companheirismo.

Aos amigos Arturo, Glauber, Charles, Tiago, Christian, Honda e Zuba pelo apoio.

Aos técnicos dos Laboratórios de Cerâmica e Metais: Walter, Zezinho, Binoto, Beto, Marcos e Heitor pela ajuda e cooperação nos experimentos desenvolvidos.

Ao Bueno e todos os operários da Fundação Metallux pela confiança e ajuda no desenvolvimento desse trabalho.

À Capes, pelo apoio financeiro que permitiu a realização deste trabalho.





## RESUMO

Neste trabalho foi avaliada a possibilidade da utilização do cimento de fosfato de magnésio como um ligante alternativo para moldes de areia para fundição, dado ao problema de descarte de resíduos tóxicos enfrentado pelas fundições atualmente. O cimento de fosfato de magnésio apresenta reação do tipo ácido-base, pertence à classe das cerâmicas quimicamente ligadas, e possui excelentes propriedades de adesão, resistência mecânica e moldabilidade. Para este estudo, cimento de fosfato de magnésio foi confeccionado e avaliado pelas técnicas de difratometria de raios X e calorimetria diferencial de varredura. O tempo de cura desse cimento foi ajustado por meio da adição de um retardante e/ou usando um óxido de magnésio de baixa área superficial para atender às necessidades das fundições. Amostras foram confeccionadas a partir da mistura de areia com os ligantes resina fenólica e cimento de fosfato de magnésio e caracterizadas quanto à resistência mecânica a compressão. Moldes de areia foram confeccionados com os ligantes resina fenólica e cimento de fosfato de magnésio e caracterizados por meio da técnica de porosimetria de mercúrio. A colapsibilidade dos moldes de areia confeccionados com resina e cimento após o vazamento de metal foi semelhante. O ferro fundido, solidificado nos moldes de areia produzidos, foi caracterizado por meio das técnicas de microscopia eletrônica de varredura, microscopia ótica e método colorimétrico (fotometria do azul de molibdênio). A microestrutura dos metais solidificados nos moldes de areia com resina fenólica e areia com cimento de fosfato de magnésio foi bastante semelhante, assim como o acabamento das peças. Também foi realizado o vazamento de metal, em molde de areia e cimento de fosfato de magnésio, na Fundição Metallux (São Carlos – SP). O resultado obtido foi bastante satisfatório comparativamente ao molde com resina fenólica, o que levou a Fundição Metallux a demonstrar muito interesse por um futuro desenvolvimento desse ligante para utilização em escala industrial.



## **MAGNESIUM PHOSPHATE CEMENT USED AS A BINDER IN THE PRODUCTION OF FOUNDRY SAND MOULDS**

### **ABSTRACT**

In this study it is discussed the possibility of the application of magnesium phosphate cement as an alternative binder for foundries sand moulds, due to the problem faced for foundries industries during the discard of yours toxics residues. Magnesium phosphate cement reacts by acid-basic mechanism, belongs to the class of chemically bonded ceramics and has excellent properties of adhesion, strength and mould ability. In this work, magnesium phosphate cement was made and analysed by the techniques of X ray diffractometry and differential scanning calorimetry. The magnesium phosphate sand moulds setting time was adjusted, using a retarder and/or a low superficial area of the MgO component, considering the foundries parameters. Sand samples were made using phenolic resin binder and magnesium phosphate cement binder and analysed for the compression strength. Sand moulds were made using phenolic resin binder and magnesium phosphate cement binder and analysed with the mercury porosimetry technique. Sand moulds collapsibility, made with resin and cement, after casting metal was similar. After the solidification of the iron in the sand moulds described before, it was characterized by the techniques of scanning electronic microscopy (MEV), optic microscopy (MO) and colorimetric method (blue molybdenum photometry). The microstructures of the metals made in the sand moulds agglomerated with phenolic resin and magnesium phosphate cement was similar, as the piece finishing. The casting of metal, in the moulds of sand and cement, was also made in Metallux Foundry (São Carlos – SP). The results obtained were very satisfactory compared as the resin sand mould, leading the Foundry to demonstrate interest for a future developing of a magnesium phosphate cement sand mould for industrial scale application.



## PUBLICAÇÕES

- MORELLI, G.L.; MORELLI, M. R.; SEGADÃES, A. M. Cimento de fosfato de magnésio como ligante para moldes de areia para fundição. In: XVI CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DE MATERIAIS (CBECIMAT), 665, 2004, Porto Alegre. **Anais...**, 2004. CD-ROM.



## SUMÁRIO

	Pág.
BANCA EXAMINADORA .....	i
AGRADECIMENTOS .....	iii
RESUMO .....	v
ABSTRACT .....	vii
PUBLICAÇÕES .....	x
SUMÁRIO .....	xi
ÍNDICE DE TABELAS .....	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS .....	xv
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS .....	xix
1 INTRODUÇÃO .....	1
2 REVISÃO DE LITERATURA .....	3
2.1 Fundição.....	3
2.1.1 Ferros Fundidos.....	6
2.2 Moldes para Fundição em Areia.....	7
2.3 Resinas Sintéticas para Fundição – Resina Fenólica.....	11
2.4 Reciclagem da Areia de Fundição.....	15
2.5 Cimentos de Fosfato de Magnésio .....	20
2.5.1 A Problemática do Fósforo.....	25
3 MATERIAIS E MÉTODOS .....	29
3.1 Caracterização dos Reagentes.....	31
3.1.1 Análise por Fluorescência de Raios X .....	31
3.1.2 Espectrometria de Absorção Atômica.....	31
3.2 Preparação do Cimento de Fosfato de Magnésio.....	31
3.3 Análise do Cimento de Fosfato de Magnésio.....	33
3.3.1 Difração de Raios X (DRX).....	33
3.3.2 Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC).....	34
3.4 Confeção e Análise dos Corpos de Prova.....	34
3.4.1 Resistência Mecânica a Compressão.....	35
3.5 Preparação do Modelo e Moldes.....	35

3.6 Vazamento do Metal em Laboratório.....	37
3.6.1 Caracterização dos Moldes.....	38
3.7 Caracterização do Metal Fundido.....	39
3.7.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X (EDS).....	39
3.7.2 Microscopia Ótica (MO).....	40
3.7.3 Análise Química pelo Método Colorimétrico (fotometria do azul de molibdênio).....	41
3.8 Vazamento do Molde na Fundição.....	42
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	45
4.1 Análise Química dos Reagentes Utilizados.....	45
4.2 Ajuste do Tempo de Início de Reação do Cimento de Fosfato de Magnésio.....	46
4.3 Análise do Cimento de Fosfato de Magnésio Obtido.....	48
4.4 Análise das Amostras de Areia Aglomeradas com Cimento de Fosfato de Magnésio.....	51
4.5 Vazamento do Metal em Laboratório.....	52
4.5.1 Caracterização dos Moldes.....	53
4.5.2 Caracterização do Metal Fundido.....	55
4.6 Vazamento do Metal na Fundição Metallux (São Carlos – SP).....	63
4.7 Estimativa dos Custos Cimento de Fosfato de Magnésio X Resina Fenólica.....	65
5 CONCLUSÕES .....	69
6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS .....	71
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	73



**ÍNDICE DE TABELAS**

	Pag.
Tabela 3.1 - Procedência dos reagentes utilizados para a fabricação do cimento de fosfato de magnésio e da resina fenólica.....	30
Tabela 3.2 - Granulometria das areias utilizadas para a confecção de amostras e moldes.....	30
Tabela 4.1 - Análise química dos reagentes utilizados para a confecção do cimento de fosfato de magnésio.....	45
Tabela 4.2 - Quantidade de fósforo, analisada por fotometria do azul de molibdênio, presente em amostras de ferro fundido nodular vazado em diferentes moldes.....	59
Tabela 4.3 - Custos dos reagentes formadores do ligante cimento de fosfato de magnésio e do ligante resina fenólica.....	66
Tabela 4.4 - Custos reais (confecção e descarte) do cimento de fosfato de magnésio confeccionado com óxido de magnésio calcinado (cimento/MgO), cimento de fosfato de magnésio confeccionado com o sínter de MgO (cimento/sínter) e resina fenólica.....	67
Tabela 4.5 Custos reais (confecção e descarte) para a fabricação de moldes de areia com 5% de cimento de fosfato de magnésio e moldes de areia com resina fenólica.....	68



## SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

AV	: moldes antes do vazamento de metal
d	: distância interplanar
DV	: moldes depois do vazamento de metal
DRX	: difratometria de raios X
DSC	: calorimetria diferencial de varredura
dH/dt	: diferença de potência no aparelho de DSC
MEV	: microscopia eletrônica de varredura
MO	: microscopia ótica
n	: número inteiro correspondendo à ordem de difração
P	: pressão
pH	: potencial hidrogeniônico
r	: raio do poro
RMC	: resistência mecânica a compressão
T <sub>amb</sub>	: temperatura ambiente
V	: volume
ΔP	: variação de pressão
α	: abertura numérica da lente do microscópio ótico
φ	: ângulo de incidência
λ	: comprimento de onda do feixe de raios X
θ	: ângulo de molhabilidade
σ	: área seccional da molécula de mercúrio

## ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 2.1 - Esquema de um forno cubilô.....	5
Figura 2.2 - Estrutura molecular da resina fenólica.....	12
Figura 2.3 - Capacidade de desidratação e reidratação da <i>struvita</i>	24
Figura 3.1 - Fluxograma das etapas experimentais de confecção e caracterização do cimento de fosfato de magnésio, moldes e peças metálicas.....	29
Figura 3.2 - Modelo utilizado para confecção dos moldes em escala laboratorial.....	36
Figura 3.3 - Moldes de areia confeccionados com areia fina (RI), média (RII) e grossa (RIII), aglomerados com resina fenólica.....	37
Figura 3.4 - Misturador de hélice utilizado para homogeneização da areia com o ligante cimento de fosfato de magnésio e água.....	43
Figura 4.1 - Influência da adição de ácido bórico no tempo de início de reação do cimento de fosfato de magnésio preparado com MgO precipitado e calcinado e sinter de MgO, sem e com a adição de areia.....	46
Figura 4.2 - Difractogramas de raios X de amostras de cimento preparadas com óxido de magnésio calcinado a 1200°C: cimento curado à temperatura ambiente por 24 horas (cimento natural) e cimento curado e calcinado a 900°C por 30 minutos, com uma taxa de aquecimento e resfriamento de 10°C/min.....	49
Figura 4.3 - Curva obtida por calorimetria diferencial de varredura de amostra do cimento de fosfato de magnésio confeccionado com o MgO calcinado a 1200°C, após cura por 24 horas à temperatura ambiente.....	50

Figura 4.4 - Resistência mecânica a compressão em função da quantidade e granulometria da areia adicionada ao cimento de fosfato de magnésio após cura por aproximadamente 15 dias.....	51
Figura 4.5 - Vazamento de metal em escala laboratorial.....	52
Figura 4.6 - <b>(A)</b> Curvas de distribuição de tamanho de poros para os moldes confeccionados com areia grossa e cimento de fosfato de magnésio, antes e após o vazamento do metal e <b>(B)</b> curvas de distribuição de tamanho de poros para os moldes confeccionados com areia grossa e resina fenólica, antes e após o vazamento do metal.....	54
Figura 4.7 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura das peças cilíndricas de ferro fundido nodular analisadas através de um corte transversal (da superfície para o centro da amostra): <b>(A)</b> ferro fundido nodular vazado em molde de areia média com 16% de cimento de fosfato de magnésio; <b>(B)</b> ferro fundido nodular vazado em molde de areia média com 8% de cimento de fosfato de magnésio.....	56
Figura 4.8 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura das peças cilíndricas de ferro fundido nodular analisadas no diâmetro externo (superfície): <b>(A)</b> ferro fundido nodular vazado em molde de areia média com 16% de cimento de fosfato de magnésio; <b>(B)</b> ferro fundido nodular vazado em molde de areia média com 8% de cimento de fosfato de magnésio.....	57
Figura 4.9 - Micrografias obtidas por microscópio ótico, de ferro fundido nodular vazado em três diferentes moldes: <b>(A)</b> areia média com 8% de cimento de fosfato de magnésio; <b>(B)</b> areia média com 16% de cimento de fosfato de magnésio; <b>(C)</b> areia média com resina fenólica.....	60

Figura 4.10 - Micrografias obtidas por microscopia ótica, de ferro fundido nodular vazado em molde de areia média com 8% de cimento: <b>(A)</b> centro; <b>(B)</b> superfície.....	61
Figura 4.11 - Micrografias obtidas por microscopia ótica, de ferro fundido nodular vazado em molde de areia média com 16% de cimento: <b>(A)</b> centro; <b>(B)</b> superfície.....	61
Figura 4.12 - Micrografias obtidas por microscopia ótica, de ferro fundido nodular vazado em molde de areia média com resina fenólica: <b>(A)</b> centro; <b>(B)</b> centro; <b>(C)</b> superfície.....	62
Figura 4.13 - Fotografias das etapas de confecção do molde, vazamento de metal e desmoldagem da peça fundida na Fundição Metallux (São Carlos – SP)	64
Figura 4.14 - Fotografias da etapa de acabamento da peça fundida na Fundição Metallux (São Carlos – SP)....	65



## 1 INTRODUÇÃO

O processo de fundição é um dos mais antigos e eficientes meios para produção de peças metálicas. Com o avanço tecnológico, os métodos de fundição tornaram-se muito vantajosos, o que gerou um crescimento significativo no número de indústrias de fundição em todo mundo. Na última década (1990-2000), por exemplo, o interior de São Paulo apresentou um crescimento na participação da indústria de fundição nacional (de 28% para 34%), fato que pode ser explicado principalmente pela expansão do setor automotivo na região. Atualmente, um dos maiores desafios desse ramo industrial é a redução do número de resíduos gerados.

Dentre os vários métodos utilizados nas fundições, um dos mais empregados é a moldagem em moldes de areia. Os moldes de areia são facilmente colapsáveis, tornando o processo rápido, o que lhes confere aplicação em escala industrial. Entretanto, na fabricação de alguns tipos de moldes de areia são usados aditivos tóxicos, como as resinas fenólicas, utilizadas como aglomerantes.

O descarte desse tipo de material é extremamente prejudicial ao meio ambiente, além de muito oneroso ao produtor. Assim, é de vital importância o desenvolvimento de aditivos eficientes e que não sejam prejudiciais ao meio ambiente, além de um método para reciclar a areia dos moldes, reutilizando-a no próprio processo, preferencialmente, ou em processos alternativos.

As indústrias de fundição vêm enfrentando um sério problema quanto ao descarte ou reincorporação, no próprio processo, dos resíduos tóxicos gerados. Os descartes geralmente são feitos em aterros sanitários que podem se situar em locais distantes das fundições, onerando os custos dessas indústrias. Além disso, é cobrada uma taxa para a deposição desses resíduos nos aterros, que varia conforme o grau de toxicidade dos mesmos.

Com a finalidade de tentar solucionar esse problema, várias pesquisas têm sido desenvolvidas com diferentes propostas: desde o redirecionamento dos resíduos de fundição para serem incorporados em outros materiais



(asfalto, tijolos, etc.) até o desenvolvimento de novos aglomerantes orgânicos ou moldes para fundição com menor toxicidade.

Nesse âmbito, o presente trabalho tem por objetivo o estudo e desenvolvimento das propriedades do cimento de fosfato de magnésio para adaptá-lo à aplicação de ligante para moldes de areia para fundição. O cimento de fosfato de magnésio pertence à classe das cerâmicas quimicamente ligadas, uma nova classe de materiais inorgânicos que possuem propriedades físico-químicas especiais, apresenta características muito interessantes para aplicação de ligante para moldes de areia para fundição, como: excelente moldabilidade e capacidade de reproduzir detalhes do molde, ótimas características mecânica, curto tempo de pega, baixa expansão dimensional, alta estabilidade química em presença de água, entre outras.

O cimento de fosfato de magnésio é produzido a partir de uma reação exotérmica, entre um reagente básico (óxido de magnésio) e um ácido (monofosfato de amônio). Esse cimento é uma cerâmica moldável, que não necessita de sinterização, possui uma excelente dureza e nenhuma inflamabilidade. A reação de solidificação do cimento de fosfato de magnésio se dá por um processo de cura a frio, semelhante a outros ligantes muito utilizados para fundição em moldes de areia, como a resina fenólica. A grande vantagem da utilização do cimento de fosfato de magnésio como ligante para moldes de areia para fundição, comparativamente a outros ligantes mais usados, é a sua não toxicidade.

Durante a realização desse trabalho, para efeito de comparação de propriedades com o cimento de fosfato de magnésio, utilizou-se o ligante de cura a frio resina fenólica, atualmente muito utilizado nas fundições, porém com a aplicação cada vez mais restrita, devido a sua toxicidade. Diversos parâmetros do ligante cimento de fosfato de magnésio foram estudados e adaptados para a aplicação final desejada, desde o seu tempo de cura até a sua resistência mecânica e porosidade.

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 Fundição

A fundição de metal é o vazamento do metal fundido numa cavidade formada em um molde [1]. Algumas fundições utilizam moldes permanentes (metálicos), que podem ser usados para a produção de várias peças, porém são caros e possuem restrições quanto ao tamanho da peça a ser produzida e temperatura de vazamento do metal [2]. A grande maioria das fundições utiliza moldes colapsáveis (de areia), que apesar de serem utilizados para produção de apenas uma peça metálica, são mais baratos e não possuem restrição quanto ao tamanho da peça a ser produzida. A fundição de uma peça, em molde de areia, pode ser resumida nas seguintes operações [3]:

- modelação: confecção do modelo com a forma da peça
- moldagem: confecção do molde
- macharia: confecção dos machos
- fusão: obtenção do metal líquido
- vazamento: preenchimento do molde com o metal líquido
- desmoldagem: retirada da peça solidificada do molde
- rebarbação e limpeza: corte das rebarbas, limpeza da peça fundida.

O modelo é confeccionado de acordo com a forma da peça, levando-se em consideração a contração dos metais durante a solidificação. O molde é feito em material refratário utilizando-se o modelo e este, quando extraído, deixa uma cavidade que corresponde à peça a ser fundida. Partes ocas e reentrâncias da peça são formadas pelos machos, colocados no molde antes do seu fechamento para receber o metal. O metal fundido é então vazado no molde, à temperatura adequada, geralmente por painéis revestidos de material refratário e equipadas com dispositivos mecânicos que permitem controlar a vazão do metal. Deixa-se então a peça solidificar no molde e depois de determinado período de tempo (que depende do tipo de peça, molde e metal), procede-se a desmoldagem por processos manuais ou mecânicos.

Quando a peça atinge temperaturas próximas à do ambiente, pode então ser submetida a rebarbação e limpeza final, geralmente feita por jatos abrasivos.

O processo de fundição apresenta algumas vantagens em relação a outros métodos de fabricação de materiais metálicos (como laminação, estampagem e conformação), dentre as quais destacam-se: *i)* a peça é vazada diretamente do metal obtido a partir de matérias primas como minérios, sucatas ou gusa, o que torna o processo economicamente viável; *ii)* peças fundidas podem ser obtidas com contornos e formas internas e externas das mais complexas, de modo a satisfazer as exigências do produto e reduzir ao mínimo as operações subseqüentes de acabamento; *iii)* as peças podem ser produzidas nos mais diversos tamanhos, desde poucos gramas até mais de 200 toneladas, com qualquer dimensão e secções variáveis; *iv)* boa adaptação do método de fundição à produção em série; *v)* as peças podem ser facilmente fundidas com propriedades e composições químicas específicas.

Assim, o processo de fundição proporciona o caminho mais curto entre a matéria prima e a peça acabada.

Na última década (1990-2000), o interior de São Paulo apresentou um crescimento na participação da indústria de fundição nacional [4], fato que pode ser explicado principalmente pela expansão do setor automotivo na região. Entretanto, a maior dificuldade enfrentada por este setor industrial, atualmente, é a redução da emissão de poluentes para o meio ambiente, quer seja por detritos gerados durante a fundição, quer seja por gases tóxicos produzidos.

As indústrias de fundição já estão se modificando para atender às novas exigências impostas pelas leis ambientais, bem como resguardar a saúde de seus operários. Um exemplo disso é a redução do número de fornos cubilôs utilizados no Brasil, que usam carvão como combustível e liberam muito CO<sub>2</sub> para atmosfera, sendo substituídos, na maioria das vezes, por fornos elétricos (a arco, a indução ou a resistência), que apesar de serem menos econômicos, são também menos poluentes. No entanto, muitas outras modificações se fazem necessárias. Na Figura 2.1 é mostrado o esquema de um forno cubilô.

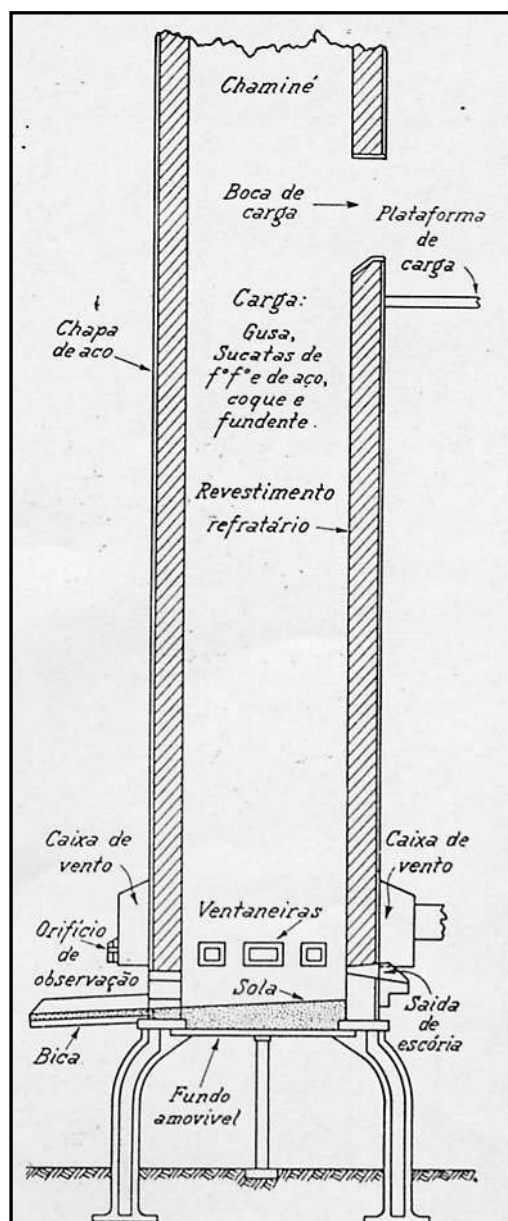


Figura 2.1 - Esquema de um forno cubilô [5].

Dentre os diversos metais, matérias-primas para confecção de peças pelo processo de fundição, um dos mais utilizados é o ferro fundido. Aproximadamente 95% da produção mundial de metais é de ferro [6].

### 2.1.1 Ferros Fundidos

Ferro fundido é a liga ferro-carbono-silício, de teores de carbono geralmente acima de 2%, em quantidade superior à que é retida em solução sólida na *austenita*, de modo a resultar carbono parcialmente livre, na forma de veios ou lamelas de grafita [7].

O ferro fundido cinzento é aquele cuja fratura apresenta coloração escura, resultado da quantidade de grafita presente [6]. A formação da maior parte da grafita se dá normalmente na solidificação do *eutético* e depois do metal solidificado, enquanto estiver acima de 700°C. Em secção polida ela se apresenta ao microscópio sob a forma de veios ou então partículas vermiformes agrupadas. O ferro fundido cinzento pode ser trabalhado com ferramentas comuns de oficina, isto é, sofrer acabamento posterior como aplainamento, torneamento, rosqueamento, entre outras operações. Além disso, o ferro fundido cinzento apresenta uma boa resistência à corrosão e um bom amortecimento de vibrações. O ferro fundido cinzento possui uma baixa resistência a choques devido à distribuição da *grafita* em placas ou veios, principalmente quando esses veios são muito grandes ou agrupados, o que torna esse material pouco deformável. O teor de carbono dos ferros fundidos cinzentos comuns é da ordem de 2,7 a 3,7% e o de silício de 1 a 2,8% [5].

O ferro fundido nodular é caracterizado por apresentar, devido a um tratamento realizado ainda no estado líquido, carbono livre na forma de *grafita* esferoidal, o que confere ao material característica de boa ductilidade, podendo também ser denominado de ferro fundido dúctil [7]. A composição química do ferro fundido nodular é semelhante a do ferro fundido cinzento, a formação da *grafita* em nódulos se dá devido à adição de alguns elementos como: magnésio, cério, cálcio, lítio, sódio, entre outros; mantendo-se os teores de enxofre até no máximo 0,3%. A presença desses elementos modifica a nucleação e crescimento da *grafita* durante a solidificação do *eutético*, causando a formação de nódulos quase perfeitos de *grafita*.

O ferro fundido nodular apresenta usinabilidade, resistência à corrosão e resistência ao desgaste superior aos aços de baixo carbono. Apesar de apresentar razoável ductilidade e resistência ao choque, o ferro fundido nodular é sensível a entalhes superficiais, não soldando facilmente [6].

Além do ferro fundido, diversas peças de outros materiais metálicos são produzidas pelo processo de fundição, utilizando para isso diversos tipos de moldes. Devido à importância primordial do molde e aos numerosos processos e materiais utilizados para sua confecção, as etapas básicas de fundição são caracterizadas pelos processos de moldagem empregados, dentre os quais destacam-se dois grandes grupos: moldagem em moldes permanentes (metálicos) e moldagem em moldes colapsáveis [8].

A moldagem em moldes colapsáveis abrange desde a fundição convencional em moldes de areia a verde, passando pela confecção de moldes e machos pelo processo de cura a frio e CO<sub>2</sub>, chegando até aos processos mais especializados da fundição de precisão [3].

## **2.2 Moldes para Fundição em Areia**

Os moldes de areia são os mais empregados na produção industrial de fundidos, servindo tanto para pequenas, médias ou grandes escalas de produção.

O tipo de molde empregado afeta sensivelmente a qualidade da peça fundida quanto às dimensões, forma, acabamento superficial e qualidade interna, tornando imprescindível à seleção e o controle dos materiais do molde. Além disso, o material do molde desempenha papel importante na solidificação da peça.

Como o fenômeno de solidificação é essencialmente o resultado da transferência de calor durante o processo, as propriedades térmicas do material do molde, como condutividade e difusividade térmicas, afetam tanto a estrutura da peça solidificada quanto as suas propriedades e qualidade, além de influir sobre o tempo total de solidificação. As areias utilizadas nos moldes podem ser naturais ou sintéticas.

As areias naturais são misturas de areia e argila que ocorrem em depósitos naturais e, com a adição de água, já são adequadas para o emprego em moldagem.

As areias sintéticas geralmente são à base de areia (sílica) e suas propriedades são desenvolvidas por compostos (bentonita, pó de carvão e aglomerantes a base de resina) adicionados de acordo com a característica final desejada.

A composição química, morfologia dos grãos e granulometria são as características mais críticas das areias de base que serão empregadas na preparação das areias de fundição sintéticas. O transporte da areia também precisa ser realizado de forma correta para que se evite problemas na confecção do molde. Assim, deve-se evitar o transporte da areia em longas distâncias por processo pneumático [9], pois quando a areia é impulsionada através de uma série de curvas, seus grãos sofrem pancadas e podem fraturar, o que altera a sua granulometria. O ideal é que a areia seja transportada por meio de correias, elevadores de caneca ou sistemas de transporte pneumático com baixo volume de ar.

A fabricação dos moldes e machos pode ser manual ou por meio de máquinas de moldar. Dentre as máquinas de moldar existentes, as mais utilizadas são: “squeezer”; máquinas pneumáticas com socamento, compressão e extração; máquinas de sopro e compressão hidráulica e máquinas de moldagem por impacto de ar [4].

Algumas características funcionais dos moldes são imprescindíveis para o seu bom funcionamento e obtenção de boas peças metálicas, tais como a plasticidade (capacidade do material de moldagem sofrer deformações por ações mecânicas antes da ruptura), resistência a verde (ao retirar o modelo, o molde não pode sofrer distorções ou fragmentação), resistência a seco (importante para suportar ações erosivas e a pressão do metal líquido), estabilidade térmica e dimensional, permeabilidade a gases e colapsibilidade (capacidade do molde em fragmentar-se após a solidificação do fundido, permitindo a remoção da peça).

Além dessas propriedades, também se deve evitar a penetração do metal no molde para que se obtenham superfícies lisas na peça metálica.

A velocidade de resfriamento dos moldes preenchidos exerce uma grande influência na microestrutura final da peça metálica. Se o molde resfriar lentamente, haverá um maior tempo para a decomposição da *cementita* em ferro gama e *grafita*, ou seja, ocorrerá uma maior grafitização da peça metálica. Outro fator importante, além da velocidade de resfriamento dos moldes, que também influencia a velocidade de resfriamento da peça metálica é a espessura da peça vazada, quanto maior for essa espessura mais lento será o resfriamento. A temperatura em que o metal líquido é vazado também tem grande influência sobre a velocidade de resfriamento da peça metálica. Em temperaturas de vazamento mais elevadas, o metal estará mais fluido e preencherá melhor as reentrâncias do molde. Entretanto, o aquecimento do molde antes do início da solidificação do metal será muito maior o que diminui a velocidade de resfriamento [5].

Difícilmente se faz fundição em areia sem a utilização de machos [8]. Os machos são usados como inserções que seriam difíceis ou impossíveis de se produzir diretamente por moldagem. Eles possuem construção delicada e devem apresentar resistência mecânica elevada para resistir ao manuseio de unidades independentes, sem a sustentação de caixas de suporte. Por essa razão, os machos, assim como os moldes de peças de grandes dimensões, são normalmente fabricados com aglomerante a base de resina.

Alguns outros fatores também devem ser considerados para que se obtenha um molde com boas características. A temperatura ambiente influi bastante em todos os processos que utilizam resinas como ligantes, principalmente no processo “no-bake” (cura a frio), quanto menor for a temperatura, mais lenta será a cura da resina. De acordo com a regra dos 18°F (7,7°C) [9], cada 7,7°C acrescidos à temperatura ambiente, ocasiona uma reação da resina duas vezes mais rápida; o inverso também é válido. Todos os componentes constituintes do molde precisam ser misturados de forma homogênea e rápida, principalmente os componentes líquidos (resina e catalisador), que devem estar na proporção exata.



A umidade pode prejudicar a performance do aglomerante. Se a umidade e temperatura estiverem altas, o molde pode apresentar uma resistência até quatro vezes inferior que o normal.

A função dos ligantes é envolver e ligar os grãos refratários, conferindo-lhes coesão, resistência, forma, além de conservar os requisitos necessários para molde e macho, tanto após a fabricação como durante o vazamento do metal fundido. Os ligantes podem ser classificados como: inorgânicos (argilas, cimentos, silicato de sódio) e orgânicos (óleos vegetais ou animais, derivados de cereais, derivados de alcatrão e petróleo, resinas sintéticas).

Os ligantes inorgânicos em geral resistem bem à ação de alta temperatura, mas podem sofrer sinterização, no caso das argilas (bentonita) ou vitrificação, no caso do silicato de sódio. Um dos ligantes inorgânicos mais utilizados na indústria de fundição é a bentonita (uma argila ligante que possui mais de 75% de mineral argiloso do grupo montmorilonítico [10]). Ao contrário de outras argilas, a bentonita se caracteriza pela alta capacidade de inchamento e de troca iônica, além da sua alta estabilidade térmica. As bentonitas ocorrem na natureza, mais comumente, em duas formas: bentonita sódica e bentonita cálcica [9]. As bentonitas sódicas incham fortemente quando em contato com água, apresentam alta resistência mecânica a seco e sinterizam a temperaturas mais altas. As bentonitas cálcicas não incham bem e precisam ser ativadas com carbonato de sódio para que formem a bentonita sódica.

Apesar de alguns autores [10,11] citarem a fácil desmoldagem dos moldes de bentonita, dependendo da temperatura do metal a ser vazado, pode ocorrer a sinterização da bentonita, que dificultará a retirada das partes do molde ou macho que estejam aprisionadas pelo metal contraído [8].

Os ligantes orgânicos, pelo contrário, são destruídos pela ação da temperatura, por combustão, decomposição e/ou volatilização. Esta destruição se processa após o vazamento do metal líquido, mantendo-se neste período grande estabilidade e excelente resistência do molde ou do macho.

Além disso, a destruição dos ligantes com a temperatura melhora as características de colapsibilidade e desmoldabilidade [11].

Um dos tipos de ligantes orgânicos mais utilizados atualmente para moldes de fundição são as resinas sintéticas.

### **2.3 Resinas Sintéticas para Fundição – Resina Fenólica**

Resinas sintéticas para fundição é a designação genérica de uma classe de substâncias orgânicas que possuem uma composição química complexa, de alto peso molecular e ponto de fusão indeterminado. Estes compostos possuem a capacidade de polimerização ou cura, isto é, a reação entre várias moléculas de monômeros para formação de cadeias poliméricas longas. Ao se polimerizarem, as resinas endurecem, formando blocos de material sólido e quimicamente inerte. A reação de polimerização é normalmente iniciada por certos agentes químicos, denominados catalisadores, como ácidos fortes ou ésteres, à temperatura ambiente, ou também por condições físicas específicas, como exposição ao calor ou radiação.

As resinas sintéticas para fundição são chamadas resinas termofixas, pois durante a polimerização, ocorre reticulação entre as cadeias poliméricas o que faz com que o polímero final seja um produto insolúvel, infusível, rígido e estável, ou seja, a cura é permanente.

As boas características de resistência a seco, colapsibilidade, permeabilidade, precisão dimensional, rapidez de produção e tempo de armazenamento, têm ampliado muito o uso de resinas na aglomeração de areias.

As matérias-primas mais empregadas para fabricação de resinas sintéticas para fundição são: metanol, formol, fenol, uréia, álcool furfurílico e isocianato [11].

A resina fenólica é um líquido alcalino contendo menos de 0,5% de formaldeído e cerca de 2% de fenol [12]. Os polímeros fenólicos foram os primeiros polímeros totalmente sintéticos obtidos pelo homem.

Sua descoberta ocorreu em 1874 e apesar disto até hoje eles encontram grandes aplicações em inúmeros campos como: na indústria de compensados, pós para moldagem, isolantes térmicos, resinas para fundição, revestimentos

(mesas, balcões, divisórias e portas), laminados elétricos, filtros e separadores, abrasivos, engrenagens, pastilhas de freio, componentes do sistema de transmissão de carros, tampas de rosca resistentes [13], entre outras.

Entre as vantagens da utilização de resinas fenólicas para moldes de fundição destacam-se: baixos custos, boa resistência química, resistem a altas temperaturas e não-inflamabilidade [14]. No processo de fundição, as resinas fenólicas são utilizadas como ligantes na moldagem de cura a frio (“no-bake”). A estrutura molecular da resina fenólica está ilustrada na Figura 2.2.

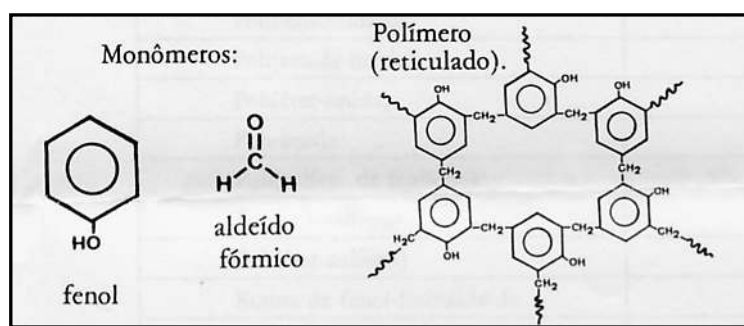


Figura 2.2 - Estrutura molecular da resina fenólica [15].

O processo de moldagem por cura a frio iniciou-se nos anos 60 e é caracterizado por não necessitar de insumos de energia para a sua cura, dependendo apenas da reação dos aglomerantes químicos e temperatura ambiente da areia. Os componentes básicos do processo de cura a frio são as resinas sintéticas, catalisadores e areia base. Muitas vezes são utilizadas areias recuperadas substituindo-se parte da areia nova empregada, o que diminui a quantidade de resíduos gerados pelo descarte de moldes usados. Assim, a areia base utilizada no processo pode ser constituída de *areia nova* + *areia recuperada*.

Um sistema de ligante “no-bake” começa a curar no instante em que entra em contato com o catalisador [9].

A velocidade de cura do processo depende dos seguintes fatores: temperatura ambiente, temperatura da areia, porcentagem da resina, porcentagem de catalisador e concentração do catalisador.

Depois de misturada, quanto antes a areia “no-bake” for usada, melhores e mais fortes serão os moldes e machos feitos com ela. Operando-se na faixa ótima de 24 a 29 °C, é possível reduzir o uso de catalisador e de resina, o que melhora a fluidez da areia e proporciona um aumento de densidade. Neste caso, areias com menor teor de resina têm resistência equivalente à daquelas com teores mais altos. Para melhorar o desempenho da areia “no-bake”, é necessário realizar um socamento desta no modelo, manualmente ou por meio de máquinas como a mesa vibratória, por exemplo.

Dentre os processos de cura a frio (“no-bake”), que utilizam resina e catalisador líquidos, os mais empregados são: moldagem/macharia em furânica e moldagem/macharia em fenólica [11].

Na moldagem/macharia com resinas furânicas são usadas misturas obtidas a partir da resina uréia-formaldeído e álcool furfúrico. Dentre as vantagens desse processo pode-se destacar: alta resistência mecânica da areia, bom acabamento superficial do fundido e modelos de fundição de baixo custo. No entanto, o custo da resina furânica é superior ao da resina fenólica, e o alto teor de nitrogênio liberado durante o vazamento pode gerar defeitos de bolhas nas peças fundidas.

Na moldagem/macharia com resina fenólica, as misturas são obtidas a partir da resina fenol/formol, fenol-éster alcalina ou fenol-uretânica com catalisadores adequados, possibilitando a reprodução de moldes/machos com boa resistência [12]. O processo “no-bake” fenólico catalisado com ácido foi introduzido comercialmente em 1958 [9].

Dentre as vantagens do processo “no-bake” fenólico destacam-se: durante o vazamento de metal em moldes com resina fenólica, a liberação de nitrogênio é muito pequena, o que possibilita a obtenção de peças com baixo índice de defeito de bolhas [16]; modelos de fundição são de baixo custo; menor custo da resina fenólica com relação a furânica.

Como desvantagens tem-se: a desmoldagem com resina fenólica é mais difícil se comparado com a furânica (devido a menor colapsibilidade); menor plasticidade da areia, tendo uma quebra de moldes/machos maior na retirada destes dos modelos e caixas de machos; não compatibilidade com a pintura a

base de álcool, tornando o processo mais lento que o furânico; tempo de armazenamento da resina (vida útil) mais baixo que o da furânica.

Os ligantes utilizados nos moldes de areia para fundição são os principais responsáveis pela alta toxicidade dos resíduos gerados nas fundições. Entretanto, ao longo dos anos, esses aglomerantes vêm sofrendo melhoras efetivas [17]. A eliminação do chumbo da composição dos aglomerantes é uma dessas melhoras. Isso beneficia não só os trabalhadores, como também torna os rejeitos de areia de fundição menos tóxicos e mais fáceis de recuperar. Os solventes clorados, utilizados na manufatura de machos e moldes, tiveram a sua utilização restringida devido à possibilidade de serem inalados pelos operadores e aos prejuízos que causam à camada de ozônio. Os sistemas de ligantes “no-bake”, com resina de fenol-formaldeído, freqüentemente contêm formaldeído residual livre, derivado do processo de manufatura, extremamente prejudicial ao meio ambiente. Os níveis de formaldeído residual estão sendo reduzidos para cerca de 2%, em função de melhoramentos correspondentes à tecnologia do catalisador. Outro problema dos ligantes é a liberação de compostos orgânicos voláteis para a atmosfera, por evaporação, durante o processo de fundição. Essas emissões podem ser reduzidas por meio da formulação de solventes que sejam menos voláteis.

Há ligantes disponíveis comercialmente que não contêm materiais perigosos [9]. Esses sistemas genéricos de ligantes de areia são preparados à base de argilas, óleos vegetais, amidos, proteínas animais, silicatos de sódio e epóxis. Os sistemas podem ser divididos em dois subgrupos: ligantes químicos convencionais (óleos vegetais, silicatos de sódio e epóxis) que sofrem alterações irreversíveis durante a cura e os ligantes físicos “não convencionais” (proteína animal e amidos) que não sofrem mudanças irreversíveis durante a cura.

Apesar da ótima reutilização e reciclagem dos ligantes físicos, eles necessitam de calor para curar (desidratação), o que é uma grande desvantagem se comparados aos ligantes químicos, que podem curar por meio da utilização de um agente de cura.

Dentre os ligantes inorgânicos, os mais utilizados atualmente são as argilas como a bentonita, principalmente em moldagem de areia a verde. Entretanto, a má colapsibilidade dos moldes após a cura e a menor moldabilidade quando comparados aos ligantes orgânicos são desvantagens. Um dos poucos ligantes orgânicos não perigosos é o grupo dos epóxis, cujo endurecimento é efetuado por agentes de cura líquidos, que infelizmente são tóxicos.

Com o crescimento tecnológico, novos agentes ligantes foram desenvolvidos, levando-se em consideração a preservação do meio ambiente. Um exemplo disso são os sistemas PENB (“Phenol/Ester No-bake”) [18], de fácil reciclagem. A desvantagem desse sistema é a grande perda de resistência do molde confeccionado com a areia recuperada.

A resina fenólica, portanto, é uma boa opção de ligante para moldes de fundição, devido principalmente ao seu baixo custo, boa colapsibilidade dos moldes após a solidificação do metal e boa reprodução de detalhes do modelo. Entretanto, a elevada agressividade dos resíduos de resina fenólica utilizada nos moldes de areia para fundição, classificados como resíduos perigosos (classe I), torna a sua reciclagem essencial para a preservação do meio ambiente. Métodos para o reaproveitamento das areias de fundição são imprescindíveis.

## **2.4 Reciclagem da Areia de Fundição**

Atualmente, um dos maiores desafios enfrentados pelas fundições é a reciclagem e redução de resíduos decorrentes de areias de fundição. O grande crescimento das atividades industriais traz como consequência um incremento na demanda de fundidos.

Uma maior produção de fundidos implica em um maior consumo de areia nas fundições e, conseqüentemente, a geração de resíduos que se compõem de areia já utilizada, finos de areia e outros [11].

Os processos de fundição em todo mundo utilizam, em sua grande maioria, areia (sílica) como matéria-prima fundamental para a confecção de moldes e machos. Essa areia é encontrada com relativa abundância na natureza. Devido a isso, muitas fundições trabalham em circuito aberto, ou seja, descartam toda a areia usada ou recuperam apenas uma parte, depositando o restante em aterros próprios ou de terceiros, gerando assim grande quantidade de descarte.

De acordo com a lei 997, de 1976, vigente no Estado de São Paulo, a poluição do meio ambiente é definida como: a presença de toda e qualquer forma de matéria ou energia, com intensidade, em quantidade, concentração ou características que tornem ou possam tornar as águas, o ar ou o solo impróprios, nocivos ou ofensivos à saúde, inconvenientes ao bem-estar público, danosos à fauna e à flora, prejudiciais à segurança, ao uso e gozo da propriedade e às atividades normais da comunidade [19]. É com base nessa lei que a Cetesb (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental) estabeleceu seus procedimentos para concessão de licença para instalação e funcionamento de indústrias potencialmente poluidoras como as de fundição.

Os resíduos industriais são classificados pela Cetesb em três níveis [19]:

Classe I – resíduos perigosos;

Classe II – resíduos não-inertes;

Classe III – resíduos inertes.

Os resíduos perigosos podem ser definidos como: aqueles que em função de suas propriedades físicas, químicas, ou infecto-contagiosas, possam apresentar riscos à saúde pública ou à qualidade do meio ambiente, conforme NBR 10004. Os resíduos não-inertes são aqueles que podem apresentar características de combustibilidade, biodegradabilidade ou solubilidade em água, com possibilidade de acarretar riscos à saúde pública ou ao meio ambiente, não se enquadrando nas classificações de classe I ou classe III.

Já os resíduos inertes são aqueles que não oferecem riscos à saúde e que não apresentam constituintes solúveis em água em concentrações superiores aos padrões de potabilidade.

Os resíduos de fundição, em sua maioria são da classe I por conterem metais pesados e aglomerantes tóxicos que contaminam o ar, solo e mananciais próximos às áreas de deposição. Os resíduos devem ser descartados em aterros especializados e licenciados pela agência ambiental competente, ou reciclados em equipamentos que também devem ter licença de funcionamento.

Os geradores de resíduos são responsáveis pela caracterização, classificação, transporte, armazenamento, tratamento e descarte final dos seus resíduos. O aterro é uma forma de armazenagem de resíduos no solo que, fundamentada em critérios de engenharia e normas operacionais específicas, garantem um confinamento seguro em termos de poluição ambiental e proteção à saúde pública. Um aterro precisa atender às seguintes características: localização adequada, implantação de infra-estrutura de apoio, implantação de obras de controle da poluição e adoção de regras operacionais específicas. O despejo dos resíduos de areias de fundição em aterros gera problemas ambientais sérios, principalmente devido às quantidades envolvidas. Além disso, a implementação de regulamentos ambientais mais restritivos nos últimos anos tem obrigado as fundições a destinarem seus excedentes de areia para aterros controlados, muitas vezes distantes até 200 km, onerando consideravelmente seus custos [20]. É cobrada uma taxa para o despejo de resíduos em aterros, que aumenta conforme o grau de toxicidade dos resíduos.

Para minimizar os custos associados ao descarte de areia, as fundições precisam adotar algumas medidas técnicas como: utilização racional do volume de areia no molde, adoção de um sistema eficiente de saída de gases dos machos e moldes, correta compatibilização das peças com o tamanho das caixas de moldagem, redução da espessura dos machos com artifícios de alívios internos, e eficiência do sistema de recuperação da areia [11].

O principal objetivo da recuperação é que a areia seja devolvida à seção de moldagem ou macharia em boas condições físicas e químicas, podendo ser usada em substituição ou com a areia virgem, produzindo fundidos satisfatórios com uma economia no custo do molde ou do macho [3].



A areia, após a desmoldagem, é transportada para áreas apropriadas de tratamento, passando pelas seguintes operações: separação de partículas magnéticas; quebra de torrões por britadores e moinhos; remoção de torrões restantes por peneiramento; eliminação de finos por exaustão ao longo do circuito; e resfriamento. Em seguida, a areia é submetida ao acondicionamento para remover ou reduzir o filme aglomerante nos grãos e restaurar a granulometria original [8]. Para tanto, pode-se usar tratamentos mecânicos e/ou tratamentos térmicos [20].

O atrito mecânico há muito tempo é um aspecto básico de tecnologia de recuperação de areia, e muitos construtores de instalação fornecem esse tipo de equipamento mundialmente. Esse tipo de instalação utiliza vibrações mecânicas como base para redução do tamanho dos grumos e para limpeza da superfície dos grãos, dando origem a um produto final que é aceitável para muitos processos de moldagem e para a fabricação de machos, quando empregados juntamente com a areia nova [21]. Os tratamentos mecânicos são utilizados quando as capas de resíduos a remover são duras e frágeis. Essas capas de resíduos são destacadas das superfícies dos grãos de areia por meio de impactos e/ou fricção de grãos contra grãos, ou ainda de grãos contra partes de equipamentos. A obtenção de altas taxas de remoção de resíduos (alta eficiência) exige atrição intensa, o que tende a fraturar os grãos, assim o rendimento obtido geralmente é baixo.

Os tratamentos térmicos são mais utilizados quando o ligante empregado é de origem orgânica (resinas sintéticas). Sua remoção pode ser efetuada empregando-se temperaturas elevadas (500°C a 600°C), o que provoca a decomposição e volatilização de resíduos orgânicos. A principal limitação desse método é o custo da energia térmica.

Algumas instituições possuem linhas de financiamento para indústrias que pretendem investir em equipamentos ou alterações de processo que reduzam a emissão de poluentes no meio ambiente [19]. Pode-se destacar: BNDES (Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social), Cetesb e Finep (Financiadora de Estudos e Projetos).

Um conceito interessante de recuperação de areia de fundição é o da recuperação centralizada [21]. Esse conceito baseia-se numa instalação centralizada de recuperação de areia e que atenda a um grupo de fundições. As etapas gerais realizadas numa instalação desse tipo são as seguintes: separação e fragmentação das areias usadas, separação magnética a seco, preaquecimento e recuperação térmica, combustão do gás secundário, recuperação mecânica e separação das frações recuperadas que são misturadas com areia nova.

O serviço de recuperação porta-a-porta [21] também é um bom exemplo para minimizar os custos da reciclagem da areia descartada pela indústria de fundição. Em vez de transportar a areia para um depósito de recuperação centralizada, algumas fundições utilizam um sistema de recuperação móvel capaz de processar vários tipos de areia de fundição, usando um equipamento modular que oferece múltiplas opções de reciclagem, das quais resulta um produto final comparável à areia nova.

Alguns cuidados devem ser tomados com a areia de retorno [9], ou seja, a areia que é reincorporada ao processo. Na moldagem em areia a verde, onde essa reincorporação é mais comum, a temperatura para reaglomeração da areia não deve ser superior a 49°C, pois nesta temperatura torna-se difícil encontrar os parâmetros de processo e de aglomeração corretos. As areias precisam ser bem misturadas. Areias misturadas por tempo insuficiente normalmente são areias quentes e podem ser frágeis. Secas, frágeis e fracas, elas podem causar muitos problemas na moldagem. O aumento demasiado do teor de finos da areia exige aumento do teor de água e reduz a permeabilidade. A insuficiência de finos favorece a penetração do metal e a formação de superfícies com acabamento grosseiro. Neste caso é preciso manter um balanço programado com cuidado.

Assim, os processos de recuperação da areia de fundição ainda apresentam inconvenientes, por produzirem materiais com características não apropriadas para reutilização e envolverem altos custos. Além disso, os moldes de areia existentes muitas vezes utilizam aglomerantes tóxicos que prejudicam

o meio ambiente. Um ligante alternativo, que pode ser usado para a confecção dos moldes de areia, é o cimento de fosfato de magnésio.

## 2.5 Cimentos de Fosfato de Magnésio

Dentre os diversos tipos de cimentos existentes, três merecem destaque:

1) cimentos hidráulicos, cuja reação de cura ocorre por hidratação, como o cimento de Portland e de alumina;

2) cimentos de precipitação, cuja reação de cura ocorre principalmente por troca iônica;

3) cimentos ácido-base [22], curados a partir da mistura entre um componente ácido e outro básico.

Os cimentos de fosfato de magnésio pertencem à família das chamadas “chemically bonded ceramics”, uma nova classe de materiais inorgânicos que possuem propriedades físico-químicas especiais. O desenvolvimento dessa nova classe de materiais é resultado de uma modificação da composição dos cimentos e manipulação de suas microestruturas [23].

O grande atrativo desta nova classe de cerâmicas moldáveis, que não necessitam de sinterização, é que elas possuem boa resistência mecânica, além de uma excelente dureza e apresentam nenhuma toxidade nem inflamabilidade [24,25]. Se comparados aos cimentos tradicionais, os cimentos ácido-base apresentam uma resistência mecânica superior (uma ordem de grandeza a mais) [23].

Dentre os diferentes tipos de cimentos ácido-base, um em especial possui uma fase ligante de fosfato de magnésio que se solidifica à temperatura ambiente por eliminação de água (como nos cimentos hidráulicos tradicionais), mas em curtos períodos de tempo (segundos a horas dependendo dos constituintes). São os chamados cimentos de pega ultra-rápida, formados a partir de uma reação química entre uma solução aquosa de fosfatos (ácidos) com o óxido de magnésio (base), e podem ser usados para ligar agregados como fibras e grãos.

Os cimentos de fosfato de magnésio podem atingir uma elevada resistência à compressão mesmo após apenas 1 hora de cura [26]. Devido a essas características, uma das aplicações mais conhecidas para esses cimentos é o reparo instantâneo de rodovias, pistas de aeroportos e pontes danificadas. Outra aplicação possível para o cimento de fosfato de magnésio é a solidificação/estabilização de solos contaminados [27].

O mecanismo de reação para a formação dos cimentos de fosfato de magnésio consiste de três etapas principais [28]: 1) dissolução do óxido de magnésio (MgO) na solução aquosa ácida de fosfato com a liberação dos cátions de magnésio; 2) os cátions de magnésio reagem com os ânions de fosfato, formando uma rede de moléculas na solução aquosa e transformando-a em um gel; 3) com o aumento do tempo de reação, mais moléculas são adicionadas à rede, o que gera um gel cada vez mais denso, até que ocorre a cristalização desse gel e o seu crescimento, formando uma cerâmica monolítica. A formação de uma cerâmica bem cristalizada ou de um precipitado com pouca cristalização depende principalmente da velocidade de dissolução do óxido de magnésio na solução ácida.

Os óxidos de magnésio disponíveis no mercado possuem uma alta solubilidade e tendem a reagir instantaneamente com a solução de fosfato formando precipitados ao invés de cerâmicas [28]. Para evitar isso, é preciso calcinar o pó de óxido de magnésio em temperaturas próximas a 1300 °C, diminuindo, assim, a sua área superficial e a sua reatividade. Mesmo utilizando um pó de óxido de magnésio calcinado, o tempo de reação do cimento de fosfato de magnésio é de apenas alguns minutos. Assim, é preciso utilizar um retardante para aumentar o tempo de cura do cimento e permitir uma cristalização lenta do gel, gerando uma cerâmica bem cristalizada.

Para esse propósito, o retardante mais utilizado é o ácido bórico ( $H_3BO_3$ ). Quando em contato com as moléculas de óxido de magnésio, o retardante produz um efeito de encapsulamento [22] ao redor dessas moléculas e evita a sua reação instantânea com as moléculas de fosfato.

Com o aumento do tempo de reação, essas “capas” poliméricas são lentamente dissolvidas e a reação de formação do cimento de fosfato de magnésio ocorre normalmente.

A reação de formação do cimento de fosfato de magnésio é exotérmica [29] e se inicia com a adição de água aos reagentes formadores (óxido de magnésio e fosfato de amônio [ $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ]). Sabe-se que a resistência mecânica final do cimento é influenciada pela relação água/cimento (a/c), ou seja, quanto maior a quantidade de água adicionada em relação ao montante de cimento, menor será a resistência mecânica final desse cimento e maior será a sua trabalhabilidade [23]. Isso ocorre devido ao aumento da porosidade do cimento, com uma maior adição de água. Muita água também aumenta o tempo de cura. Entretanto, materiais preparados com uma quantidade muito pequena de água são difíceis de processar dentro de um tempo adequado [30]. Assim, é preciso adicionar uma quantidade exata de água, dependendo da aplicação final desejada.

Outros fatores podem influenciar o tempo de cura do cimento de fosfato de magnésio. O tempo de cura desse cimento aumenta com a diminuição da superfície específica e com o aumento da temperatura de calcinação do pó de óxido de magnésio e com o aumento da quantidade de retardante (ácido bórico). A resistência “instantânea” do cimento, ou seja, a sua resistência após 1 hora de cura diminui com o aumento de retardante e com o aumento da superfície específica do MgO, entretanto, esses fatores parecem não ter influência significativa sobre as propriedades finais do cimento curado [31].

Os materiais inertes que podem entrar na composição de concretos produzidos a partir do cimento de fosfato de magnésio são: areia, cinza volante (“fly ash”), argilominerais e outros. As fibras comprovadamente elevam a tenacidade do material tornando-o menos frágil [22].

A microestrutura final deste cimento após sua hidratação é formada principalmente por “agulhas” (cristais) de *struvita* ( $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) que crescem ao redor dos grãos remanescentes de magnésia, desenvolvendo assim uma rede interconectada cimentante.

Essa rede cimentante se adere tanto aos grãos quanto aos demais constituintes (materiais inertes) presentes na matriz do cimento [32].

Outras fases também podem aparecer, em menor quantidade, na microestrutura final do cimento de fosfato de magnésio como a monoidratada *ditimarita* ( $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) e a tetraidratada *scherlita* [ $(\text{NH}_4)_2\text{MgH}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ]. A temperatura de decomposição da principal fase formadora desse cimento, a *struvita*, é de aproximadamente  $106^\circ\text{C}$ , a *struvita* começa a se decompor (perder suas águas e liberar amônia) em torno de  $55^\circ\text{C}$  e termina a aproximadamente  $250^\circ\text{C}$  [33]. A fase *ditimarita* começa a se decompor aos  $221^\circ\text{C}$  aproximadamente, sendo termicamente mais estável que a *struvita*.

Na presença de excesso de água, a *struvita* pode se reidratar à temperatura ambiente, voltando a apresentar sua forma molecular inicial e formando também novas fases (ainda não conhecidas e bem caracterizadas, além da *newberita* -  $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), dependendo da sua história térmica. É importante destacar, entretanto, que isso só acontecerá se a *struvita* tiver preservado moléculas de amônia na sua estrutura. A *ditimarita* também se reidrata na presença de excesso de água e se transforma em *struvita*. Na Figura 2.3 é mostrado um esquema da capacidade de desidratação e reidratação da *struvita*.

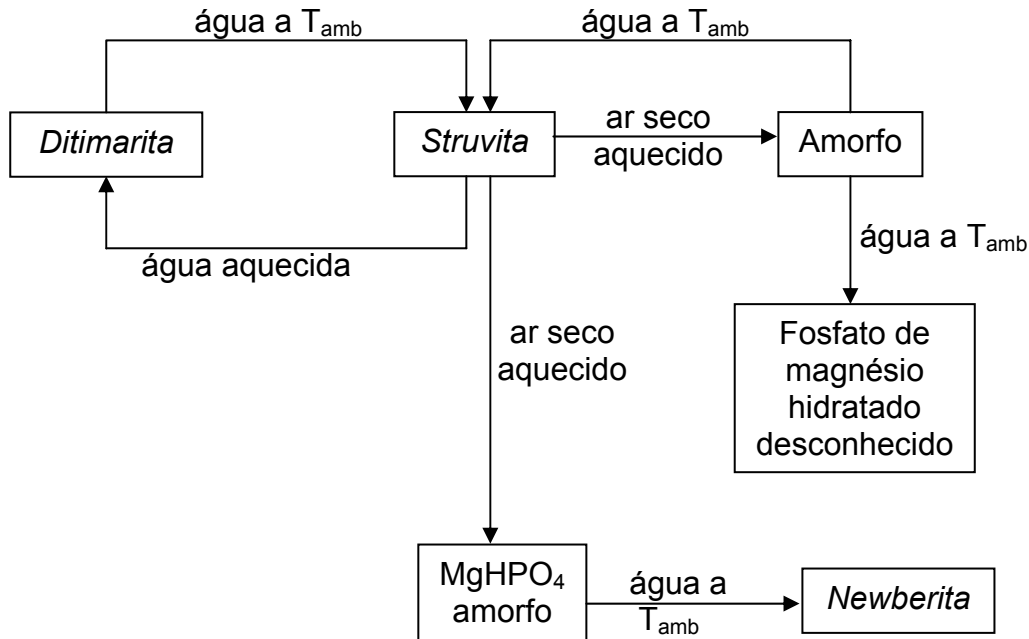


Figura 2.3 - Capacidade de desidratação e reidratação da *struvita* [33].

A importância comercial desse sistema de cimento começou a ser reconhecida em 1947 com a criação da sua primeira patente [30]. As boas características mecânicas destes cimentos e dos concretos formados com eles, sua excelente moldabilidade e facilidade para copiar detalhes de um molde, seu curto tempo de pega e baixa expansão dimensional, aliada à alta estabilidade química em presença de água, faz com que este material nanoporoso de custo aproximado de R\$ 2,00/Kg seja um substituto em potencial para os ligantes de areia usados nos moldes de fundição, ou até mesmo dos próprios moldes. Estudos mais detalhados ainda são necessários para detectar a influência da adição de areia ao cimento de fosfato de magnésio, mas aparentemente a areia tende a diminuir o calor específico e aumentar a condutividade térmica desse cimento [34]. Essas características são desejadas para a aplicação de ligantes para moldes de fundição. A temperatura em que os produtos voláteis do cimento, como água e amônia, são liberados é muito importante, pois isso gera um aumento de porosidade e perda de resistência mecânica [35].

Muitos são os campos de pesquisa e estudo a serem explorados para os cimentos de fosfato de magnésio, que podem ir desde o desenvolvimento de colas inorgânicas resistentes a alta temperatura (devido a sua aderência a outros materiais) a resistores elétricos, uma vez que suas propriedades elétricas ainda não foram adequadamente exploradas. A cura destes cimentos em estufa fotoperíodo (temperatura e umidade controladas) ou autoclave e não apenas nas condições usuais de fabricação, pode levar ao surgimento de fases com características adequadas para aplicações ainda não imaginadas. Sem contar que o uso de técnicas, tais como a fusão ou a sinterização [36], transformam estes cimentos em fases cerâmicas amorfas porosas (60% porosidade aparente) de baixo peso, alta refratariedade e resistência mecânica (48,23 MPa sob compressão) quando expostos a temperaturas maiores que 1300 °C.

Nesse âmbito, ainda que a classe dos cimentos de fosfato de magnésio já seja conhecida, ela tem sido pouco explorada, e a busca por uma melhor adequação de suas características e o entendimento do efeito junto a outros constituintes nas propriedades finais representa uma contribuição de grande importância para as áreas de desenvolvimento de novas tecnologias e novos materiais. Assim, devido às suas características físicas, poder de aglomeração, trabalhabilidade, capacidade de aceitar materiais inertes tais como areia virgem e/ou utilizada, e outros, essa classe de materiais pode representar um meio alternativo de confecção de moldes para fundição, e por isso requer uma investigação detalhada.

### **2.5.1 A Problemática do Fósforo**

Um dos elementos utilizados na constituição do cimento de fosfato de magnésio é o fosfato de amônio. Para várias aplicações de peças fundidas, não se admite a presença do fósforo na sua microestrutura. Nas ligas de alumínio, o fósforo pode reagir com elementos de liga como sódio e provavelmente estrôncio e cálcio e formar fosfitos, o que diminui o efeito desses elementos na liga [37].



É preciso, portanto, evitar a presença do fósforo quando elementos modificadores são introduzidos nas ligas de alumínio, ou adicionar uma maior quantidade desses elementos modificadores para compensar as perdas causadas pelas reações desses elementos com o fósforo. A quantidade máxima de fósforo para as ligas de alumínio é de 5 ppm [37].

A presença de fósforo na microestrutura do ferro fundido cinzento em teores normais [5] é grafitizante e não desempenha um papel preponderante. Em teores elevados o fósforo contribui para o aumento da fragilidade do ferro fundido e atua como um estabilizador da cementita. O fósforo costuma se depositar na região intragranular da microestrutura. Contudo, a presença do fósforo é, às vezes, desejada por aumentar a fluidez do metal líquido, o que permite moldar peças de paredes mais finas e de contornos mais nítidos. Entretanto se a peça possuir paredes finas que serão bastante solicitadas mecanicamente, é mais adequado o emprego de ferro fundido com menor teor de fósforo e o seu vazamento em temperaturas mais elevadas. A reação do fósforo com o ferro fundido gera a fase *esteadita*, de natureza eutética.

A *esteadita*, à temperatura ambiente, é constituída de partículas de fosforeto de ferro ( $\text{Fe}_3\text{P}$ ) sobre um fundo de *ferrita* saturada de fósforo e tem uma aparência branca e perfurada. Ela é uma fase de baixo ponto de fusão (inferior a  $982^\circ\text{C}$ ) e ocorre em áreas interdendríticas, formando uma segregação, pois essas áreas são as últimas que solidificam. A *esteadita* ocorre quando a quantidade de fósforo presente é superior a 0,15%, sendo muito dura e frágil [7].

Um dos problemas encontrados no vazamento de ferros fundidos nodulares é a segregação de fósforo [7]. Em sistemas de moldagem em areia quimicamente aglutinados onde se empregam catalisadores ácidos, pode ocorrer uma reação molde/metal. O ácido fosfórico é geralmente utilizado para substituir o ácido sulfônico em situações onde a quantidade de fumaças, de dióxido de enxofre e sulfeto de hidrogênio, gerada após a fundição é inaceitável. O fósforo contido no ácido fosfórico pode reagir com o metal líquido gerando defeitos na peça fundida.

Em peças de aço, o excesso de fósforo (0,25% ou mais) pode gerar porosidade interna. Em alguns casos o efeito do fósforo na microestrutura de ferros fundidos ainda é obscuro. Em ferros fundidos brancos, algumas evidências mostram que a presença de fósforo reduz a dureza da *martensita*. O efeito do fósforo, se existente, na resistência à abrasão de peças metálicas ainda não é conclusivo. Em fundidos a base de ferro e molibdênio, uma alta quantidade de fósforo é prejudicial, pois o fósforo tende a neutralizar parcialmente o efeito de endurecimento profundo produzido pela presença do molibdênio. Em ligas de ferro fundido é desejável manter a quantidade de fósforo abaixo de 0,3% e em algumas especificações abaixo de 0,1%. Para ferros fundidos utilizados em altas temperaturas ou com aplicação química, a quantidade de fósforo presente deve ser menor que 0,15% [38].

Assim, devido aos diversos problemas enfrentados pelas indústrias de fundição quanto ao descarte ou reincorporação, no próprio processo, dos resíduos tóxicos gerados, várias pesquisas têm sido desenvolvidas com diferentes propostas: desde o redirecionamento dos resíduos de fundição para serem incorporados em outros materiais (asfalto, tijolos, etc.) até o desenvolvimento de novos ligantes orgânicos ou moldes para fundição com menor toxicidade.

Nesse âmbito, o presente trabalho tem por objetivo o estudo e desenvolvimento das propriedades do cimento de fosfato de magnésio para adaptá-lo à aplicação de ligante para moldes de areia para fundição.



### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Na Figura 3.1 é mostrado um fluxograma das diversas etapas experimentais desse trabalho.

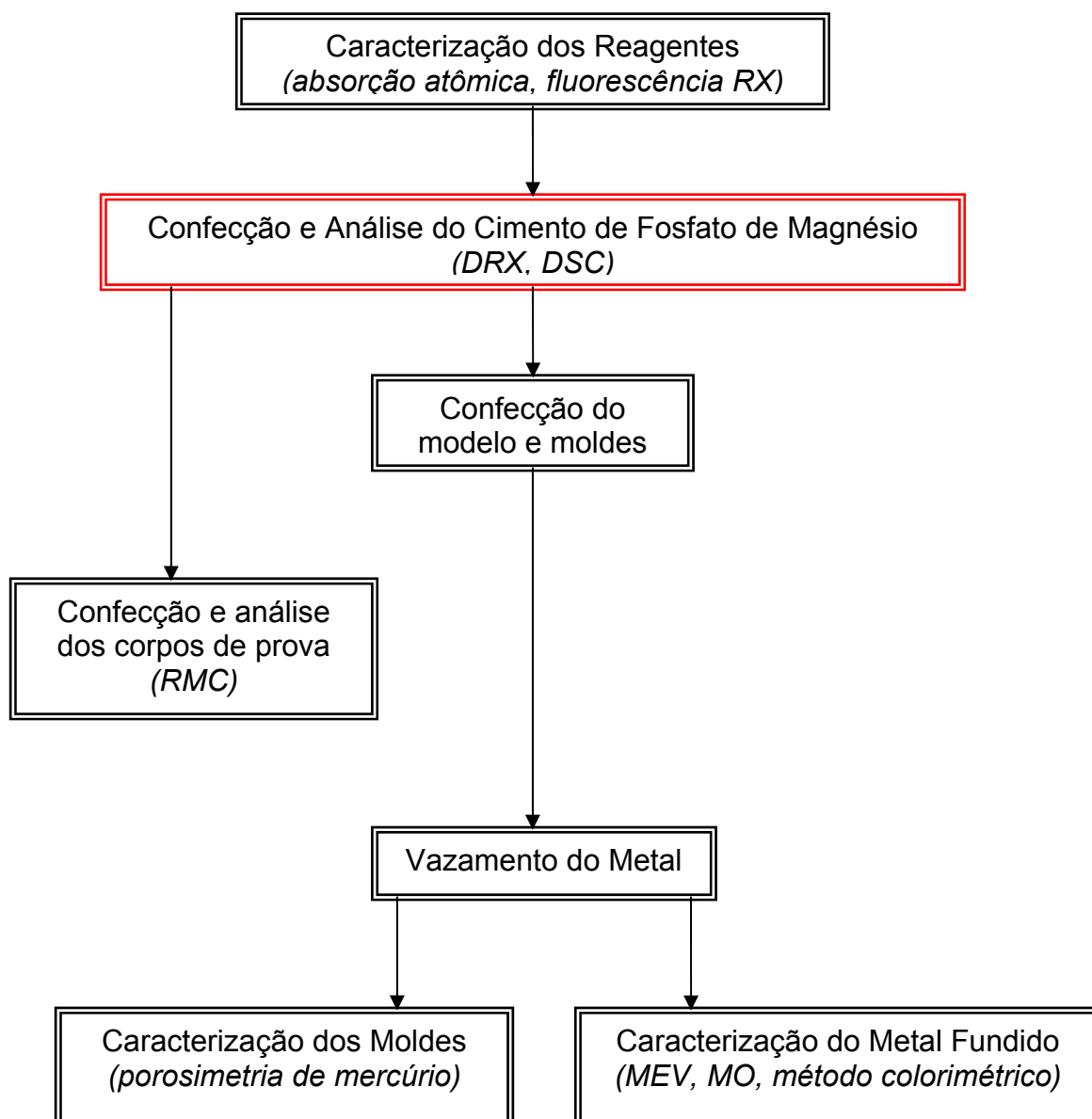


Figura 3.1 - Fluxograma das etapas experimentais de confecção e caracterização do cimento de fosfato de magnésio, moldes e peças metálicas.

Para o desenvolvimento experimental desse trabalho, foram utilizados os materiais e reagentes apresentados nas Tabelas 3.1 e 3.2.

Tabela 3.1 - Procedência dos reagentes utilizados para a fabricação do cimento de fosfato de magnésio e da resina fenólica.

Composto	Fórmula Química	Marca
Óxido de magnésio precipitado	MgO	Buschle & Lepper S/A (grau industrial)
Sínter de magnésia	MgO	Magnesita (sínter)
Fosfato de Amônio	NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	Solorrico S.A. (grau agrícola)
Tripolifosfato de Sódio	Na <sub>5</sub> P <sub>3</sub> O <sub>10</sub>	Albright & Wilson Phosphates (grau industrial)
Ácido Bórico	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	Produquímica (grau industrial)
Resina Fenólica CHEM REZ®486	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH-CH <sub>2</sub> -O- CH <sub>3</sub> .C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH) <sub>m</sub>	Ashland (grau industrial)
Catalisador 5100	-	Ashland (grau industrial)

Tabela 3.2 - Granulometria das areias utilizadas para a confecção de amostras e moldes.

Areia*	Peneira (mesh)	Granulometria (μm)
fina	-80+100	147-175
média	-48+60	246-295
grossa	-42+48	295-350

\* Mineração Jundu

### **3.1 Caracterização dos Reagentes**

Os reagentes utilizados para a fabricação do cimento de fosfato de magnésio foram caracterizados por meio das técnicas: análise por fluorescência de raios X (óxido de magnésio, fosfato de amônio e tripolifosfato de sódio) e espectrometria de absorção atômica (ácido bórico).

#### **3.1.1 Análise por Fluorescência de Raios X**

O fenômeno da fluorescência ocorre quando os primeiros fótons de raios X possuem energia suficiente para gerar vacâncias eletrônicas na amostra. O aparecimento dessas vacâncias provoca a geração de uma segunda radiação (fluorescência) na amostra. Essa segunda radiação é característica dos elementos formadores da amostra. A técnica de espectrometria por fluorescência de raios x consiste no isolamento e medida dos comprimentos de onda individuais característicos produzidos, dessa forma, pela amostra [39].

#### **3.1.2 Espectrometria de Absorção Atômica**

A técnica de espectrometria por absorção atômica baseia-se no princípio de que quando um átomo é submetido a uma fonte de energia, seus elétrons da camada de valência ficam excitados e passam a ocupar níveis de maior energia. A quantidade de energia absorvida pelo elétron, em forma de luz, para que ele possa se locomover para níveis mais elevados de energia, possui um comprimento de onda específico. Assim, é possível detectar o respectivo elemento contido na amostra [39].

### **3.2 Preparação do Cimento de Fosfato de Magnésio**

O pó de óxido de magnésio de grau industrial usado para a fabricação do ligante de cimento de fosfato de magnésio, sofreu calcinação prévia (1200 °C durante 2 horas e com uma taxa de aquecimento e resfriamento de 10 °C/min),

em forno *Lindberg/Blue*. Após a calcinação, o pó de óxido de magnésio foi desaglomerado em almofariz e passado em peneira malha # 100 ( $\cong 147 \mu\text{m}$ ). Para minimizar o custo de fabricação do cimento de fosfato de magnésio, foi utilizado também um sínter de MgO, passado em peneira malha # 100 ( $\cong 147 \mu\text{m}$ ).

O fosfato de amônio utilizado não sofreu nenhum tratamento prévio, visto que sua solubilidade em água é bastante elevada, assim a sua granulometria não influencia efetivamente o tempo de cura do cimento. Os demais reagentes (ácido bórico e tripolifosfato de sódio) não sofreram nenhum tratamento prévio, devido, também, à dissolução em água desses constituintes.

A preparação do cimento de fosfato de magnésio foi realizada a partir da homogeneização de todos os reagentes no estado sólido, em forma de pó. Em seguida, adicionou-se água, promovendo uma homogeneização contínua por um tempo aproximado de 5 minutos, ou até a dissolução completa dos reagentes solúveis [25]. Foram confeccionados dois tipos de cimento de fosfato de magnésio, o primeiro tipo continha os seguintes reagentes: óxido de magnésio, fosfato de amônio, tripolifosfato de sódio e ácido bórico. O segundo tipo de cimento de fosfato de magnésio foi confeccionado com os seguintes reagentes: sínter de magnésia, fosfato de amônio, tripolifosfato de sódio e ácido bórico. Vale ressaltar que a única variação entre os dois tipos de cimento de fosfato de magnésio confeccionados foi a fonte do íon de magnésio.

A quantidade de ácido bórico (retardante) utilizada foi ajustada para que se obtivesse uma gama de tempos de cura do cimento de fosfato de magnésio. Isso foi necessário para atender à demanda das fundições que precisam de moldes de areia curados ora rapidamente, ora de forma mais lenta. A quantidade de água também foi ajustada para que o cimento apresentasse boa moldabilidade (capacidade de ser vertido) bem como boas propriedades mecânicas finais, função das reações de hidratação.

### 3.3 Análise do Cimento de Fosfato de Magnésio

O cimento de fosfato de magnésio obtido, após cura por 24 horas à temperatura ambiente, sofreu desaglomeração em almofariz, foi passado em peneira malha # 325 ( $\cong 44 \mu\text{m}$ ) e analisado quanto às fases cristalinas por difratometria de raios X. O cimento “in natura”, com um tempo de cura de 24 horas, foi analisado por meio da técnica de calorimetria diferencial de varredura.

#### 3.3.1 Difração de Raios X (DRX)

Para a análise do cimento de fosfato de magnésio confeccionado, foi utilizado um difratômetro de raios X composto por uma fonte de radiação, um sistema de colimação, um suporte de amostra e de um detector para registro da intensidade difratada [40]. Um feixe monocromático de raios X de comprimento de onda “ $\lambda$ ” foi difratado por planos de alta concentração atômica, periodicamente distribuídos, ocorrendo interferências destrutivas ou construtivas entre as ondas difratadas. As interferências construtivas produziram reflexões em certas direções definidas pela lei de Bragg ( $n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \phi$ , onde  $n$  é um número inteiro correspondendo à ordem de difração,  $d$  é a distância interplanar e  $\phi$  o ângulo de incidência), fornecendo com isso informações referentes às distâncias interplanares e à intensidade de reflexão, o que possibilitou a caracterização da fase sólida ordenada reticularmente [41].

A caracterização dos pós de cimento de fosfato de magnésio por difratometria de raios X foi realizada utilizando-se um difratômetro *Siemens*, modelo *D5000*, com tubo de alvo de cobre a 40 kV e 40 mA, e sistema de filtragem de monocromador secundário de grafite curvo. Os espectros de difração foram obtidos na faixa de  $2\phi$  de 5° a 80°, modo contínuo a 2 °/min.

As fases presentes nas amostras foram posteriormente identificadas com o auxílio do *software* DIFFRACplus - EVA, com a base de dados centrada no sistema JCPDS.



### 3.3.2 Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC)

O aparelho de DSC é constituído por dois porta-amostras, um para a amostra e outro para a referência. A amostra e a referência são aquecidas separadamente por elementos controladores individuais. A potência desses aquecedores é ajustada continuamente em resposta a qualquer efeito térmico na amostra, de maneira a manter a amostra e a referência sempre em temperaturas idênticas.

A diferença de potência  $dH/dt$  necessária para alcançar esta condição é registrada na ordenada em função da temperatura programada (abscissa) [42]. Assim, é possível registrar as mudanças sofridas pela amostra com o aumento de temperatura.

Para a realização desse ensaio foi utilizado o calorímetro de varredura diferencial *DSC 404 da marca Netzsch*.

### 3.4 Confeção e Análise dos Corpos de Prova

Segundo a norma NBR10611, foram confeccionadas amostras cilíndricas (5 cm de diâmetro por 5 cm de altura) de areia fina, média e grossa aglomeradas com o cimento de fosfato de magnésio. Para a confecção dessas amostras foram utilizados porta-amostras metálicos cilíndricos de 5 cm de diâmetro por 10 cm de altura da *Solotest*. As amostras foram elaboradas com a incorporação de diversas quantidades de areia que variaram de 51,3% até 95% em peso. Após a cura, retirada das amostras dos moldes e secagem a temperatura ambiente ( $\sim 25$  °C) por 24 horas as amostras foram submetidas ao ensaio de resistência mecânica a compressão, de acordo com as normas MB-1 e NBR 5739.

Para referência, também foram confeccionadas amostras cilíndricas (5 cm X 5 cm) de areia fina, média e grossa aglomeradas com resina fenólica, utilizando-se o mesmo porta-amostra utilizado para as amostras de areia aglomeradas com cimento.

Para a confecção dessas amostras utilizou-se 1,5% de resina em cima do peso da areia e 30% de catalisador em cima do peso da resina, conforme recomendado pelo fabricante e utilizado nas fundições. As amostras de areia aglomeradas com resina também foram submetidas ao ensaio de resistência mecânica a compressão.

#### **3.4.1 Resistência Mecânica a Compressão (RMC)**

A propriedade mais importante para materiais frágeis, como as cerâmicas, é o limite de resistência à compressão. Normalmente, o limite de resistência mecânica a compressão é oito vezes o valor do limite de resistência mecânica a tração para os materiais frágeis, não sendo considerado defeitos internos existentes nos mesmos. O limite de resistência à compressão é calculado pela carga máxima dividida pela secção original do corpo de prova.

O atrito existente entre as placas da máquina de ensaios e as extremidades dos corpos de prova de secção uniforme produz tensões que tendem a retardar o escoamento nas regiões próximas aos contatos, produzindo um gradiente de tensões ao longo do comprimento do corpo de prova. É por essa razão que a base de medida para a deformação no ensaio de compressão deve ser tomada sempre fora dessas regiões [43].

Para o ensaio de compressão realizado nos corpos de prova de areia ligada com cimento de fosfato de magnésio e areia ligada com resina, foram utilizadas placas de borracha EPDM, a fim de minimizar o atrito existente no contato entre as superfícies das amostras e as placas da máquina. Para o ensaio dos corpos de prova confeccionados foi utilizada a máquina *INSTRON modelo 5500R*.

#### **3.5 Preparação do Modelo e Moldes**

Para a confecção dos moldes de areia em escala laboratorial, foi elaborado um modelo.

O modelo consiste em uma base cilíndrica de madeira, com um tubo externo em PVC com 5,30 cm de diâmetro e 12,57 cm de altura, e um cilindro de PVC interno com 2,14 cm de diâmetro e 10,04 cm de altura.

Na Figura 3.2 é ilustrado o modelo desenvolvido em fotografia e em desenho técnico.

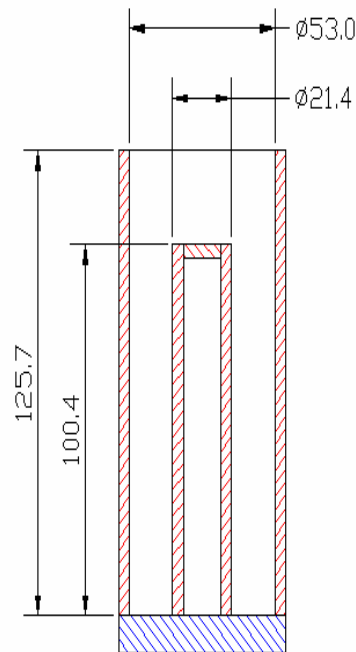


Figura 3.2 - Modelo utilizado para confecção dos moldes em escala laboratorial.

A partir desse modelo, foram confeccionados moldes de areia fina, média e grossa aglomerados com resina fenólica e de areia fina, média e grossa aglomerados com cimento de fosfato de magnésio. A formulação para a confecção dos moldes de areia e resina fenólica foi escolhida com base na recomendação do fabricante: 1,5% de resina em cima do peso da areia e 30% de catalisador em cima do peso da resina. A formulação para a confecção dos moldes de areia e cimento de fosfato de magnésio foi escolhida com embasamento experimental. Foram realizados diversos testes de incorporação de areia no cimento de fosfato de magnésio. Iniciou-se com pequenas quantidades de areia, 10%, 20%, 30%, 40% e 50%, o molde com cimento respondeu muito bem a esses testes iniciais.

Verificou-se, então, que seria interessante analisar algumas composições como: moldes de areia com 16% e moldes de areia com 8% de cimento, aparentemente a melhor relação custo X benefício. Posteriormente, com melhoras na homogeneização dos reagentes conseguiu-se incorporar até 95% de areia, ou seja, confeccionaram-se moldes de areia com apenas 5% de cimento. Na Figura 3.3 são mostrados exemplos desses moldes.



Figura 3.3 - Moldes de areia confeccionados com areia fina (RI), média (RII) e grossa (RIII), aglomerados com resina fenólica.

Foi realizado o vazamento de metal nesses moldes no laboratório de fundição da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar).

### 3.6 Vazamento do Metal em Laboratório

Para a realização do vazamento nos moldes preparados em escala laboratorial, foram escolhidos dois metais com temperaturas de vazamento diferentes: uma liga de alumínio com 7% de silício, vazada a 700 °C e um ferro fundido nodular (3,81% C, 1,72% Si, 0,7% Mn, 0,07% P, 0,02% Mg, 0,01% S, 0,01% Cr, 0,01% Mo e 0,01% Cu) com uma temperatura de vazamento aproximada de 1500 °C.

O ferro fundido vazado foi obtido na Fundição Moreno em Sertãozinho (SP). Para a fusão dos metais foi utilizado o forno de indução *Power-Trak*, 50-30 R.

### 3.6.1 Caracterização dos Moldes

Procedeu-se uma análise da porosidade do conjunto areia e ligante utilizado para a confecção dos moldes antes e após o vazamento do metal, por meio da técnica de intrusão de mercúrio, utilizando-se um porosímetro *Aminco-Winslow, modelo n. 5-7118*. Para essa análise, foram selecionadas as seguintes amostras: areia grossa + 8% de cimento de fosfato de magnésio, areia grossa + 16% de cimento de fosfato de magnésio e areia grossa + resina fenólica. Essas composições foram escolhidas com base no acabamento superficial e resistência mecânica dos moldes.

O princípio da técnica de intrusão de mercúrio é baseado na teoria de que um líquido de baixa molhabilidade ( $\pi/2 < \theta \leq \pi$ ) e pouco reativo com a maioria dos materiais, normalmente o mercúrio, precisa da aplicação de uma pressão hidrostática  $\Delta P$  para poder entrar em poros de raio  $r$ ;  $\Delta P$  varia inversamente com  $r$  [44].

Para a análise das areias dos moldes, colocou-se uma amostra do molde previamente pesada em um tubo de vidro graduado (penetrômetro), fechado, e submeteu-o à vácuo para a retirada de ar dos poros. Em seguida, o penetrômetro foi imerso em mercúrio e transferido a uma câmara de pressão onde se admitiu o preenchimento do mercúrio pela ação de aumentos progressivos de pressão.

A cada pressão  $P$ , o correspondente volume de mercúrio contido na amostra  $V$  foi medido. Considera-se que, à medida que a pressão aumenta, o mercúrio entre nos poros de tamanho decrescente, deste modo, uma distribuição volumétrica de tamanho de poros foi obtida por meio da relação: [44].

$$r = - (2\sigma\cos\theta) / P \quad (3.1)$$

onde:  $\sigma = 484 \text{ mN.m}^{-1}$

$$\theta = 141^\circ$$

### **3.7 Caracterização do Metal Fundido**

Para a caracterização do metal, escolheu-se o ferro fundido nodular pois esse tipo de metal evidencia melhor as possíveis modificações na microestrutura que podem ocorrer devido ao vazamento em moldes com ligante de cimento de fosfato de magnésio. Após o vazamento do metal, sua solidificação e retirada dos moldes, realizou-se uma análise por meio das técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) seguida de espectroscopia por dispersão de energia de raios X (EDS), microscopia ótica (MO) e análise química via método colorimétrico (fotometria do azul de molibdênio). O principal objetivo dessas análises foi detectar principalmente a presença de fósforo na microestrutura metálica, para evidenciar, ou não, uma possível contaminação do metal pelo aglomerante cimento de fosfato de magnésio.

#### **3.7.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X (EDS)**

Por meio da técnica de microscopia eletrônica de varredura, um filamento normalmente de tungstênio, gera elétrons sob um potencial de 20-30 kV. Esses elétrons são forçados a passar por uma coluna (constituída basicamente por bobinas de alinhamento, coluna de alinhamento, lentes eletromagnéticas, correção de astigmatismo, câmara de vácuo, lente cônica final e detector), são colimados por lentes eletromagnéticas em um feixe com diâmetro final de aproximadamente 2 nm.

O feixe eletrônico ao atingir um ponto na superfície também interage com os átomos da amostra, o que resulta na emissão de elétrons e/ou fótons.

Parte dos elétrons emitidos é coletada por detectores, cujos impulsos, com maior ou menor intensidade, são visualizados com maior ou menor brilho em um tubo de raios catódicos (tela de visualização das imagens).

Os impulsos de entrada no tubo estão sincronizados com o sinal emitido, de modo que cada ponto que o feixe atinge na superfície tem o seu correspondente na tela, produzindo uma imagem da superfície da amostra [40].

Para a análise das amostras metálicas de ferro fundido nodular foi utilizado o microscópio eletrônico *Leica Cambridge* modelo *Stereoscan 440* com feixe de elétron de 20 kV.

Na técnica de espectroscopia por dispersão de energia de raios X (EDS), os sinais utilizados são gerados a partir da interação de um feixe de elétrons de alta energia com os elementos da superfície da amostra, o que gera a liberação de fótons. A forma de apresentação desses sinais pode ser tanto por um gráfico de picos de intensidade como por um mapa de distribuição de cada elemento na superfície da amostra. Os fótons de raios X gerados são convertidos em cargas discretas em um detector específico. Como a geração de fótons está sujeita a flutuações estatísticas, o valor medido será sempre uma média. Uma medida da distribuição dos sinais de fótons gerados é dada pelo valor da “largura à meia altura” do pico de um determinado elemento, em unidades de energia. Assim, é possível obter dados semi-quantitativos dos elementos presentes na superfície da amostra [40].

Para a análise das amostras confeccionadas foi utilizado um EDS *Oxford Link exl II*.

### **3.7.2 Microscopia Ótica (MO)**

O principal objetivo desse ensaio foi verificar se a microestrutura do ferro fundido nodular, obtido em moldes de areia aglomerada com cimento de fosfato de magnésio, apresentava alguma alteração em relação à microestrutura do ferro fundido nodular, obtido em moldes de areia aglomerada com resina fenólica, principalmente quanto à presença de fósforo na microestrutura.

Para a análise das microestruturas das peças metálicas cilíndricas, obtidas, primeiro realizou-se a preparação das amostras.

Foram retiradas amostras de três peças metálicas obtidas pelo vazamento em: molde de areia com 8% de cimento de fosfato de magnésio, molde de areia com 16% de cimento de fosfato de magnésio e molde de areia com resina fenólica. Realizou-se o corte dessas amostras em regiões semelhantes, para que não houvesse uma interferência muito significativa da velocidade de solidificação e resfriamento quanto ao posicionamento metal / parede do molde / ambiente.

As amostras foram então embutidas em baquelite, lixadas (lixas 240, 320, 400 e 600) e polidas (em politriz, com pasta de diamante *DP-Paste, M Struers* de 9, 6, 3 e 1  $\mu\text{m}$ ).

O ataque químico se deu com o uso de uma solução de Nital (2% de ácido nítrico) por aproximadamente 2 segundos.

O princípio da técnica de microscopia ótica é a utilização de um feixe de luz, com comprimento de onda dentro do visível, que passa por lentes de aumento convencionais, de vidro ou material polimérico. A luz é refletida na maioria dos casos e transmitida para amostras transparentes. A resolução é definida como:

$$R = 0,61\lambda / \alpha \quad (3.2)$$

onde:  $\lambda$  é o comprimento de onda na faixa do visível (4000 – 7000 Å) e  $\alpha$  é a abertura numérica da lente associada com a qualidade da mesma, sendo que as melhores lentes apresentam  $\alpha \cong 1,4$  [45].

As amostras preparadas foram analisadas utilizando-se o software de análise de imagens *Leica – Q600S* acoplado a um microscópio ótico *Leica – Leitz Laborlux 12 ME S*.

### **3.7.3 Análise Química pelo Método Colorimétrico (fotometria do azul de molibdênio)**

Os métodos colorimétricos consistem na aplicação de um determinado solvente na amostra, que reage com um elemento químico específico



produzindo uma coloração. A análise da distribuição dessa coloração na amostra permite estimar, em porcentagem de peso, a quantidade desse elemento na amostra. Muito poucas reações são específicas para uma certa substância, mas muitas dão cores com um pequeno grupo de substâncias aparentadas, ou seja, são seletivas.

Mediante artifícios como a introdução de compostos formadores de complexos, a alteração do estado de oxidação e o controle do pH, pode-se conseguir, muitas vezes, uma boa aproximação da especificidade [46].

Para a identificação da quantidade de fósforo presente na amostra, foi utilizada uma solução de molibdênio. Após a reação do solvente com amostra, esta foi colocada num aparelho colorímetro para que se procedesse à análise de distribuição de cor na amostra.

### **3.8 Vazamento do Metal na Fundição**

A fim de comprovar a viabilidade da utilização do cimento de fosfato de magnésio como ligante para moldes de areia para fundição, foi realizado o vazamento de uma peça para redutor na Fundição Metallux em São Carlos. O molde foi confeccionado com areia de granulometria na faixa de 246-208  $\mu\text{m}$ , entre peneira da série *Tyler*, de 60 a 70 *mesh*. A parte superior da caixa de moldagem foi ligada por resina de cura a frio alcalina *CR-1470/1*, produzida pela *Schenectady Crios* e a parte inferior pelo cimento de fosfato de magnésio na proporção (8% de cimento para 92% de areia), para efeito comparativo em uma única peça.

Para a homogeneização do cimento com areia e água foi utilizado um pequeno misturador de hélice, ilustrado na Figura 3.4:

Vazou-se ferro fundido cinzento (3% de carbono e 2,48% de silício) a uma temperatura de 1414 °C.



Figura 3.4 - Misturador de hélice utilizado para homogeneização da areia com o ligante cimento de fosfato de magnésio e água.



## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Análise Química dos Reagentes Utilizados

A Tabela 4.1 abaixo apresenta os resultados das análises químicas por espectrometria de fluorescência de raios X (óxido de magnésio, fosfato de amônio e tripolifosfato de sódio) e espectrometria por absorção atômica (ácido bórico), realizadas no SENAI de Criciúma (SC), dos reagentes utilizados na confecção do cimento de fosfato de magnésio.

Tabela 4.1: Análise química dos reagentes utilizados para a confecção do cimento de fosfato de magnésio.

Compostos	Reagentes (%)				
	MgO precipitado	sínter de MgO	fosfato de amônio	tripolifosfato de sódio	ácido bórico
SiO <sub>2</sub>	0,65	1,31	0,41	0,33	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,37	0,26	0,90	0,34	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,16	1,76	2,58	<0,01	-
CaO	1,47	0,46	1,66	0,07	-
Na <sub>2</sub> O	<0,01	-	0,17	39,56	-
K <sub>2</sub> O	<0,01	-	0,10	<0,01	-
MnO	0,02	0,81	0,08	<0,01	-
TiO <sub>2</sub>	0,05	-	0,42	0,06	-
MgO	97,25	95,40	2,31	0,13	-
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,02	-	91,38	59,52	-
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	-	-	56,40
Perda ao Fogo (%)	19,61	0,06	-	-	0,99

Na análise do ácido bórico utilizado, pela técnica de espectrometria de absorção atômica, além do composto majoritário  $B_2O_3$ , também foram encontrados traços dos seguintes elementos: sódio, alumínio, silício, fósforo, enxofre, cloro, cálcio e ferro.

#### 4.2 Ajuste do Tempo de Início de Reação do Cimento de Fosfato de Magnésio

Na Figura 4.1 é mostrada a influência da adição de ácido bórico e da quantidade de areia (grossa) no tempo de início de reação (pega) do cimento de fosfato de magnésio produzido com a utilização do óxido de magnésio calcinado a  $1200^\circ C$  (MgO) e do sínter de magnésia.

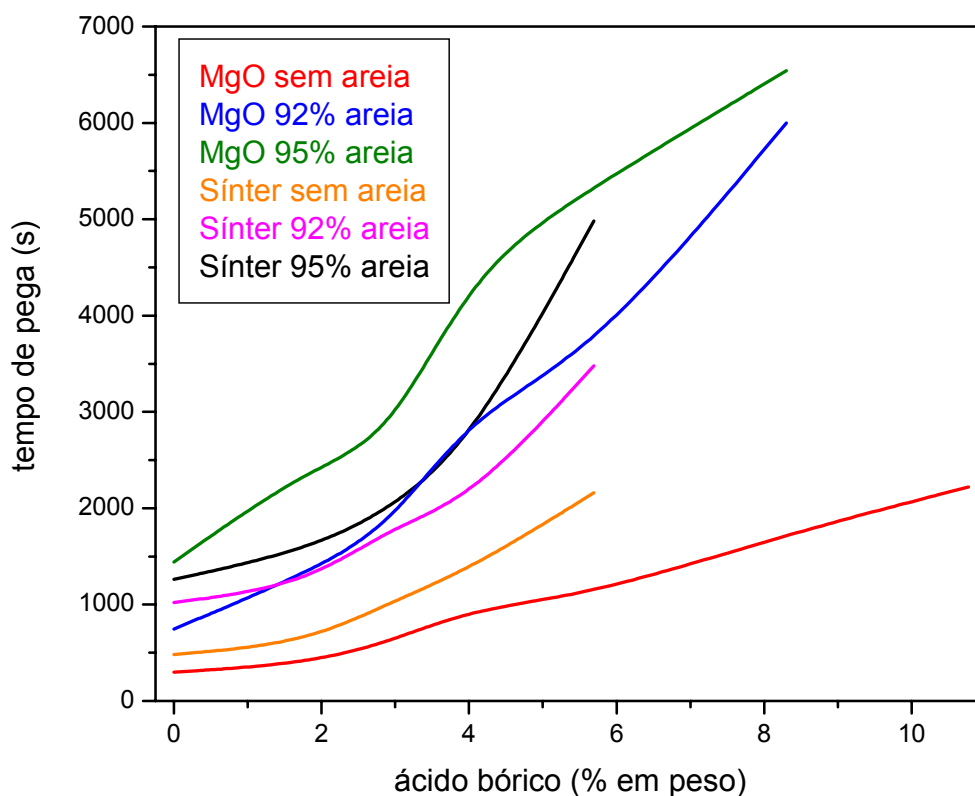


Figura 4.1: Influência da adição de ácido bórico no tempo de início de reação do cimento de fosfato de magnésio preparado com MgO precipitado e calcinado e sínter de MgO, sem e com a adição de areia.

Analisando-se as curvas do gráfico da Figura 4.1, observa-se que a adição de retardante (ácido bórico) aumenta o tempo de início de reação do cimento de fosfato de magnésio produzido com óxido de magnésio calcinado e com o sínter de magnésia, como esperado. A maior reatividade do óxido de magnésio calcinado proporcionou menor tempo de pega comparado ao tempo de pega do sínter de magnésia, sem adição de areia. Para uma mesma quantidade de ácido bórico adicionada, observa-se que quanto maior a quantidade de areia adicionada à reação, maior o tempo de pega da mesma.

Isso pode ser explicado pelo maior afastamento dos componentes (íons de magnésio e fosfato) provocado pela adição dos grãos de areia. O menor contato desses íons formadores da principal fase do cimento (“struvita”), que passa a envolver os grãos de areia, provoca um aumento no tempo de pega.

As curvas também mostram que é possível, variando a quantidade de retardante adicionado ao cimento de fosfato de magnésio, obter uma gama de tempos de início de reação que variam de 5 minutos até 1 hora e 50 minutos. Deste modo, consegue-se adequar o tempo de confecção e utilização do molde de areia aglomerado com cimento segundo as necessidades das fundições.

Para as amostras de cimento preparadas com óxido de magnésio calcinado a 1200°C, adicionou-se até 10,77% em peso de ácido bórico, em relação ao peso do cimento quando não foi adicionada areia. Já para as mesmas amostras preparadas com a adição de areia, o máximo de incorporação de ácido bórico foi 8,30% em peso de cimento, pois com a adição de 10,77% em peso, de ácido bórico, o tempo de cura dessas amostras foi superior a 1:30h, o que não é interessante para fundição em escala industrial. Além disso, o aspecto dessas amostras foi ruim se comparado às demais, elas esfarelavam facilmente, provavelmente devido ao excesso de ácido bórico, impedindo que a reação entre os íons magnésio e amônio, principais formadores da “struvita”, ocorresse completamente.

Para as amostras de cimento preparadas com o sínter de óxido de magnésio, adicionou-se até 5,69% de ácido bórico. Para adições maiores de ácido bórico, o tempo de pega das reações foi superior a 1:30h.

O aspecto das amostras com tempo de pega mais longo também foi inferior em relação às demais, provavelmente devido aos mesmos motivos citados para as amostras preparadas com óxido de magnésio calcinado a 1200°C.

### 4.3 Análise do Cimento de Fosfato de Magnésio Obtido

Na Figura 4.2 é mostrada a análise do cimento de fosfato de magnésio quanto às fases cristalinas por difratometria de raios X. Foram analisadas duas amostras do cimento de fosfato de magnésio preparadas com óxido de magnésio calcinado a 1200°C: cimento curado à temperatura ambiente por aproximadamente 24 horas (cimento natural) e cimento que, após a cura, foi calcinado a 900°C por 30 minutos, com uma taxa de aquecimento e resfriamento de 10°C/min. A investigação do cimento curado e calcinado a 900°C foi necessária para detectar se houveram modificações nas suas fases cristalinas. Durante o vazamento do metal, o molde (areia+cimento) é submetido a temperaturas bastante elevadas, podendo alcançar temperaturas da ordem de 1500°C ou ainda maiores.

Pelos difratogramas de raios X da Figura 4.2, pode-se observar que, nas duas amostras analisadas, apareceram picos de óxido de magnésio, um dos formadores do cimento de fosfato de magnésio. Pela análise do difratograma do cimento curado a temperatura ambiente por 24 horas (cimento natural), pode-se observar a presença de duas outras fases, além do óxido de magnésio: “struvita”  $[\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$  e fosfato de amônio hidratado  $[(\text{NH}_4)_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ . A “struvita” é a principal fase presente na microestrutura do cimento de fosfato de magnésio, seu formato acicular proporciona ao cimento de fosfato de magnésio uma boa capacidade de aderência e de moldabilidade.

A fase fosfato de amônio hidratado foi formada pela presença de excesso de fosfato de amônio, outro formador do cimento de fosfato de magnésio, e água. Quando o cimento é submetido a altas temperaturas, como durante o vazamento de metal no molde, essa fase tende a desaparecer.

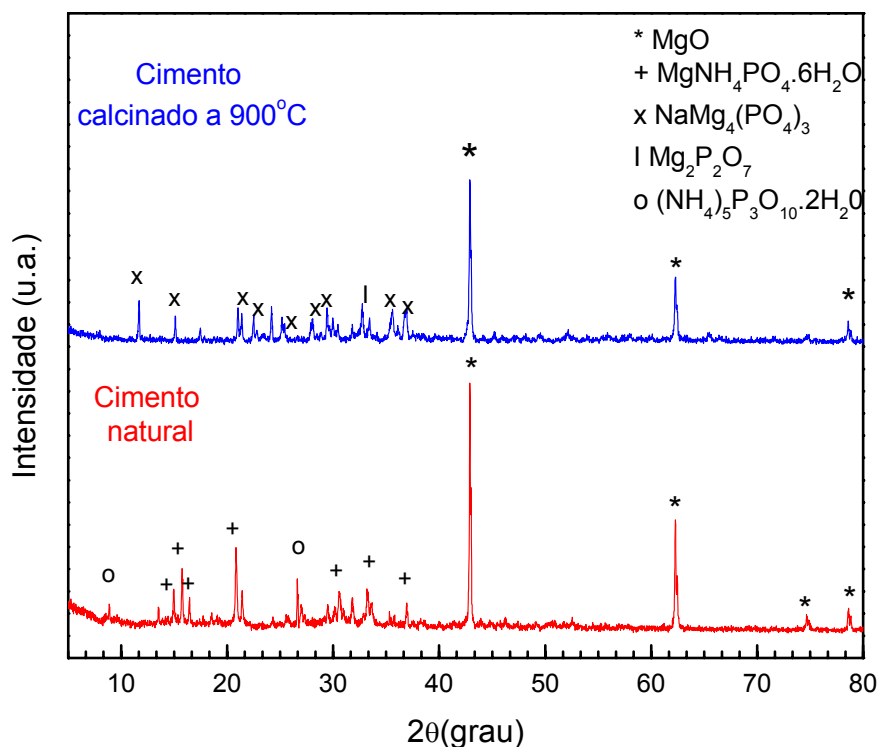


Figura 4.2: Difratomogramas de raios X de amostras de cimento preparadas com óxido de magnésio calcinado a 1200°C: cimento curado à temperatura ambiente por 24 horas (cimento natural) e cimento curado e calcinado a 900°C por 30 minutos, com uma taxa de aquecimento e resfriamento de 10°C/min.

No difratograma do cimento calcinado, além do óxido de magnésio, duas outras fases estão presentes: fosfato de magnésio sódio [ $\text{NaMg}_4(\text{PO}_4)_3$ ] e fosfato de magnésio [ $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ]. Durante a calcinação do cimento, a “struvita” podem ter perdido as suas 6 águas e a amônia e incorporado mais um átomo de magnésio e fósforo, além de mais 3 átomos de oxigênio, gerando o fosfato de magnésio. Modificações semelhantes pode ter acontecido ao fosfato de amônio hidratado, gerando o fosfato de magnésio sódio ou mesmo o fosfato de magnésio. A “struvita” também pode ter sofrido modificações e gerado o fosfato de magnésio sódio. Vale lembrar que, na formulação do cimento de fosfato de magnésio, há a presença de sódio pela utilização do tripolifosfato de sódio. Durante a calcinação, o sódio pode ter se incorporado ao fosfato de magnésio, gerando o fosfato de magnésio sódio.



No difratograma de raios X do cimento de fosfato de magnésio curado por 24 horas a temperatura ambiente e calcinado a 900°C por 30 minutos, não houve a presença de nenhuma fase hidratada, como esperado.

Na Figura 4.3 é mostrada a curva obtida por calorimetria diferencial de varredura do cimento de fosfato de magnésio produzido com o óxido de magnésio calcinado a 1200°C.

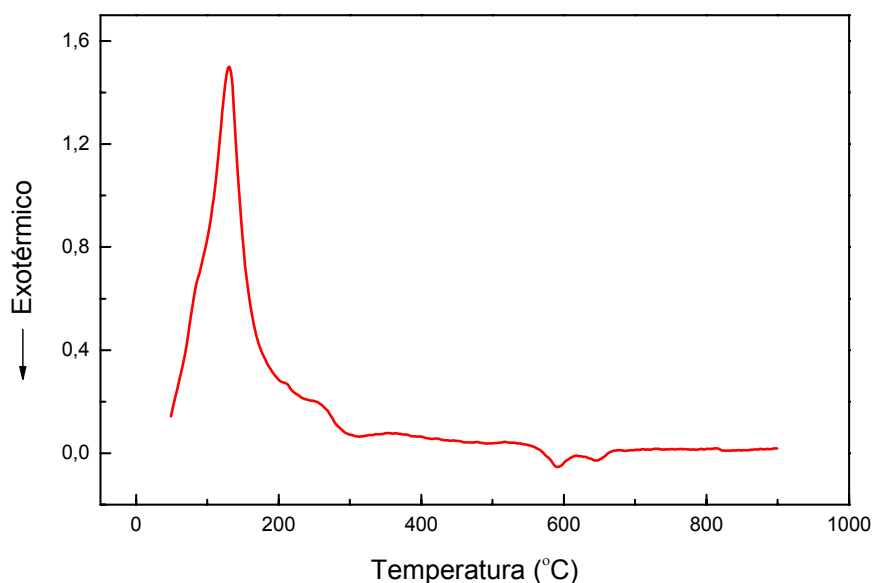


Figura 4.3: Curva obtida por calorimetria diferencial de varredura de amostra do cimento de fosfato de magnésio confeccionado com o MgO calcinado a 1200°C, após cura por 24 horas à temperatura ambiente.

O primeiro pico endotérmico que ocorre na curva de DSC, a aproximadamente 130°C, se dá devido à perda de água da composição do cimento [47]. Pode-se observar também um pico endotérmico discreto em torno de 230°C que seria provavelmente devido à formação da fase “ditimarita” [48] que surge no aquecimento, a partir da decomposição da fase “struvita”. O pico exotérmico que aparece a 300°C pode ser classificado como liberação de amônia e o pico exotérmico a 600°C seria a formação de  $\text{NaMg}_4(\text{PO}_4)_3$ . O pico exotérmico que aparece a 650°C seria provavelmente a formação de  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  [48]. Estas fases condizem com as fases encontradas no difratograma de raios X do cimento calcinado.

A análise por calorimetria diferencial de varredura apresentada mostra a degradação do cimento de fosfato de magnésio em altas temperaturas o que facilita a retirada da peça metálica após a sua solidificação (desmoldagem).

#### 4.4 Análise das Amostras de Areia Aglomeradas com Cimento de Fosfato de Magnésio

O efeito da variação da quantidade e granulometria da areia adicionada na resistência mecânica à compressão do cimento, confeccionado com óxido de magnésio calcinado a 1200°C, é mostrado na Figura 4.4.

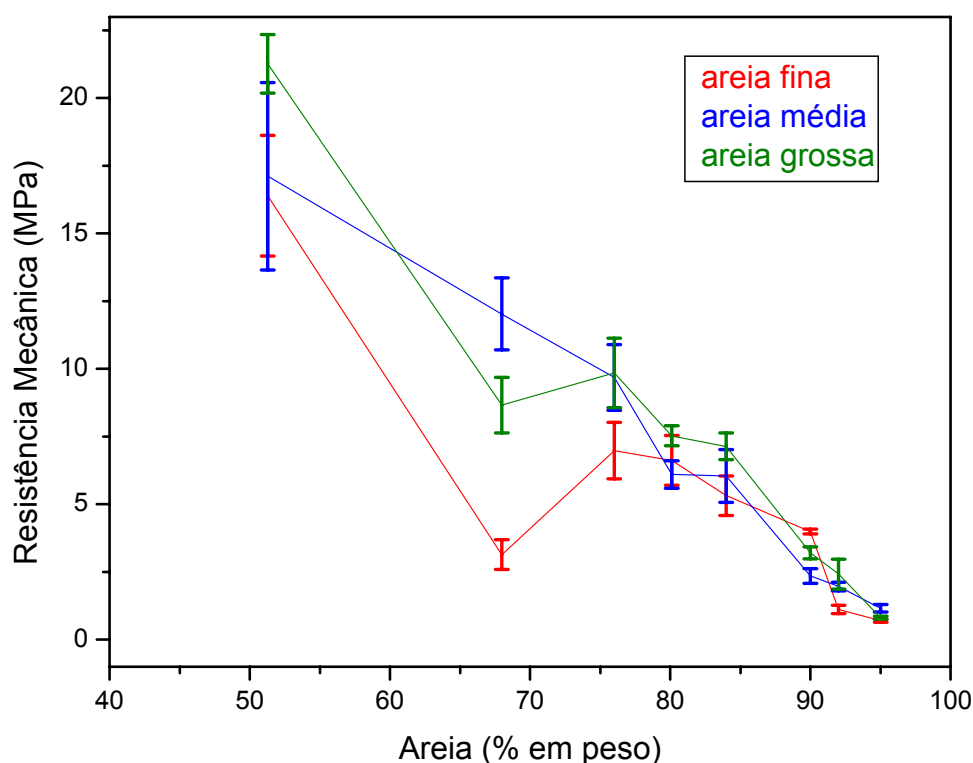


Figura 4.4: Resistência mecânica a compressão em função da quantidade e granulometria da areia adicionada ao cimento de fosfato de magnésio após cura por aproximadamente 15 dias.

Para a obtenção desse gráfico foram analisadas 24 amostras, 8 confeccionadas com areia fina, 8 com areia média e 8 com areia grossa. Analisando-se as curvas do gráfico da Figura 4.4, observa-se que quanto maior a quantidade de areia adicionada, menor a resistência mecânica à compressão

da amostra. Pode-se também observar que com o aumento da quantidade de areia ocorre uma diminuição do desvio padrão para todos os tipos de areia.

Este fato pode ser explicado pela maior homogeneização e empacotamento dos constituintes, uma vez que para teores menores de areia observou-se segregação da fase cimentante relativamente à fração grosseira (areia). A curva correspondente à areia média apresenta os melhores resultados de resistência mecânica (cerca de 1,5 MPa) com a máxima incorporação de areia (95%). Com 76% de areia grossa ou areia média, a resistência à compressão chega a um valor aproximado de 10 MPa, equivalente ao resultado obtido com amostras de 100% cimento.

Vale ressaltar que, para as mesmas condições experimentais utilizadas, amostras confeccionadas com resina fenólica apresentaram valores de resistência mecânica à compressão da ordem de 7,5 MPa.

#### **4.5 Vazamento do Metal em Laboratório**

A Figura 4.5 abaixo ilustra, através de fotografia, o vazamento de ferro fundido no laboratório de fundição da Universidade Federal de São Carlos.



Figura 4.5: Vazamento de metal em escala laboratorial

Além do ferro fundido nodular, também realizou-se o vazamento de alumínio em moldes de areia com cimento de fosfato de magnésio e de areia com resina fenólica. O vazamento de alumínio foi o primeiro vazamento realizado nos moldes de areia e cimento de fosfato de magnésio, visto que o alumínio, quando fundido, chega a temperaturas próximas de 700°C, menos elevadas que um aço ou um ferro fundido. Assim, poderia-se observar o comportamento do novo ligante cimento de fosfato de magnésio em temperaturas mais amenas.

Posteriormente realizou-se uma fundição com ferro fundido nos moldes de areia e cimento de fosfato de magnésio e promoveu-se a análise da microestrutura desse metal, verificando se ocorreram modificações significativas da sua microestrutura devido a utilização desse novo ligante.

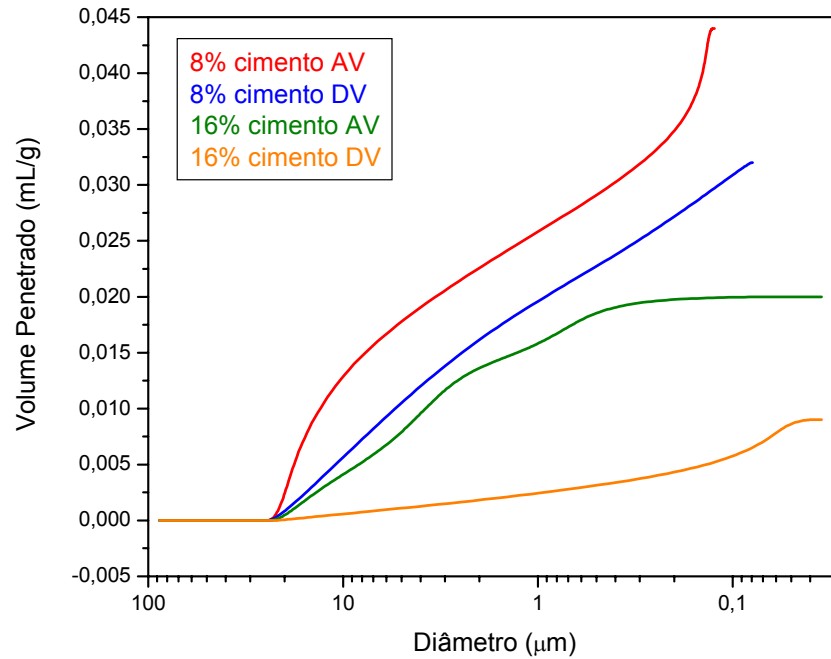
#### **4.5.1 Caracterização dos Moldes**

As curvas de distribuição de tamanho de poros para os moldes de areia grossa aglomerados com 8% e 16% de cimento de fosfato de magnésio, confeccionado com o óxido de magnésio calcinado a 1200°C, e para os moldes aglomerados com resina fenólica antes do vazamento de metal (AV) e após o vazamento de metal (DV), são mostradas nas Figuras 4.6 A e 4.6 B, respectivamente.

Por meio das curvas de distribuição de tamanho de poros para os moldes confeccionados com areia e cimento de fosfato de magnésio, pode-se observar que os moldes de areia preparados com 8% de cimento apresentaram uma porosidade total aberta maior que os moldes de areia confeccionados com 16% de cimento. Isso pode ser explicado pelo melhor empacotamento dos moldes de areia preparados com 16% de cimento, pois as partículas de cimento, de menor tamanho, ocupam os espaços deixados pelas partículas de areia, mais grosseiras, o que diminui a porosidade total do molde. Moldes de areia confeccionados com a mesma quantidade de cimento apresentaram uma porosidade total aberta menor após o vazamento do metal. A menor porosidade após o vazamento do metal pode ser explicado pelo efeito da

temperatura elevada, que gera o início do processo de sinterização das partículas inorgânicas do cimento, provocando o “fechamento” de alguns poros.

(A)



(B)

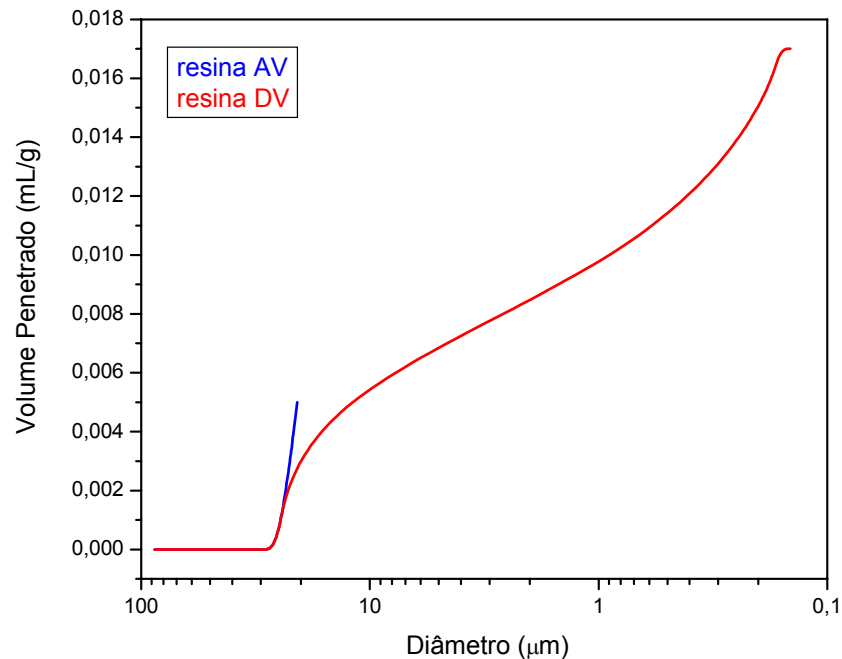


Figura 4.6: (A) Curvas de distribuição de tamanho de poros para os moldes confeccionados com areia grossa e cimento de fosfato de magnésio, antes (AV) e após o vazamento do metal (DV) e (B) curvas de distribuição de tamanho de poros para os moldes confeccionados com areia grossa e resina fenólica, antes (AV) e após o vazamento do metal (DV).

Através das curvas de distribuição de tamanho de poros para os moldes confeccionados com areia e resina fenólica, pode-se observar que antes do vazamento do metal praticamente não há poros abertos no molde. Isso pode ser explicado pelo efeito de vedação da resina fenólica que penetra nos poros existentes preenchendo-os. Após o vazamento de metal, há um incremento na porosidade do molde, isso pode ser explicado pela decomposição térmica da resina ou parte dela, quando submetida às altas temperaturas do metal fundido.

#### **4.5.2 Caracterização do Metal Fundido**

A principal preocupação da utilização do ligante cimento de fosfato de magnésio para a confecção de moldes de areia para fundição, com relação ao metal solidificado, é se o fósforo (um dos principais reagentes formadores do cimento) afetará a microestrutura do metal. Como citado no item 2.5.1 da Revisão Bibliográfica, o fósforo pode causar fragilidade em ferro fundido, entre outros danos para algumas ligas metálicas. Para o estudo da fosfatação do metal, foi escolhido o ferro fundido nodular vazado em escala laboratorial.

As Figuras 4.7 e 4.8 ilustram as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura seguida por espectroscopia por dispersão de energia de raios X (EDS), de peças de ferro fundido nodular solidificadas em moldes de areia média aglomerados com cimento de fosfato de magnésio.

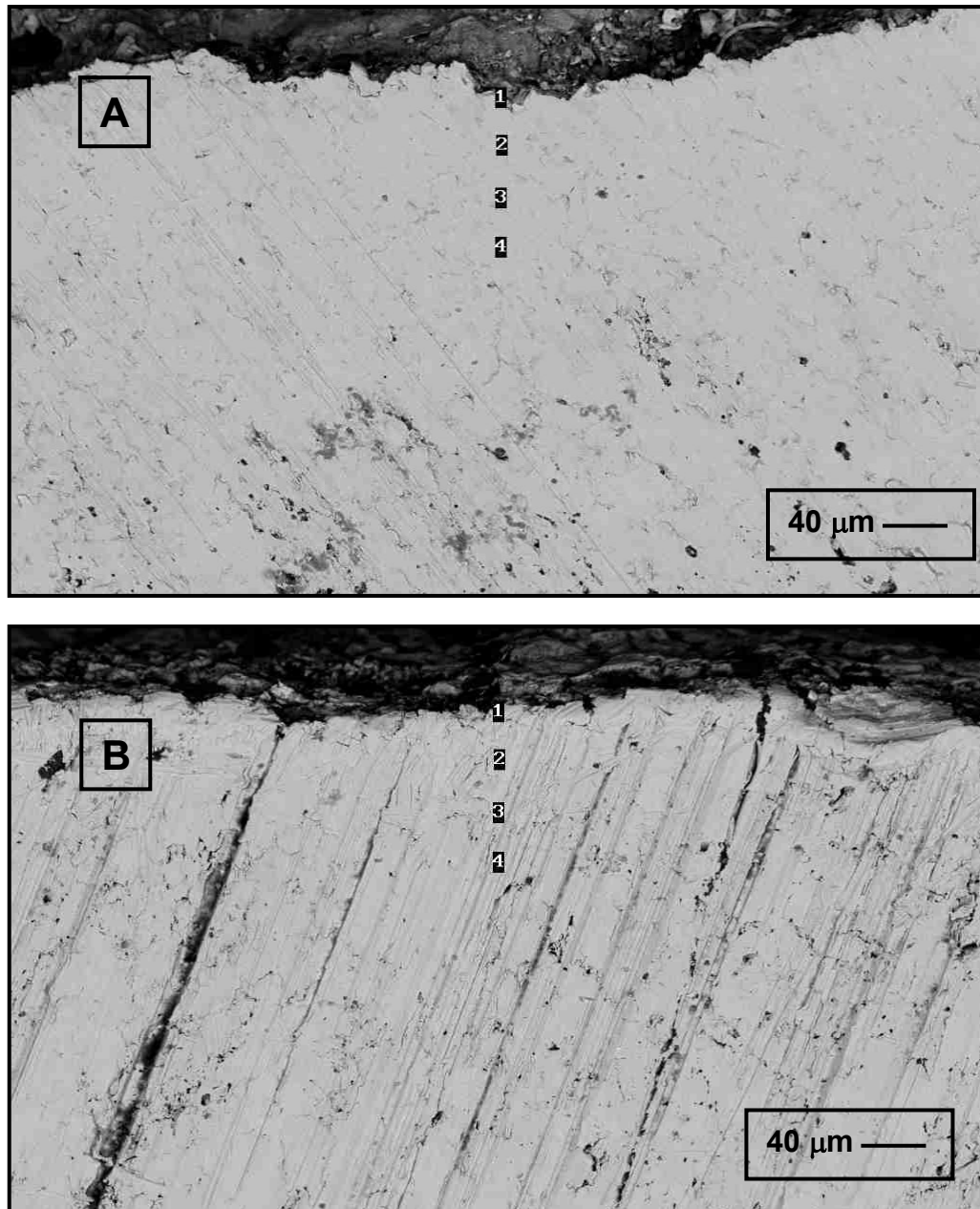


Figura 4.7: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura das peças cilíndricas de ferro fundido nodular analisadas através de um corte transversal (da superfície para o centro da amostra): **(A)** ferro fundido nodular vazado em molde de areia média com 16% de cimento de fosfato de magnésio; **(B)** ferro fundido nodular vazado em molde de areia média com 8% de cimento de fosfato de magnésio.

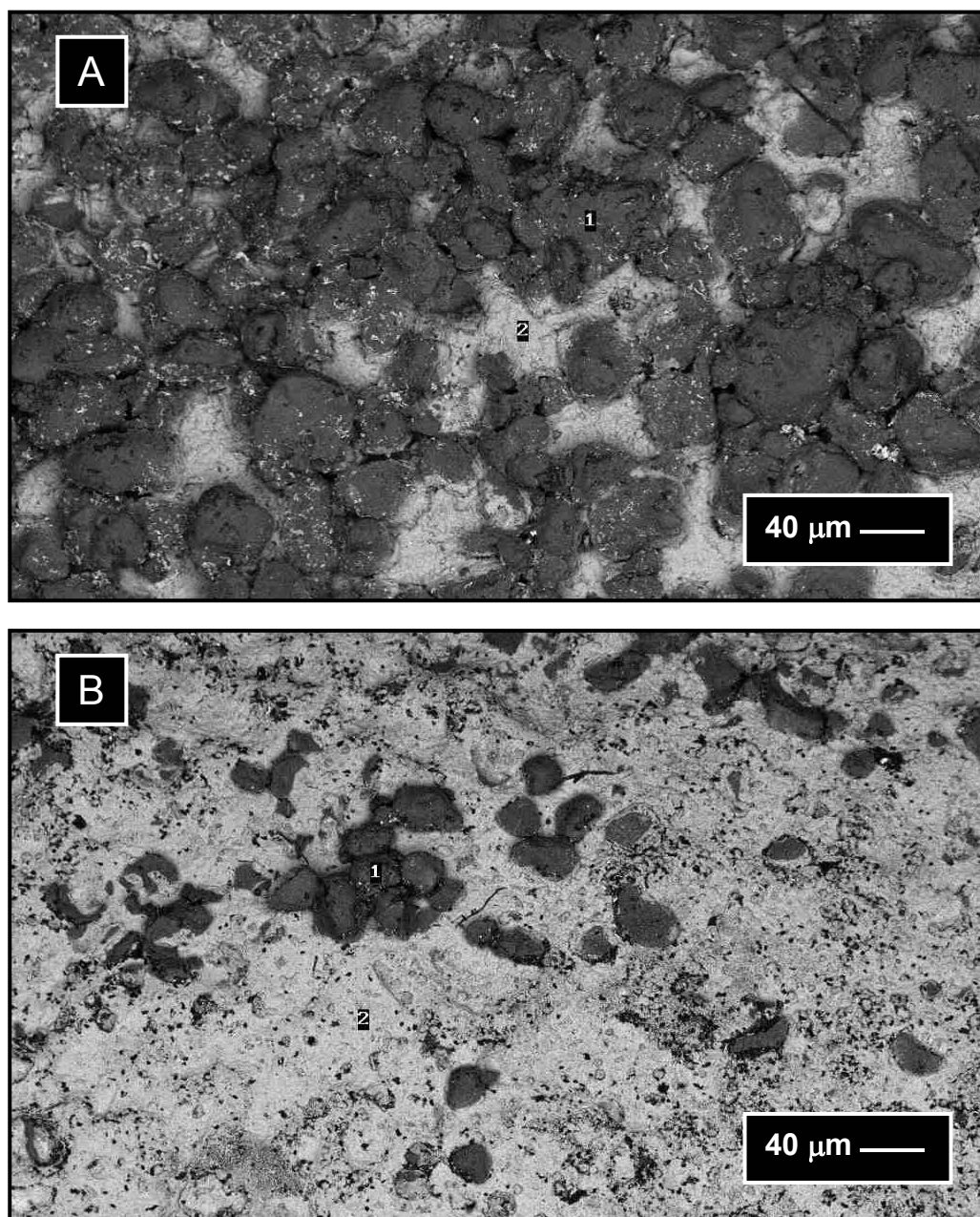


Figura 4.8: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura das peças cilíndricas de ferro fundido nodular analisadas no diâmetro externo (superfície): **(A)** ferro fundido nodular vazado em molde de areia média com 16% de cimento de fosfato de magnésio; **(B)** ferro fundido nodular vazado em molde de areia média com 8% de cimento de fosfato de magnésio.



Pela análise de EDS da micrografia apresentada na Figura 4.7(A), observa-se que a quantidade de fósforo varia bastante de um ponto para outro, não sendo decrescente da superfície para o centro da amostra como seria o esperado. A parte mais externa da peça é a que está em maior contato com a parede do molde, composta por areia e cimento de fosfato de magnésio, assim ela estaria mais vulnerável a fosfatação.

Pela análise de EDS da micrografia apresentada na Figura 4.7(B), observa-se que a quantidade de fósforo detectada no ponto 1, mais externo, é maior do que a quantidade de fósforo detectada no ponto 2, mais interno. Isso está de acordo com o esperado. Entretanto, a quantidade de fósforo detectada nos pontos 3 e 4, mais internos, é maior do que a quantidade de fósforo detectada no ponto 2. Isso contradiz o estabelecido de que o fósforo se incorporaria mais facilmente na superfície do metal, podendo acontecer, provavelmente, devido a dois fatores: fluxo do metal durante o vazamento, permitindo que regiões mais internas da peça mantenham contato com a parede do molde durante o vazamento e solidificação do metal; fósforo presente na liga antes do vazamento.

Com a finalidade de verificar se há presença de fósforo na superfície da peça metálica devido à impregnação do fósforo do ligante de cimento, realizou-se um EDS apenas do diâmetro externo (superfície) da peça. Realmente a média de fósforo detectado pelo EDS na superfície da peça metálica é superior à média de fósforo detectado nas amostras analisadas transversalmente (da superfície para o centro). A micrografia da Figura 4.8 (A) apresenta uma maior quantidade de manchas escuras, é nessas regiões que se concentra a maior quantidade de fósforo da amostra. Assim, se houve fosfatação da peça metálica pela incorporação de fósforo presente no molde, a micrografia da Figura 4.8 (A), vazada em um molde com 16% de cimento de fosfato de magnésio, deveria mesmo ser de aparência mais escura. Já a micrografia da Figura 4.8 (B), obtida a partir de uma peça metálica vazada em molde de areia com apenas 8% de cimento de fosfato de magnésio, possui uma coloração mais clara e aparentemente uma menor fosfatação.

Os resultados obtidos acima ainda não são conclusivos. Assim, para detectar se houve fosfatação do metal vazado no molde de areia aglomerado com cimento de fosfato de magnésio, utilizou-se ainda uma técnica de análise química via método colorimétrico por fotometria do azul de molibdênio. Para esse teste foram selecionadas amostras de ferro fundido nodular vazadas em três diferentes moldes: areia aglomerada com 8% de cimento de fosfato de magnésio, areia aglomerada com 16% de cimento de fosfato de magnésio e areia aglomerada com resina fenólica, tomada como um padrão. Os resultados desse ensaio são mostrados na Tabela 4.2 abaixo.

Tabela 4.2: Quantidade de fósforo, analisada por fotometria do azul de molibdênio, presente em amostras de ferro fundido nodular vazado em diferentes moldes.

<b>Amostras</b>	<b>Quantidade de Fósforo (%)</b>
8% cimento	0,061
16% cimento	0,062
resina	0,062

Pela análise da Tabela 4.2, pode-se observar que a quantidade de fósforo presente em todas as amostras é muito semelhante. Pelos resultados obtidos por essa análise química, não houve fosfatação das peças pela incorporação de fósforo presente nos moldes com cimento, o fósforo detectado já estaria presente no ferro fundido antes do seu vazamento.

Uma outra técnica utilizada para analisar se houve modificações na microestrutura das peças vazadas em moldes de areia aglomerados com cimento de fosfato de magnésio foi a microscopia ótica. Na Figura 4.9 abaixo pode-se observar as micrografias do ferro fundido nodular, sem ataque, obtidos em moldes de areia média com 8% de cimento, areia média com 16% de cimento e areia média com resina fenólica.

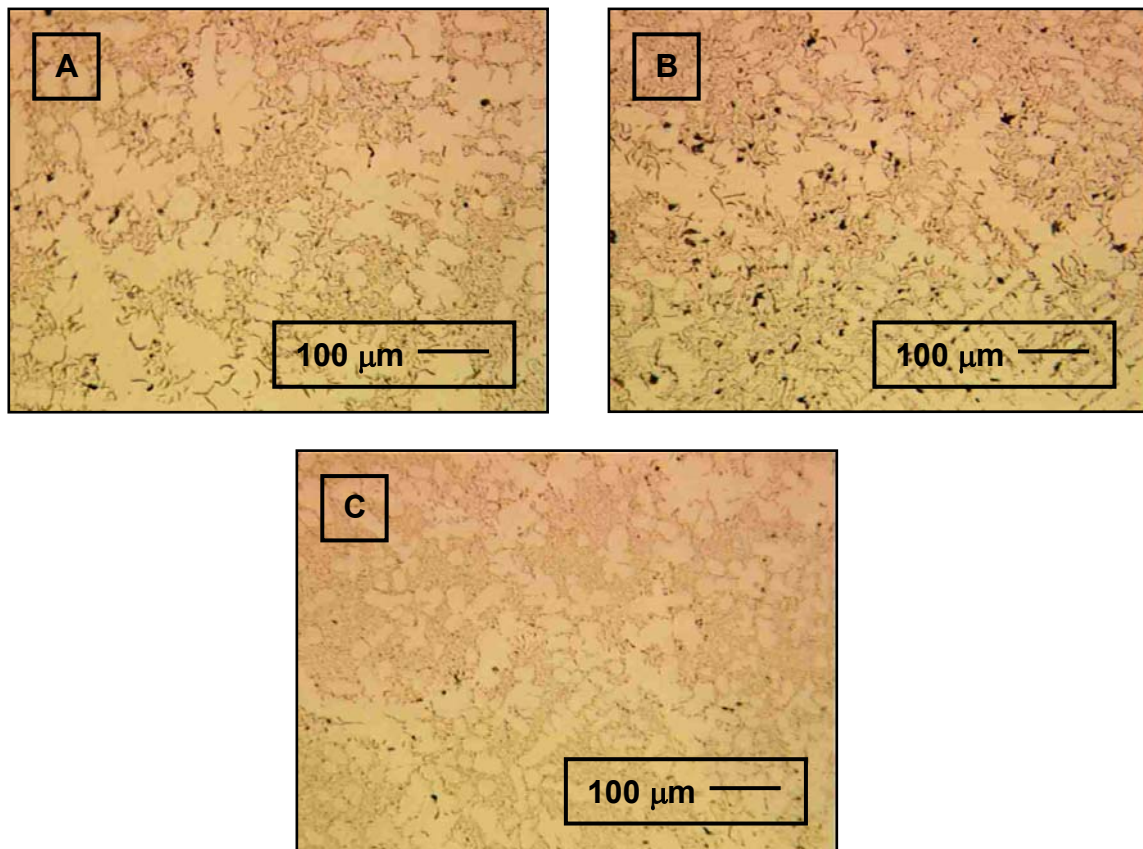


Figura 4.9: Micrografias obtidas por microscópio óptico, de ferro fundido nodular vazado em três diferentes moldes: **(A)** areia média com 8% de cimento de fosfato de magnésio; **(B)** areia média com 16% de cimento de fosfato de magnésio; **(C)** areia média com resina fenólica.

Pode-se observar que o molde de areia confeccionado com resina fenólica apresenta uma pequena quantidade de pontos escuros (*grafita*). As *grafitas* estão presentes em maiores quantidades nos moldes confeccionados com o cimento de fosfato de magnésio. O molde de areia confeccionado com 16% de cimento possui a maior concentração de *grafitas*. Sabe-se que a solidificação lenta favorece a formação de *grafita* na peça metálica, assim como a presença de certos elementos de liga na composição do ferro fundido [6], entretanto, experimentalmente a olho nu, observou-se um resfriamento mais rápido dos moldes de areia com cimento de fosfato de magnésio, comparativamente aos moldes de areia com resina fenólica.

Para a reprodução das microestruturas das amostras de ferro fundido nodular, através das micrografias acima, procurou-se analisar regiões da peça semelhantes nas três amostras. Sabe-se que a velocidade de resfriamento da peça, que afeta intimamente a microestrutura, depende também da localização da região da peça em relação à parede do molde e à superfície.

As Figuras 4.10 a 4.12 abaixo mostram as micrografias obtidas por microscopia ótica do ferro fundido nodular, com ataque de Nital, com um aumento de 50 vezes.

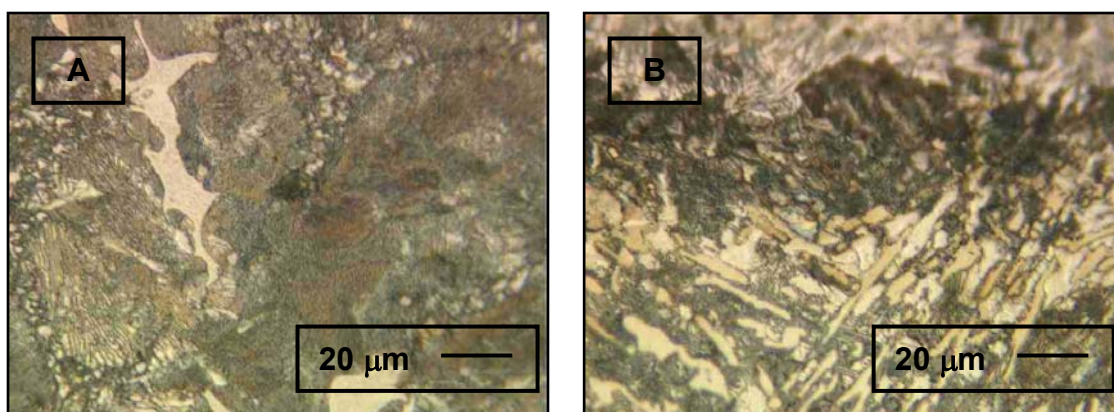


Figura 4.10: Micrografias obtidas por microscopia ótica, de ferro fundido nodular vazado em molde de areia média com 8% de cimento: **(A)** centro; **(B)** superfície.

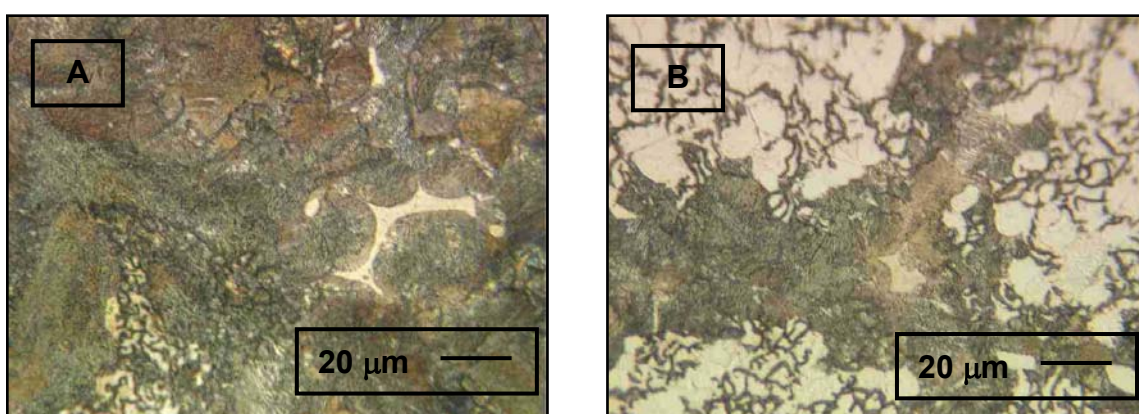


Figura 4.11: Micrografias obtidas por microscopia ótica, de ferro fundido nodular vazado em molde de areia média com 16% de cimento: **(A)** centro; **(B)** superfície.



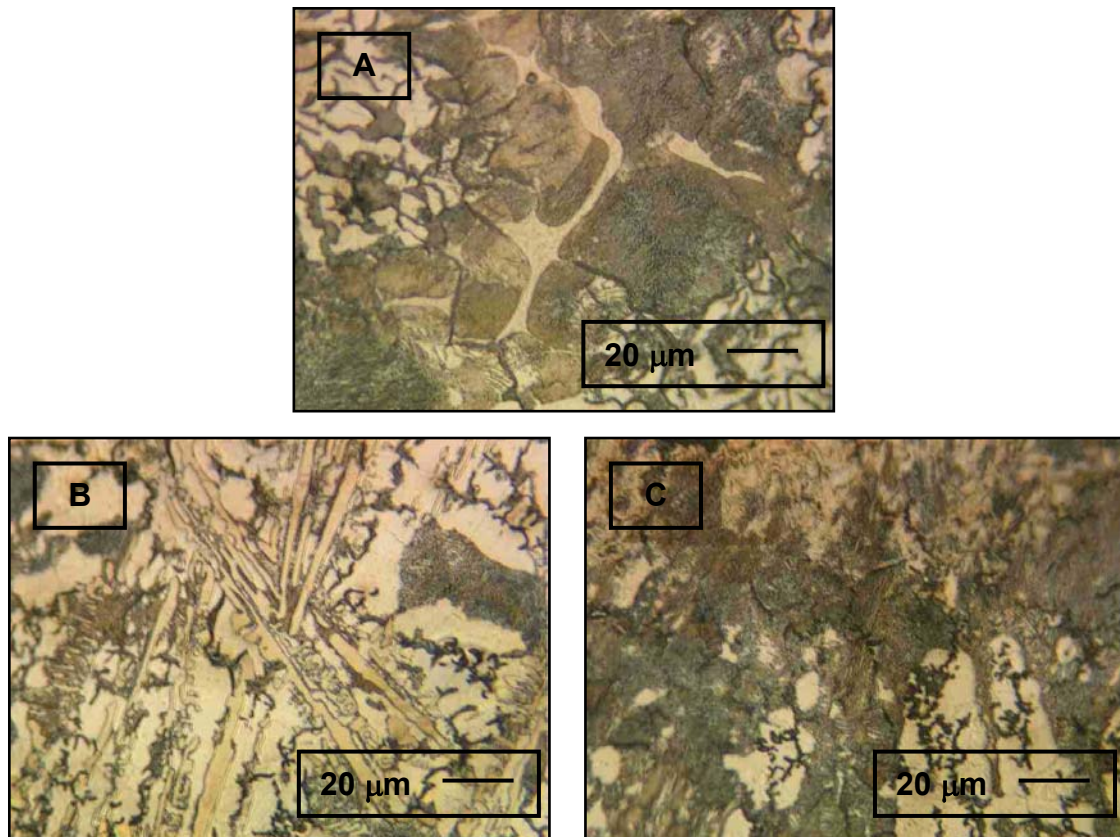


Figura 4.12: Micrografias obtidas por microscopia ótica, de ferro fundido nodular vazado em molde de areia média com resina fenólica: **(A)** centro; **(B)** centro; **(C)** superfície.

O ferro fundido nodular analisado acima é um ferro hipoeutetóide e sua microestrutura é constituída basicamente por *grafita*, *ferrita*, *perlita*, *carbonetos (cementita livre)* e *esteadita*. Os pontos mais escuros das micrografias acima, provavelmente seriam a *grafita*, *cementita* decomposta a partir da *perlita*, regiões com impurezas como o fósforo ou ainda regiões muito atacadas quimicamente (queimadas). Os pontos mais claros seriam *ferrita* ou *ferrita* decomposta a partir da *perlita*.

Pela análise das micrografias do ferro fundido nodular vazado em moldes de areia com cimento (Figuras 4.10 e 4.11), pode-se observar que, a região central das amostras é constituída predominantemente por pontos escuros e a superfície por pontos mais claros.

Na amostra de ferro fundido nodular solidificada em moldes de areia com 16% de cimento, pode-se observar o aparecimento de *esteadita* (fase que ocorre quando a presença de fósforo é superior a 0,15%) na região central. Na amostra de ferro fundido nodular solidificada em moldes de areia com resina fenólica (Figura 4.12), pode-se observar o aparecimento de *carbonetos*  $(CrFe)_7C_3$ , fase extremamente dura, em uma porção da região central.

#### **4.6 Vazamento do Metal na Fundição Metallux (São Carlos - SP)**

Nas Figuras 4.13 e 4.14 são mostradas, por meio de fotografias, algumas das etapas para a confecção do molde, vazamento de metal e operações de acabamento da peça.

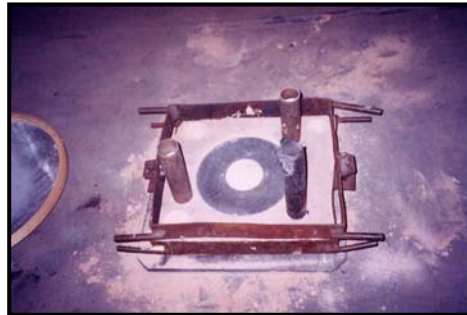
Na Figura 4.13 (I) pode-se observar o misturador utilizado para homogeneizar a areia, cimento e água. Na Figura 4.13 (IV) observa-se o momento do vazamento de metal (ferro fundido cinzento). Na Figura 4.13 (VI) pode-se observar a diferença de aspecto, durante a desmoldagem, entre a porção superior do molde constituída por areia e resina alcalina, de cor amarelada, e a porção inferior constituída por areia e cimento, de cor esbranquiçada.

O molde de areia utilizado para realizar o vazamento na Fundição Metallux foi composto na parte superior por areia e resina alcalina e na parte inferior por areia ligada com 8% de cimento de fosfato de magnésio. A utilização do cimento de fosfato de magnésio como ligante para moldes de areia para fundição foi muito bem vista pela Fundição Metallux.

(I)



(II)



(III)



(IV)



(V)



(VI)

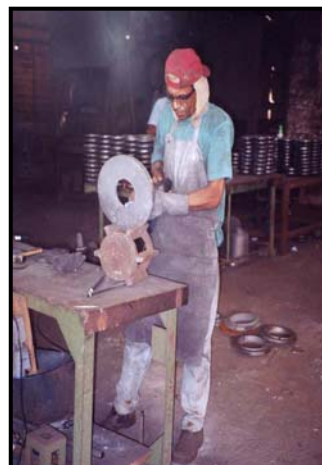


Figura 4.13: Fotografias das etapas de confecção do molde, vazamento de metal e desmoldagem da peça fundida na Fundição Metallux (São Carlos - SP).

(VII)



(VIII)



(IX)



Figura 4.14: Fotografias da etapa de acabamento da peça fundida na Fundição Metallux (São Carlos – SP).

Algumas pequenas modificações foram sugeridas pelos operários, como, por exemplo, a utilização de uma menor quantidade de cimento, pois houve uma pequena dificuldade na retirada da peça negativa, no molde.

A partir dessa sugestão, foram desenvolvidos moldes aglomerados com apenas 5% de cimento. Essa é a máxima incorporação de areia possível para a confecção manual de moldes com bom aspecto e resistência mecânica, livre de defeitos. A utilização de uma máquina de moldar com a aplicação de maiores pressões, certamente permitiria uma maior incorporação de areia nos moldes aglomerados com cimento de fosfato de magnésio.

#### **4.7 Estimativa de Custos Cimento Fosfato de Magnésio X Resina Fenólica**

A fim de estimar a viabilidade da introdução do cimento de fosfato de magnésio, no mercado, como ligante para moldes de areia para fundição



comparativamente à resina fenólica, desenvolveu-se uma pesquisa de custo desses dois ligantes. A Tabela 4.3 abaixo mostra os custos dos reagentes formadores do cimento de fosfato e da resina fenólica.

Tabela 4.3: Custos dos reagentes formadores do ligante cimento de fosfato de magnésio e do ligante resina fenólica.

<b>Composto</b>	<b>Custo / Kg (R\$)</b>
Óxido de magnésio	6,20
Sínter de óxido de magnésio	0,69
Fosfato de Amônio	2,90
Tripolifosfato de Sódio	0,47
Ácido Bórico	2,38
Resina Fenólica CHEM REZ®486	6,30

Além dos custos dos reagentes formadores de cada um dos ligantes deve-se levar em consideração os custos para descarte em aterro dos resíduos gerados na utilização da resina fenólica e do cimento de fosfato de magnésio. Para descarte em aterro do resíduo classe I, é cobrada uma taxa de R\$ 0,21/Kg e para resíduo classe II R\$ 0,06/Kg e resíduo classe III R\$ 0,04 - 0,06/Kg.

Deve-se considerar também os custos de energia elétrica com a calcinação do óxido de magnésio. A calcinação do óxido de magnésio (1200°C durante 2 horas e com uma taxa de aquecimento e resfriamento de 10°C/min), no forno utilizado (*Lindberg/Blue*), com 5 KW de potência, gera um custo de R\$ 8,95 (dados obtidos com a CPFL). Em escala laboratorial consegue-se calcinar cerca de 800g de óxido de magnésio em cada fornada.

Desta forma, o custo do cimento de fosfato de magnésio confeccionado com o óxido de magnésio calcinado a 1200°C seria de R\$ 4,69 mais o custo da calcinação do óxido de magnésio que é da ordem de R\$ 5,25.

Portanto, o custo total do cimento de fosfato de magnésio produzido com o óxido de magnésio calcinado seria R\$ 9,94/Kg. O custo do cimento de fosfato de magnésio produzido com o sínter de MgO seria de R\$ 2,10/Kg. O custo para descarte do resíduo de cimento de fosfato de magnésio + areia é de: 0,04 – 0,06/Kg (resíduo classe III). O custo da resina fenólica é de R\$ 6,30/Kg. O custo para descarte em aterro de resíduo de areia + resina fenólica é de R\$ 0,14/Kg (considerando que esse resíduo seja uma mistura de 50% resíduo classe II e 50% resíduo classe I). Na Tabela 4.4 são ilustrados os custos reais (confeção e descarte) do cimento de fosfato de magnésio confeccionado com óxido de magnésio calcinado (cimento/MgO), cimento de fosfato de magnésio confeccionado com o sínter de MgO (cimento/sínter) e resina fenólica. Na Tabela 4.5 são ilustrados os custos reais (confeção e descarte) para a fabricação de moldes de areia com 5% de cimento de fosfato de magnésio (cimento/sínter) e de moldes de areia com resina fenólica. A areia utilizada nesse trabalho tem um custo de R\$ 0,135/Kg

Tabela 4.4: Custos reais (confeção e descarte) do cimento de fosfato de magnésio confeccionado com óxido de magnésio calcinado (cimento/MgO), cimento de fosfato de magnésio confeccionado com o sínter de MgO (cimento/sínter) e resina fenólica.

<b>Ligante</b>	<b>Custo / Kg (R\$)</b>
Cimento/MgO	9,99
Cimento/sínter	2,15
resina fenólica	6,44

Tabela 4.5: Custos reais (confeccção e descarte) para a fabricacção de moldes de areia com 5% de cimento de fosfato de magnésio (cimento/sínter) e moldes de areia com resina fenólica.

<b>Molde</b>	<b>Custo / Kg (R\$)</b>
Areia + cimento/MgO	0,628
Areia + cimento/sínter	0,236
Areia + resina fenólica	0,230

Pelos valores dos custos reais apresentados nas Tabelas 4.4 e 4.5, pode-se observar que os moldes confeccionados com a resina fenólica têm um custo aproximado ao dos moldes confeccionados com o sínter de MgO. Este fato representa uma viabilidade econômica na introduccção desse novo ligante no mercado. O custo do molde confeccionado com o ligante cimento/sínter poderia ser ainda menor após uma avaliacção dos custos de matérias-primas alternativas ou mesmo de diferentes fornecedores.

Ainda deve-se considerar que em um futuro próximo, poderá haver a proibicção e extincção da resina fenólica para utilizacção em fundicções.

Quanto aos valores obtidos para o ligante cimento de fosfato de magnésio confeccionado com óxido de magnésio calcinado, o custo é mais elevado. Isto ocorreu devido a utilizacção de MgO de elevada pureza, obtido pelo processo de coprecipitacção química, e cujo o custo ainda sofreu um aumento devido a energia gasta para a calcinacção do material em elevada temperatura.

Assim, vale ressaltar que tecnicamente o material desenvolvido neste projeto atende às necessidades das fundicções como um material alternativo a resina fenólica e, embora o ligante de cimento de fosfato de magnésio ainda apresente um custo elevado, esse custo é inferior ao do ligante resina fenólica, no caso do ligante de cimento ser produzido com o sínter de magnésia.

## 5 CONCLUSÕES

O cimento de fosfato de magnésio mostrou-se uma alternativa válida para utilização como ligante para moldes de areia para fundição. A não toxicidade e excelentes propriedades de adesão e de reprodução de detalhes do molde confeccionado com o cimento de fosfato de magnésio conferem a esse material o “status” de adequado para esta aplicação. Além disso, esse trabalho demonstrou que o cimento de fosfato de magnésio é viável economicamente.

O tempo de início de reação (pega) do cimento de fosfato de magnésio pode ser facilmente controlado pela quantidade de retardante (ácido bórico) adicionada. O molde confeccionado com areia e cimento de fosfato de magnésio apresentou uma boa resistência a verde, em alguns casos equivalente a dos moldes confeccionados com areia e resina fenólica. A colapsibilidade dos moldes de areia confeccionados com o cimento de fosfato de magnésio também se mostrou adequada para aplicação em escala industrial.

As peças metálicas, produzidas em moldes de areia com cimento de fosfato de magnésio, de ferro fundido nodular aparentemente não apresentaram nenhuma alteração significativa da sua microestrutura. Ensaio mais detalhados são necessários para assegurar que não há incorporação do fósforo, presente na composição do cimento de fosfato de magnésio, na estrutura do metal. Pelas análises realizadas nesse trabalho, não houve incorporação de fósforo do cimento de fosfato de magnésio na peça metálica solidificada.

Assim, a boa funcionalidade do cimento de fosfato de magnésio como ligante para moldes de areia para fundição, torna esse material promissor. Estudos ainda são necessários para detectar alternativas para minimizar o custo do cimento de fosfato de magnésio, bem como para avaliar sua reciclabilidade. Com a crescente preocupação com o meio ambiente e o crescimento de leis ambientais restringindo o uso de materiais tóxicos que

causem danos para o meio ambiente, o uso do cimento de fosfato de magnésio na Indústria de Fundição é uma alternativa válida e atual.

## 6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- Minimização do custo do cimento de fosfato de magnésio, como ligante para moldes de areia para fundição, através da utilização de reagentes alternativos.
- Avaliação de possíveis métodos para reciclagem e reaproveitamento dos resíduos de fundição produzidos a partir de moldes de areia confeccionados com o cimento de fosfato de magnésio
- Estudo da condutividade térmica em moldes de areia para fundição produzidos com o ligante cimento de fosfato de magnésio.
- Estudo da permeabilidade a gases de moldes de areia confeccionados com cimento de fosfato de magnésio.
- Avaliação da influência do cimento de fosfato de magnésio na microestrutura final de peças metálicas produzidas em moldes de areia com cimento de fosfato de magnésio.
- Estudo da molhabilidade do cimento de fosfato de magnésio: obtenção de uma quantidade ótima de água adicionada para cada composição areia + cimento.



## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BURGESS, W. A. **Identificação de Possíveis Riscos à Saúde do Trabalhador**. São Paulo: Ergo Editora Ltda.,1997. 540p.
- 2.- FILHO, M. P. C; DAVES, G. J. **Solidificação e Fundição de Metais e suas Ligas**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1978. 353p.
3. SIEGEL, M. **Apostila Fundição**. 15 ed. Associação Brasileira de Metais,1985.
4. ARRUDA, L.E. Pesquisa mapeia a indústria de fundição no Brasil. **Fundição e Serviços**, v. 54, p. 22-36, 1997.
5. COLPAERT, H. **Metalografia dos produtos siderúrgicos comuns**. São Paulo: Editora Edgar Blucher Ltda, 1974. 450p.
6. BOTTA, W. J. F. **Apostila Microestrutura e Propriedades de Materiais Metálicos**, DEMa, UFSCar.
7. CHIAVERINI, V. **Aços e Ferros Fundidos**. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 1998. 575p.
8. GREGOLIN, R. J.; SPINELLI, I. M. **Apostila Fundamentos de Fundição**, DEMa, UFSCar.
9. JUNIOR, T. R. Aspectos práticos do trabalho com aglomerantes à base de resina. **Fundição e Serviços**, v. 47, p. 29-38, 1996.
10. TILCH, W.; HASSE, S. Interações entre as areias de macho e a areia do circuito. **Fundição e Serviços**, v. 53, p. 30-47, 1997.
11. D'ELBOUX, F. A. **Minimização de descarte de areias de fundição**. 2000. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção) - Universidade Metodista de Piracicaba, Piracicaba.
12. DOLLINGER, C. F. **Determinação da Condutividade Térmica e Calor específico aparentes de moldes de areia e sua aplicação na simulação de Processos de Fundição**. 2002. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de São Carlos, UFSCar, São Carlos.



13. SOUZA, L. **Propriedades Físico-Químicas e morfologia de polímeros fenólicos**. 1991. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de São Carlos, UFSCar, São Carlos.
14. HARPER, C. A. **Handbook of Plastics and Elastomers**. Nova York: Editora McGraw-Hill, 1975. 450p.
15. MANO, E.L. **Polímeros como materiais de engenharia**. São Paulo: Editora Edgard Blucher LTDA, 1991. 325p.
16. PETERS, D. M. **Foundry Management & Technology**. Cleveland: Editora McGraw-Hill, 1995. 258p.
17. CAREY, P. R.; STURTZ, G. Sistemas de aglomerantes de areia à base de silicato. **Fundição e Serviços**, v. 54, p. 37-50, 1997.
18. MURRAY, G. S. A areia recuperada pode ter boa qualidade e produzir bons moldes. **Fundição e Serviços**, v. 45, p. 40-47, 1996.
19. SOUZA, H. C. Controle da emissão de poluentes começa com a identificação das suas fontes. **Fundição e Serviços**, v. 64, p. 22-26, 1998.
20. MARIOTTO, C.L. Regeneração das Areias de Fundição. Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S.A.-IPT, 2000.
21. Mc COMBE, C. Conheça os principais sistemas de recuperação de areia. **Fundição e Serviços**, v. 62, p. 18-33, 1998.
22. SARKAR, A.K. Phosphate Cement-Based Fast-Setting Binders. **Ceramic Bulletin**, v. 69, p. 234-237, 1990.
23. ROY, M.D. New Strong Cement Materials: Chemically Bonded Ceramics. **Articles Science**, v. 235, p. 651-658, 1987.
24. DOUBLE, D.D. Chemically Bonded Ceramics: Taking the Heat out of Making Ceramics. **Journal of Materials Education**, v. 12, p. 353-381, 1990.
25. SANT'ANNA, J.A.P.; MORELLI, M.R. Chemically Bonded MgO Mouldable Ceramics. **Acta Microscopia**, v. 7, p. 41-44, 1998.

26. SHAND, M.A. Magnesia Cements. **Premier Chemicals Research Center**, 1998 <<http://www.premierchemicals.com/corner/articles/cements.htm>>. Acesso em 27 jan. 2004.
27. VIPULANANDAN, C. Effect of clays and cement on the solidification/stabilization of phenol-contaminated soils. **Waste Management**, v. 15, p. 399-406, 1995.
28. WAGH, A. S.; JEONG, S. Y. Chemically Bonded Phosphate Ceramics: I, A Dissolution Model of Formation. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 86, p. 1838-1844, 2003.
29. REED, J. S. **Principles of Ceramics Processing**. New York John Wiley & Sons, 1995.
30. HALF, D. A.; STEVENS, R. Effect of Water Content on the Structure and Mechanical Properties of Magnesia-Phosphate Cement Mortar. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 81, p. 1550-1556, 1998.
31. YANG, Q.; WU, X. Factors influencing properties of phosphate cement-based binder for rapid repair of concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 29, p. 389-396, 1999.
32. SOUDÉE, E.; PÉRA, J. Mechanism of Setting Reaction in Magnesia – Phosphate Cements. **Cement and Concrete Research**, v. 30, p. 315-321, 2000.
33. SARKAR, A. K. Hydration/dehydration characteristics of struvite and dittmarite pertaining to magnesium ammonium phosphate cement systems. **Journal of Materials Science**, v. 26, p. 2514-2518, 1991.
34. XU, Y. & CHUNG, D. D. L. Effect of sand addition on the specific heat and thermal conductivity of cement. **Cement and Concrete Research**, v. 30, p. 59-61, 2000.
35. ABDELRAZIG, B. E. I. & SHARP J. H. A discussion of the papers on magnesia-phosphate cements by T. Sugama and L. E. Kukacka. **Cement and Concrete Research**, v. 15, p. 921-922, 1985.

36. SUGAMA, T.; L.E KUKACKA. Magnesium Monophosphate Cements derived from Diammonium Phosphate Solutions. **Cement and Concrete Research**, v. 13, p. 407-416, 1983.
37. ROOY, E. L. Aluminum and Aluminum Alloys. In: AMERICAN SOCIETY FOR METALS. **Metals Handbook**. 9 ed. Metal Park, OH: ASM International, 1988. p. 743-745.
38. DAVIS, J. R.; MILLS, K. M. Properties and Selection: Irons, Steels, and High-Performance Alloys. In: AMERICAN SOCIETY FOR METALS. **Metals Handbook** 10 ed. Materials Park, OH: 44073, 1990. p. 22-88.
39. CAHN, R. W.; HAASEN, P.; KRAMER, E.J. **Materials Science and Technology**. EDITORA, 1992. 567p.
40. CHINAGLIA, C. R. **Apostila Introdução a Microscopia Eletrônica de Varredura e Microanálise**, CCDM.
41. PADILHA, A. F.; AMBROZIO FILHO, F. **Técnicas de análise microestrutural**. São Paulo: Hemus Editora, 1985. 190 p.
42. SIMAL, A. L. **Apostila Estrutura e Propriedades de Polímeros**. DEMa, UFSCar, 1992.
43. SOUSA, S. A. **Ensaio Mecânicos de Materiais Metálicos**. São Paulo: Edgard Blucher, Ed. Da Universidade de São Paulo, 1974. 210p.
44. ROUQUEROL, J.; AVNIR, D.; FAIRBRIDGE, C. W.; EVERETT, D. H.; HAYNES, J. H.; PERNICONE, N.; RAMSAY, J. D. F.; SING, K. S. W.; UNGER, K. K. Recommendations for the characterization of porous solids. **International Union of Pure and Applied Chemistry**, v. 66, p. 1739-1758, 1994.
45. ISHIKAWA, T. T. **Apostila Curso a Técnica Metalográfica e sua Interpretação**. DEMa, UFSCar.
46. JEFFERY, G. H.; BASSET, J.; MENDHAM, J.; DENNEY, R. C. **VOGEL - Análise Química Quantitativa**. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 1992. 1123p.

47. ZAWRAY, M.F.M. **Characterization and sinterability of chemically precipitated phosphate-bearing magnesia grains.** Ceramics International, v. 27, p. 523-529, 2000.
48. ABDELRAZIG, B.E.I.; SHARP, J.H.; EL-JAZAIRI, B. **The chemical composition of mortars made from magnesia-phosphate cement.** Cement and Concrete Research, v. 18, p. 415-425, 1988.