

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

MARCELLO PEDERIVA PIASSA

Preparação de uma Areia Refratária Resinada para Consumo em
Aciaria

Lorena - SP
2019

MARCELLO PEDERIVA PIASSA

Preparação de uma Areia Refratária Resinada para Consumo em Aciaria

Dissertação apresentado à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo para a obtenção de título de Mestre em Ciências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química na área de Concentração em Desenvolvimento de Produtos e Processos.

Orientadora: Dra. Maria Lúcia Caetano
Pinto da Silva

Versão original

Lorena - SP

2019

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTA TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Automatizado
da Escola de Engenharia de Lorena,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Piassa, Marcello Pederiva
Preparação de uma Areia Refratária Resinada para
Consumo em Aciaria / Marcello Pederiva Piassa;
orientadora Maria Lúcia Caetano Pinto da Silva -
Versão Original. - Lorena, 2019.
79 p.

Dissertação (Mestrado em Ciências - Programa de Pós
Graduação em Engenharia Química na Área de
Desenvolvimento de Produtos e Processos) - Escola de
Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo.
2019

1. Fundação em casca. 2. Areia refratária. 3.
Abertura livre. 4. Sinterização. I. Título. II. Silva,
Maria Lúcia Caetano Pinto da, orient.

Aos meus familiares que sempre me apoiaram de diversas formas, a minha esposa pela compreensão e incentivo e ao meu pai (*In Memoriam*).

AGRADECIMENTOS

A minha mãe, por sempre incentivar a buscar os meus sonhos.

Ao meu irmão por fazer companhia a minha mãe nos momentos em que não pude estar presente.

À minha esposa pelo companheirismo e compreensão por estar ao meu lado nos momentos que tivemos que dizer não para que eu pudesse me dedicar ao mestrado.

Aos familiares de minha esposa que sempre me apoiaram.

A toda a Carbox em especial ao Omar Filho e a Stephanie por permitirem e incentivarem o estudo e por deixarem a empresa a disposição para realizar os experimentos no laboratório.

À minha orientadora, Maria Lucia, que acreditou no potencial do projeto e aceitou o desafio.

Ao Aníbal por todo conhecimento compartilhado e companheirismo.

Ao Rodrigo por suportar a minha ausência na empresa enquanto estava me dedicando aos estudos do mestrado.

Ao meu companheiro de laboratório Lula por realizar as análises químicas.

Ao Rogério Hein da UNESP-FEG por disponibilizar o microscópio.

Aos meus companheiros de mestrado Caio e Flávia por estarem sempre dispostos a me ajudar.

A todos os departamentos da EEL – USP por colocarem à disposição seus laboratórios e equipamentos.

Aos professores participantes da banca, por dedicarem uma parte do seu tempo e atenção à avaliação do meu trabalho.

*“Imagine no possessions
I wonder if you can
No need for greed or hunger
A brotherhood of man
Imagine all the people sharing all the
world, you”*

John Lennon

RESUMO

PIASSA, M. P. **Preparação de uma Areia Refratária Resinada para Consumo em Aciaria**. 2019. 79 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2019.

A crescente produção de aços com purezas maiores e a necessidade de alcançar o índice de 100% de abertura livre no lingotamento contínuo na indústria siderúrgica, leva as empresas que produzem areia refratária elaborarem produtos que garantam o bom desempenho do processo. Os processos de revestimentos são utilizados para melhorar ou conferir propriedades desejadas. As resinas orgânica e inorgânica são amplamente utilizadas em areias de quartzo na indústria de fundição. Este trabalho consiste na confecção de uma areia refratária resinada nacional.

Para esse estudo considerou-se os parâmetros utilizados no processo de revestimento de areia de quartzo aplicados ao processo de fundição em casca. Os parâmetros considerados para o revestimento foram: a resina; o catalisador e o desmoldante. As concentrações desses 3 fatores foram variados, resultando em 9 experimentos. A partir dos resultados experimentais, foram realizados 2 experimentos extras (10 e 11), variando-se somente a concentração de carbono, utilizando-se os parâmetros experimentais de melhor comportamento (experimento 7). Os resultados obtidos mostraram que os parâmetros selecionados foram suficientes para recobrir a areia refratária, formando uma película de resina. A resina alterou as propriedades físicas da areia precursora, como grau de sinterização que aumentou de 3 para 4, aproximando-se da areia padrão, bem como aumentou a temperatura de decomposição. Sendo assim o experimento 11, foi o que mais se aproximou das características físico-químicas com relação a areia padrão. Foi evidenciado também que a areia padrão utiliza uma resina diferente da escolhida nesse trabalho.

Palavras chaves: fundição em casca; areia refratária; abertura livre; sinterização.

ABSTRACT

PIASSA, M. P. **Preparation of a Coated Nozzle Filler Sand for Application on Continuous Casting**. 2019. 79 p. Dissertation (Master of Science) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2019.

The increasing production of steel with higher purity and the need to achieve the 100% free opening rate in continuous casting in the steel industry, makes companies producing nozzle filler sand that guarantee the good process's performance. Coating processes are used to improve or confer desired properties. Organic and inorganic resins are widely used in quartz sands in the foundry industry. This work consists on preparation of nacional coated nozzler filler sand.

For this study, parameters used to coating process on quartz sand applied to the shell moulding process were considered. The parameters studied were the content of resin, catalyst and parting agent. The concentrations of these 3 factors were varied, resulting in 9 experiments. From the experiments results, 2 extra experiments (10 and 11) were performed, varying only the carbon content, using the best behavior experimental parameters (experiment 7). The obtained results showed that the selected shell moulding parameters were sufficient to cover nozzle filler sand, forming a resin film. The binder altered the physical properties of the precursor sand, such as the degree of sintering that increased from 3 to 4, approaching the standard sand, as well as increasing the decomposition temperature. Thus, the 11 experiment was the one that most approached the physicochemical characteristics in about standard sand. It was evidenced that standard sand uses a different resin from that has been chosen on this work.

Keywords: shell moulding; nozzle filler sand; free opening; sintering behavior.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Processo de lingotamento contínuo.....	22
Figura 2 - Mecanismo de sinterização.	24
Figura 3 - Representação da válvula da panela.....	25
Figura 4 - Estrutura química do negro de fumo.....	27
Figura 5 - Estágios de transição da movimentação do material granular.....	28
Figura 6 - Método utilizado para medir o ângulo de repouso.	30
Figura 7 - Tipos e classificação do formato dos grãos.	31
Figura 8 - Comportamento de uma areia refratária com alto teor de umidade.....	32
Figura 9 - Formação de o-hidroximetilolfenol e p-hidroximetilolfenol.	35
Figura 10 - Condensação do hidroximetilolfenol.	35
Figura 11 - Isômeros do di(hidroxifenil)-metano (HFM).....	35
Figura 12 - Estrutura possível novolacas.	36
Figura 13 - Estrutura química de uma resina tipo resol.....	37
Figura 14 - Mecanismos de endurecimento de uma resina.	37
Figura 15 - Reação de condensação na própria molécula, com formação de uma quinona metídica.....	38
Figura 16 - Influencia do pH no tempo de gel de uma resina fundida.	39
Figura 17 - Análise Termogravimétrica de uma resina fenólica novolaca com HTMA.	40
Figura 18 - Imagem do esquema proposto.	45
Figura 19 - Aparato utilizado para o ensaio de fluidez e ângulo de repouso.....	49
Figura 20 - Forno elétrico.....	50
Figura 21 - Navícula 85mm x 12mm.	50
Figura 22 - Comparação entre areia padrão e a areia sem resina. Imagens obtidas pelo microscópio portátil.	53
Figura 23 - Comparação entre a areia padrão e a areia sem resina. Imagens obtidas pelo microscópio óptico.....	53
Figura 24 - Imagens de grão de quartzo e cromita da areia padrão e da areia sem resina obtidas no microscópio óptico.	54
Figura 25 - Imagens de grão de quartzo da areia padrão e da areia sem resina obtidas no microscópio óptico.....	54

Figura 26 - Comparação entre o padrão e a amostra com 3% de resina do experimento 1, imagens obtidas pelo microscópio portátil.....	55
Figura 27 - Imagem dos grãos de quartzo e cromita resinados no experimento 1 obtidos no microscópio óptico.....	56
Figura 28 - Comparação entre o padrão e a amostra com 4% de resina do experimento 4, imagens obtidas pelo microscópio portátil.....	57
Figura 29 - Formação de aglomerado na amostra com 4% de resina do experimento 4, imagens obtidas pelo microscópio de bancada.	58
Figura 30 - Imagem dos grãos de quartzo e cromita resinados no experimento 4 obtidos no microscópio óptico.....	58
Figura 31 - Comparação entre o padrão e a amostra com 5% de resina do experimento 7, imagens obtidas pelo microscópio portátil.....	59
Figura 32 - Formação de aglomerado na amostra com 5% de resina do experimento 7, imagens obtidas pelo microscópio de bancada.	60
Figura 33 - Imagem dos grãos de quartzo e cromita resinados no experimento 7 obtidos no microscópio óptico.....	60
Figura 34 - Imagem de todas as navículas após o ensaio de sinterização com o seu respectivo resultado.....	64
Figura 35 - Resultados obtidos pelo ensaio de sinterização. Amostra do areia padrão, sem resina, experimento 1, 4 e 7. Imagens obtidas pelo microscópio portátil.....	65
Figura 36 - Comparação entre os resultados obtidos nos experimentos com a Areia Padrão. Efeito da concentração de carbono no aspecto final da amostra. Imagens obtidas pelo microscópio portátil.....	66
Figura 37 - Resultados das curvas TGA para a areia padrão e a resina fenólica.	68
Figura 38 - Curvas TGA/DTG para a areia sem resina.....	69
Figura 39 - Curvas TGA/DTG para a areia do Experimento 1.	69
Figura 40 - Curvas TGA/DTG para a areia do Experimento 4.	70
Figura 41 - Curvas TGA/DTG para a areia do Experimento 7.	70
Figura 42 - Curvas TGA para as areias sem resina, experimentos 7, 10 e 11.	71
Figura 43 - Espectro do infravermelho para a Areia Padrão e Areia sem resina. .	73
Figura 44 - Espectros do infravermelho para a Resina Fenólica, Experimento 1, 4 e 7, com 5% de resina e sem carbono e com 5% de resina e 0,05% de carbono. ..	74

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição típica das matérias primas utilizada em uma areia refratária.	27
Tabela 2 - Proporções entre catalisador e desmoldantes adotadas.	46
Tabela 3 - Relação do número do experimento com a variação dos parâmetros da concentração de resina, massa, catalisador e desmoldante.....	47
Tabela 4 - Tabela utilizada para classificar o grau de sinterização para o ensaio de sinterização.	50
Tabela 5 - Resultado comparativo da composição química entre a areia sem resina e a areia padrão.	52
Tabela 6 - Resultado comparativo da distribuição granulométrica entre a areia sem resina e a areia padrão.	52
Tabela 7 - Resumo dos resultados dos experimentos 1 ao 9.	61
Tabela 8 - Resultado do ensaio de cura, comparando o resultado obtido de acordo com a sua concentração.	61
Tabela 9 - Resultado do carbono total da areia sem resina, padrão e do experimento de 1 ao 9.	62
Tabela 10 - Resultado do ensaio de fluidez e ângulo de repouso para a areia sem resina, areia padrão e do experimento 1 ao 9.....	63
Tabela 11 - Resultado do ensaio de fluidez, ângulo de repouso e sinterização para a areia sem resina, areia padrão, experimento 10 e 11.	67
Tabela 12 - Resultado de perda de massa (m), temperatura de início de degradação (Ti), temperatura final de degradação (Tf) e Total de perda de massa dados pela curva TGA e temperatura de maior velocidade de perda de massa dada pela curva DTG (dT) das respectivas amostras.	72

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
2	OBJETIVOS	20
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
3.1	Aço	21
3.2	Aciaria	21
3.3	Lingotamento Contínuo.....	22
3.4	Processo de Sinterização.....	23
3.5	Areia Refratária	24
3.5.1	Propriedades físico-químicas do material granulado	28
3.5.2	Influência do tamanho do grão	29
3.5.3	Influência da distribuição granulométrica	30
3.5.4	Influência do formato dos Grãos	30
3.5.5	Influência da Umidade	31
3.6	Processos de Revestimentos	32
3.6.1	Resinas Fenólicas	33
3.7	Areia resinada aplicada a fundição em casca	41
4	MATERIAIS E MÉTODOS	45
4.1	Preparo da areia refratária resinada.....	45
4.2	Composição Química	47
4.3	Teste de Granulometria	47
4.4	Caracterização do Formato dos Grãos e Recobrimento	48
4.5	Ensaio de Cura	48
4.6	Análise de carbono total	48
4.7	Ensaio de fluidez e ângulo de repouso.....	48
4.8	Ensaio de Sinterização	49
4.9	Termogravimetria (TGA) e Termogravimetria Derivada (DTG).....	51
4.10	Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	51
5	RESULTADOS	52
5.1	Composição Química, distribuição granulométrica e umidade.....	52
5.2	Caracterização entre o areia padrão e a areia sem resina	52
5.2.1	Experimento 1, 2 e 3.....	54
5.2.2	Experimento 4, 5 e 6.....	56
5.2.3	Experimento 7, 8 e 9.....	59
5.3	Ensaio de Cura	61
5.4	Análise de Carbono Total.....	62
5.5	Ensaio de fluidez e cálculo do ângulo de repouso	62
5.6	Ensaio de sinterização	63
5.7	Termogravimetria (TGA) e Termogravimetria Derivada (DTG).....	68
5.8	Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	73
6	CONCLUSÕES	76
	REFERÊNCIAS	77

1 INTRODUÇÃO

Em um mundo cada vez mais competitivo as pressões para redução de custos e aumento de produtividade também impactaram o setor siderúrgico que tem se esforçado para aprimorar suas técnicas no lingotamento contínuo. O processo de lingotamento contínuo é o mais empregado atualmente nas aciarias devido a sua alta produtividade. Esse tipo de processo não somente envolve a produção de aços ao carbono, mas também aços especiais que requerem controles de processos e insumos ainda mais elaborados (ARAUJO, 1997a).

A abertura livre da panela é uma etapa esperada para a continuidade da produção do aço. A não abertura livre da panela pode provocar interrupção do fluxo e problemas operacionais, além de expor os operadores a riscos de acidentes e perda de produtividade. Para evitar a não abertura, fornecedores de areia refratária vem desenvolvendo seus produtos para alcançarem 100% de abertura livre. O desempenho da areia refratária está ligado ao seu grau de sinterização. O quanto a areia refratária sinteriza está conectado principalmente as suas características físicas como granulometria, formato do grão e teor de umidade (STEELMAKING INTERNATIONAL SEMINAR, 2008).

Para conferir propriedades extras aos materiais, são utilizadas resinas para esse propósito. Os revestimentos que são aplicados à engenharia de superfície são usados para proteção de componentes, degradação térmica ou corrosiva. Podem melhorar a resistência ao desgaste e a dureza do material, por exemplo. Para a escolha da resina a ser aplicada, devem ser considerados vários fatores como: compatibilidade, natureza da superfície, tempo e velocidade da aplicação, custo, segurança, impacto ambiental, propriedades de revestimento desejadas e projeto estrutural. Muitas vezes a seleção da resina se dá por um processo de eliminação, pois primeiro se determina as propriedades a conferir para depois selecionar a resina mais apropriada a aplicar (ASTHANA; KUMAR; DAHOTRE, 2015).

Existem alguns casos que são utilizados processos de revestimento para melhorar a fluidez do material e diminuir a segregação na mistura sólida pela modificação do formato do grão (HASHIMOTO; SATOH; IWASAKI, 2005).

Na indústria de fundição, a resina tem por objetivo alterar as propriedades mecânicas como: dureza, resistência a compressão, colapsabilidade, resistência à tração, resistências a altas temperaturas, resistência ao cisalhamento e

permeabilidade do aço líquido. Essas propriedades dependem da concentração de resina, de agente de endurecimento, de aditivos e do tempo de cura. A resina pode ser de origem orgânica ou inorgânica (STAUDER; HARMUTH; SCHUMACHER, 2018; SUREKHA et al., 2014).

Quando se deseja obter peças com melhores propriedades mecânicas, aplica-se resina à superfície da areia. O resinamento em alguns processos na fundição se faz necessário, pois quando o metal líquido entra em contato com a areia de moldagem, a interface metal/areia pode promover alteração física e/ou química na areia de moldagem. A alteração física pode causar penetração do metal líquido nos poros do molde, causando superfície rugosa nas peças. Por outro lado, a alteração química ocorre devido a uma reação entre a areia e o metal. Quando utiliza-se resinas orgânicas a formação de gases a base de carbono, pode levar ao aumento do teor de carbono na superfície da peça e provocar alterações nas propriedades superficiais (BROWN, 2000).

Um exemplo de resina orgânica utilizado na fundição são as resinas fenólicas, do tipo novolaca ou resol, que são selecionadas devido a suas propriedades físicas favoráveis, como por exemplo por possuírem a melhor resistência ao calor. Possuem excelente estabilidade dimensional, resistência a deformação, a ácidos, a solventes orgânicos e a água, além de serem bons isolantes elétricos. Sua alta capacidade de formar ligações cruzadas densas e propriedades adesivas, proporciona alta resistência térmica. São comumente utilizadas no processo fundição em casca (shell moulding) e tem por objetivo produzir peças de metal utilizando areia de quartzo revestida. (DETLEFSEN, 2002; SAKAKIBARA et al., 1994).

Para as resinas inorgânicas aplicadas em fundição, as mais utilizadas são as de silicato de sódio. Embora areias revestidas com silicato de sódio sejam bastante usadas por terem baixo custo, possuem desvantagens em relação a resinas orgânicas, pois sua molhabilidade nos grãos de quartzos são menos eficientes. (IZDEBSKA-SZANDA; BALINSKI, 2011).

Vale salientar que no Brasil ainda não existe a produção de areia refratária revestida, não se encontrando na literatura artigos específicos de processos de revestimento em areia refratária. Portanto, a proposta desse trabalho é um processo tecnológico e inovador.

Neste projeto, usou-se a resina fenólica do tipo novolaca e aplicou-se os parâmetros utilizados no revestimento de areias para o processo de fundição em

casca no revestimento das areias refratárias. O propósito é utilizar processos de revestimentos para conferir melhores propriedades mecânicas à areia refratária. O embasamento se deu em exemplos de areia de cromita e quartzo revestidos utilizados na indústria de fundição (SUREKHA et al., 2013; BEELEY, 2001). As proporções entre as quantidades de resina, de catalisador e de desmoldante foram variadas para avaliar a influência de cada uma das variáveis. Dessas combinações, 9 experimentos foram realizados que foram comparados com uma areia refratária resinada existente no mercado, a qual foi designada como areia padrão. Após a caracterização e avaliação dos 9 experimentos, foram preparadas mais 2 amostras (experimento 10 e 11) com diferentes concentrações de carbono, utilizando a amostra de melhor comportamento, tentando melhorar o aspecto visual em conformidade com a areia padrão.

2 OBJETIVOS

O objeto de estudo será a areia refratária utilizada para preencher a válvula gaveta. Este trabalho propõe a preparação de uma areia refratária revestida a partir de uma areia refratária comercialmente utilizada no lingotamento contínuo, porém sem ser resinada. Para isso, foi utilizado como base o processo de revestimento aplicado em areia de fundição para fundição em casca, objetivando alcançar uma areia refratária resinada produzida nacionalmente e de qualidade superior a areia refratária precursora. As amostras foram avaliadas comparativamente com uma areia padrão pelos ensaios de composição química, distribuição granulométrica, carbono total, aspecto visual, fluidez, ângulo de repouso, grau de sinterização, termogravimetria (TGA) e por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Aço

O aço é a mistura sólida, principalmente, entre o elemento ferro e carbono. Os aços são classificados de acordo com a sua concentração de carbono em sua composição. Aços com baixo teor de carbono possuem no máximo 0,25% de carbono. Teores entre 0,3 e 0,6% são considerados aços de médio carbono. Acima de 2%, mais especificamente entre 2, 3 e 4% de carbono, o material passa a chamar-se ferro fundido. Em altos fornos, obtém-se o ferro gusa que possui 3% de carbono. Para aços ligas, podem ser empregados outros componentes como Cromo, Molibdênio, Vanádio, etc. Os elementos-ligas são adicionados para conferir propriedades desejadas (ARAUJO, 1997a).

- a) Melhores propriedades mecânicas a altas e baixas temperaturas;
- b) Aumento de resistência a corrosão química e oxidação em temperaturas altas;
- c) Melhorar o controle de parâmetros que influenciam na temperabilidade (termo utilizado para descrever a habilidade de uma liga de ser endurecida pela formação da martensita)

O ajuste da composição do aço fundido é realizado na Metalurgia Secundária. Nela pode melhorar a qualidade do aço aumentando seu grau de pureza, baixar o teor de inclusões, baixar o teor de carbono, melhorar o controle de temperatura, melhorar a homogeneidade na composição química entre outras. Dependendo do aço desejado, essa etapa encarece o produto, pois além de processos mais elaborados e caros são adicionados elementos-ligas de alto valor agregado (ARAUJO, 1997b).

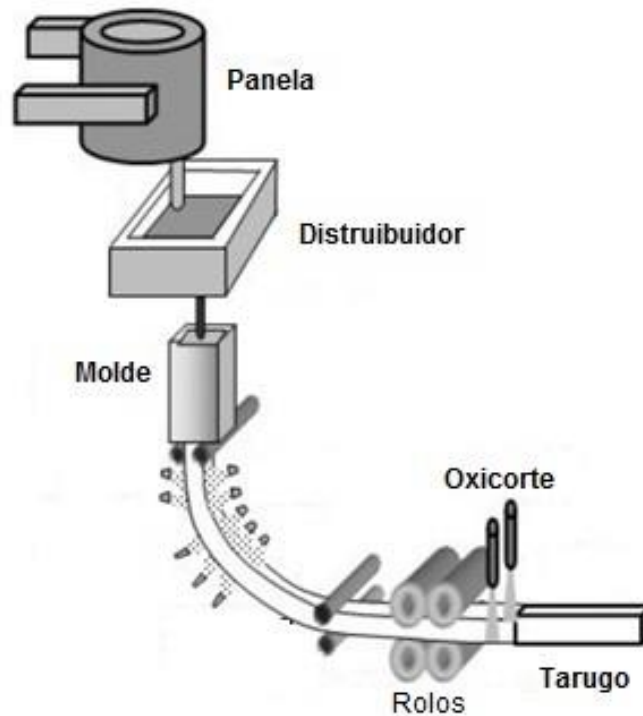
3.2 Aciaria

A aciaria em uma indústria siderúrgica é a área responsável em produzir o aço, desde o beneficiamento do ferro gusa até o lingotamento em tarugos ou placas. Dentro da área da aciaria podemos identificar basicamente o convertedor, onde o ferro gusa é transformado em aço, os refinamentos primário e secundário, onde são adicionados ao produto elementos de liga e conferido propriedades especiais e por último, o lingotamento contínuo (ARAUJO, 1997a).

3.3 Lingotamento Contínuo

O processo de lingotamento contínuo consiste em três etapas fundamentais, a Figura 1 resume o processo:

Figura 1 - Processo de lingotamento contínuo.



Fonte: Adaptado SANTOS et al. (2005).

Primeiro o metal líquido é vazado em uma panela dotada de uma válvula gaveta e em seguida essa panela é alocada acima do distribuidor. Em todo o processo de transporte, do forno onde o metal líquido é vazado até se posicionar em cima do distribuidor, a válvula gaveta permanece fechada e vedada por um insumo chamado areia refratária. Ao iniciar o processo de abertura da válvula, a areia refratária tem papel fundamental para que essa abertura ocorra de forma livre e sem bloqueio do fluxo contínuo. Durante a permanência do metal líquido na panela, o aço é continuamente homogeneizado, para garantir a uniformidade da temperatura e auxiliar na segregação de macro-inclusões. O metal líquido segue para segunda etapa, o distribuidor. Esse equipamento possui revestimento refratário e tem como objetivo alimentar continuamente o molde com metal líquido, isento de escória, a uma vazão adequada. O distribuidor é fixo e está posicionado acima do molde. Possui a função

de repartir o fluxo de metal entre os veios, absorver inclusões não metálicas (impurezas), remover cascões que se forma e evitar a reoxidação do aço líquido. O tubo que faz a conexão entre o distribuidor e molde se chama válvula submersa. Na terceira etapa, no molde, o metal fundido começa a se solidificar e tomar formato, formando as placas ou tarugos de aço solidificado. No molde uma camada periférica sólida se forma enquanto o núcleo permanece líquido. O interior se solidifica após a placa ou tarugo deixar o molde. Utiliza-se água direto na superfície exterior como fluido refrigerante. Os roletes de extração são quem controlam a velocidade de produção. Para evitar o atrito e aderência da camada solidificada nas paredes do equipamento, o molde possui uma oscilação vertical característica. A espessura da camada exterior que se forma inicialmente deve suportar a pressão ferrostática do núcleo líquido. Para isso, o comprimento do molde deve ser suficiente para formar uma casca resistente. Na sequência as placas ou tarugos são cortados (oxicorte) em tamanhos desejados (ARAUJO, 1997a).

3.4 Processo de Sinterização

A compreensão de como a sinterização se forma e desenvolve é fundamental para entender o funcionamento da areia refratária na panela e o quão importante é esse insumo à continuação do lingotamento sem prejuízos às empresas. A sinterização é o processo pelo qual grãos compactados ou não, solidificam-se parcialmente quando são submetidos a temperaturas abaixo do ponto de fusão da substância pura ou do componente principal da mistura. No processo ocorre diminuição da superfície específica, conseqüentemente densificando o material. Os grãos adjacentes chegam a formar pontes entre si, criando uma conexão sem chegar a se fundirem (AMBOS et al., 2016).

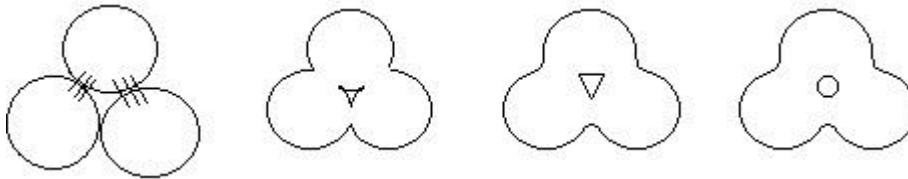
Existem 6 fenômenos conhecidos que ocorrem durante a sinterização. A sequência de como eles ocorrem dependerá das características de cada material (CREMONEZI, 2009):

- a) Soldagem entre as partículas;
- b) Crescimento de pontes e diminuição da área superficial;
- c) Arredondamento dos poros;
- d) Fechamento dos canais que interligam os poros;

- e) Contração dos poros e densificação;
- f) Coalescimento e crescimento dos poros.

Em um primeiro momento, a sinterização ocorre pela difusão atômica entre os grãos adjacentes, formando assim a ponte. Com o aumento da temperatura a ponte torna-se ainda maior. Na sequência os poros intercomunicantes começam a se fechar e ao mesmo tempo, os poros começam a se arredondar. Nessa etapa a sinterização faz com que os grãos cresçam. A temperatura ainda sendo elevada, o material começa a intensificar as suas propriedades mecânicas e nesse ponto as características do material sinterizado são formadas. Por fim, os poros restantes irão coalescer e crescer, eliminando os poros que são pequenos e estão isolados em relação aos poros maiores. A Figura 2 representa o mecanismo de sinterização descrito (CREMONEZI, 2009).

Figura 2 - Mecanismo de sinterização.



Fonte: Adaptado CREMONEZI (2009).

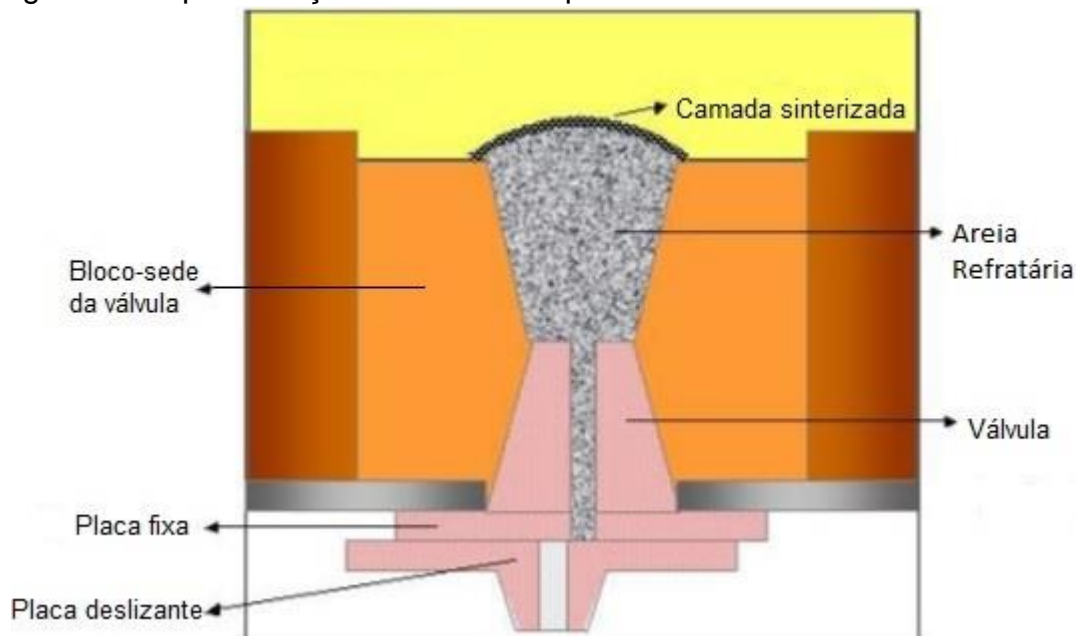
3.5 Areia Refratária

Entre os vários insumos utilizados para auxiliar o processo de lingotamento contínuo do aço, encontra-se a areia refratária. A areia refratária é uma mistura entre materiais minerais ou sintéticos e fontes de carbono. O principal objetivo é alcançar a maior taxa possível de aberturas livres das panelas para garantir o fluxo da produção. Além da composição química, o desempenho da areia refratária é influenciado principalmente pelo arranjo granulométrico, formato dos grãos (angular ou esférica) e fases cristalinas das matérias primas utilizadas (FARSHIDFAR; KAKROUDI, 2012).

Para evitar o contato direto entre o metal fundido e a válvula, utiliza-se a areia refratária. A função da areia vai além de somente vedar, ela possui papel importante para a fabricação do aço. O evento da não abertura instantânea da válvula tem implicações negativas na produtividade e na segurança das operações da aciaria. A

temperatura que a areia está sujeita dentro da panela está em torno de 1650 °C, mas podendo ultrapassar os 1700 °C.

Figura 3 - Representação da válvula da panela.



Fonte: Adaptado STEELMAKING INTERNATIONAL SEMINAR (2008).

A válvula é toda preenchida com a areia, como pode ser visualizado na Figura 3, e então o metal líquido é despejado. Devido à alta temperatura do metal essa areia forma uma camada sinterizada adequada que irá evitar a penetração do metal líquido na areia, e possibilitar a abertura livre da panela (KOBAYASHI et al., 2014). A válvula possui a extremidade inferior em contato direto com o meio externo e está submetida a um gradiente de temperatura que se não fosse vedada adequadamente o aço ocuparia o canal, solidificaria e haveria o bloqueio da válvula, não ocorrendo a abertura livre da panela. Quando há esse bloqueio, utiliza-se uma tubulação com fluxo de oxigênio para promover a desobstrução. Esse procedimento apresenta alguns inconvenientes (STEELMAKING INTERNATIONAL SEMINAR, 2008):

- a) Expõe os operadores a risco de acidentes;
- b) Impacta na qualidade do metal líquido, pois, o oxigênio promove a oxidação;
- c) Interrompe a sequência produtiva.

Quando se trata de aços de alta pureza ou elementos de ligas nobres dissolvidos, a abertura livre deve ser garantida pela areia refratária. Caso haja a não abertura e seja necessário utilizar oxigênio, o metal líquido é reoxidado e o aço especial preparado previamente, pode perder as características iniciais. Podendo ser rebaixado a aço comum e causar prejuízos. Devido a isso, areias refratárias são estudadas e melhoradas para que o seu desempenho seja cada vez melhor (STEELMAKING CONFERENCE, 1993).

A areia deve ser fabricada de acordo com a necessidade de cada aplicação, pois vários parâmetros devem ser avaliados em seu desenvolvimento, como (STEELMAKING INTERNATIONAL SEMINAR, 2008):

- a) Tamanho, dimensões e capacidade da válvula;
- b) Tempo que a areia fica em contato com o metal líquido;
- c) Tipo de metal a ser produzido;
- d) Temperatura do metal líquido.

Além das características físicas da válvula, as características físicas que influenciam o desempenho da areia refratária são (TSENG et al., 2012):

- a) Refratariedade;
- b) Distribuição granulométrica;
- c) Densidade;
- d) Coeficiente de expansão térmica;
- e) Ângulo de repouso;
- f) Fluidez;

Os minerais utilizados em sua fabricação são as areias de quartzo (PLATIAS; VATALIS; CHARALAMPIDES, 2014), a de cromita e de zircônio e fonte de carbono como o grafite, o negro de fumo e o coque. Em algumas formulações pode-se adicionar óxidos de sódio e de potássio para obter um melhor controle da sinterização (STEELMAKING INTERNATIONAL SEMINAR, 2008).

A Tabela 1 mostra uma composição típica de areia refratária.

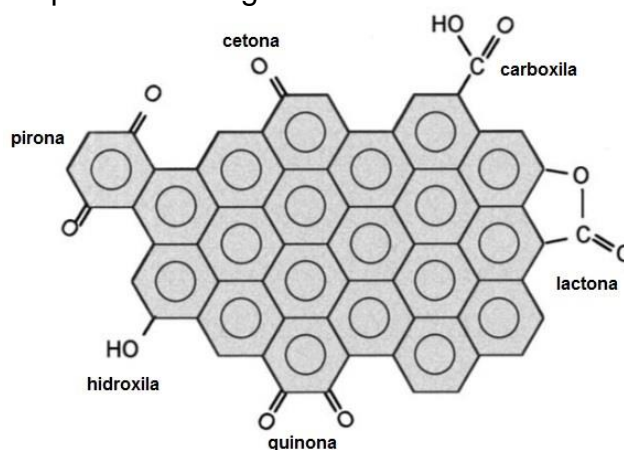
Tabela 1 - Composição típica das matérias primas utilizada em uma areia refratária.

Matéria Prima	Porcentagem
Areia de Cromita	68,85%
Areia de Quartzo	30,0%
Carbono	0,15%

Fonte: próprio autor.

O carbono tem várias propriedades importantes no desempenho da areia refratária. Ele é utilizado para controlar a velocidade de sinterização, como lubrificante, pois promove o melhor fluxo da areia e como inibidor dos espaços intergranulares, impedindo que o metal líquido penetre, ou seja, diminuindo a sua molhabilidade ao aço líquido (CRUZ et al., 2016). Na Figura 4 está representado a estrutura química do negro de fumo e seus grupos funcionais (cetona, carboxila, lactona, hidroxila, quinona e pirona) (LEBLANC, 2002).

Figura 4 - Estrutura química do negro de fumo.



Fonte: Adaptado LEBLANC (2002).

A sinterização é função das propriedades das matérias primas e da mistura, mas é especialmente influenciada pelo tamanho das partículas e concentração de carbono.

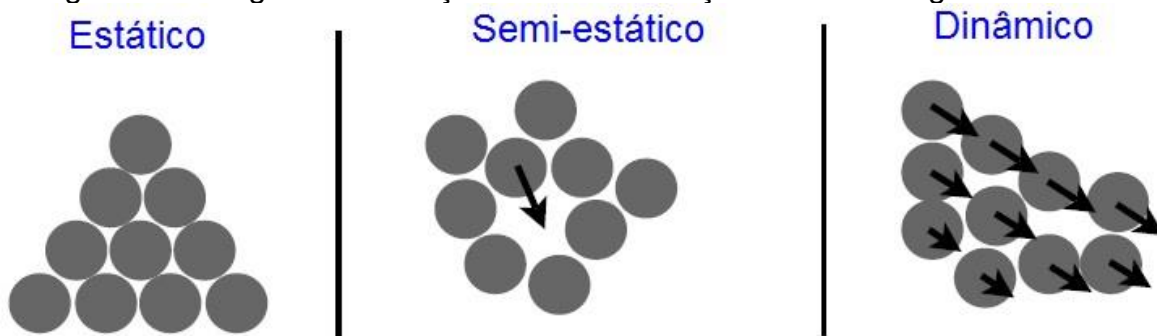
A espessura da camada sinterizada formada, também está relacionada as variáveis intrínsecas de cada processo como a pressão ferroestática sobre a camada, temperatura do metal líquido e o tempo de contato com a areia.

Pequenas variações na composição química, influenciam muito pouco no desempenho da areia refratária na aciaria (FARSHIDFAR; KAKROUDI, 2012).

3.5.1 Propriedades físico-químicas do material granulado

Os materiais granulados possuem propriedades específicas que devem ser estudadas. Embora sejam largamente utilizados em vários processos industriais, a compreensão do estado granular ainda é pequena. Quando material granular forma uma pilha em um compartimento fechado suas propriedades são rudemente comparadas a um material sólido. Quando esse compartimento é levemente inclinado, os grãos que estão na superfície, comportam-se como se fossem líquidos. Quando recipiente sofre uma pequena vibração, os grãos irão se rearranjar e compactar, formando pilhas de volumes menores. Caso o compartimento seja agitado fortemente, os grãos irão colidir uns com os outros e irão se comportar como se fosse um gás. Para qualquer processo industrial que utilize material granulado, as etapas de manipulação do produto estão sujeitas às transições entre os estágios estáticos, semi-estáticos e dinâmicos (LUMAY et al., 2012). A Figura 5 ilustra os estágios:

Figura 5 - Estágios de transição da movimentação do material granular.



Fonte: Adaptado LUMAY et al. (2012).

A movimentação e a inércia dos grãos em uma pilha de material é influenciada por três tipos de forças:

- 1) Repulsão estérica
- 2) Atrito
- 3) Coesão

As forças coesivas atuam quando há dissolvido ao grão algum fluido. Dessa forma os materiais granulares podem ser divididos em coesivos ou não coesivos.

A força de repulsão estérica está relacionado à geometria dos grãos. A força de atrito está relacionado a superfície e natureza química do grão. As forças coesivas é devido à presença do fluido. Sua natureza química poderá induzir interações do tipo elétrica (ligação de hidrogênio), van der Waals e dipolo-dipolo (LUMAY et al., 2012).

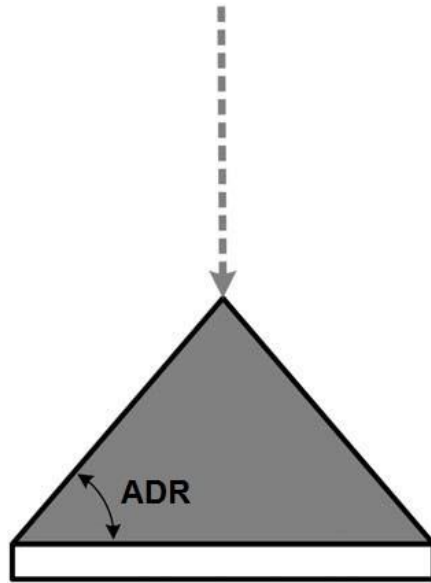
3.5.2 Influência do tamanho do grão

O tamanho do grão influência nas propriedades físicas do material granulado. Grãos muito grandes não sofrem influência das forças coesivas. Para grãos com tamanho abaixo de $50\mu\text{m}$ as forças coesivas começam a atuar e o material começa a perder suas propriedades de escoamento formando aglomerados. O ângulo de repouso do material é inversamente proporcional ao tamanho do grão. A medida que o grão vai aumentando de tamanho o ângulo de repouso diminui e consequentemente o material flui melhor (LUMAY et al., 2012).

O valor do ângulo de repouso está ligado ao escoamento dos pós e materiais granulados. Materiais com valores de ângulos de repouso abaixo de 30° possuem boa fluidez, entre 30° e 45° escoam com pouca dificuldade, entre 45° e 55° escoam com muita dificuldade e acima de 55° possuem fluidez limitada. O ensaio de fluidez é simples e rápido de fazer. Utiliza-se um funil e uma base circular com diâmetro conhecido (XU et al., 2017). O ensaio consiste em despejar o material do funil à base circular até não haver mais acúmulo de material à pilha (GELDART et al., 2006).

A Figura 6 representa como o ângulo de repouso pode ser medido (KRANTZ; ZHANG; ZHU, 2009):

Figura 6 - Método utilizado para medir o ângulo de repouso.



Fonte: Adaptado KRANTZ, ZHANG e ZHU (2009).

3.5.3 Influência da distribuição granulométrica

A granulometria das partículas é de suma importância para a manutenção do fluxo quando a válvula é aberta. A distribuição do tamanho da partícula é um fator importante, pois tem influência sobre o poder de penetração do metal líquido e a fluidez. Quanto maior o tamanho da partícula, maior será a porosidade da mistura e consequentemente maior a possibilidade de penetração do metal (CRUZ et al., 2016). A permeabilidade da areia refratária aumenta com o aumento da porosidade, sendo assim o metal líquido irá se infiltrar na areia, solidificando e inibindo a abertura livre da panela (FARSHIDFAR; KAKROUDI, 2012).

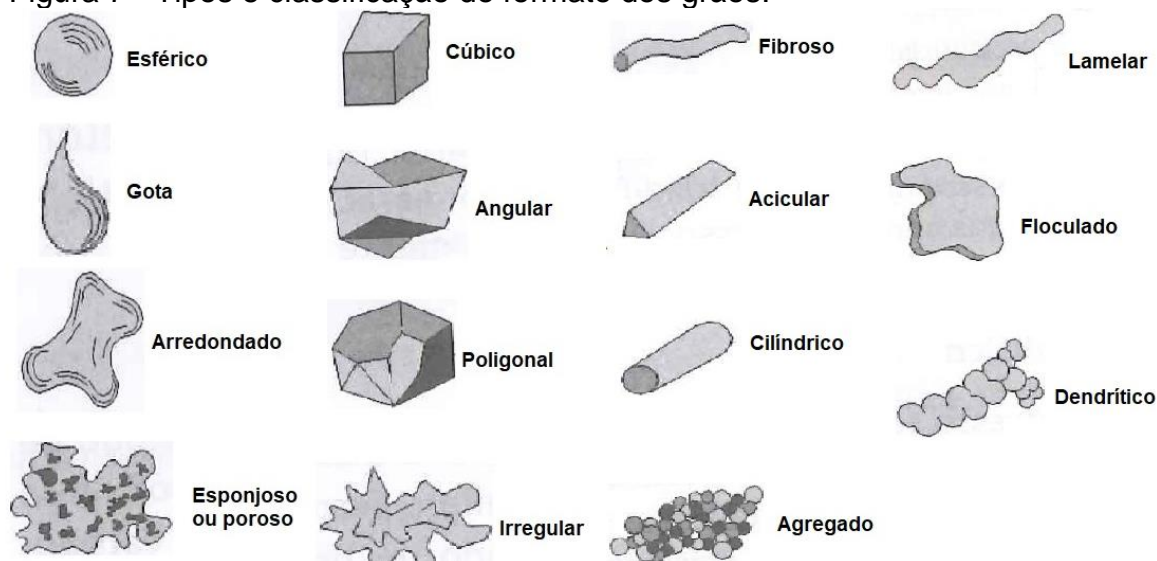
A homogeneidade da mistura sólida está ligada a sua distribuição granulométrica. Quanto maior for a presença de grãos de diferentes tamanhos, maior será a dificuldade em obter uma mistura homogênea (LUMAY et al., 2012).

3.5.4 Influência do formato dos Grãos

O formato do grão é importante quando o seu tamanho é grande suficiente para não sofrer influência das forças coesivas. Grãos com tamanhos acima de $50\mu\text{m}$ requerem mais energia para se moverem, sendo o formato um parâmetro importante para a fluidez. Grãos regulares irão escoar melhor (LUMAY et al., 2012).

A Figura 7 representa os diferentes formatos de grãos e sua classificação:

Figura 7 - Tipos e classificação do formato dos grãos.



Fonte: Adaptado CREMONEZI (2009).

Grãos que possuem formatos regulares são capazes de compactar mais e conseqüentemente a densidade será alta e sua área superficial será baixa. Devido a isso o material possui boa escoabilidade e compressibilidade.

3.5.5 Influência da Umidade

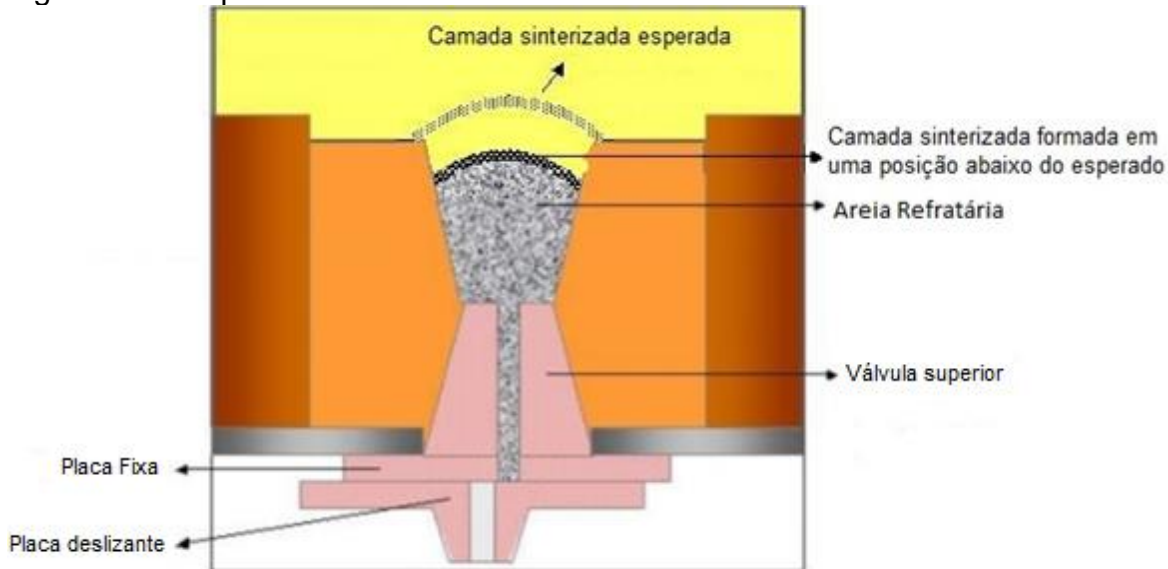
O teor de umidade na areia refratária influencia no seu desempenho para abertura livre da panela. Estudos mostram que o aumento do teor de umidade em areia refratária faz com que a resistência da camada sinterizada seja reduzida. Duas teorias são aceitas:

1) Normalmente a camada sinterizada é formada acima do bloco sede da válvula (Figura 3). Quando a coesão do material sinterizado é reduzida ou a sinterização não ocorre em tempo hábil, partículas de areia refratária são removidas da válvula, devido ao arraste do metal líquido que está em constante agitação. Isso irá provocar mau desempenho da areia. Sendo assim a camada sinterizada definitiva irá se formar abaixo da posição ideal (Figura 8), e conseqüentemente terá uma superfície de contato menor do que a usual e com maior dificuldade de ruptura.

2) A densidade da camada diminui devido a porosidade e o metal líquido tem mais facilidade para penetrar na areia e solidificar-se, aumentando excessivamente a resistência da camada sinterizada.

De acordo com o estudo as duas situações podem ocorrer simultaneamente (STEELMAKING INTERNATIONAL SEMINAR, 2008).

Figura 8 - Comportamento de uma areia refratária com alto teor de umidade.



Fonte: Adaptado STEELMAKING INTERNATIONAL SEMINAR (2008).

3.6 Processos de Revestimentos

O processo de revestimento parte do princípio que seja aplicado uma substância que possa se aderir a superfície do material e como consequência aprimorar propriedades físicas e químicas desejadas (ASTHANA; KUMAR; DAHOTRE, 2015). A substância pode ser de natureza inorgânica ou orgânica.

A resina inorgânica mais comumente aplicada para revestir grãos de areia para fundição são as resinas a base de silicato de sódio devido ao seu baixo custo (IZDEBSKA-SZANDA; BALINSKI, 2011).

Alguns exemplos de resinas orgânicas são fenólica, furânica e melamina. Essas resinas são utilizadas na indústria de fundição como material de revestimento para areias de quartzo (BIRON, 2014). Em alguns caso são aplicados resinas fenólicas em areias de cromita (SUREKHA et al., 2013). A resina fenólica possui propriedades como alta resistência ao calor e baixa eliminação de gases durante o aquecimento, características estas muito interessantes quando há a necessidade de se submeter o material a altas temperaturas. Para areias que são utilizadas no processo de fundição em casca, as resinas fenólicas são largamente empregadas (BIRON, 2014).

3.6.1 Resinas Fenólicas

Resinas fenólicas podem ser encontradas no estado sólido ou líquido. No estado sólido, são comercializadas em pedaços, flocos, pós ou pastilhas e no estado líquido são diluídas em solventes orgânicos (DETLEFSEN, 2002).

As resinas fenólicas são produzidas pela reação de condensação do fenol ou mistura desses com um aldeído. Fenol e cresol são os mais largamente utilizados como fenóis, enquanto como aldeídos são utilizados os formaldeídos e em menor quantidade o furfural (BRYDSON, 1999).

3.6.1.1 Fenóis

O fenol era obtido pela destilação utilizando alcatrão e em seguida esse óleo intermediário era tratado com hidróxido de sódio para extrair o fenol. Esse processo foi muito utilizado, mas devido o crescente consumo de fenol, esse composto é obtido sinteticamente através do benzeno. Outros métodos são empregados também como o processo de sulfonação, de Raschig e do cumeno. O fenol sintético é um produto puro que apresenta vantagens, pois oferece menor variabilidade nas reações de condensação. Na destilação do alcatrão, são obtidos outros fenóis. Dentre todos fenóis possíveis de se obter os três cresóis (orto, meta e para-cresol) a posição meta e para são os mais importantes. Os cresóis são encontrados no ácido cresílico, que é uma mistura dos três isômeros, em conjunto com alguns xilenóis e óleos neutros. Essa mistura deriva da destilação do alcatrão. O m-cresol é o único isômero de interesse, pois possui as três posições reativas necessárias para formar as ligações cruzadas na reação de cura. Na mistura, o isômero orto é facilmente removido por destilação, mas os isômeros meta e para são de difícil separação devido ao seu ponto de ebulição próximos, sendo assim utiliza-se a mistura deles (BRYDSON, 1999).

3.6.1.2 Aldeído

O formaldeído (metanal) é o aldeído mais empregado para a fabricação de resinas fenólicas. Normalmente é utilizado na forma de solução aquosa contendo formaldeído a 37% em massa. Na solução deve estar presente de 0,5 a 10 % de metanol para garantir a estabilidade da solução e impedir a formação de polímeros. Furfural é pouco

utilizado para a produção desse tipo de resina, mas pode ser utilizado como alternativa, é usado quando se deseja boas propriedades de fluidez aplicados a pós de moldagem (BRYDSON, 1999).

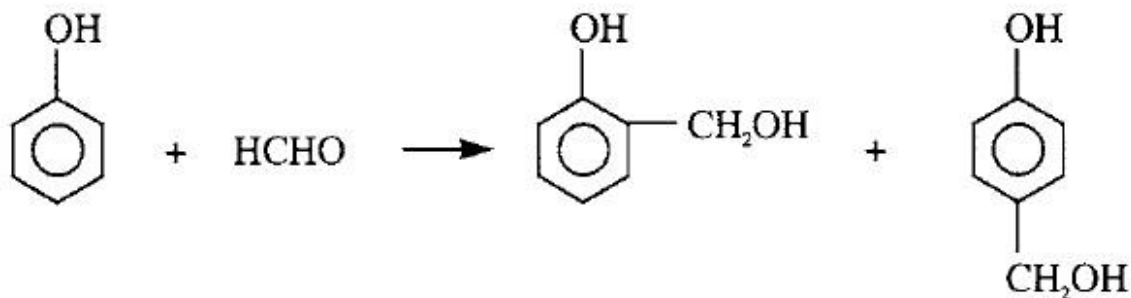
3.6.1.3 Reação de condensação

Embora as resinas fenólicas tenham sido largamente utilizadas, sua estrutura química ainda não é conhecida detalhadamente. Sua estrutura é complexa e as várias formas presentes na formulação dependem da proporção de fenol e formaldeído empregada, do pH da mistura, da temperatura de reação e da forma de adição dos reagentes. A reação entre fenol e formaldeído envolve uma reação de condensação a qual direciona, sob condições apropriadas, as ligações cruzadas de uma estrutura de polímero. Para uma aplicação comercial, é necessário produzir um polímero de fácil manuseio, fundível e de baixo peso molecular que quando desejado, possa ser transformado em um polímero com ligações cruzadas. Por exemplo, na produção de uma resina fenólica para moldagem é feita uma resina de baixa massa molecular por condensação de fenol e formaldeído. A esta resina são adicionados outros ingredientes e essa mistura é moída até um pó e o produto é aquecido sob pressão num molde. Sob aquecimento, a resina funde e sob pressão a resina flui no molde. Ao mesmo tempo ocorrem outras reações químicas, levando a formação de ligações cruzadas. A reação inicial fenol-formaldeído produz dois tipos de produtos: novolacas e resóis (BRYDSON, 1999).

3.6.1.4 Novolacas

As novolacas são preparadas pela reação entre o fenol e formaldeído, na proporção molar aproximada de 1:0,8 respectivamente em pH ácido. Procedendo sob essas condições, uma reação lenta forma o-hidroximetilolfenol e o p-hidroximetilolfenol (Figura 9) (BRYDSON, 1999).

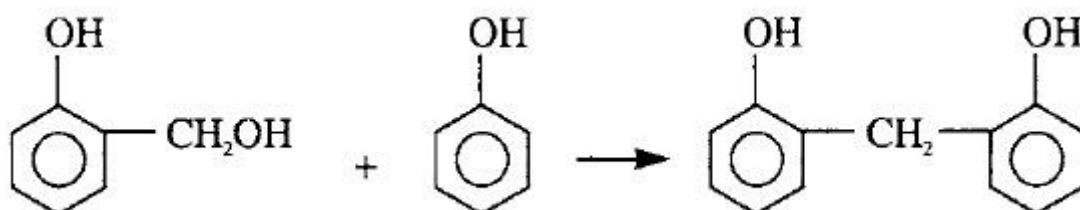
Figura 9 - Formação de o-hidroximetilolfenol e p-hidroximetilolfenol.



Fonte: Adaptado BRYDSON (1999).

Estes, por sua vez, condensam-se rapidamente para formar di(hidroxifenil)-metano (HFM) (Figura 10) (BRYDSON, 1999).

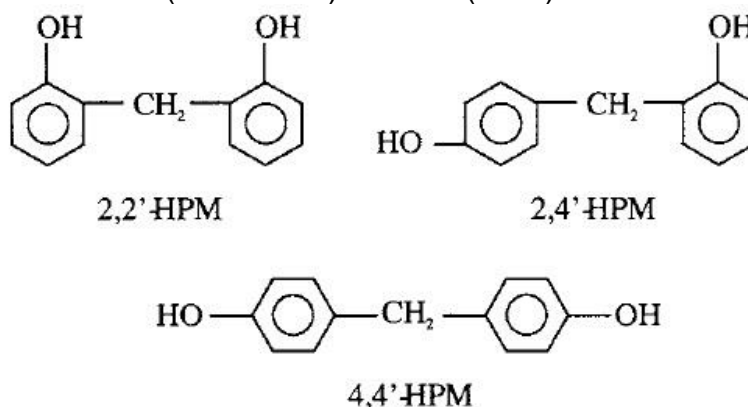
Figura 10 - Condensação do hidroximetilolfenol.



Fonte: Adaptado BRYDSON (1999).

Essa condensação pode formar 3 tipos de isômeros diferentes e o produto formado será determinado pelo pH do meio reacional no momento. Em pH ácido, forma-se em maior quantidade os isômeros 2,4'-HFM e 4,4'-HFM (Figura 11) (BRYDSON, 1999).

Figura 11 - Isômeros do di(hidroxifenil)-metano (HFM).

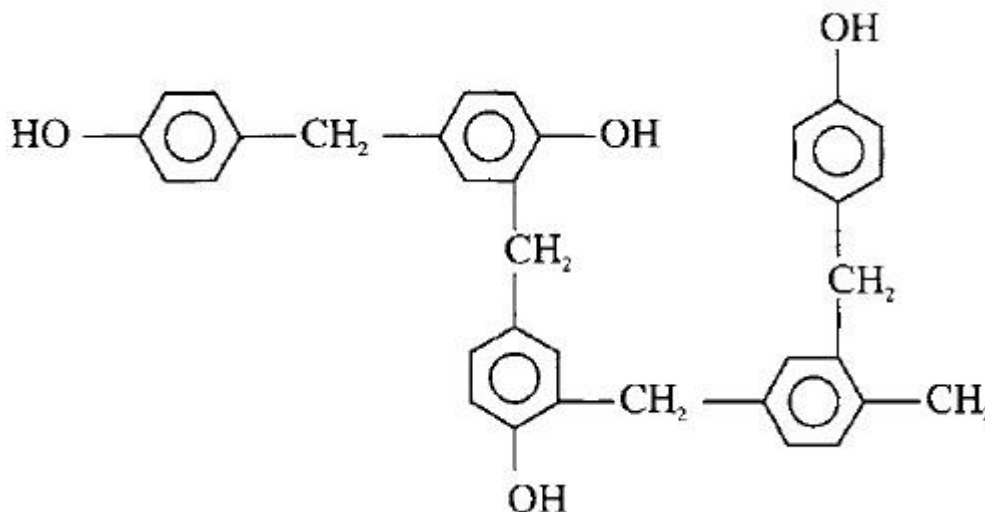


Fonte: Adaptado BRYDSON (1999).

Lentamente a reação segue reagindo com mais formaldeído para formar mais derivados de metilol os quais rapidamente reagem com fenol produzindo fenóis polinucleares. Devido ao excesso de fenol há um limite de massa molecular a ser

produzido, mas em média existe de 5 a 6 anéis de benzeno por molécula (Figura 12) (BRYDSON, 1999).

Figura 12 - Estrutura possível novolacas.



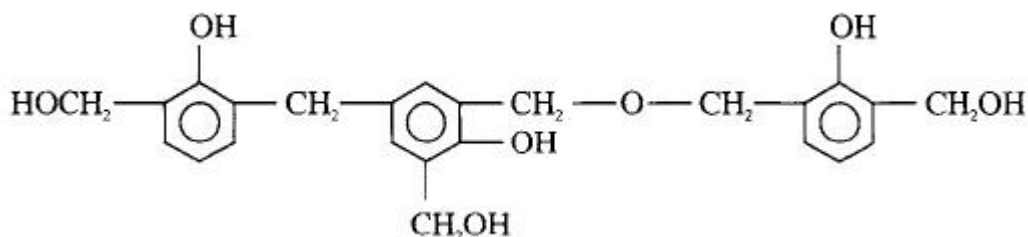
Fonte: Adaptado BRYDSON (1999).

As resinas fenólicas novolacas por si só não possuem grupos metilol reativos, então não são capazes de polimerizar sob aquecimento. Mas se for misturado com compostos chamados de agente endurecedor ou cura, como o hexametilenotetramina (HTMA) ou o p-formaldeído, são capazes de formar pontes entre os metilol, polimerizando-se sob aquecimento e formando estruturas termorrígidas (BRYDSON, 1999).

3.6.1.5 Resois

Um resol pode ser produzido pelo excesso de aldeído em condições de pH básico. O aquecimento dessas resinas irá resultar em ligações cruzadas através da não condensação dos grupos metilol ou por um mecanismo mais complexo. Resois são referenciados como resinas de um estágio, desde que a ligação cruzada possa ser feita através de uma reação inicial de mistura unicamente pelo ajuste do pH. Por outro lado, as resinas novolacas são consideradas como resinas de dois estágios, pois é necessário a adição de um agente de endurecimento que irá auxiliar nas ligações entre os grupos metileno. A Figura 13 mostra a estrutura química de uma resina tipo resol (BRYDSON, 1999).

Figura 13 - Estrutura química de uma resina tipo resol.

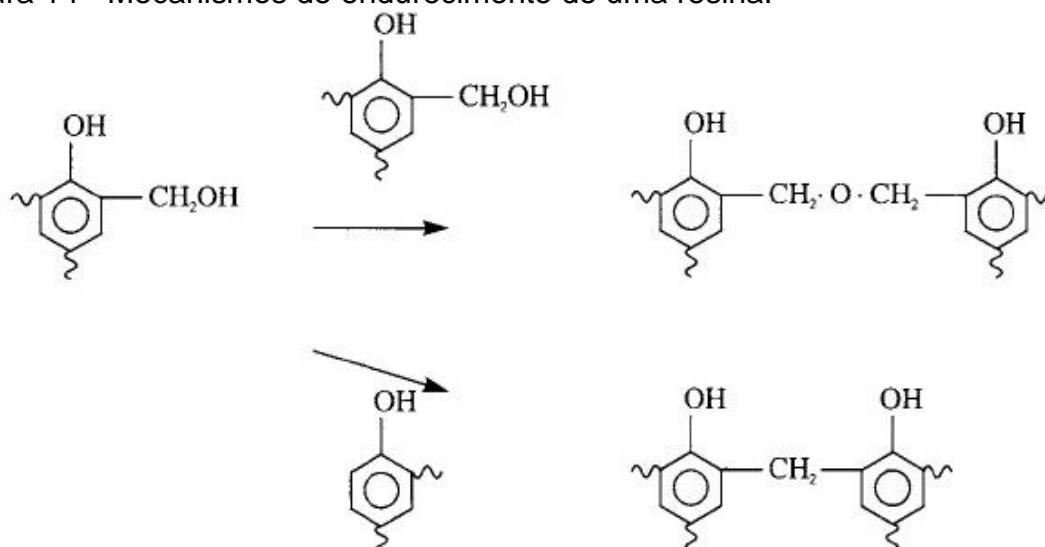


Fonte: Adaptado BRYDSON (1999).

3.6.1.6 Endurecimento ou Cura

Ambas resinas, novolacas e resóis são produtos de baixa massa molecular, solúveis e fundíveis. Esse primeiro estado das resinas é chamado de fase A. No endurecimento ou cura, estas resinas passam através de uma fase gel na qual estão inchadas, ou seja, há um aumento brusco em sua viscosidade. Esse é considerado como fase B. Outras reações posteriores levam a produtos rígidos, insolúveis e infusíveis também chamadas como resina fase C. A fase gel possui o tempo de gel que é o tempo em que a resina aumenta sua viscosidade formando a fase gel até a total cura da resina. A temperatura abaixo de 160 °C, a ligação cruzada ocorre pelo fenol metilol-fenol metilol e condensação do fenol metilol-fenol. O mecanismo de endurecimento é visto na Figura 14 (BRYDSON, 1999).

Figura 14 - Mecanismos de endurecimento de uma resina.

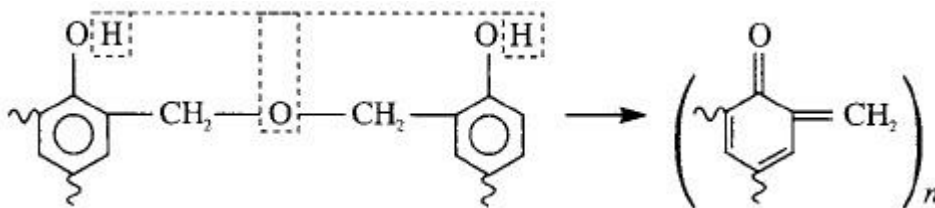


Fonte: Adaptado BRYDSON (1999).

Essas reações de condensação podem ocorrer nas duas posições orto e para. Devido ao impedimento estérico da molécula, a quantidade de ligações cruzadas que

podem ocorrer por consequência dos três grupos reacionais de toda a molécula de fenol é muito menor do que o esperado. Considera-se que a quantidade de ligações cruzadas que efetivamente forma é menor do que se acreditava ser. Em temperaturas acima de 160 °C acredita-se que uma reação adicional de ligação cruzada ocorre a formação e reação de quinonas metídicas pela condensação da ligação que une a molécula com o grupo hidroxila adjacentes (Figura 15) (BRYDSON, 1999).

Figura 15 - Reação de condensação na própria molécula, com formação de uma quinona metídica.

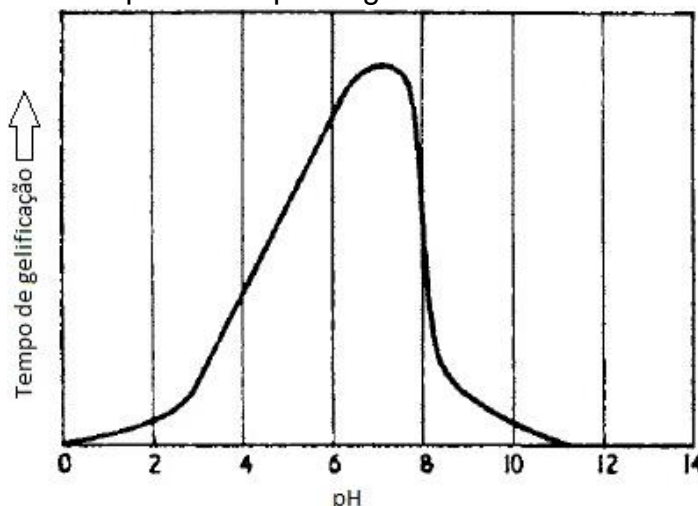


Fonte: Adaptado BRYDSON (1999).

As estruturas de quinonas metídicas podem promover a polimerização bem como outras reações químicas. Nota-se que as resinas de fenol-formaldeído, que são endurecidas a temperaturas muito mais baixas, são de cor branca aquosa. Mas se elas são aquecidas em torno de 180 °C elas escurecem consideravelmente. As quinonas metídicas e estruturas relacionadas podem ser responsável por essa alteração de coloração. No processo de endurecimento são utilizados catalisadores para algumas resinas e sua natureza é de suma importância e deve ser estudada. Para resinas fenólicas são adicionados o agente de endurecimento ou cura que pode ser HMTA, p-formaldeído, ureia, melanina, resinas epóxi e fenólica do tipo resol. A proporção do agente de endurecimento adicionado está em torno de 10 a 15% em massa em relação a quantidade de resina. A temperatura de cura para ambas resinas é em torno de 130 a 160 °C e tempo em torno de 60 min. Ácidos fortes catalisarão suficientemente um resol para fazer a cura de filmes finos à temperatura ambiente, mas à medida que o pH aumenta haverá redução na atividade a qual passa através de um mínimo em torno de pH 7. Sob pH alcalino a proporção com que a reação ocorre está relacionado ao tipo de catalisador utilizado e sua concentração. Temperatura de cura ideal para as resóis fica em torno de 130 a 200 °C. O efeito do valor do pH sob o tempo de gel da resina fenol-formaldeído na proporção de

aproximadamente 1:2,25 respectivamente, pode ser visto na Figura 16 (BRYDSON, 1999):

Figura 16 - Influencia do pH no tempo de gel de uma resina fundida.



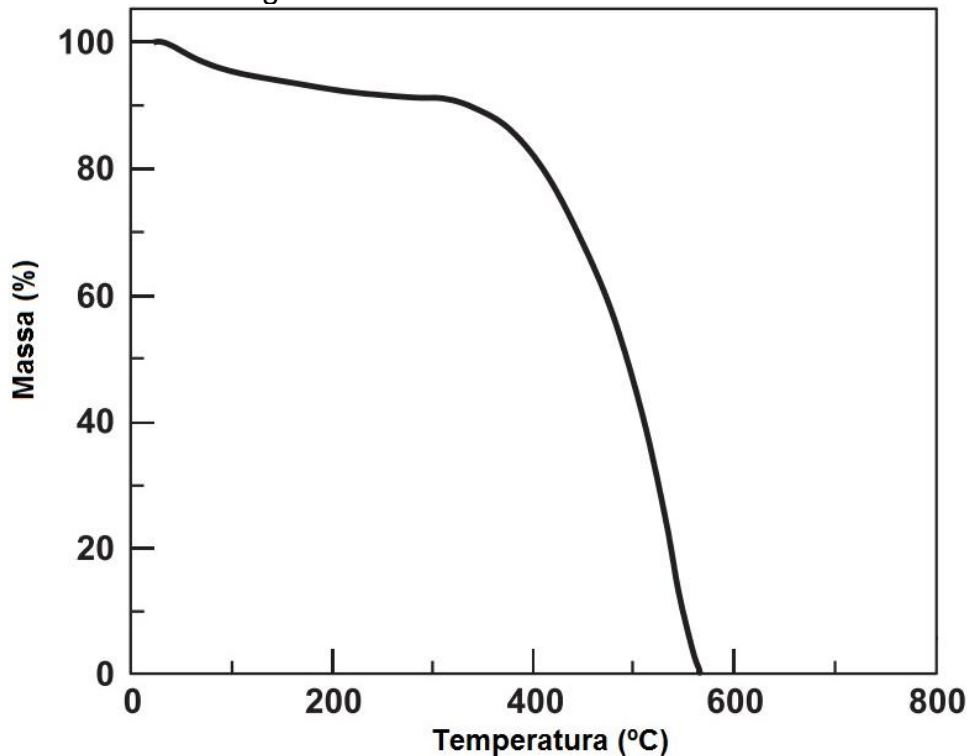
Fonte: Adaptado BRYDSON (1999).

3.6.1.7 Propriedades gerais das Resinas Fenólicas

As resinas fenólicas podem ser preenchidas com diversos materiais de diversas naturezas para melhorar suas propriedades, como por exemplo: fibra de vidro, farinha de madeira, celulose, grafite, entre outros. As resinas fenólicas são aplicadas em diversas áreas como pintura, abrasivos, fundição, adesivos, como aglomerante e lonas de freio (BIRON, 2014).

As temperaturas de transição vítrea são altas, variam de 170 a 200 °C, podendo chegar a 300 °C quando feita a pós-cura de forma adequada (BIRON, 2014). Pela Figura 17, observa-se o comportamento sob aquecimento de uma resina fenólica novolaca utilizando HTMA como agente de endurecimento, curada à 150°C por 6 horas. A resina perde 15% de massa até a temperatura de 320 °C, sendo que após essa temperatura a evolução de massa se completa próxima aos 600 °C (PILATO, 2013).

Figura 17 - Análise Termogravimétrica de uma resina fenólica novolaca com HTMA.



Fonte: Adaptado PILATO (2013).

Possui boas propriedades mecânicas como, forte rigidez e propriedades muito boas em retenção de calor. A resistência ao impacto vai depender fortemente dos materiais de enchimento e modificadores utilizados. Existem resinas fenólicas especiais auto lubrificantes que são preenchidas com materiais de enchimento como PTFE (Teflon®), grafite ou bissulfeto de molibdênio para peças de atrito com coeficientes de atrito seco (estáticos e dinâmicos). As resinas fenólicas preenchidas com grandes quantidades de grafite são termicamente condutoras e antiestáticas. As resinas fenólicas são quimicamente resistentes, isso vai depender principalmente da natureza da resina, do tipo do material de enchimento, da composição e da temperatura. A resistência à umidade e água quente é boa, exceto para as classes que contém materiais higroscópicos como farinha de madeira. Existem classes especiais para climas quentes e úmidos. Ácidos fortes e oxidantes decompõem as resinas fenólicas. Outros ácidos não surtem efeito ou têm uma ação superficial especial. As bases atacam as resinas fenólicas em maior ou menor grau de acordo com a sua concentração. Resinas resistentes a meio básico são utilizadas para a indústria têxtil e tingimento (BIRON, 2014).

Determinadas resinas fenólicas são especificadas para o revestimento interno protetor de tanques que são usados para transferência de ácidos a granel e outros

produtos químicos corrosivos. São resistentes a aromáticos ou alifáticos, polares ou apolares, soluções salinas aquosas, solventes orgânicos comuns, compostos orgânicos halogenados tais como: tetracloreto de carbono ou tricloroetano e fluidos automotivos como fluido de freio, anticongelante e glicol. Sendo infusíveis, os termorrígidos não escoam enquanto queimam. Quando submetidas a altas temperatura, as resinas fenólicas produzem uma quantidade relativamente baixa de fumaça e um nível relativamente baixo de toxicidade. Numa atmosfera oxidante, as resinas fenólicas têm um elevado rendimento de carbonização. Numa atmosfera inerte a temperaturas muito elevadas, as resinas fenólicas irão se carbonizar. Estas características a altas temperaturas das resinas fenólicas são usadas em compostos estruturais ou escudos térmicos (BIRON, 2014).

Em suma as resinas fenólicas possuem várias propriedades como: boa resistência ao aquecimento, alta temperatura de transição vítrea, boas propriedades mecânicas, resistência à inúmeras substâncias químicas, resistência a intemperes e leve deterioração superficial. Quando submetida a uma chama libera pequenas quantidades de gases com nível de toxicidade relativamente baixo. Como desvantagens são opacas ou de coloração escura, possuem: encolhimento significativo, dependendo de sua composição podem liberar água ou amônia gasosa, baixa resistência ao meio básico (exceto resinas especiais), decomposição pela oxidação por ácidos fortes, flexibilidade limitada e baixo alongamento na ruptura (BIRON, 2014).

3.7 Areia resinada aplicada a fundição em casca

Existem vários processos na fundição que utilizam areia resinada. Processo em caixa fria (cold box), de cura a quente (heat-cured), sem queima (no bake), fundição em casca (shell moulding) ou fundição por centrifugação são alguns exemplos (BEELEY, 2001). Para cada tipo de processo são utilizadas diferentes resinas. A escolha do tipo de resina depende de vários fatores, como tempo de cura, pH, tipo de areia a ser utilizada, ponto de fusão, método de cura e o tipo de metal a ser produzido (KMITA et al., 2018). As resinas são empregadas nesses processos, pois oferecerem peças com menos defeitos superficiais, pois evita melhor a penetração do metal no molde (NWAOGU et al., 2011).

No processo de fundição em casca se utiliza a resina fenólica novolaca, aplicando como agente de endurecimento o HTMA. Para promover mais facilmente o colapso

da areia aglomerada, mistura-se estearato de cálcio em que é chamado de desmoldante (GARDZIELLA; PILATO; KNOP, 2000). As resinas podem estar no estado líquido, como solução, sólido ou uma mistura entre elas. No estado líquido podem ser diluídas em água ou solventes orgânicos, contendo 30% ou mais em massa de resina na mistura. Solventes orgânicos podem ser álcoois alifáticos primários, secundários e terciários ou cetonas contendo de 1 a 4 átomos de carbono, como por exemplo: metanol; propan-2-ol, terc-butanol e propanona (MONSANTO CHEMICAL COMPANY, 1960).

As resinas fenólicas líquidas quando misturadas formam um revestimento nos grãos, sendo assim não ocorre o fenômeno físico de segregação. Embora a segregação não seja um problema, a areia resinada sofre aumento da sua força a verde, ou seja, essa mistura não irá se mover com facilidade e tenderá a se aglomerar, sendo o aglomerado de difícil quebra, inviabilizando a sua aplicação. Para diminuir a força a verde são incorporados à composição pequenas quantidades de desmoldantes. Os desmoldantes irão melhorar a fluidez e diminuir a tendência a formação de aglomerados. Várias substâncias são utilizadas para conferir essas propriedades entre elas, o estearato de zinco, o estearato de cálcio, o oleato de alumínio e o etileno-bis-estearamida. O desmoldante pode ser aplicado como emulsão em que a concentração da emulsão varia entre 0,014% a 0,83% em massa de areia, sendo que o desmoldante pode variar entre 30 a 70% em massa. O desmoldante pode ser aplicado puro, utilizando a concentração de 0,014% a 0,83% em massa de areia e considerando 100% em massa de desmoldante. Compreende-se a emulsão como uma mistura entre desmoldante, água e um mono ester não-iônico de uma ácido graxo. Sendo que a emulsão ou desmoldante puro pode ser adicionado em qualquer etapa do processo de mistura entre resina e areia. Entretanto o desmoldante é normalmente adicionado depois de 3 a 4 min que a resina fenólica é adicionada e misturada ou quando se percebe o início de formação de aglomerados (MONSANTO CHEMICAL COMPANY, 1960).

Quando é utilizado resina no estado líquido, pequenas quantidades de amida são adicionadas para melhorar a fluidez final da mistura entre resina e areia, para impedir a formação de aglomerados. A amida empregada na mistura possui fórmula característica $R-CO-NHR'$, sendo R um radical alquila tendo de 1 a 5 átomos de carbono e o R' um radical alquila tendo de 14 a 18 átomos de carbono. A amida pode ser utilizada sozinha ou uma mistura entre elas, não sendo necessário utilizar amidas

com alto grau de pureza. A quantidade em porcentagem de amida adicionada varia entre 1,5 a 5 %, sendo essa quantidade baseada no teor de resina fenólica na solução (MONSANTO CHEMICAL COMPANY, 1957).

Também pode ser adicionado um agente de cobertura que auxilia na adesão da resina à superfície dos grãos. Esses agentes são geralmente encontrados entre os compostos utilizados como plastificantes em resinas, podendo ser: tricresilfosfato, trietilfosfato, tributilfosfato, entre outros compostos similares. O agente é misturado a resina a uma proporção entre 0,1 e 4% em massa total da mistura. Abaixo de 0,1% o agente de cobertura não desempenha o seu papel de plastificante (HOOKER ELECTROCHEMICAL COMPANY, 1959).

Misturas entre areia e resina para compor areias para fundição em casca apresentam propriedades satisfatórias quando misturadas de 1 a 5% de resina à areia (MONSANTO CHEMICAL COMPANY, 1960). Em alguns casos, são adicionados de 5 a 7% de resina. A adição de resina à areia deve ser preferencialmente adicionado de forma contínua (MECHANICAL HANDLING SYSTEMS, 1959).

Existem várias técnicas de misturas entre a areia e a resina aplicados a fundição em casca (HOOKER ELECTROCHEMICAL COMPANY, 1959):

1) Antes de fazer a mistura, prepara-se uma solução da resina em pó num solvente e depois mistura-se a areia e a solução. Essa mistura é feita sob aquecimento, dessa forma o solvente evapora. Uma das desvantagens desse processo é a dificuldade em se eliminar o solvente, após a mistura entre areia e resina ter sido completada. Outro problema é a mistura final não ser totalmente uniforme;

2) Primeiro uma resina líquida é misturada à areia, então adiciona-se resina em pó que irá parcialmente secar a mistura. Por esse método cria-se uma mistura pegajosa e com grumos que são características não desejadas para utilização de areias shell moulding;

3) Diferente dos métodos 1 e 2, este método é um processo a frio, ou seja, não há aquecimento. A resina líquida é misturada com a areia juntamente com uma pequena quantidade de solvente. A secagem é feita adicionando-se HTMA e cera. Esse processo também gera grumos;

4) Este processo envolve a mistura entre areia e resina líquida sob alta temperatura e então o HTMA é adicionado para auxiliar a resina. A quantidade de HTMA deve ser igual para todas as bateladas, pois pequenas variações na concentração adicionada

podem gerar produto final diferentes. Assim o equipamento de adição do agente deve ser cuidadosamente calibrado;

5) O último método, consiste na mistura entre a areia e a resina fundida, formando uma camada que será resfriada e então pulverizada. Para esse método são necessários equipamentos mais sofisticados, ou seja, mais caros.

O processo de mistura entre a resina e a areia, depende do estado físico. Quando se utiliza resina no estado sólido, a areia é lavada e depois secada entre 120 a 150 °C. Com a areia ainda aquecida, a resina é adicionada e misturada. Na sequência adiciona-se o HTMA em solução aquosa e por último o estearato de cálcio. Para a adição de resina em solução, primeiro se adiciona o HTMA a areia aquecida entre 60 a 90°C e inicia a mistura. Após um breve período de tempo, a resina é adicionada. Ao mesmo tempo ar quente é soprado para evaporar os solventes e a água da solução. O estearato de cálcio é então adicionado um pouco antes do término da homogeneização. Finaliza-se o processo resfriando a areia e obtendo-se uma areia com fluidez. Dependendo da espessura da camada do revestimento o tempo de cura pode variar de 1 a 3 minutos à 250°C. Na prática, esse processo é conduzido a temperaturas que podem variar entre 180 a 350°C (GARDZIELLA; PILATO; KNOP, 2000).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

A resina fenólica novolaca foi escolhida nesse trabalho para revestir os grãos de areia refratária, por serem estas utilizadas no processo de fundição em casca, devido as suas propriedades mecânicas.

Resina: Fenólica novolaca em metanol (MARBOWPHEN RM 500)

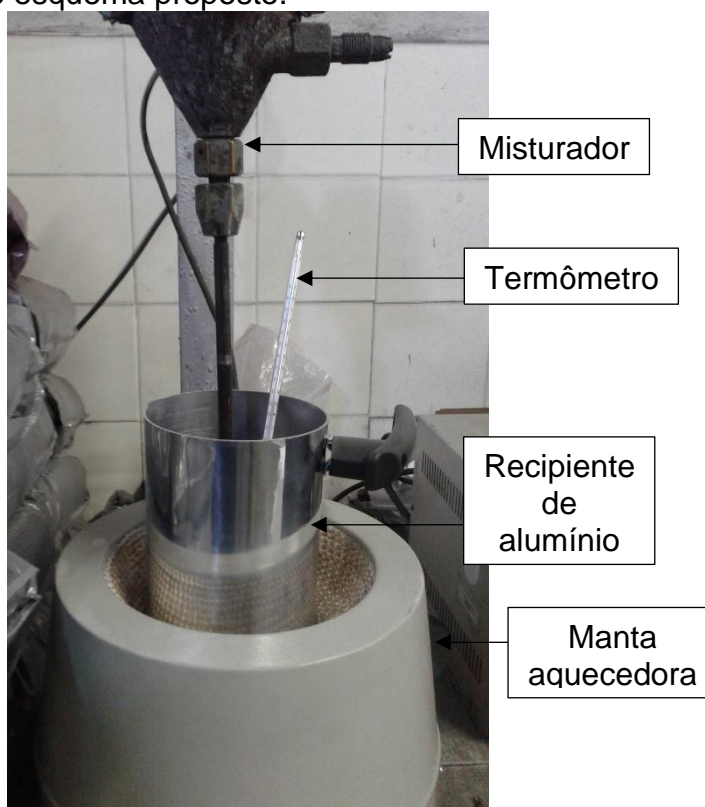
Catalisador: HTMA (MARBOW CATALISADOR SHELL)

Desmoldante: estearato de cálcio

4.1 Preparo da areia refratária resinada

A Figura 18 representa o esquema utilizado para o resinamento da areia refratária, composto por um agitador mecânico de bancada de pás tipo turbina e manta aquecedora com regulador de temperatura analógico.

Figura 18 - Imagem do esquema proposto.



Fonte: próprio autor.

Foi utilizada uma areia resinada existente no mercado como referência (padrão) para a realização do projeto.

A areia refratária produzida nesse trabalho foi preparada em laboratório da Carbox, baseando-se nas características físicas e químicas da areia padrão. O preparo da areia resinada inicia-se pelo preparo da resina. Primeiro preparou-se a mistura entre desmoldante e catalisador, na sequência a mistura foi adicionada a resina e homogeneizada. Os sólidos foram misturados a resina líquida em uma proporção fixa de 10% em massa. Usou-se como catalisador o HTMA, como desmoldante o estearato de cálcio na forma sólida e a resina foi a fenólica novolaca em solução de metanol, todos gentilmente fornecidos pela Bentomar® sem detalhamento da pureza e concentração. O tempo e a temperatura de mistura e cura utilizados em todos os experimentos, foram sugeridos pela empresa que forneceu as matérias primas para realizar o revestimento.

Além da proporção sugerida pelo fornecedor da resina, foram preparadas mais duas misturas de catalisador e desmoldante, conforme Tabela 2.

Tabela 2 - Proporções entre catalisador e desmoldantes adotadas.

<u>Catalisador</u>	<u>Desmoldante</u>
70,0%	30,0%
72,5%	27,5%
75,0%	25,0%

Fonte: próprio autor.

A resina pre-misturada com catalisador e desmoldante foi adicionada à areia na seguinte proporção de 3, 4 e 5% em massa de areia, sendo que a cada batelada foi utilizado 300 g de amostra. Dessa forma foram preparados 9 experimentos considerando-se as possíveis variações entre as concentrações de resina, catalisador e desmoldante. A Tabela 3 apresenta o esquema de experimentos adotados considerando 300 g de amostra de areia refratária.

Tabela 3 - Relação do número do experimento com a variação dos parâmetros da concentração de resina, massa, catalisador e desmoldante.

Experimento	Resina (% em massa)	Massa de resina (g)	Catalisador (%)	Desmoldante (%)
1	3	9	75,0	25,0
2	3	9	72,5	27,5
3	3	9	70,0	30,0
4	4	12	75,0	25,0
5	4	12	72,5	27,5
6	4	12	70,0	30,0
7	5	15	75,0	25,0
8	5	15	72,5	27,5
9	5	15	70,0	30,0

Fonte: próprio autor.

A temperatura de mistura foi entre 45 e 55°C. Após a areia refratária alcançar a temperatura desejada a resina pré-misturada foi adicionada e misturada por 4 min. Esses parâmetros foram fixos para todos os experimentos. Após a mistura, a areia resinada foi destorroada, quando necessário.

4.2 Composição Química

As análises químicas foram realizadas no laboratório da Carbox Resende Química. Foi utilizado o método de análise por via úmida para caracterização da composição química para a areia padrão e a areia sem resina.

4.3 Teste de Granulometria

O modelo do agitador de peneira para análise da granulometria foi um BERTEL com Timer Digital. As peneiras utilizadas foram as malhas 0,84mm, 0,50mm, 0,25mm e 0,149mm da marca Granutest®. Todas calibradas e com certificação.

A análise consiste em adicionar 300g de areia ao conjunto de peneiras. Com um agitador de peneira, agita-se as amostras por 10 min nas malhas desejadas e mede-se a porcentagem retida em cada malha, obtendo-se a distribuição da granulométrica.

4.4 Caracterização do Formato dos Grãos e Recobrimento

Foram utilizados para caracterização um microscópio digital portátil com ampliação de 600x, um microscópio de bancada modelo Motic DM-39C-N9GO e um microscópio óptico modelo Zeiss Axio imager.z2m no modo contraste em campo escuro da Universidade Estadual Paulista–Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá (UNESP-FEG).

4.5 Ensaio de Cura

Foi utilizado uma mufla da marca Quimis® para realizar a cura das amostras.

O ensaio consiste em submeter 10 g de cada experimento no forno mufla à 235°C por 2 min.

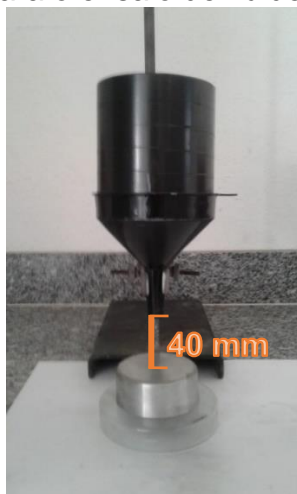
4.6 Análise de carbono total

As amostras de todos os experimentos foram analisadas em triplicata no Leco modelo CS-125 afim de comparar a natureza da resina utilizada entre a areia padrão e a escolhida nesse trabalho e caracterizar a variação do carbono total com a variação dos parâmetros.

4.7 Ensaio de fluidez e ângulo de repouso

Para avaliar a influência da concentração de resina e comparar os resultados com a areia padrão foi utilizado o aparato da Figura 19.

Figura 19 - Aparato utilizado para o ensaio de fluidez e ângulo de repouso.



Fonte: próprio autor.

Para o ensaio de fluidez utilizou-se um cronometro para medir o tempo de escoamento para amostras de 300g. A altura do bico do funil em relação a superfície de contato foi de 40 mm. Para o cálculo do ângulo de repouso, usou-se uma base circular de metal com 30 mm de raio (R), medindo-se a altura (h) da pilha de areia com régua. Tanto o ensaio de fluidez quanto o cálculo foram feitos em triplicata. A Equação 1 demonstra o cálculo do ângulo de repouso.

$$\tan^{-1} \alpha = \frac{h}{R} \quad (1)$$

4.8 Ensaio de Sinterização

Para o ensaio de sinterização foi utilizado um forno de resistência elétrica desenvolvido pela Carbox, para temperaturas de até 1450 °C (Figura 20).

Figura 20 - Forno elétrico.



Fonte: próprio autor.

Para avaliar a camada sinterizada, o ideal é utilizar um forno que alcance altas temperaturas. O tempo para a formação da camada sinterizada é medido a partir do momento que o forno está registrando a temperatura desejada para o teste. Foi utilizado para esse ensaio, navículas de 85mm x 12mm, preenchidas totalmente com a amostra de areia resinada preparada em laboratório, areia sem resina e areia padrão. As amostras foram submetidas a temperatura de 1300°C por 3 h. A Figura 21 mostra o modelo de navícula utilizado.

Figura 21 - Navícula 85mm x 12mm.



Fonte: próprio autor.

Com um instrumento pontiagudo as amostras foram ponteadas 5 vezes cada e seu grau de sinterização avaliado de acordo com a Tabela 4:

Tabela 4 - Tabela utilizada para classificar o grau de sinterização para o ensaio de sinterização.

Grau	Descrição
0	Não sinterizado. Nenhuma aderência à navícula.
1	Não sinterizado, mas forma grumos pouco perceptíveis que se desfazem ao toque.
2	Sinterizado, mas desmancha-se sem resistência ao toque.
3	Sinterizado - desmancha-se com pouca resistência ao toque.
4	Sinterizado coeso - desmancha-se com dificuldade, ao toque.
5	Sinterizado definitivo - não se desmancha ao toque.

Fonte: próprio autor.

4.9 Termogravimetria (TGA) e Termogravimetria Derivada (DTG)

A termogravimetria é a medida da variação de massa de uma amostra, resultante de uma transformação física ou química em função do tempo ou da temperatura. A curva termogravimétrica (TGA), mostra o perfil de resistência ou estabilidade térmica que o material apresenta quando submetido a uma variação de temperatura. A termogravimetria derivada (DTG) auxilia na leitura da curva TG, para melhor identificação dos eventos.

As análises termogravimétricas dos materiais foram realizadas em uma termobalança, marca Shimadzu modelo TGA-50. Todos os experimentos foram realizados sob atmosfera de nitrogênio, com taxa de aquecimento de 20°C/min no intervalo entre a temperatura ambiente e 900°C.

4.10 Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

As análises de FTIR foram realizadas no espectrômetro de infravermelho da marca Perkin Elmer, modelo Spectrum GX, na faixa de comprimento de onda entre 400 e 4000 cm^{-1} .

5 RESULTADOS

5.1 Composição Química, distribuição granulométrica e umidade

A Tabela 5 e 6 comparam os resultados da composição, distribuição granulométrica e umidade analisadas:

Tabela 5 - Resultado comparativo da composição química entre a areia sem resina e a areia padrão.

	Composição Química (%)							Umidade
	Cr ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	FeO	MgO	C _{total}	
Areia sem resina	31,7	27,6	0,6	12,2	12,7	12,0	0,22	0,04
Areia padrão	27,5	30,0	1,1	15,0	20,5	7,0	0,11	0,09

Fonte: próprio autor.

A areia padrão e a areia sem resina preparada possuem características químicas similares.

Tabela 6 - Resultado comparativo da distribuição granulométrica entre a areia sem resina e a areia padrão.

	Granulometria, malhas ABNT (%)				
	0,85mm	0,50mm	0,25mm	0,149mm	Finos
Areia sem resina	0,52	30,06	50,72	17,35	1,35
Areia padrão	1,20	14,74	62,18	20,76	1,12

Fonte: próprio autor.

Na Tabela 6, a granulometria apresentou uma pequena diferença na malha 0,50mm em que a areia sem resina apresentou o dobro de material retido em relação a areia padrão. Entretanto, a areia sem resina preparada em laboratório possui características físico-químicas próximas a areia padrão.

5.2 Caracterização entre o areia padrão e a areia sem resina

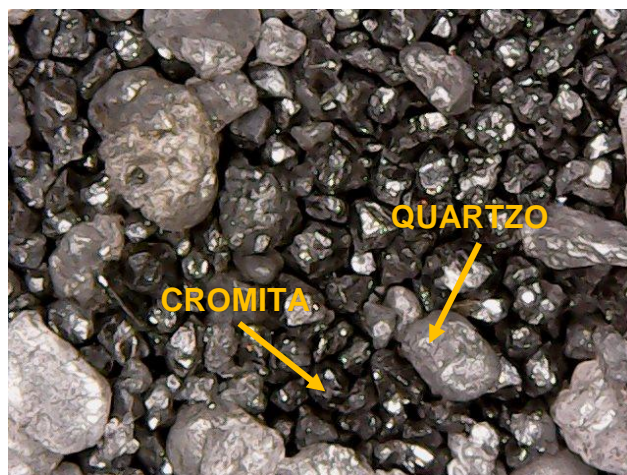
A areia padrão e a areia sem resina foram comparadas por meio dos microscópios portátil e óptico. Na Figura 22 observa-se uma imagem obtida pelo microscópio portátil da areia padrão e areia sem resina. A matéria prima areia de cromita possui grãos pretos em formato poligonal, em contrapartida, os grãos da areia de quartzo são brancos e seu formato é angular.

Figura 22 - Comparação entre areia padrão e a areia sem resina. Imagens obtidas pelo microscópio portátil.



(a) Areia padrão

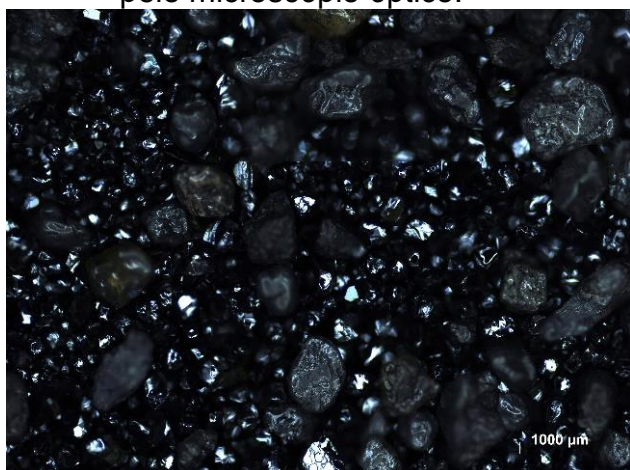
Fonte: próprio autor.



(b) Areia sem resina

A Figura 23 compara o efeito de contraste gerado por uma superfície revestida. A areia padrão possui uma tonalidade preta mais intensificada e espelhada, em contrapartida a areia sem resina é acinzentada e fosca.

Figura 23 - Comparação entre a areia padrão e a areia sem resina. Imagens obtidas pelo microscópio óptico.



(a) Areia padrão

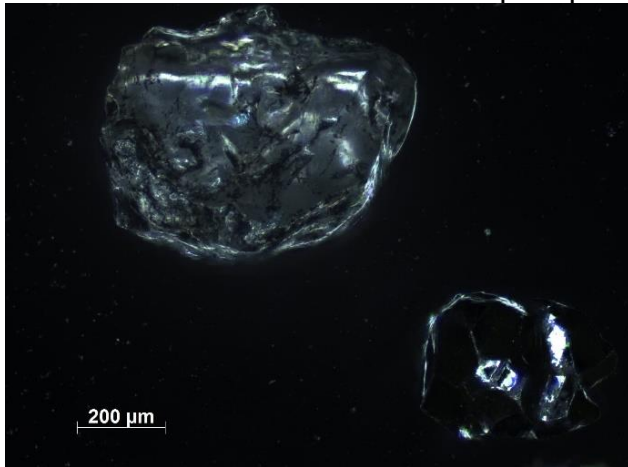
Fonte: próprio autor.



(b) Areia sem resina

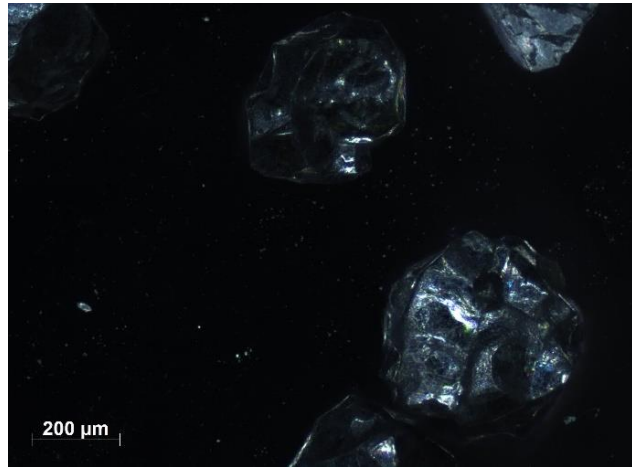
Pelas Figuras 24 e 25 foi possível caracterizar o formato dos grãos. Para ambas as amostras, a areia de cromita apresentou um formato de grão poligonal e para a areia de quartzo apresentou um formato de grão angular.

Figura 24 - Imagens de grão de quartzo e cromita da areia padrão e da areia sem resina obtidas no microscópio óptico.



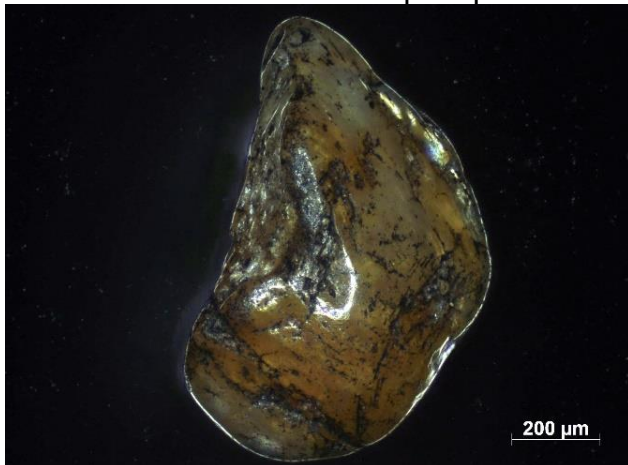
(a) Areia padrão

Fonte: próprio autor.



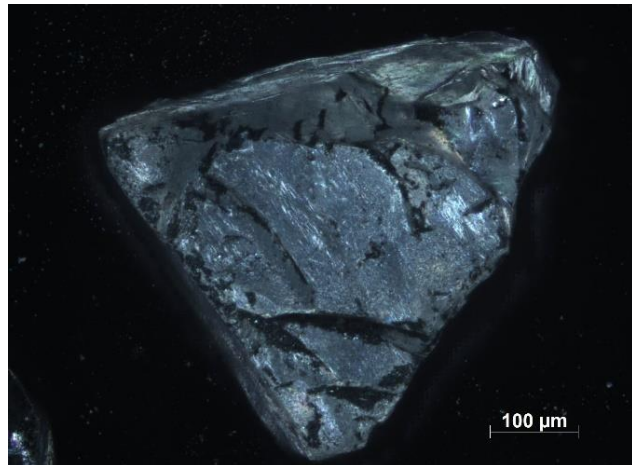
(b) Areia sem resina

Figura 25 - Imagens de grão de quartzo da areia padrão e da areia sem resina obtidas no microscópio óptico.



(a) Areia padrão

Fonte: próprio autor.



(b) Areia sem resina

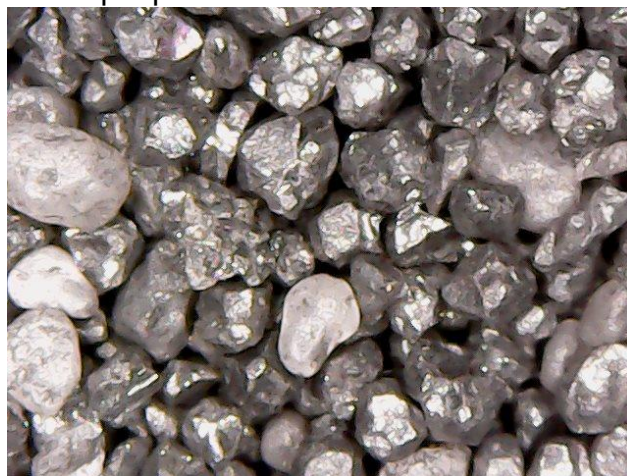
5.2.1 Experimento 1, 2 e 3

Durante os experimentos 1, 2 e 3 praticamente não houve a formação de aglomerados e a mistura ao fim do experimento estava homogênea. Pela Figura 26 foi observado que a amostra com 3% de resina permaneceu com a mesma coloração quando comparado com a amostra de areia padrão. Também não ocorreu alteração do formato do grão. Não houve diferença significativa entre os experimentos 1, 2 e 3.

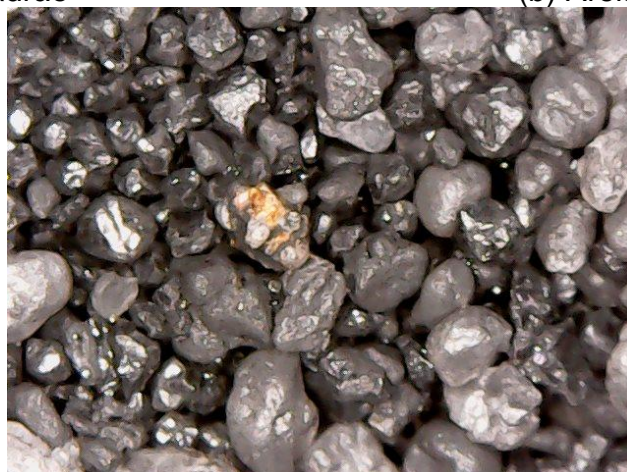
Figura 26 - Comparação entre o padrão e a amostra com 3% de resina do experimento 1, imagens obtidas pelo microscópio portátil.



(a) Areia padrão



(b) Areia sem resina

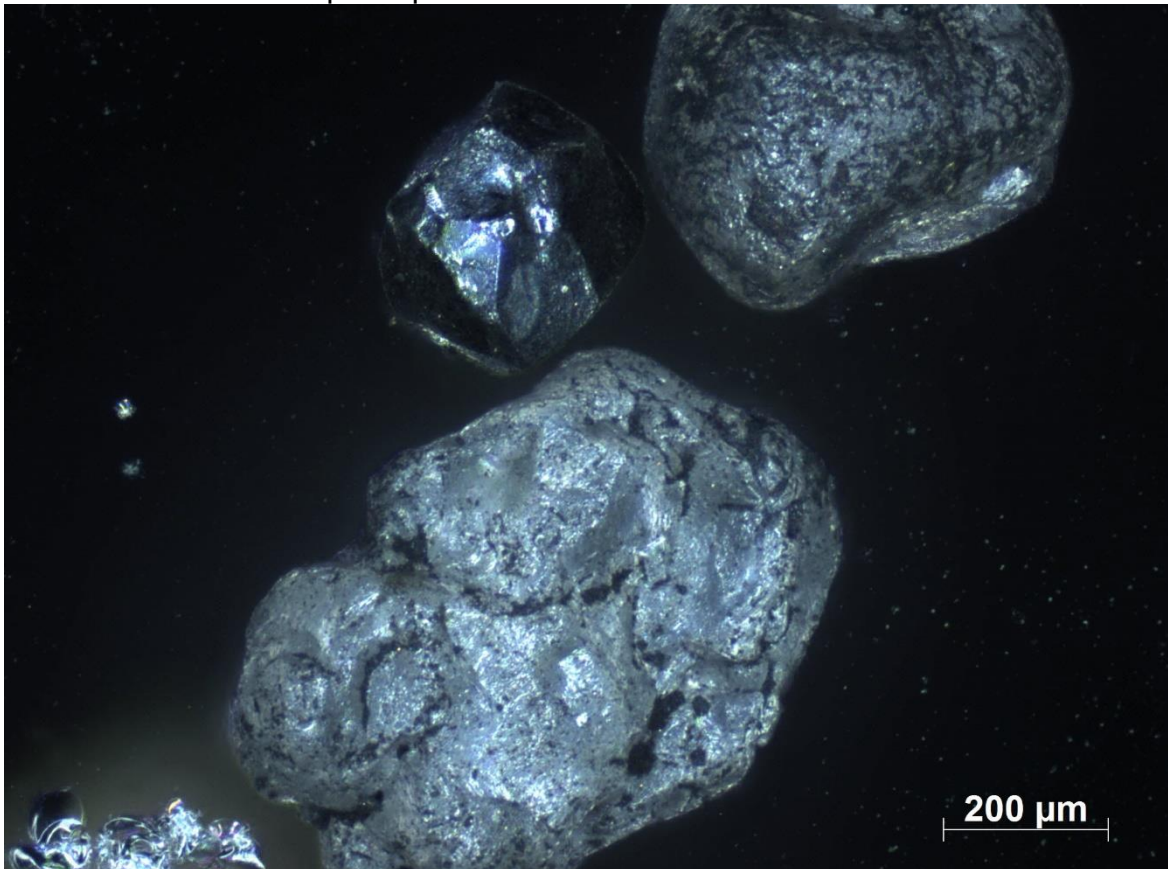


(c) Areia 3% resinada

Fonte: próprio autor.

Pela Figura 27 não foi possível avaliar se a amostra foi resinada ou não, predominou o caráter acinzentado e fosco. Os grãos de quartzo ficaram melhores recobertos pelo negro de fumo após o processo.

Figura 27 - Imagem dos grãos de quartzo e cromita resinados no experimento 1 obtidos no microscópio óptico.



Fonte: próprio autor.

5.2.2 Experimento 4, 5 e 6

O aumento da porcentagem de resina de 3 para 4% foi suficiente dificultar o processo de homogeneização. Não houve alteração da coloração, mas foi observado uma leve superfície espelhada nos grãos de cromita, caracterizando a presença da resina. Os grãos de quartzo passaram de esbranquiçados para acinzentado após o processo, demonstrando que foram melhores recobertos pelo negro de fumo (Figura 28). O formato do grão permaneceu inalterado em relação a sua amostra precursora. Não houve diferença significativa entre os experimentos 4, 5 e 6.

Figura 28 - Comparação entre o padrão e a amostra com 4% de resina do experimento 4, imagens obtidas pelo microscópio portátil.



(a) Areia padrão



(b) Areia sem resina



(c) Areia 4% resinada

Fonte: próprio autor.

A Figura 29 mostra a formação de pequenos aglomerados no experimento 4.

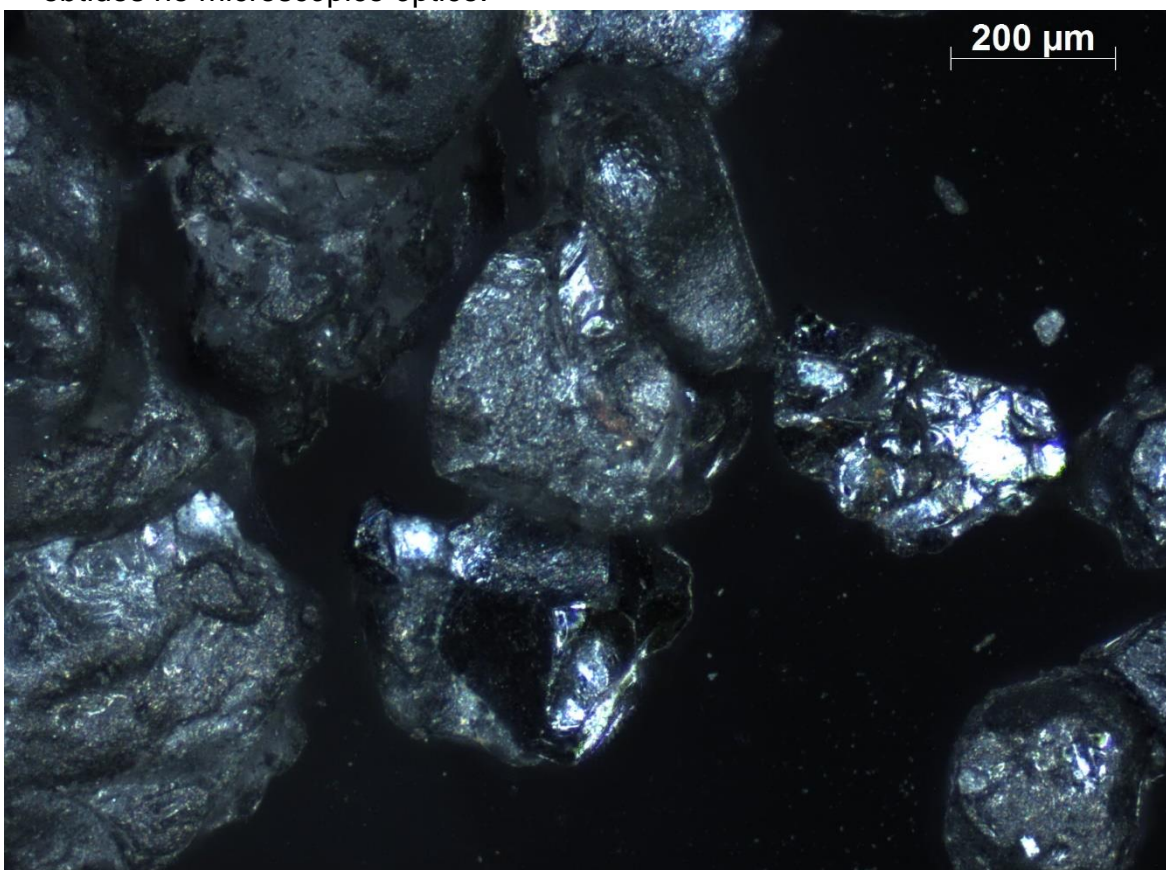
Figura 29 - Formação de aglomerado na amostra com 4% de resina do experimento 4, imagens obtidas pelo microscópio de bancada.



Fonte: próprio autor.

Pela Figura 30, observa-se o grão de cromita espelhado.

Figura 30 - Imagem dos grãos de quartzo e cromita resinados no experimento 4 obtidos no microscópio óptico.



Fonte: próprio autor.

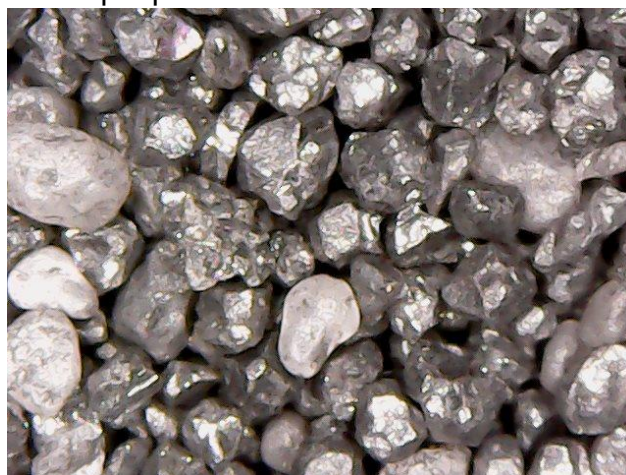
5.2.3 Experimento 7, 8 e 9

No preparo da amostra com 5% de resina, houve a formação de aglomerados em maior quantidade quando comparado com os experimentos com 3 e 4% de resina. Os aglomerados que não foram desfeitos ao fim da mistura foram maiores em relação aos experimentos 3 e 4% de resina. A mistura teve maior dificuldade para se homogeneizar, entretanto ao final do experimento o aspecto visual se apresentou homogêneo. A amostra apresentou alteração de coloração de acinzentado para preto fosco. Pela Figura 31, observa-se com maior evidência a cobertura de resina nos grãos com uma superfície espelhada semelhante à areia padrão. Não houve diferença significativa entre os experimentos 7, 8 e 9.

Figura 31 - Comparação entre o padrão e a amostra com 5% de resina do experimento 7, imagens obtidas pelo microscópio portátil.



(a) Areia padrão



(b) Areia sem resina



(c) Areia 5% resinada

Fonte: próprio autor.

A Figura 32 demonstra a formação do aglomerado. O tamanho do grão aglomerado formado foi maior para os experimentos com 5% de resina.

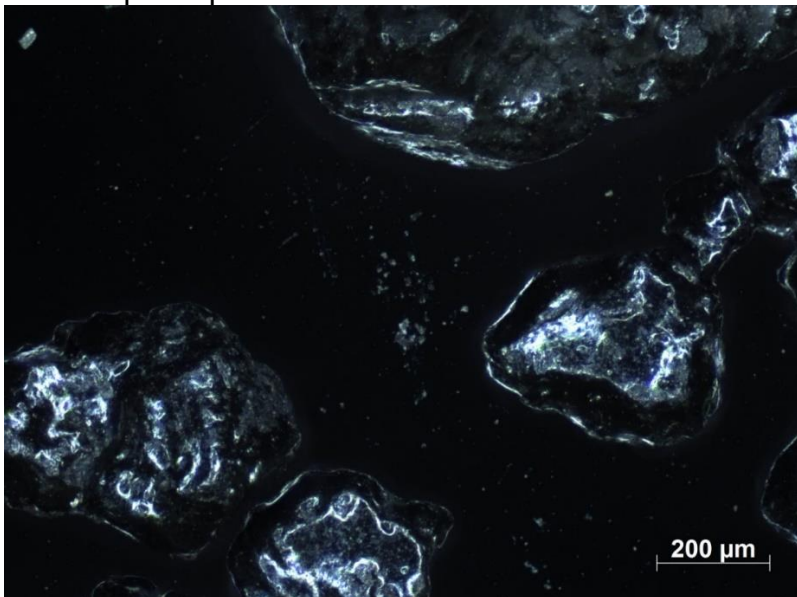
Figura 32 - Formação de aglomerado na amostra com 5% de resina do experimento 7, imagens obtidas pelo microscópio de bancada.



Fonte: próprio autor.

Pela Figura 33 observa-se que os grãos de cromita e quartzo possuem a mesma coloração, sendo possível distingui-los pelo seu formato e tamanho.

Figura 33 - Imagem dos grãos de quartzo e cromita resinados no experimento 7 obtidos no microscópio óptico.



Fonte: próprio autor.

A Tabela 7 tem por objetivo resumir os resultados encontrados nos experimentos.

Tabela 7 - Resumo dos resultados dos experimentos 1 ao 9.

	Mistura ficou homogênea?	Formou aglomerado?	Alterou coloração inicial?	Superfície espelhada?
Experimento 1, 2 e 3	Sim	Sim	Não	Não
Experimento 4, 5 e 6	Sim	Sim	Não	Não
Experimento 7, 8 e 9	Sim	Sim	Sim	Sim

Fonte: próprio autor.

Em nenhum dos experimentos, a formação de aglomerado foi predominante. Entretanto foi observado que o aumento da concentração de resina, independente das concentrações entre catalisador e desmoldantes, aumentou a tendência de formação de aglomerados. Quando a temperatura de mistura estava entre 50 e 55 °C, a formação de aglomerado foi menor.

5.3 Ensaio de Cura

A Tabela 8 abaixo sintetiza os resultados obtidos. A Tabela 8 demonstra as concentrações para cada componente de acordo com o experimento e seu respectivo resultado.

Tabela 8 - Resultado do ensaio de cura, comparando os resultados obtido de acordo com a sua concentração.

	Resina (%)	Catalisador (%)	Desmoldante (%)	Resultado
Areia Padrão	--	--	--	Não
Experimento 1	3	75	25	Sim
Experimento 2	3	72,5	27,5	Sim
Experimento 3	3	70	30	Sim
Experimento 4	4	75	25	Sim
Experimento 5	4	72,5	27,5	Sim
Experimento 6	4	70	30	Sim
Experimento 7	5	75	25	Sim
Experimento 8	5	72,5	27,5	Sim
Experimento 9	5	70	30	Sim

Fonte: próprio autor.

Os resultados não demonstram um padrão quando se compara as concentrações entre o catalisador e o desmoldante. O fator mais marcante foi a concentração de resina na amostra. Quanto maior a sua concentração, maior a tendência em ocorrer a cura.

5.4 Análise de Carbono Total

A Tabela 9 detalha os resultados obtidos da análise de carbono total.

Tabela 9 - Resultado do carbono total da areia sem resina, padrão e do experimento 1 ao 9.

	Resina (%)	Catalisador (%)	Desmoldante (%)	Carbono Total (%)
Areia sem resina	0	0	0	0,20 ± 0,01
Areia Padrão	--	--	--	0,10 ± 0,01
Experimento 1	3	75	25	0,48 ± 0,03
Experimento 2	3	72,5	27,5	0,87 ± 0,03
Experimento 3	3	70	30	1,04 ± 0,05
Experimento 4	4	75	25	1,22 ± 0,04
Experimento 5	4	72,5	27,5	1,35 ± 0,05
Experimento 6	4	70	30	1,37 ± 0,04
Experimento 7	5	75	25	1,70 ± 0,04
Experimento 8	5	72,5	27,5	1,48 ± 0,04
Experimento 9	5	70	30	1,53 ± 0,03

Fonte: próprio autor.

Os valores são coerentes com a concentração de resina, mas não foram influenciados de forma significativa quando as concentrações de catalisador e desmoldante foram alterados. Os valores demonstram que a resina utilizada entre a areia padrão e a resina escolhida são diferentes. O valor de 0,1% de carbono da areia padrão pode ser devido a matéria prima negro de fumo.

5.5 Ensaio de fluidez e cálculo do ângulo de repouso

Na Tabela 10 representa os resultados do tempo de fluidez e ângulo de repouso:

Tabela 10 - Resultado do ensaio de fluidez e ângulo de repouso para a areia sem resina, areia padrão e do experimento 1 ao 9.

	Resina (%)	Tempo (s)	Ângulo de Repouso (°)
Areia sem resina	0	5,39 ± 0,15	25,0 ± 0,9
Areia Padrão	--	5,64 ± 0,04	26,6 ± 0,9
Experimento 1	3	5,12 ± 0,09	23,4 ± 0,9
Experimento 2	3	5,73 ± 0,05	25,0 ± 1,6
Experimento 3	3	5,42 ± 0,03	23,4 ± 1,8
Experimento 4	4	5,68 ± 0,10	25,0 ± 0,9
Experimento 5	4	5,62 ± 0,22	26,6 ± 0,9
Experimento 6	4	5,94 ± 0,04	25,0 ± 1,6
Experimento 7	5	5,38 ± 0,25	25,0 ± 0,9
Experimento 8	5	5,57 ± 0,12	26,6 ± 0,9
Experimento 9	5	5,44 ± 0,11	25,0 ± 0,9

Fonte: próprio autor.

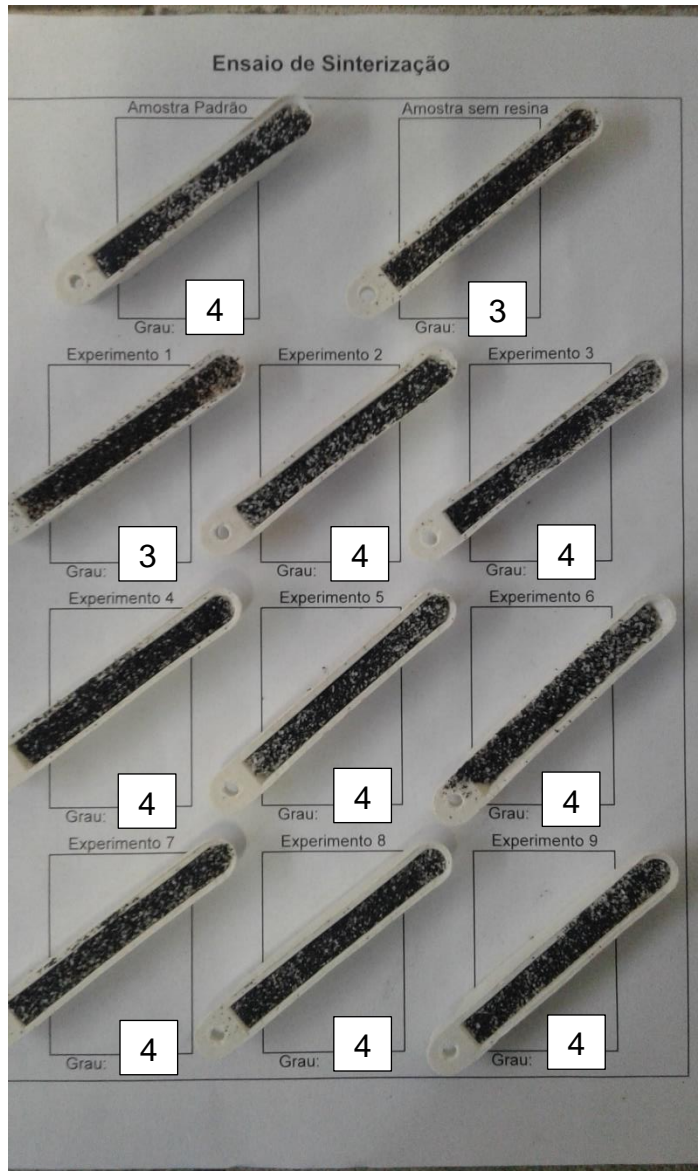
A variação de tempo de escoamento não apresentou valores muito diferentes quando comparados. O mesmo pode ser atribuído ao ângulo de repouso.

Como todos os ângulos de repouso deram abaixo de 30°, dessa forma todas as amostras podem ser caracterizadas com boa fluidez (XU et al., 2017). A adição de resina e variação dos parâmetros como a concentração de resina, de catalisador e de desmoldante não foram suficientes para alterar significativamente os valores de tempo e ângulo de repouso.

5.6 Ensaio de sinterização

A Figura 34 representa o ensaio de sinterização comparativo com todos os experimentos.

Figura 34 - Imagem de todas as navículas após o ensaio de sinterização com o seu respectivo resultado.



Fonte: próprio autor.

A adição de resina às amostras alterou o seu grau de sinterização. O valor passou de 3 para 4. Desta forma as amostras resinadas aproximaram da sinterização da areia padrão. As alterações de concentração dos 3 parâmetros não surtiram efeito diferenciado entre elas. As amostras com 3% de resina apresentaram uma fragilidade ao toque maior em relação as outras, mas podem ser consideradas com grau 4.

Embora a resina seja orgânica e foi aquecida a altas temperaturas, não evaporou por completo. Observou-se na borda da navícula quantidade de resíduo de resina para os experimentos 7, 8 e 9 (Figura 35).

Figura 35 - Resultados obtidos pelo ensaio de sinterização. Amostra do areia padrão, sem resina, experimento 1, 4 e 7. Imagens obtidas pelo microscópio portátil.



(a) Areia padrão



(b) Areia sem resina



(c) Experimento 1



(d) Experimento 4



(e) Experimento 7

Fonte: próprio autor.

A partir dos resultados obtidos nos 9 experimentos, foram preparadas duas amostras extras, considerados experimentos 10 e 11. Como para os experimentos 7, 8 e 9 obteve-se um melhor revestimento a partir dos resultados experimentais, utilizou-se os fatores usados no experimento 7 para compor os experimentos 10 e 11. Pela

coloração observada nos grãos de quartzo e de cromita, chegou-se a suposição que havia um excesso de carbono na composição trabalhada inicialmente. Dessa forma foi elaborado uma amostra resinada sem carbono (Experimento 10) e outra com 0,05% de carbono (Experimento 11). A Figura 36 mostra a areia padrão, a areia sem resina e as areias obtidas pelos experimentos 7, 10 e 11.

Figura 36 - Comparação entre os resultados obtidos nos experimentos com a Areia Padrão. Efeito da concentração de carbono no aspecto final da amostra. Imagens obtidas pelo microscópio portátil.



(a) Areia padrão



(b) Areia sem resina



(c) 5% resina + 0,2% de carbono (Exp 7)



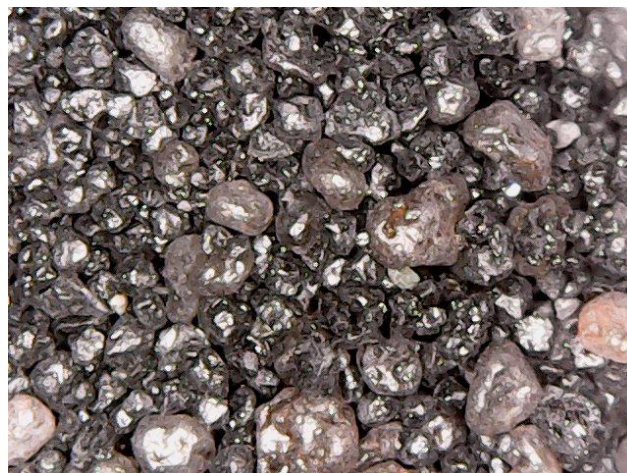
(d) sem resina e sem carbono
(continua)

(continuação)



(e) 5% resina, sem carbono (Exp 10)

Fonte: próprio autor.



(f) 5% resina + 0,05% de carbono (Exp 11)

Mesmo reduzindo em 75% a concentração de negro de fumo, o aspecto físico da amostra (e) da Figura 36 apresentou coloração diferente da areia padrão. Na Figura 36, as imagens (d) e (e) demonstram a diferença de aspecto visual que a resina confere quando aplicada, caracterizando uma superfície espelhada. Durante o processo de mistura entre a resina e às amostras, foi possível identificar que o negro de fumo dissolve na resina. Pela Figura 36 (c) e (f) percebe-se que o negro de fumo não se dissolve somente nos poros dos grãos de quartzos, e sim, em toda a superfície dos grãos presentes na mistura.

A Tabela 11 compara os resultados obtidos para as amostras extra e com a areia padrão e amostra sem resina.

Tabela 11 - Resultado do ensaio de fluidez, ângulo de repouso e sinterização para a areia sem resina, areia padrão, experimento 10 e 11.

	Resina (%)	Tempo (s)	Ângulo de Repouso (°)	Sinterização
Areia sem resina	0	5,39 ± 0,15	25,0 ± 0,9	3
Areia Padrão	--	5,64 ± 0,04	26,6 ± 0,9	4
Experimento 10	5	5,65 ± 0,13	23,4 ± 0,9	4
Experimento 11	5	5,84 ± 0,04	25,0 ± 1,6	4

Fonte: próprio autor.

A variação da concentração de carbono não alterou o tempo, o ângulo de repouso e o grau de sinterização significativamente.

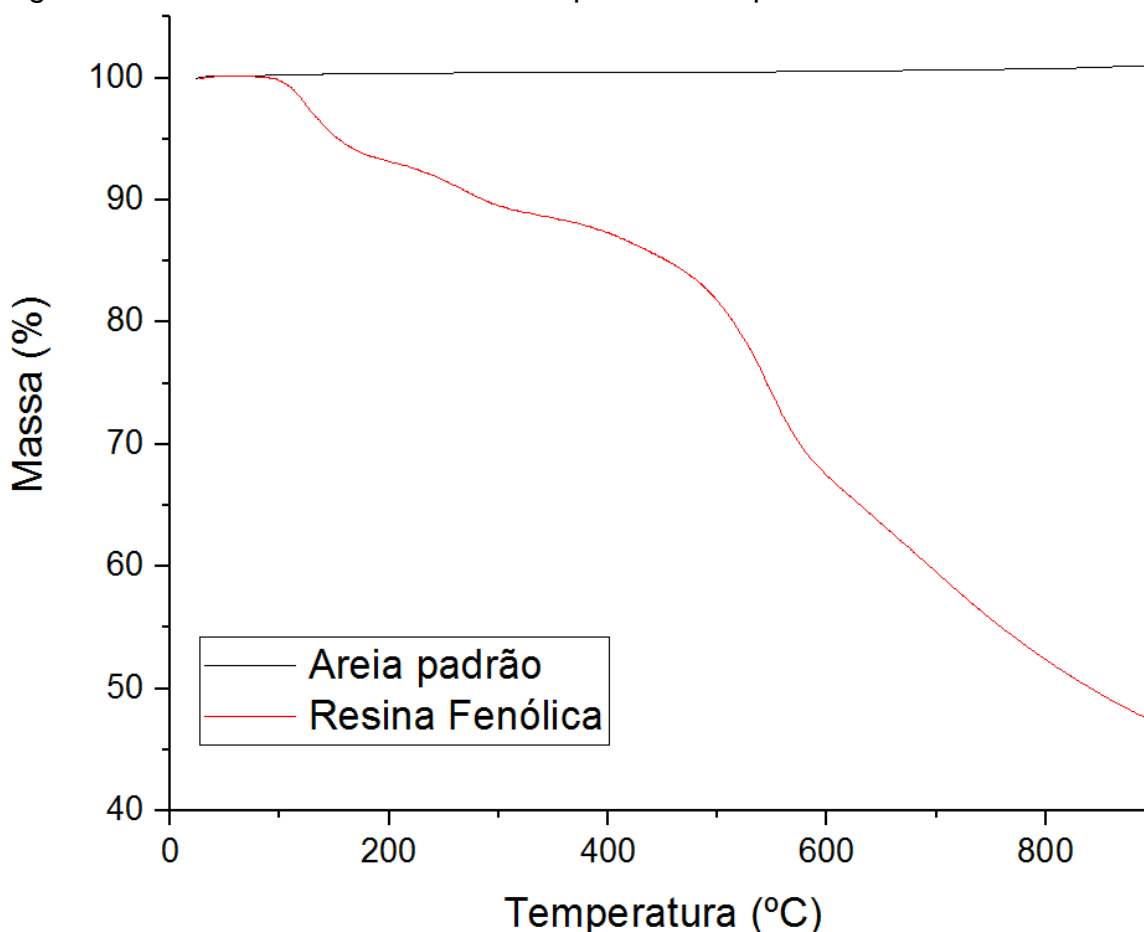
O resultado da amostra de areia refratária com 5% de resina e 0,05% de carbono, foi a amostra que mais se aproximou da areia padrão em relação ao aspecto físico.

Os experimentos de sinterização, ensaio de escoamento e ângulo de repouso surtiram resultados próximos à areia padrão. A variação das concentrações de catalisador e de desmoldante não foram suficientes para alterarem as propriedades da resina em nenhum dos 11 experimentos.

5.7 Termogravimetria (TGA) e Termogravimetria Derivada (DTG)

A Figura 37 mostra as curvas TGA para a areia padrão e a resina fenólica.

Figura 37 - Resultados das curvas TGA para a areia padrão e a resina fenólica.

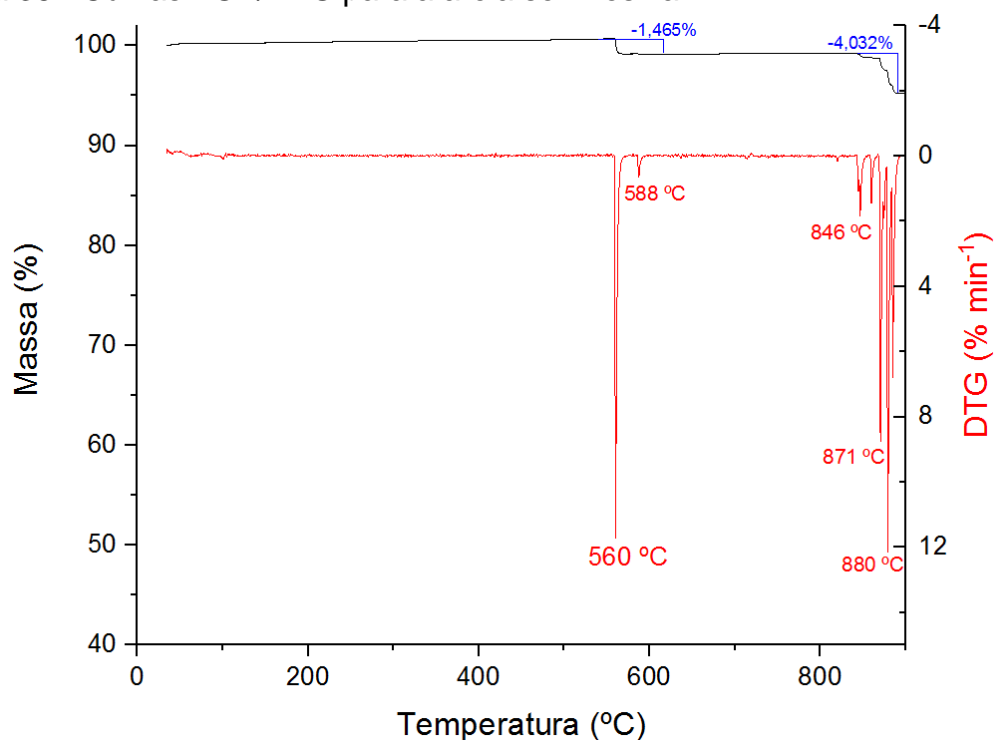


Fonte: próprio autor.

O comportamento entre as amostras são distintas. A areia padrão não perde massa com o aquecimento, diferentemente da resina fenólica que vai perdendo massa continuamente até o final da análise a 900 °C. Dessa forma, deduziu-se que a areia padrão era revestida com resina inorgânica.

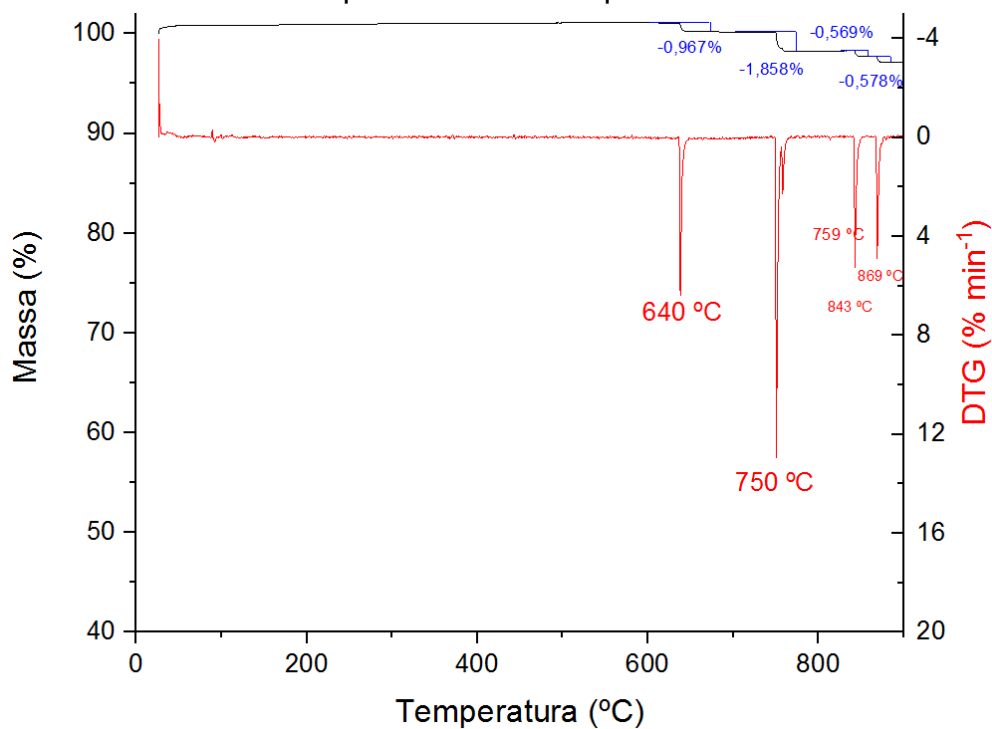
As Figuras 38 a 41 mostram os resultados das curvas TGA/DTG das areias sem resina e dos experimentos 1, 4 e 7.

Figura 38 - Curvas TGA/DTG para a areia sem resina.



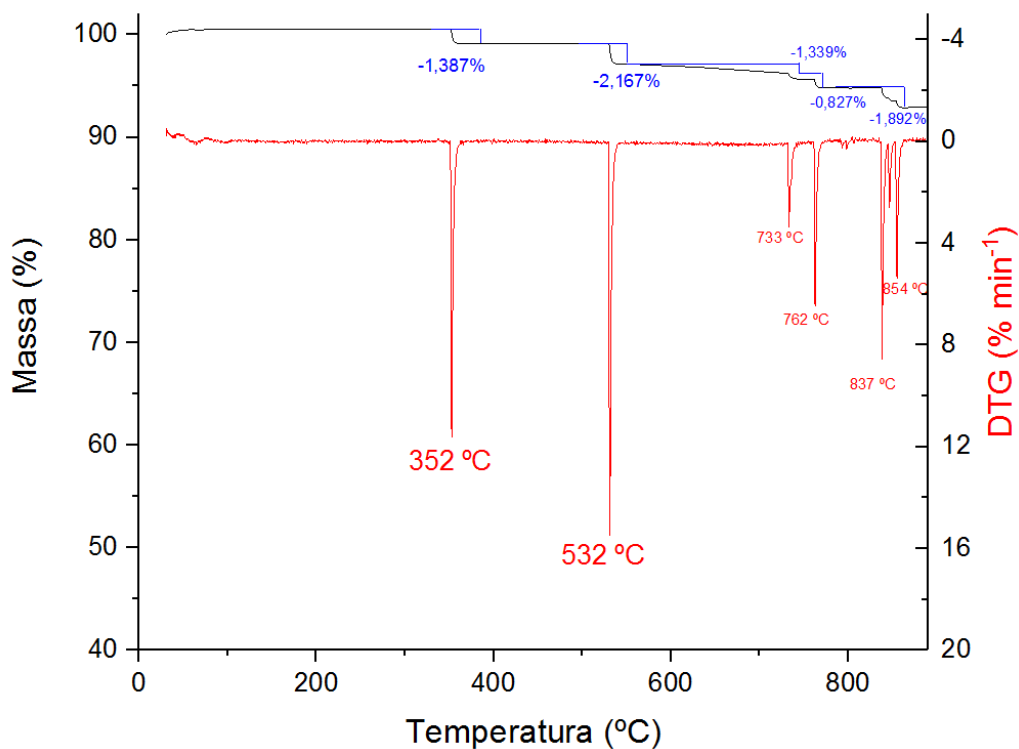
Fonte: próprio autor.

Figura 39 - Curvas TGA/DTG para a areia do Experimento 1.



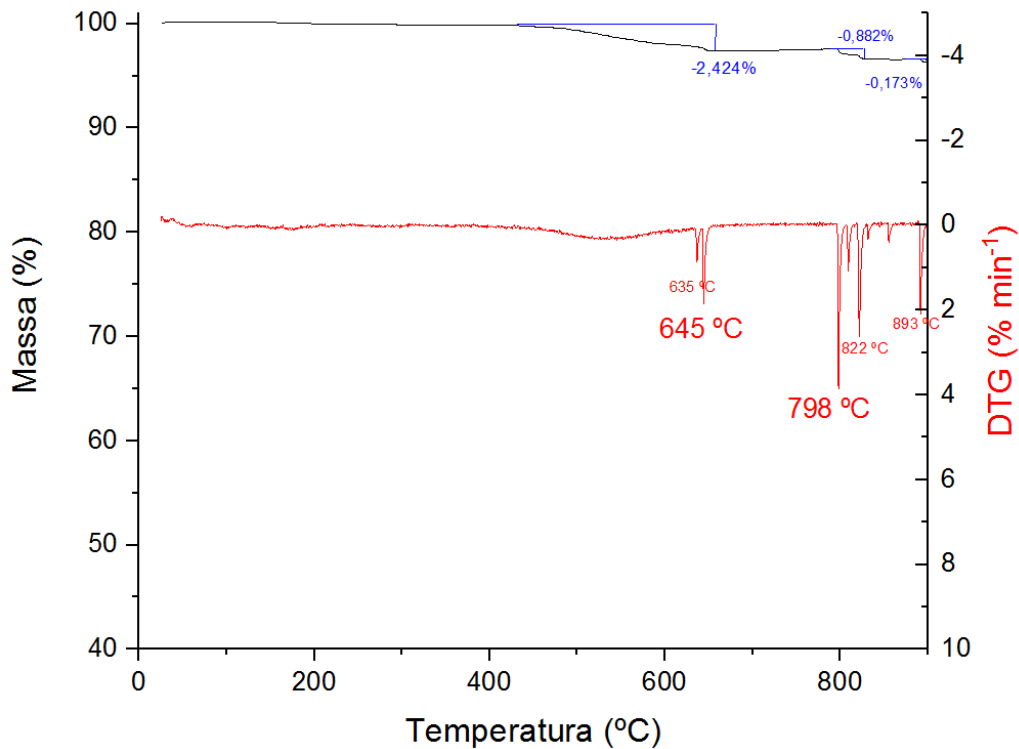
Fonte: próprio autor.

Figura 40 - Curvas TGA/DTG para a areia do Experimento 4.



Fonte: próprio autor.

Figura 41 - Curvas TGA/DTG para a areia do Experimento 7.

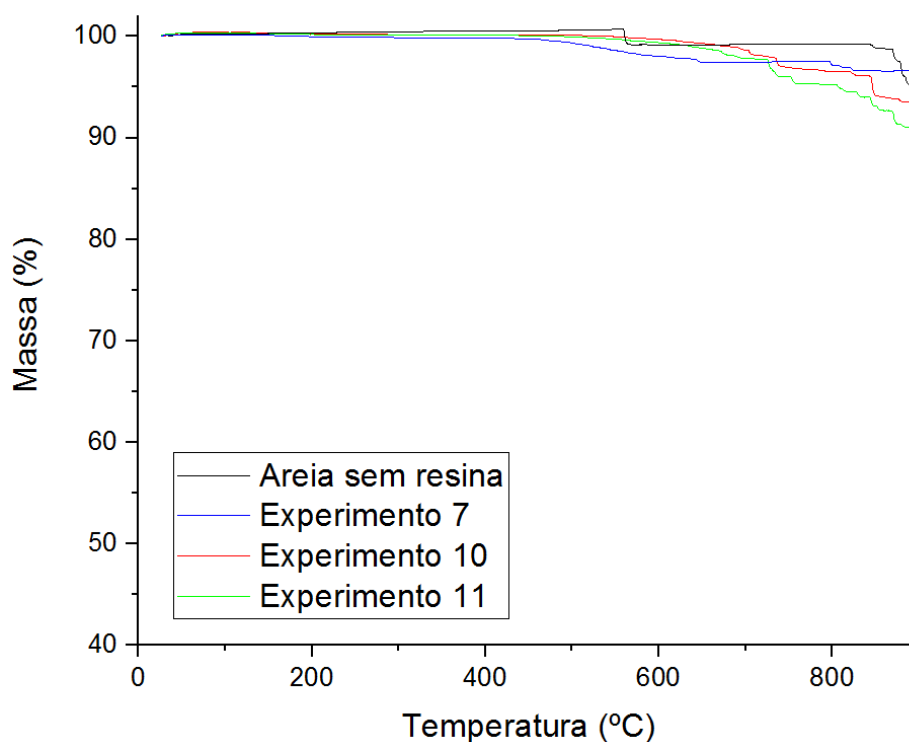


Fonte: próprio autor.

Observa-se pelas curvas TGA/DTG (Figuras 38 a 41) que a areia sem resina e as areias geradas nos experimentos 1, 4 e 7 apresentam comportamento térmico diferente. O primeiro evento ocorre em 560, 640, 352 e 645 °C para as areias sem resina e a dos experimentos 1, 4 e 7, respectivamente. Comparando-se a areia sem resina, com as dos experimentos 1 e 7, foi possível observar que houve aumento da temperatura para que o primeiro evento ocorresse. Entretanto, o segundo evento ocorre a temperaturas maiores para a areia sem resina do que para as dos experimentos 1, 4 e 7 (846, 750, 733 e 798 °C, respectivamente). Para a areia do experimento 4 observa-se que a temperatura do primeiro e do segundo eventos (352 e 532 °C) ficou abaixo das outras amostras. Isso demonstra que grãos com excesso de resina e/ou carbono podem ter sido selecionados quando da pesagem da amostra para análise. Esse tipo de comportamento é normalmente observado devido a heterogeneidade das amostras analisadas.

Os parâmetros do experimento 7 foram aplicados para compor os experimentos 10 e 11. A Figura 42 compara as curvas de TGA entre a areia sem resina e os experimentos 7, 10 e 11.

Figura 42 - Curvas TGA para as areias sem resina, experimentos 7, 10 e 11.



Fonte: próprio autor.

Pela Figura 42 observa-se que a areia sem resina mantém sua estabilidade no intervalo entre 600 e 800 °C. Porém, para os experimentos 7, 10 e 11 há uma perda de massa de forma gradual. A perda de massa total observada até 900 °C, para a areia sem resina, para os experimentos 7, 10 e 11 são de 5,50; 4,44; 6,77 e 8,99%, respectivamente. Essa diferença condiz com a quantidade de carbono e resina adicionados nas amostras, o que confirma a heterogeneidade das amostras analisadas.

Tabela 12 - Resultado de perda de massa (m), temperatura de início de degradação (Ti), temperatura final de degradação (Tf) e Total de perda de massa dados pela curva TGA e temperatura de maior velocidade de perda de massa dada pela curva DTG (dT) das respectivas amostras.

Amostra	Ti (°C)	Tf (°C)	m (%)	Total (%)
Experimento 10	30,28	704,12	1,49	6,77
	704,12	735,95	0,59	
	735,95	791,29	1,51	
	791,29	821,26	0,38	
	821,26	845,78	2,11	
	845,78	867,16	0,28	
	867,16	877,92	0,21	
	877,92	888,63	0,2	
Experimento 11	26,42	672,82	1,94	8,99
	672,82	690,11	0,35	
	690,11	753,78	1,81	
	753,78	784,94	0,65	
	784,94	806,32	0,11	
	806,32	844,81	1,26	
	844,81	870,89	2,67	
	870,89	900	0,2	
Areia sem resina	34,69	560,25	1,47	5,50
	560,25	879,26	4,03	

Fonte: próprio autor.

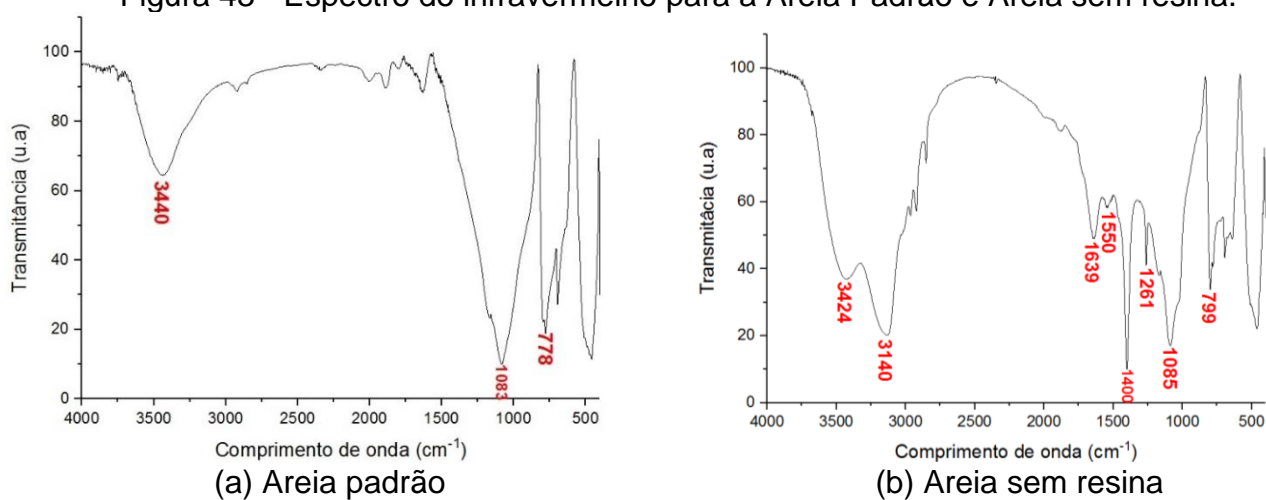
Pela Tabela 12, observa-se que o primeiro evento ocorre em 560, 704 e 672 °C para a areia sem resina, experimento 10 e 11 respectivamente. Comparando o experimento 10 e 11, o aumento de carbono de 0% para 0,05% fez a temperatura do primeiro evento ocorrer 32 °C abaixo. Comparando os experimentos 10 e 11 com a areia sem resina, o mesmo comportamento é observado, a temperatura do primeiro evento aumenta.

5.8 Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Com os resultados das curvas TGA, observou-se que a areia refratária utilizada como padrão, não sofria nenhuma alteração de perda de massa, portanto não se tratava de uma areia refratária resinada com material orgânico e sim inorgânico. Dessa forma, houve por bem se investigar a natureza da resina utilizada na areia padrão, utilizando-se para isso a análise FTIR.

A Figura 43 compara os espectros entre a areia padrão e a areia sem resina.

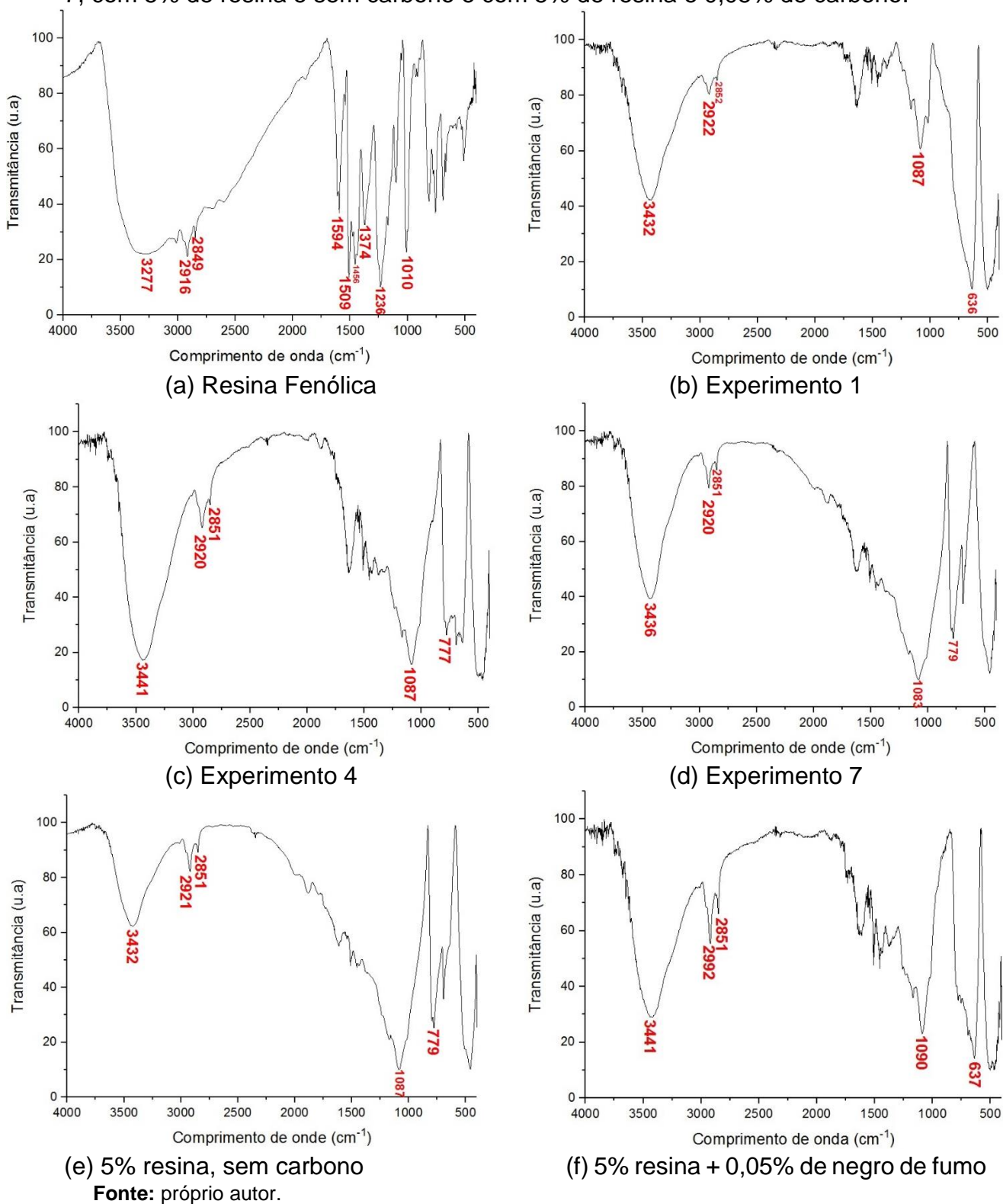
Figura 43 - Espectro do infravermelho para a Areia Padrão e Areia sem resina.



Fonte: próprio autor.

Pela Figura 43 observa-se, no Intervalo entre 3700 e 3200 cm^{-1} , que a areia padrão apresenta uma banda de 3440 cm^{-1} e para a areia sem resina uma banda de 3424 cm^{-1} , referente a deformação axial do grupo Si-OH. A areia padrão apresenta uma banda de 1083 cm^{-1} e areia sem resina de 1085 cm^{-1} que são referentes a ligação entre Si-O que está no intervalo entre 830 e 1110 cm^{-1} . A banda em 3140 cm^{-1} representa a ocorrência de ligações intermoleculares de hidrogênio do grupo O-H, os picos em 1639 e 1550 cm^{-1} são referentes a deformação axial do C=C do anel, os picos 1400 e 1261 cm^{-1} são referentes a deformação angular do O-H e a deformação axial C-O do grupo do ácido carboxílico, respectivamente. Finalmente um pico em 799 cm^{-1} representa a deformação angular fora do plano do C-H para compostos aromáticos. Esses eventos podem ser provenientes do negro de fumo que estão incorporados nos grãos de cromita e de quartzo (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005).

Figura 44 - Espectros do infravermelho para a Resina Fenólica, Experimento 1, 4 e 7, com 5% de resina e sem carbono e com 5% de resina e 0,05% de carbono.



Pela Figura 44 (a), a resina fenólica apresentou em 3277 cm^{-1} uma hidroxila livre, que está no intervalo entre 3650 e 3584 cm^{-1} para compostos aromáticos. As bandas em 2916 e 2849 cm^{-1} representam o grupo metileno associado ao anel benzênico que

apresenta deformação axial assimétrica e simétrica. As bandas 1594, 1509 e 1456 cm^{-1} representam a deformação axial do C=C do anel. Em 1374 cm^{-1} observa-se a deformação angular do grupo O-H que está entre 1420 e 1330 cm^{-1} . Os picos 1236 e 1010 cm^{-1} são referentes a deformação axial do grupo C-O que são provenientes da presença de compostos fenólicos (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005). Os grupamentos identificados no FTIR confirmam a estrutura da resina fenólica novolaca utilizada nesse trabalho (BRYDSON, 1999).

Os espectros das Figuras 44 (b) a (f) apresentaram picos similares entre elas. As diferentes intensidades entre as bandas de mesmo intervalo, deve-se a heterogeneidade das amostras. Entre 3700 e 3200 cm^{-1} a banda existente é devido a deformação axial do grupo OH que está ligado ao Si-OH e ao OH livre. Entre 3000 e 2750 cm^{-1} todas as amostras apresentaram picos característicos do resinamento efetuado com a resina fenólica, presença do grupo metileno. E finalmente entre 1100 e 830 cm^{-1} observa-se picos referentes a ligação Si-O.

Comparando-se as Figuras 43 (a) com a 44 (a), observa-se que a areia padrão não possui bandas características de uma resina orgânica, mas sim inorgânica.

As análises por FTIR confirmam os resultados apresentados pela termogravimetria.

6 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos no presente trabalho demonstraram que:

Os parâmetros utilizados no processo de revestimento de areia de quartzo para fundição em casca promoveu o recobrimento dos grãos de areia refratária. Os experimentos 7, 8 e 9 com 5% de resina foram os que mais apresentaram uma superfície espelhada, assemelhando-se a areia padrão.

As areias refratárias resinadas sofreram alteração em suas propriedades físicas, o grão de sinterização aumentou de grau 3 para 4, aproximando-se da areia padrão. Os outros valores de ensaio de cura, fluidez e ângulo de repouso tiveram alterações pouco significativas. O negro de fumo quando misturado à resina produziu areias refratárias com grãos mais recobertos.

A termogravimetria demonstrou que o revestimento aumentou a temperatura do primeiro estágio e que a areia padrão não utiliza uma resina de fonte orgânica.

Os resultados de espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) demonstraram que a resina utilizada na areia padrão é inorgânica.

De todos os experimentos realizados, o experimento 11, com 5% de resina, (proporção 75/25 entre catalizador/desmoldante) e 0,05% de carbono foi a amostra que apresentou propriedades físico-químicas mais próximas a da areia padrão.

REFERÊNCIAS

- AMBOS, E. et al. O comportamento de sinterização de um material de moldagem a 1100°C a 1740°C. **Fundição e Serviços**, São Paulo, v.26, n. 284, p. 40–57, ago. 2016.
- ARAUJO, L. A. **Manual de Siderurgia: Produção**. 2. ed. São Paulo: Arte & Ciência, 1997a. 470 p.
- ARAUJO, L. A. **Manual de Siderurgia: Transformação**. 2. ed. São Paulo: Arte & Ciência, 1997b. 512 p.
- ASTHANA, R.; KUMAR, A.; DAHOTRE, N. Coatings and Surface Engineering. In: _____. **Materials Processing and Manufacturing Science**. 1st. ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2015. cap. 5, p. 313–395.
- BEELEY, P. **Foundry Technology**. 2nd. ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2001. 719 p.
- BIRON, M. Detailed accounts of thermoset resins for moulding and composite matrices. In: _____. **Thermosets and Composites Technical Information for Plastics Users**. 1st. ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2014. cap 4, p. 223–239.
- BROWN, J. R. Coatings for moulds and cores The need for a coating. In: _____. **Foseco Ferrous Foundryman's Handbook**. 11th. ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2000. cap 16, p. 226–244.
- BRYDSON, J. A. Phenolic Resins. In: _____. **Plastics Materials**. 7th. ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1999. cap 23, p. 635–667.
- CREMONEZI, A. **A Metalurgia do Pó: alternativa econômica com menor impacto ambiental**. 1. ed. São Paulo: Metallum Eventos Técnicos e Científicos, 2009. 320 p.
- CRUZ, R. T. et al. Free Opening Performance of Steel Ladle as a Function of Filler Sand Properties. **Materials Research**, v. 19, n. 2, p. 408–412, 2016.
- DETLEFSEN, W. D. Phenolic resins: some chemistry, technology, and history. In: _____. **Adhesion Science and Engineering**. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2002. cap. 20, p. 869–945.
- FARSHIDFAR, F.; KAKROUDI, M. G. Effect of Chromite-Silica Sands Characteristics on Performance of Ladle Filler Sands for Continuous Casting. **Journal of Iron and Steel Research International**, v. 19, n. 3, p. 11–13, 2012.
- GARDZIELLA, A.; PILATO, L. A.; KNOP, A. **Phenolic Resins: Chemistry, Applications, Standardization, Safety and Ecology**. 2nd. ed. New York: Springer-Verlag, 2000.

GELDART, D. et al. Characterization of Powder Flowability Using Measurement of Angle of Repose. **China Particuology**, v. 4, n. 3-4, p. 104–107, 2006.

HASHIMOTO, A.; SATOH, M.; IWASAKI, T. Application of the core–shell-type granulation process for the preparation of compression molding granules. **Advanced Powder Technol**, v. 16, n. 6, p. 677–691, 2005.

HOOKER ELECTROCHEMICAL COMPANY. Frank W. Less; Eugene C. Roeck; Jay C. Searer. **Shell molding Compositions Comprising Thermosetting Phenol – Formaldehyde Resin, Coating Agent, and Sand, and Process for making same**. US 2912402A, 10 nov. 1959.

IZDEBSKA-SZANDA, I.; BALINSKI, A. New generation of ecological silicate binders. **Procedia Engineering**, v. 10, p. 887–893, 2011.

KMITA, A. et al. Pyrolysis of organic ester cured alkaline phenolic resin: Identification of products. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 129, p. 6–12, 2018.

KOBAYASHI, Y. et al. Sintering Behavior of Silica Filler Sands for Sliding Nozzle in a Ladle. **ISIJ International**, v. 54, n. 8, p. 1823–1829, 2014.

KRANTZ, M.; ZHANG, H.; ZHU, J. Characterization of powder flow: Static and dynamic testing. **Powder Technology**, v. 194, p. 239–245, 2009.

LEBLANC, J. L. Rubber-filler interactions and rheological properties in filler compounds. **Progress in Polymer Science**, v. 27, p. 627–687, 2002.

LUMAY, G. et al. Measuring the flowing properties of powders and grains. **Powder Technology**, v. 224, p. 19–27, 2012.

MECHANICAL HANDLING SYSTEMS. Leonard J. Bishop. **Apparatus for Mixing and Feeding Shell Molding Material**. US 2877524A, 17 mar. 1959.

MONSANTO CHEMICAL COMPANY. Bernard Freedman. **Shell molding Compositions**. US 2943068A, 28 june 1960.

MONSANTO CHEMICAL COMPANY. Manuel F. Drumm; William D. Burke. **Shell molding Compositions and Process for Preparing Same**. US 2806832A, 17 sept. 1957.

NWAOGU, U. C. et al. New sol-gel refractory coatings on chemically-bonded sand cores for foundry applications to improve casting surface quality. **Surface and Coatings Technology**, v. 205, p. 4035–4044, 2011.

PILATO, L. Phenolic resins: 100 Years and still going strong. **Reactive and Functional Polymers**, v. 73, p. 270–277, 2013.

PLATIAS, S.; VATALIS, K. I.; CHARALAMPIDES, G. Suitability of Quartz Sands for Different Industrial Applications. **Procedia Economics and Finance**, v. 14, p. 491–498, 2014.

SAKAKIBARA, Y. et al. **Catalytic decomposition of phenolic resin on resin-coated sand mixed with sepiolite**. v. 179, p. 169–179, 1994.

SANTOS, C. A. et al. A solidification heat transfer model and a neural network based algorithm applied to the continuous casting of steel billets and blooms. **Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering**, v. 13, n. 7, p. 1071–1087, 2005.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Spetrometric Identification of Organic Compounds**. 7th. ed. New York: John Wiley & Sons, 2005.

STAUDER, B. J.; HARMUTH, H.; SCHUMACHER, P. De-agglomeration rate of silicate bonded sand cores during core removal. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 252, p. 652–658, 2018.

STEELMAKING CONFERENCE, 76., 1993, Dallas. **Proceedings...**Warrendale: Iron & Steel Society, 1993. p. 531-532.

STEELMAKING INTERNATIONAL SEMINAR, 39., 2008, Curitiba. Moisture Influence on Performance of Nozzle Filler for Continuous Casting of Steel. **Anais...**Curitiba. 2008.

SUREKHA, B. et al. Application of response surface methodology for modeling the properties of chromite-based resin bonded sand cores. **International Journal of Mechanics**, v. 7, n. 4, p. 443–458, 2013.

SUREKHA, B. et al. Design and Development of Knowledge Base Scheme for Chromite-based Resin Bonded Sand Core System. **Procedia Materials Science**, v. 6, p. 919–925, 2014.

TSENG, T. T. et al. Refractory filler sands with core-shell composite structure for the taphole nozzle in slide-gate system of steel ladles. **Ceramics International**, v. 38, p. 967–971, 2012.

XU, G. et al. Investigation on characterization of powder flowability using different testing methods. **Experimental Thermal and Fluid Science**, v. 92, p. 390–401, 2017.