

# ESTUDO DA UTILIZAÇÃO DE CINZAS DA COMBUSTÃO DE CARVÃO NO PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE COMPONENTES POR METALURGIA DO PÓ CONVENCIONAL<sup>1</sup>

*Estela Knopp Kerstner<sup>2</sup>*

*Paulo Mariot<sup>3</sup>*

*Vinícius Martins<sup>4</sup>*

*Oswaldo Ando Junior<sup>5</sup>*

*Andréia Brogni<sup>5</sup>*

*Lírio Schaeffer<sup>6</sup>*

## Resumo

A combustão do carvão mineral resulta em dois tipos de resíduos sólidos: cinzas leves e pesadas (óxidos). A deposição destes resíduos em bacias de sedimentação causa sérios problemas ao meio ambiente. Este trabalho tem como objetivo a caracterização e análise das propriedades mecânicas e metalúrgicas de corpos de prova obtidos a partir da mistura, compactação e sinterização de pós de ferro com percentuais de 5% e 10% de óxidos provenientes da escória de moagem de carvão. Foram compactados pó de ferro puro misturado homoganeamente com cinza leve, de tamanho médio de partícula igual a 54  $\mu\text{m}$ , em proporções de 5 e 10%. O pó inicial e as amostras foram metalograficamente caracterizadas utilizando-se microscopia óptica e eletrônica, espectroscopia de energia dispersiva (EDS) O tamanho médio de partícula foi obtido utilizando-se granulometria por difração de laser. A dureza das amostras foi medida na escala Brinell. Os resultados mostram que o aumento de 5% para 10% de cinza causa redução da densidade a verde e da sinterizada, devido ao aumento do volume de poros causado pela presença dos óxidos não fundidos. O aumento do teor de óxidos de 5 para 10%, teve como efeito um incremento na dureza das amostras sinterizadas de 90 para 102 HB, utilizando-se uma pressão de compactação de 800 MPa.

**Palavras-chave:** Cinzas de combustão de carvão; Metalurgia do pó convencional; Compósito.

## STUDY OF UTILIZATION OF COAL BURNING ASHES IN FABRICATION OF COMPONENTS BY CONVENTIONAL POWDER METALLURGY

### Abstract

The burning of mineral coal produces two types of solid sub-products: light and heavy ash (oxides). The deposition of this type of waste in sedimentation basins causes serious problems for the environment. This study aims to characterize and analyze the mechanical and metallurgical properties of specimens obtained from compacting and sintering of iron powders mixed in percentages of 5% and 10% with light oxides from the grinding of mineral coal, with average particle size equal to 54  $\mu\text{m}$ . The initial powder and the samples were characterized using electronic and optic microscopy, energy-dispersive spectroscopy, (EDS). The mean particle size measurement was made by laser diffraction technique. The Brinell hardness of the samples was also measured. The results show that the increase from 5% to 10% in oxides results in reduction of green and sintered density, due to the increased volume of pores caused by the presence of non melted oxides. The increase of the oxide content from 5 to 10% results in an increase in the hardness of sintered samples from 90 to 102 HB, when a pressure of 800 MPa was utilized.

**Key words:** Combustion coal ash; Conventional powder metallurgy; Composite.

<sup>1</sup> Contribuição técnica ao 66º Congresso Anual da ABM, 18 a 22 de Julho de 2010, São Paulo, SP, Brasil.

<sup>2</sup> Mestrando Progr. Pós-Graduação em Eng. Minas, Metalúrgica e Materiais (PPGEM). Laboratório de Transformação Mecânica. (LdTM), Depto. de Metalurgia, UFRGS. [estela.kerstner@ufrgs.br](mailto:estela.kerstner@ufrgs.br)

<sup>3</sup> Doutorando do PPGEM/LdTM, UFRGS. [paulo.mariot@ufrgs.br](mailto:paulo.mariot@ufrgs.br)

<sup>4</sup> Prof. Instituto Federal Sul-rio-grandense (IFSul), Campus Sapucaia do Sul. [viniciushiper@yahoo.com.br](mailto:viniciushiper@yahoo.com.br)

<sup>5</sup> Mestrando da Associação Beneficente da Indústria Carbonífera de Santa Catarina [andbrogni@hotmail.com](mailto:andbrogni@hotmail.com); [oswaldo.junior@satc.edu.br](mailto:oswaldo.junior@satc.edu.br)

<sup>6</sup> Prof. Dr. -Ing. Coord.LdTM, PPGEM, UFRGS. [schaefer@ufrgs.br](mailto:schaefer@ufrgs.br)

## 1 INTRODUÇÃO

A combustão do carvão mineral é uma importante fonte de energia, entretanto essa combustão gera uma grande quantidade de cinzas, que podem ser classificadas em dois tipos de resíduos sólidos: cinzas mosca e pesada.<sup>(1)</sup> Atualmente no Brasil são gerados cerca de 3 milhões de toneladas de cinzas por ano, sendo que 80% de resíduos são cinza mosca (também chamada de leve, com diâmetro médio de partícula em torno de 50  $\mu\text{m}$ ) e 20% de cinza pesada. Desse total as usinas termelétricas são responsáveis por 90% da produção enquanto o restante é produzido por empresas de pequeno porte.<sup>(2,3)</sup>

A deposição destes resíduos em bacias de sedimentação causa severos danos e potenciais riscos ao meio ambiente.<sup>(4)</sup> Diversas técnicas estão em desenvolvimento visando à aplicação desses materiais em processos de fabricação, reduzindo seu acúmulo.<sup>(5)</sup> Porém, apenas 30% das cinzas geradas são comercializadas, sendo que o restante é disposto em bacias ou é utilizado para recompor minas de carvão desativadas.<sup>(6)</sup>

Destacam-se nesse sentido, principalmente a utilização de cinzas nos processos de fabricação de cimento (produção de clínquer, utilizado para a fabricação do cimento *Portland*) e de pavimentação.<sup>(7)</sup>

Sabe-se que o processo de obtenção de peças a partir de metalurgia do pó convencional, (MP) permite a utilização de uma ampla gama de tipos de pós elementares e ligados, sendo possível a obtenção de peças de materiais compósitos com boas propriedades superficiais e complexidade de forma, a um custo relativamente baixo.<sup>(8)</sup>

Este trabalho apresenta uma avaliação das propriedades físicas e mecânicas de corpos de prova obtidos por metalurgia do pó convencional de pó de ferro puro misturado com percentuais de 5% e 10% de óxidos provenientes da escória de moagem de carvão, compactados utilizando-se crescentes pressões uniaxiais.

## 2 MATERIAIS E MÈTODOS

### 2.1 Caracterização das Cinzas

Neste trabalho utilizaram-se amostras de cinzas mosca proveniente do processo de queima de carvão mineral da Usina Termelétrica Tractebel Energia S.A. Primeiramente, para a caracterização da cinza se determinou a composição elementar destes resíduos em espectrômetro por fluorescência de raios X, modelo Axios Advanced PANalytical, via análise por perda ao fogo efetuada a 1.050°C por 1 hora.

Os principais constituintes determinados foram: sílica, alumina e óxido de ferro. Esses correspondem praticamente à totalidade em peso dos componentes das cinzas, apresentados na Tabela 1.

**Tabela 1:** Análise por perda ao fogo em espectrômetro por fluorescência de raios X

Óxido	Teor (% em massa)
SiO <sub>2</sub>	62,5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23,8
K <sub>2</sub> O	2,72
CaO	1,37
TiO <sub>2</sub>	1,23
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,27
Outros	3,11

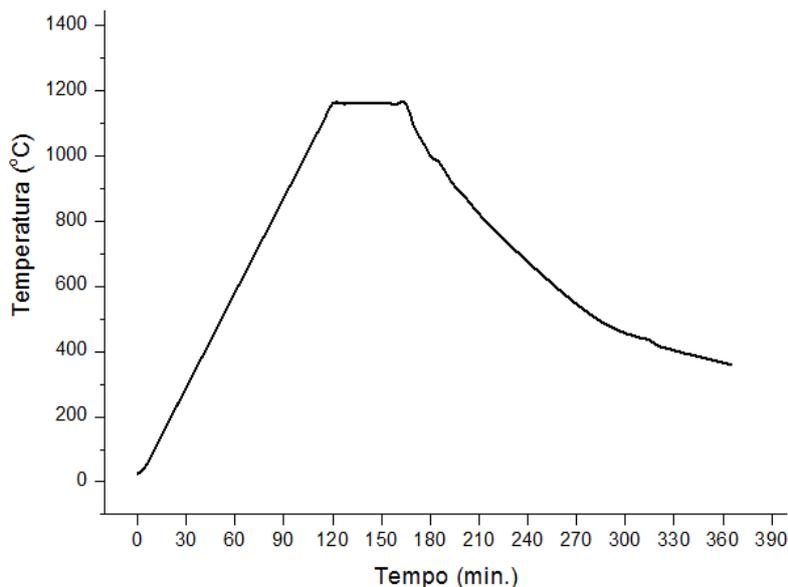
Para a caracterização morfológica da cinza composta pelos óxidos, foi utilizado microscópio eletrônico de varredura da marca Jeol, modelo JMS 6060. A distribuição granulométrica e o tamanho médio de partícula foram determinados por ensaio de difração de raio laser.

## 2.2 Compactação e Sinterização

As amostras foram preparadas misturando-se homogêaneamente os óxidos com pó de ferro puro em proporções de 5 e 10% juntamente com 1% de estearato de zinco como lubrificante. O pó elementar de ferro puro foi previamente processado em moinho atritor de alta energia em atmosfera de argônio, com rotação de 400 rpm por um tempo de 6 h.

A mistura obtida foi compactada uniaxialmente em uma matriz cilíndrica de 14 mm de diâmetro, utilizando-se pressões variando de 100 a 800 MPa, com o objetivo de determinar a curva de compressibilidade. A densidade a verde dos corpos de prova foi determinada pela medição dimensional e determinação da massa em balança de precisão. A obtenção das curvas de compressibilidade das misturas seguiu a norma ASTM B 331. [colocar na lista de referências](#)

As composições contendo 5% e 10% de cinza leve apresentaram um comportamento de densidade à verde constante a partir de 500 MPa de pressão. A sinterização das amostras se fez a um patamar de temperatura de 1.160°C e taxa média de aquecimento de 10°C/min conforme mostra a Figura 1, com a utilização de uma atmosfera de sinterização contendo 25% Hidrogênio e 75% Nitrogênio (gás marrom). As amostras foram resfriadas ao forno.



**Figura 1.** Curva de sinterização de ferro puro e cinza mosca.

As densidades dos corpos de prova sinterizados foram medidas utilizando-se o princípio de Arquimedes.

### 2.3 Ensaio de Dureza

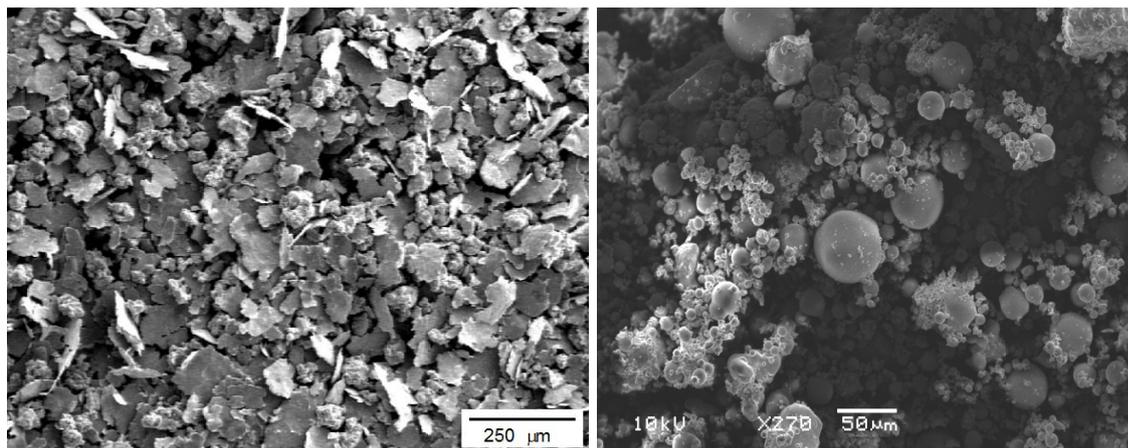
A dureza Brinell dos corpos de prova sinterizados foi medida utilizando-se um duromêtro de bancada Wolpert com uma pré-carga de 10 Kgf e carga de 250 kg, empregando-se um indentador esférico de 2,5 mm de diâmetro.

### 2.4 Análise Microestrutural

A microestrutura e morfologia das amostras de óxidos no estado de pós e dos corpos de prova sinterizadas foram analisadas utilizando-se microscopia óptica e eletrônica de varredura, com as amostras previamente polidas e sem a utilização de ataque químico.

## 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta etapa do estudo, com base nos objetivos propostos, serão apresentados os seguintes resultados: difração de raio laser, micrografias dos pós, curvas de compressibilidade dos materiais, densidades à verde, densidades dos sinterizados, e microestrutura dos corpos de prova obtidos. A Figura 2 mostra a morfologia das partículas de ferro puro previamente moído (2.a) e das partículas de óxidos (2.b) utilizadas para a mistura e posterior compactação.



**Figura 2.** Micrografia amostra (a) de ferro puro e (b) cinza leve.

Enquanto as partículas de ferro puro apresentam morfologia achatada ou “flake”, típico de partículas processadas por moagem de alta energia, o que favorece o aumento de densidade durante o processo de compactação (9), as partículas de óxidos apresentam morfologia predominantemente esférica.

### 3.1 Compactação

Nas Tabelas 2 e 3 são apresentados os valores obtidos de densidade à verde para as diversas pressões de compactação utilizadas.

**Tabela 2:** Valores de densidade à verde – 5% de óxidos.

Pressão (MPa)	Área (mm <sup>2</sup> )	Massa (g)	Altura (mm)	Volume (cm <sup>3</sup> )	Densidade a Verde (g/cm <sup>3</sup> )
100	153,94	3,05	4,72	0,72	4,20
200	153,94	3,10	4,19	0,64	4,80
300	153,94	3,06	3,84	0,59	5,18
400	153,94	3,04	3,63	0,55	5,44
500	153,94	3,04	3,51	0,54	5,63
600	153,94	3,06	3,53	0,54	5,64
700	153,94	3,03	3,54	0,54	5,56
800	153,94	2,56	3,09	0,47	5,39

**Tabela 3:** Valores de densidade à verde – 10% de óxidos.

Pressão (MPa)	Área (mm <sup>2</sup> )	Massa (g)	Altura (mm)	Volume (cm <sup>3</sup> )	Densidade a Verde (g/cm <sup>3</sup> )
100	153,94	2,98	5,48	0,84	3,53
200	153,94	3,04	4,76	0,73	4,15
300	153,94	2,99	4,26	0,65	4,57
400	153,94	2,99	4,08	0,62	4,77
500	153,94	3,04	4,00	0,61	4,95
600	153,94	3,00	3,91	0,60	4,99
700	153,94	3,01	3,90	0,60	5,02
800	153,94	2,72	3,58	0,55	4,95

As medidas de compressibilidade apresentaram aumento de densidade com o aumento da pressão, indicando uma boa densificação para ambas as misturas

compostas de 5% e 10% de óxidos. As Tabelas 4 e 5 apresentam os resultados de densidades dos corpos de prova sinterizados.

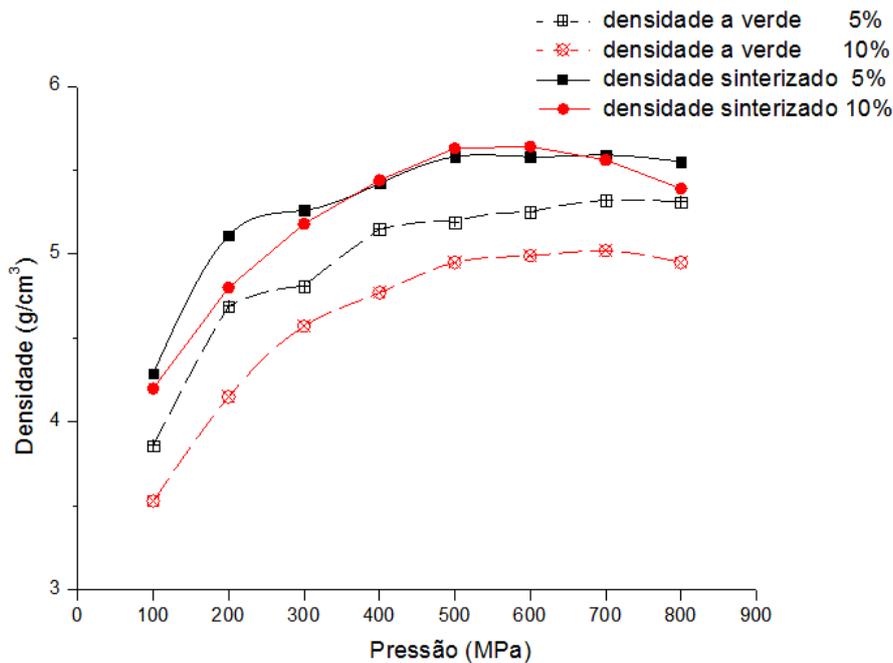
**Tabela 4:** Valores de densidade sinterizado – 5% de Óxidos

Pressão (MPa)	Massa (g)	Volume (cm <sup>3</sup> )	Densidade Sinterizado (g/cm <sup>3</sup> )
100	2,96	0,69	4,29
200	3,06	0,59	5,11
300	3,02	0,57	5,26
400	3,00	0,55	5,42
500	3,00	0,53	5,58
600	3,02	0,54	5,58
700	2,99	0,53	5,59
800	2,53	0,45	5,55

**Tabela 5:** Valores de densidade sinterizado – 10% de Óxidos

Pressão (MPa)	Massa (g)	Volume (cm <sup>3</sup> )	Densidade Sinterizado (g/cm <sup>3</sup> )
100	2,78	0,72	3,86
200	3,01	0,64	4,69
300	2,96	0,61	4,81
400	2,96	0,57	5,15
500	3,01	0,58	5,19
600	2,96	0,56	5,25
700	2,98	0,56	5,32
800	2,69	0,50	5,31

Para melhor análise dos resultados referentes às densidades a verde e do sinterizado, as mesmas foram plotadas no gráfico apresentado na Figura 3, que indica que quanto menor o percentual de cinza, maior será a densidade alcançada para valores de pressão de compactação entre 100 MPa e 500 MPa, a partir dos quais a densidade não apresenta variação significativa e apresenta os valores máximos.



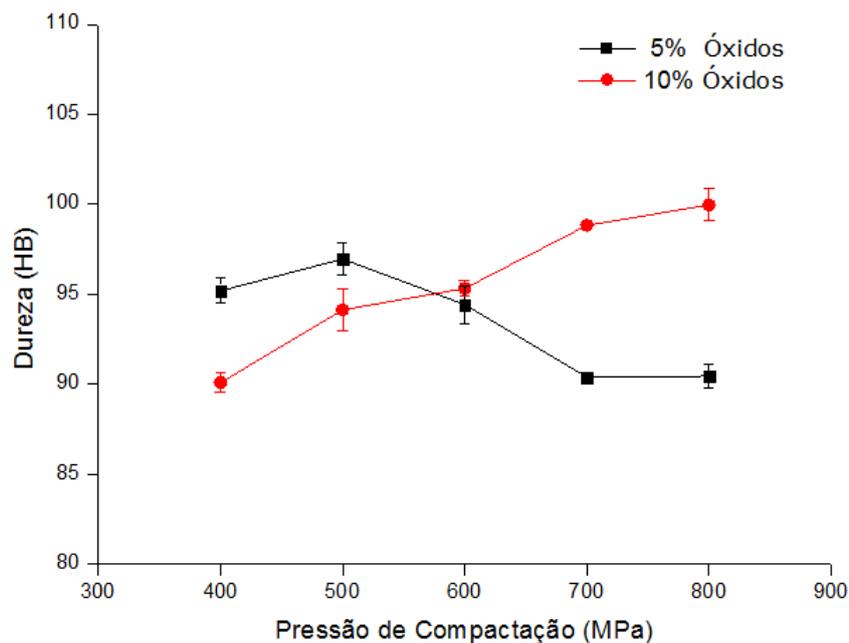
**Figura 3.** Densidade em função da pressão de compactação.

A Figura 3 mostra aumento da densidade com o aumento da pressão de compactação. As amostras nas quais foi adicionado 5% de óxidos apresentam maior densidade a verde do que as amostras contendo 10% desse componente.

Esses resultados se justificam pela baixa densidade da mistura de óxidos, de aproximadamente  $0,75 \text{ g/cm}^3$ , sendo esperado que o aumento do seu teor resulte em queda da densidade, tanto a verde quanto após sinterização.

### 3.2 Durezas

A Figura 4 mostra a variação na dureza Brinell em função da pressão de compactação empregada para as amostras contendo 5% e 10% de óxidos.



**Figura 4:** Variação na dureza Brinell em função da pressão de compactação.

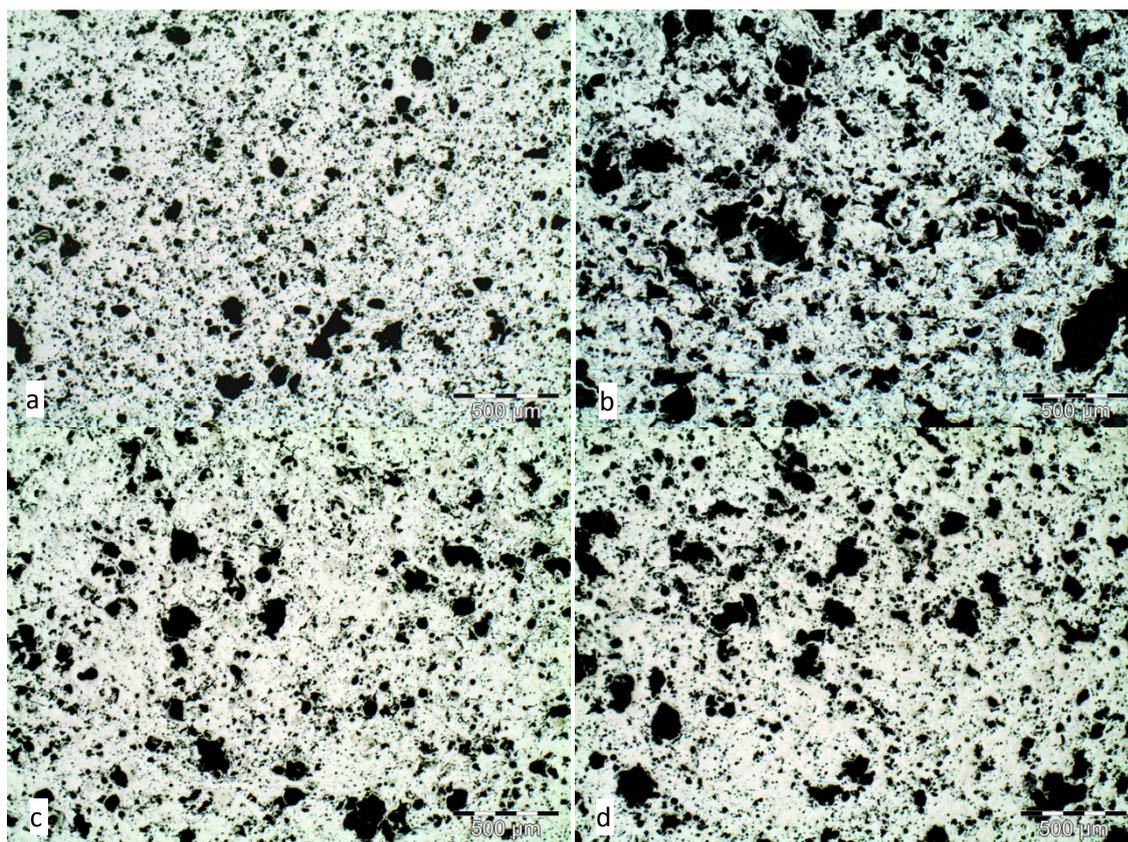
Enquanto as amostras contendo 5% de óxidos apresentam queda na dureza quando a pressão de compactação aumenta de 500 MPa para 700 MPa, conforme é apresentado na Figura 4, as amostras contendo 10% de óxidos apresentam acréscimo na dureza para os mesmos valores de pressão. Uma possível explicação para este comportamento é a difusão de componentes provenientes dos óxidos para a matriz metálica, servindo de reforço para a mesma, obtendo-se difusão proporcionalmente maior com o aumento no volume de partículas de óxidos.

As variações da dureza das amostras sinterizadas em função da pressão de compactação empregadas nas amostras a verde mostram que a dureza apresenta tendência a se manter constante para pressões de compactação acima de 700 MPa.

### 3.3 Análises Metalográficas

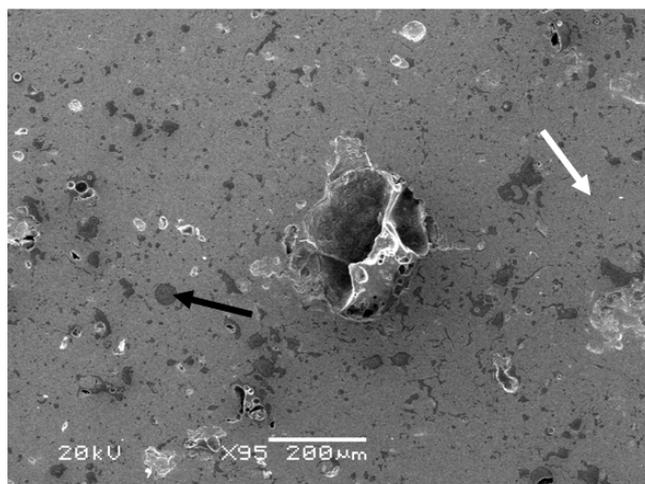
A porosidade do compósito estudado foi caracterizada por meio de análise metalográfica. As microestruturas mostradas pela Figura 5 evidenciam que o aumento do teor de óxidos adicionados ao pó elementar de ferro puro causa aumento do volume de poros nas amostras sinterizadas.

Quando comparadas as micrografias das amostras fabricadas com pressão de compactação de 100 MPa (Figuras 5.a e 5.b) com as de 800 MPa, (Figuras 5.c e 5.d) percebe-se a diminuição no volume de poros nas amostras sob maior pressão, ou seja, se obtém maiores densidades com o aumento da pressão de compactação empregada.



**Figura 5:** Micrografias das amostras contendo (a) 5% de óxidos (100 MPa), (b) 10% de óxidos (100 MPa), (c) 5% de óxidos (800 MPa), (d) 10% de óxidos (800 MPa).

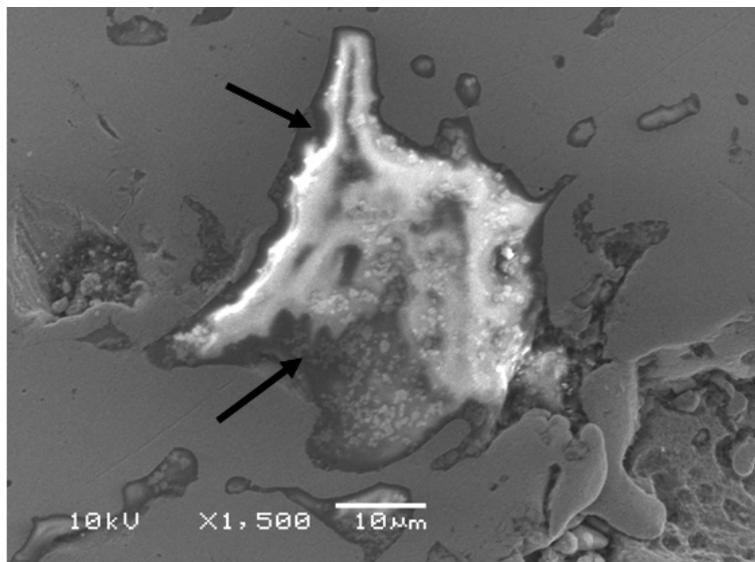
As Figuras 6 e 7 apresentam as micrografias obtidas no MEV, onde são facilmente identificados pontos de difusão de material proveniente da cinza para a matriz metálica, indicados pelas setas. A seta branca (Figura 6) identifica a matriz metálica e a preta, as regiões onde ocorreu difusão de material proveniente dos óxidos, em direção a matriz.



**Figura 6:** Micrografia da amostra sinterizada contendo 5% de óxidos.

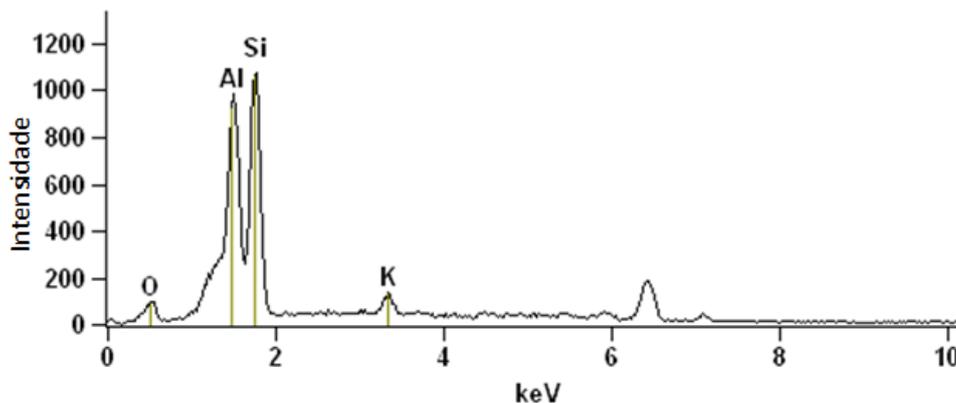
A Figura 6, com aumento de 95X mostra ao centro da imagem, uma partícula de cinza de carvão com diversos pontos de difusão ao seu redor, cuja composição básica é mostrada pelo espectro de EDS da Figura 8. Já a Figura 7 com magnificação de 1500X mostra ao centro uma partícula de cinza com difusão na

interface partícula/matriz. Nesta imagem é possível observar que inúmeras partículas cerâmicas exibem no seu contorno uma estrutura diferente da matriz metálica e do óxido, pois esta região apresenta interação dos dois materiais deste compósito, como é apontado pelas setas.



**Figura 7:** Micrografia da amostra sinterizada contendo 5% de óxidos.

Esta interação de material proveniente das partículas de cinzas difundido na matriz metálica apresentada nas Figuras 6 e 7 justifica o aumento da dureza e conseqüentemente da resistência mecânica deste compósito.



**Figura 8.** Espectro de EDS da região de difusão na borda das partículas de óxidos.

A Figura 8 mostra o resultado da análise por EDS da região de difusão na borda da partícula de óxidos, indicada pelas setas nas Figuras 6 e 7.

O pico mostrando a presença de silício e de alumínio confirma a ocorrência de difusão de elementos metálicos provenientes dos óxidos em direção a matriz metálica.

Essa difusão, como já discutido, atua como reforço da matriz metálica, resultando em aumento da dureza (Figura 4).

Esta interação será estudada em trabalhos futuros para determinar o grau de difusividade (molhabilidade) das cinzas em uma matriz ferrosa. As figuras supracitadas indicam fatores muito importantes, os quais devem ser pesquisados de forma mais detalhada, como o efeito do aumento de temperatura e do tempo de



patamar de sinterização, objetivando um aumento significativo ou a total difusão de material proveniente das cinzas em para a matriz metálica.

#### 4 CONCLUSÕES

A primeira conclusão deste trabalho foi que o percentual de cinza sobre o pó de ferro para a composição deste compósito de até 10%, garante acabamento e resistência a verde apropriada para as amostras compactadas. As curvas de compressibilidade indicam que não há necessidade de se utilizar uma pressão maior do que 700 MPa para a compactação.

A redução do percentual de cinza, de 10% para 5% provoca aumento significativo da densidade, tanto para as densidades à verde, quanto para a densidade dos sinterizados. O aumento da densidade com o aumento da pressão de compactação, indica uma boa densificação para ambas as misturas compostas de 5 e 10% de cinzas.

O aumento do percentual de óxidos de 5% para 10% causa elevação da dureza para os mesmos valores de pressão de compactação, devido a difusão de material proveniente da cinza em direção a matriz metálica, servindo de reforço para a mesma. O aumento da ocorrência dessa difusão está diretamente ligado ao aumento do teor de óxidos adicionados ao pó de ferro.

#### REFERÊNCIAS

- 1 HEINECK, S. H., BICA, A. V. D. CONSOLI, N. C., Estudo da morfologia e condutividade hidráulica de mistura de cinza de carvão-bentonita, *XII Congresso Brasileiro de Mecânica dos Solos e Engenharia Geotécnica*, São Paulo, 2002.
- 2 MENDES, B. A. O., CARNEIRO, M. C., PONTES, F. V. M. Determinação de Elementos em Cinzas Volantes de Carvão Utilizando Digestão Assistida por Ultrassom e Quantificação por ICP-OES, *XVII Jornada de Iniciação Científica – CETEM*, p. 248-254, 2009.
- 3 ROCHA, J. C.; M. CHERIAF; C. POZZOBON; M. S. MAIA; L. MAGRI, S. M. T. Xavier, Reaproveitamento das Cinzas Pesadas do Complexo Termelétrico Jorge Lacerda na Elaboração de Materiais de Construção: Aspectos Tecnológicos e Ambientais, *Décimo Quinto Seminário Nacional de Produção e Transmissão de Energia Elétrica*, Foz do Iguaçu, Paraná, p. 1-5, 1999.
- 4 IZIDORO, J. C., Estudo sobre a remoção de íons metálicos em água usando zeólitas sintetizadas a partir das cinzas de carvão, *Dissertação*, São Paulo, 2008.
- 5 DEPOI, F. S., POZEBON, D., KALKREUTH, W. D., Caracterização de Carvões e suas Cinzas Provenientes da Região Sul do Brasil, *25ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*, 2005.
- 6 DEPOI, F. S., Desenvolvimento de métodos analíticos para a caracterização dos carvões brasileiros e suas cinzas, *Dissertação de Mestrado*, Porto Alegre, p. 1-7, 2007.
- 7 LEANDRO, R. P. FABBRI, G. T. P., Aproveitamento da cinza pesada de carvão, mineral na construção de bases e sub-bases de pavimentos flexíveis. P 1- 8 São Carlos, São Paulo, 2001.
- 8 GERMAN, R.M., BOSE, A., Injection Molding of Metals and Ceramics, *MPIF*, Princeton, NJ, 1997.
- 9 TORRENS-SERRA, J., BRUNA, P., ROTH. S, RODRIGUEZ-VIEJO, J. CLAVAGUERA-MORA, M.T., Bulk soft magnetic materials from ball-milled Fe<sub>77</sub>Nb<sub>7</sub>B<sub>15</sub>Cu<sub>1</sub> amorphous ribbons, *Intermetallics* 17, p. 79-85, 2009.