

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais-
PPGE3M

Influência da cinza pesada e do pó de ferro em compósitos sinterizados obtidos por metalurgia do pó e aplicados como meio suporte em filtro biológico percolador.

Geraldo Tadeu da Silva Thiesen

Dissertação para obtenção do título de Mestre
em Engenharia

Porto Alegre
Fevereiro 2018

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais-
PPGE3M

Influência da cinza pesada e do pó de ferro em compósitos sinterizados obtidos por metalurgia do pó e aplicados como meio suporte em filtro biológico percolador.

Geraldo Tadeu da Silva Thiesen
Engenheiro Mecânico

Trabalho realizado no Centro de Tecnologia da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Processos de Fabricação

Porto Alegre
Fevereiro 2018

Esta dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração de Processos de Fabricação e aprovada em sua forma final, pelo Orientador, Co-orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Ing. Lirio Schaeffer

Co-orientador: Prof. Dr. Vinicius Martins

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Eng. Eduardo Cristiano Milke – IFSUL

Prof. Dr. Eng. José Carlos Krause de Verney – ULBRA

Prof. Dr^a. Eng^a. Andréa Moura Bernardes – UFRGS

Coordenador do PPGE3M:

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Dedico ao meu avô materno
Amândio Inácio da Silva
(in memoriam)

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pela fé, força e coragem para seguir sempre em frente e por colocar pessoas que agregaram conhecimento nesse período. Tudo Nele podemos.

Ao Professor Dr. Ing. Lirio Schaeffer, pela orientação, confiança e a grande ajuda, além da compreensão pelo tempo escasso e pelas pausas do trabalho no meio da jornada. Agradeço sobretudo pela parceria e conhecimentos transmitidos.

Ao Professor Dr. Vinícius Martins por todas as importantes sugestões, correções e principalmente todo apoio durante o trabalho. Mesmo com dificuldades de conciliar os tempos livres, podemos trocar experiências e discutir os rumos do trabalho.

Aos Msc. André Tavares, Diego Pacheco Wermuth e Monir Göethel Borba pela ajuda imprescindível nos recursos do laboratório e nas atividades referentes às sinterizações. E aos colegas Gledison Fraga e Vanessa Moura de Souza pelo companheirismo, apoio e palavras de incentivo nas horas mais difíceis, fazendo enxergar que sempre é possível.

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul, mais precisamente representada pelo Laboratório de Transformação Mecânica da Escola de Engenharia, pela disponibilidade dos recursos materiais e tecnológicos que possibilitaram enriquecer minha experiência profissional.

À Professora Gelsa Edith Navarro Hidalgo, por todos os trabalhos de Microscopia Eletrônica de Varredura no LAPROM – Laboratório de Processamento Mineral, que me auxiliaram na pesquisa.

Ao professor Carlos Pérez Bergmann por ceder os equipamentos do LACER – Laboratório de Cerâmica.

À Comusa – Serviços de Água e Esgoto de Novo Hamburgo, por flexibilizar os horários de trabalho para que as disciplinas pudessem ser cursadas e disponibilizar a estrutura para aplicação da pesquisa.

Agradeço aos meus colegas de empresa, em especial às técnicas Anine de Souza, Caroline Manea, Fernanda Mosmann, Juliana Wittmann, Marcia Lemos e ao colega Gustavo Bremm, que contribuíram decisivamente na conclusão desse trabalho. Muito obrigado.

Agradeço a minha família que possibilitou com que eu chegasse até aqui. Meus pais Tadeu (embora não tenha conseguido ver o final dessa jornada nesse plano, está sempre presente entre nós) e Margarete que nunca mediram esforços, de sol a sol, passando por cima de qualquer restrição para dar o seu melhor, sempre. São a inspiração e exemplo, e neles conservo meu respeito e admiração. Às minhas irmãs Fernanda e Roberta, pela parceria de uma vida e amor irrestrito, ao meu cunhado João, um irmão que chegou à família e aos meus sobrinhos Sofia e João Pedro, a alegria nos momentos mais pesados e um olhar de futuro, com a eterna esperança de uma criança.

E um agradecimento muitíssimo especial para minha amada esposa Luciana. Por ela tudo foi, é e será. Incondicionalmente ao meu lado, soube incentivar quando expirava a motivação, respeitar na hora das dificuldades e vibrar com as vitórias. E, se cheguei até aqui, foi por ela que nunca possibilitou que eu pensasse em desistir. E como sabes que não foi nada fácil chegar até aqui, essa vitória e meu amor eterno são teus também.

As pessoas que sobem neste mundo
são as pessoas que se levantam e
procuram o que querem, e que, se
não o encontrarem, fazem-no.

George Bernard Shaw

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	X
LISTA DE ABREVIATURAS.....	XVI
RESUMO.....	XVII
ABSTRACT.....	XVIII
1. INTRODUÇÃO	19
2. OBJETIVOS	22
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	22
3. REVISÃO DE LITERATURA.....	24
3.1 Filtros Biológicos Percoladores em Tratamento de Esgotos	24
3.1.1 - Tratamento de Esgotos – Uma breve descrição.....	24
3.1.1.1 Tratamento Preliminar	25
3.1.1.2 Tratamento Primário	26
3.1.1.4 Tratamento Terciário.....	27
3.1.2 - Aspectos gerais e princípio de funcionamento dos Filtros Biológicos Percoladores	27
3.1.4 - Meio Suporte para Biofilme	30
3.1.5 Materiais aplicados como meio suporte para enchimento de FBP's	31
3.1.6 Demanda Química de Oxigênio – DQO.....	32
3.2 Geração de cinzas a partir do carvão mineral.....	33
3.2.1 - Propriedades físico-químicas da cinza pesada	34
3.2.2 - Aplicações da cinza pesada	35
3.3 - Metalurgia do Pó.....	35
3.3.1 - Processo da Metalurgia do Pó	36
3.3.1.2 Mistura e homogeneização de pós	38
3.3.1.3 Compactação do pó.....	39
3.3.1.4 Sinterização	40
3.4 Mecanismos de Formação do Compósito Cerâmica-Metal.....	41
3.4.1 - <i>Cermets</i>	42
3.4.1.1 Materiais Cerâmicos	43
3.4.1.2 Materiais Cerâmicos à base de Silicatos	43
3.4.1.3 Pó de Ferro.....	45
3.4.1.4 Formação do Compósito Cerâmica Metal.....	46
3.4.1.5 Sinterização do compósito com atmosfera controlada...46	
3.4.2 - Propriedades dos Compósitos Cerâmica Metal – <i>Cermet</i>	47
3.4.3 Aplicações dos Compósitos Cerâmica Metal – <i>Cermet</i>	49
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	50
4.1 - Considerações Gerais.....	50
4.2 - Estudos com óxidos componentes da cinza de termoelétrica.....	52
4.4 - Moagem da cinza pesada em Moinho de Bolas	54
4.5 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da cinza pesada	55
4.6 - Mistura e Compactação dos pós em matriz cilíndrica	55
4.6.1 - Curva de compressibilidade do compósito Cz-10Fe	55
4.7 - Densidade Aparente do compósito Cz-10Fe.....	56
4.8 - Densidade à verde do compósito Cz-10Fe.....	56
4.9 - Sinterização do compósito Cz-10Fe	56
4.9.1 - Condições de sinterização	56
4.9.2 - Atmosfera de controle	57

4.10 - Caracterizações das amostras sinterizadas	57
4.10.1 - Densidade do Sinterizado.....	57
4.10.2 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da cinza pesada	58
4.10.3 - Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS) ...	58
4.10.4 - Microdureza Vickers	58
4.10.5 - Definição do Índice de Vazios - I.....	58
4.11- Protótipo de filtro biológico percolador	59
4.12 Parâmetros analisados no efluente para verificação da eficiência do material.....	63
4.12.1 Determinação de DQO (Demanda Química de Oxigênio).....	63
5. ANÁLISE EXPERIMENTAL	64
5.1 - Avaliação do comportamento dos principais óxidos componentes da Cinza com Adição de Ferro	64
5.1.1 - Sinterização com Sílica + 10% de ferro em pó.....	64
5.1.2 - Sinterização com Alumina + 10% de ferro em pó.....	70
5.2 - Caracterização de compósito utilizando cinza pesada moída com diferentes tempos de moagem	74
5.2.1 - Obtenção e moagem da cinza pesada.....	75
5.2.2 - Compactação das amostras de cinza pesada moídas	80
5.2.3 - Sinterização das amostras de cinza pesada moída.	83
5.2.4 - Contração volumétrica e densidade dos sinterizados.....	85
5.2.5 - Superfície específica do compósito sinterizado Cz-10Fe.....	87
5.2.6 - Índice de vazios do compósito sinterizado Cz-10Fe.....	88
5.2.7 - Análise de MEV do compósito sinterizado Cz-10Fe.....	88
5.2.8 - Análise de Microdureza do compósito sinterizado Cz-10Fe.	94
5.2.9 - Propriedades do compósito sinterizado Cz-10Fe fabricado para aplicação.....	95
5.3 - Aplicação do compósito Cz-10Fe como meio suporte de Filtro Biológico Percolador.....	98
5.3.1 - Início de operação do sistema protótipo.....	98
5.3.2 - Formação do biofilme.	99
5.3.3 – Análises de DQO para avaliação da eficiência do protótipo.	100
6 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	104
7 CONCLUSÕES.....	112
8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.	114
REFERÊNCIAS.....	115
APÊNDICE.....	123

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estudos e possíveis aplicações de Cinzas de Carvão [10].....	20
Figura 2 - Principais resultados em pesquisas no LdTM empregando cinzas de carvão	21
Figura 3 - Fluxograma de Estação Básica de Tratamento de Esgotos. Adaptado [18].	25
Figura 4 - Seção típica de um filtro biológico percolador e seus componentes [18].	28
Figura 5 - Representação esquemática de um biofilme, adaptado [20].	29
Figura 6 - Tipos de meios suportes utilizados em filtros biológicos percoladores. (A) escória de alto forno, (B) Pedra britada, (C) Bloco <i>cross-flow</i> 45°, (D) Bloco <i>vertical-flow</i> , (E) Anéis plásticos	31
Figura 7 - Tipos de carvão, reservas e usos [27].	33
Figura 8 - Fluxograma da rota da metalurgia do pó [44]	37
Figura 9 - Estágios da movimentação das partículas na cavidade de uma matriz durante o processo de compactação [51]	39
Figura 10 - Etapas da sinterização [55].....	40
Figura 11 - Classificação dos materiais compósitos segundo sua fase dispersa: particulado, reforçado por fibras e estrutural laminado [57].	42
Figura 12 - Configurações de coordenação ânion-cátion estável e instável. Os círculos maiores representam os ânions e os menores representam os cátions [31].	44
Figura 13 - Estrutura Atômica Cristalina representando SiO ₂ na sua forma mais simples na natureza na formação de pó de quartzo. (a) fórmula química (b) estrutura cristalina [31].	45
Figura 14 – Curva de tensão-deformação de uma cerâmica monolítica e de compósitos reforçados com partículas e fibras, que ilustram a maior energia da fratura dos <i>cermets</i> [70].	48
Figura 15 - Fluxograma da ETAPA 1 com utilização dos óxidos componentes principais da cinza pesada.	50
Figura 16 - Fluxograma da Etapa 2 do trabalho com utilização de cinza pesada e ferro.....	51

Figura 17 - Fluxograma da Etapa 3 do trabalho - Aplicação em pós-tratamento de efluentes.....	52
Figura 18 - Moinho de bolas e câmara de moagem que foram utilizados na moagem da cinza pesada.	54
Figura 19 - Matriz de Compactação	55
Figura 20 - Forno utilizado na sinterização.....	57
Figura 21 - Visão Geral da ETE Morada dos Eucaliptos.	60
Figura 22 - Esquema de funcionamento do protótipo do FBP	61
Figura 23 - Protótipo de Filtro Biológico Percolador.	62
Figura 24 - Distribuição granulométrica da amostra de SiO ₂	64
Figura 25 - Relação da densidade relativa (ρ) com a pressão de compactação (P) da Mistura.....	65
Figura 26 - Amostra da Mistura SiO ₂ -10Fe a verde com pressão de compactação de 600 MPa. Fraturas indicadas pelas setas.....	66
Figura 27 - Amostras Mistura SiO ₂ -10Fe Sinterizadas a 1375 °C (a), 1450 °C (b) e 1500 °C (c) durante 1 hora.....	67
Figura 28 - SiO ₂ -10Fe, sinterizada a 1375°C.	68
Figura 29 - SiO ₂ -10Fe, sinterizada a 1450°C.	68
Figura 30 - SiO ₂ -10Fe, sinterizada a 1500 °C.	69
Figura 31 - Distribuição Granulométrica da Alumina	71
Figura 32 - Relação da densidade relativa com a pressão de compactação (P) da Mistura	71
Figura 33. Amostras a Verde Al ₂ O ₃ -10Fe com diferentes pressões de compactação	72
Figura 34 - Amostras Al ₂ O ₃ -10Fe sinterizadas a 1450 °C (a) e 1500 °C(b)	72
Figura 35 - Al ₂ O ₃ -10Fe, sinterizada a 1450 °C.	73
Figura 36 - Al ₂ O ₃ -10Fe, sinterizada a 1500 °C.....	73
Figura 37 - Distribuição granulométrica da cinza pesada bruta.....	75
Figura 38 - Distribuição granulométrica da cinza pesada com 2 horas de moagem	76
Figura 39 - Distribuição granulométrica da cinza pesada com 4 horas de moagem	76
Figura 40 - Distribuição granulométrica da cinza pesada com 8 horas de moagem.	77

Figura 41 - Distribuição granulométrica cinza moída.	78
Figura 42 - Micrografia de cinza bruta com aumento de 1000 vezes (a) e com aumento de 2000 vezes (b).....	78
Figura 43 - Micrografia de cinza moída durante 2 horas.	79
Figura 44 - Micrografia de cinza moída durante 4 horas.	79
Figura 45 - Micrografia de cinza moída durante 8 horas.	80
Figura 46 - Relação da densidade relativa (d_r) com a pressão de compactação (P) da Mistura de cinza pesada com 2 horas de moagem+10%Fe.....	81
Figura 47 - Relação da densidade a verde (d_r) com a pressão de compactação (P) da Mistura de cinza pesada com 4 horas de moagem+10%Fe.....	81
Figura 48 - Relação da densidade a verde (d_r) com a pressão de compactação (P) da Mistura de cinza pesada com 8 horas de moagem+10%Fe.....	82
Figura 49 - Relação da densidade a verde (d_r) com a pressão de compactação de 100 MPa entre as misturas de cinza pesada com 2, 4 e 8 horas de moagem com adição de 10%Fe	83
Figura 50 - Amostras de Cz-10Fe sinterizadas Moída 2h (a), 4h (b) e 8h(c).....	83
Figura 51 - Relação da densidade (ρ) com a pressão de compactação (P) das amostras sinterizadas	84
Figura 52 - Comparativo entre densidade do sinterizado e tamanho médio de partículas, em diferentes tempos de moagem da cinza pesada.....	85
Figura 53 - Comparativo da contração volumétrica do sinterizado compactado a 100 MPa e porosidade, em diferentes tempos de moagem da cinza pesada.	86
Figura 54 - Micrografia da amostra de cinza moída por 2 horas/100 MPa sinterizada (a) e avaliação de porosidade (b).....	88
Figura 55 - Micrografia da amostra de cinza moída por 2 horas sinterizada.	89
Figura 56 - Espectro de EDS indicando ferro, silício, alumínio e outros óxidos	89
Figura 57 - Micrografia da amostra de cinza moída por 2 horas/200 MPa sinterizada (a) e avaliação de porosidade (b).....	90
Figura 58 - Micrografia da amostra de cinza moída por 2 horas/300 MPa sinterizada (a) e avaliação de porosidade (b).....	90
Figura 59 - Micrografia da amostra de cinza moída por 4 horas/100 MPa sinterizada (a) e avaliação de porosidade (b).....	91
Figura 60 - Micrografia da amostra de cinza moída por 4 horas/200 MPa sinterizada (a) e avaliação de porosidade (b).....	91

Figura 61 - Micrografia da amostra de cinza moída por 4 horas/300 MPa sinterizada (a) e avaliação de porosidade (b).....	92
Figura 62 - Micrografia da amostra de cinza moída por 8 horas/100 MPa sinterizada (a) e avaliação de porosidade (b).....	92
Figura 63 - Comparativo dimensional da porosidade entre os corpos de prova com cinza moída por 4 horas, compactados a 100 MPa (a), 200 MPa (b) e 300 MPa (c), sinterizados.	93
Figura 64 - Comparativo entre o tamanho médio de partículas e porosidade de sinterizado.	93
Figura 65 - Relação entre microdureza Vickers e Pressão de Compactação da cinza moída com diferentes tempos de moagem.	94
Figura 66 - Compósito Cz-10Fe – peça a verde (a) e após sinterização a 1500 ° C (b).....	95
Figura 67 - Micrografia da amostra de cinza moída por 2 horas/100 MPa sinterizada para aplicação como meio suporte (a) e avaliação de porosidade (b).	96
Figura 68 - Micrografia da amostra de cinza moída por 2 horas sinterizada.	97
Figura 69 - Protótipo do FBP em operação.....	99
Figura 70 - Compósito sem aplicação (a) e após formação de biofilme (b).	99
Figura 71 – DQO esgoto bruto, ETE convencional e ETE associada ao Protótipo.	101
Figura 72 - Eficiência da ETE e ETE associada ao protótipo comparada à DQO do esgoto buto.....	102
Figura 73 - Compósito Cz-10Fe após aplicação e cessamento de percolação de líquido.....	103

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Principais características de materiais de enchimento empregados em FBPs, [4].....	32
Tabela 2 - Energia e a matéria prima utilizada em vários processos de fabricação [41].	36
Tabela 3 - Relação entre raios, número de coordenação e arranjo geométrico entre os íons [31].....	44
Tabela 4 - Análise química em óxidos da cinza de da Usina termoelétrica de Charqueadas [17].....	53
Tabela 5 - Características do pó de Ferro.	53
Tabela 6 - Densidade e micro dureza Vickers das amostras SiO ₂ -10Fe sinterizadas	70
Tabela 7 - Densidades e micro dureza das amostras Al ₂ O ₃ -10Fe sinterizadas.....	74
Tabela 8 - Resultados da granulometria por difração de laser da cinza pesada moída.	77
Tabela 9 - Dados para determinação da densidade do sinterizado	84
Tabela 10 - Densidades a verde, do sinterizado e contração volumétrica.	85
Tabela 11 - Superfície específica dos sinterizados com diferentes tempos de moagem	87
Tabela 13 - Densidades a verde, do sinterizado e contração volumétrica dos compósitos produzidos para aplicação.	95
Tabela 13 - Superfície específica do compósito Cz-10Fe para aplicação.....	97
Tabela 14 - Índice de vazios do compósito Cz-10Fe aplicação.....	97

LISTA DE SÍMBOLOS

Cv – Contração volumétrica.....	[%]
d - densidade	[g/cm ³]
D _m - Diâmetro médio.....	[μm]
D ₁₀ – Diâmetro 10% partículas passantes.....	[μm]
D ₅₀ - Diâmetro 50% partículas passantes.....	[μm]
D ₉₀ - Diâmetro 90% partículas passantes.....	[μm]
DQO - Demanda Química de Oxigênio.....	[mg/L]
d _r - densidade relativa.....	[%]
h - altura do corpo de prova.....	[mm]
h _m - altura da matriz de compactação.....	[mm]
I - Índice de vazios.....	[%]
P - Pressão de Compactação.....	[MPa]
<i>r</i> _{ânion} - raio ânion.....	[nm]
<i>r</i> _{cátion} - raio cátion.....	[nm]
<i>r</i> _{cátion} / <i>r</i> _{ânion}	[adimensional]
S - Superfície específica.....	[m ² /m ³]
T _m –Tempo Moagem.....	[h]
T _p – Tamanho partícula.....	[μm]
T _s – Temperatura Sinterização	[°C]

SÍMBOLOS GREGOS

Ø - diâmetro da matriz de compactação.....	[mm]
ρ - densidade.....	[g/m ³]
ρ _v - densidade a verde.....	[g/m ³]

LISTA DE ABREVIATURAS

Al_2O_3 -10Fe - Mistura Alumina com adição de 10% de ferro

CCM - Compósito Cerâmica Metal

COMUSA - Serviços de Água e Esgoto de Novo Hamburgo.

Cz - Cinza pesada

Cz-10Fe - Compósito Cinza Pesada + 10% Ferro

DBO - Demanda Bioquímica de Oxigênio

DQO - Demanda Química de Oxigênio

EDS - Análise química quantitativa por espectroscopia de dispersão de energia

ETE - Estação de Tratamento de Esgotos

FBPs - Filtros Biológicos Percoladores

IFSUL - Instituto Federal Sul-Rio-Grandense.

LACER - Laboratório de Materiais Cerâmicos

LAPROM – Laboratório de Processamento Mineral.

LdTM - Laboratório de Transformação Mecânica

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

M/P - Metalurgia do Pó

OD - Oxigênio Dissolvido

PVC - PolíCloreto de Vinila

rpm - rotações por minuto

SiO_2 -10Fe – Mistura sílica com adição de 10% de ferro

UASB - *Upflow Anaerobic Sludge Blanket* (Reator Anaeróbio de Fluxo Ascendente)

UFRGS - Universidade Federal do Rio Grande do Sul

RESUMO

Com a crescente ideia de sustentabilidade, surge a necessidade de utilização de recursos renováveis e reaproveitamento de resíduos gerados em processos industriais. Neste trabalho foi avaliada a utilização da cinza pesada oriunda da queima do carvão em usinas termoeletricas no desenvolvimento de um *Cermet*. O compósito Cinza-Ferro (Cz-10Fe) foi obtido por metalurgia do pó e é composto de cinza pesada moída com adição de 10% em massa de pó de ferro puro. A adição do ferro é justificada para melhoria das propriedades mecânicas do material cerâmico. O compósito foi aplicado como meio suporte para biofilme em filtro biológico percolador, no pós-tratamento de efluentes domésticos. Foram realizados estudos com os principais componentes da cinza, tais como a sílica (SiO_2), em forma de pó de quartzo, e a alumina (Al_2O_3) na versão comercial para avaliação da interação dos mesmos com o ferro e avaliação de suas propriedades mecânicas sob influência da variação da temperatura de sinterização. A cinza pesada, obtida na Usina Tractebel de Charqueadas, foi moída durante 2, 4 e 8 horas para determinação do tamanho de partícula ideal para o compósito. Após caracterização, foi selecionada cinza moída por 2 horas para a produção dos compósitos para aplicação. A aplicação se deu utilizando um protótipo no pós-tratamento de efluentes da Estação de Tratamento de Esgotos (ETE) da COMUSA visando a remoção de Demanda Química de Oxigênio (DQO). Obteve-se incremento na eficiência do processo, reduzindo a DQO do efluente final em média 9%, indicando a viabilidade de uso do protótipo no pós-tratamento de esgotos domésticos, com porosidade aproximada de 20%, obtidos na cinza moída por 2 horas e sinterizado com ferro, como meio suporte para biofilme em filtro biológico percolador.

Palavras-chave: cinza pesada ; sinterização; metalurgia do pó; filtro biológico percolador; pó de ferro.

ABSTRACT

With the crescent idea of sustainability, there is a necessity for the use of renewable resources and the reuse of waste generated in industrial processes. In this work the use of the coal bottom ash from thermoelectric plants was evaluated in the development of a Cermet. The composite Ash-Iron (Cz-10Fe) was obtained by powder metallurgy and is composed of ground heavy ash with addition of 10% by mass of pure iron powder. The addition of iron is justified to improve the mechanical properties of the ceramic material. The composite was applied as biofilm packing media in trickling filter in the post-treatment of domestic effluents. Studies with the main components of the ash, such as silica (SiO_2), in the form of quartz powder, and alumina (Al_2O_3) in the commercial version were carried out to evaluate their interaction with iron and evaluation of their mechanical properties under influence of the sintering temperature variation. The bottom ash obtained at Tractebel from Charqueadas was milling for 2, 4 and 8 hours to determine the ideal particle size for the composite. After characterization, milled ash for 2 hours was selected for the production of the composites for application. The application was done using a prototype in the post-treatment of effluents from the Wastewater Treatment Station (ETE) of COMUSA aiming at the removal of Chemical Oxygen Demand (COD). The efficiency of the process was obtained by reducing the COD of the final effluent by a mean of 9%, indicating the viability of the utilization the prototype in the post-treatment of domestic sewage, with approximate porosity of 20%, obtained in ground ash for 2 hours and sintered with iron powder, in biofilm packing media in trickling filter.

Keywords: bottom ash; sintering; powder metallurgy; trickling filters; iron powder.

1. INTRODUÇÃO

O tratamento de esgotos sanitários é uma necessidade crescente, em virtude dos grandes volumes gerados. Em tempos onde a sustentabilidade deve reger as ações, o tratamento e reuso dos efluentes sanitários e industriais é prioridade [1]. Estima-se hoje, em dados globais, que 1,1 bilhão de pessoas no planeta consome água não tratada. Na Índia, por exemplo, o Banco Mundial estima que 21 % das doenças atendidas estão relacionadas ao consumo de água [2]. Uma alternativa para tratamento são os Filtros Biológicos Percoladores (FBPs) que apresentam simplicidade operacional, baixos custos de operação, manutenção e baixo consumo energético, baixa demanda de área, entre outras vantagens [3]. Os FBPs consistem em um tanque contendo materiais de forma que constituam um leito fixo, onde o efluente percola, fazendo com que a matéria orgânica seja oxidada pelos microrganismos aderidos ao meio suporte. O meio suporte é o enchimento dos FBPs e tem a finalidade de suporte para o crescimento da biomassa, por onde escoar o esgoto. O material selecionado é racionalmente arranjado nos tanques, para que haja uma circulação de esgoto e ar, mantendo o ambiente nas condições aeróbias favoráveis ao equilíbrio da cultura biológica [4].

Atualmente, meios suportes de diferentes constituições e configurações têm sido testados. Destaque para os eletrodutos corrugados (fracionados em pedaços de quatro centímetros de comprimento), blocos de plástico corrugado (em fase de teste) e as concepções do sistema *Downflow Hanging Sponge*, que são espumas de poliuretano com estrutura de sustentação polimérica [4]. No meio suporte, a rugosidade da superfície é relevante na formação primária do biofilme [5]. A proposta do estudo é apresentar um meio suporte poroso, na forma de compósito sinterizado obtido por metalurgia do pó (M/P) convencional, utilizando cinza pesada oriunda da queima de carvão em usinas termelétricas, com adição de ferro em pó. A cinza pesada é um material que pode ser aproveitado como meio suporte de biofilme em Filtros Biológicos Percoladores (FBPs), devido principalmente à sua elevada área superficial e estrutura altamente porosa [6] além da sua composição, com destaque para a sílica (SiO_2) e a alumina (Al_2O_3), correspondentes a mais de 80 %. A sílica, principalmente, tem características adsorventes o que possibilita sua aplicação em remoção de íons em forma de zeólitas, em soluções aquosas [7].

De acordo com dados da Tractebel Energia, Usina de Charqueadas, cerca de 800 mil toneladas, ou 90 % do total gerado é composta por cinza leve ou volante e é direcionada anualmente para a produção do cimento pozolânico. As cinzas pesadas, por sua vez, no Rio Grande do Sul, têm sido empregadas em recomposição das áreas de mineração a céu aberto na região carbonífera do Baixo Jacuí (RS) [8].

A tecnologia do pó é o ramo da indústria metalúrgica que se dedica à produção de peças a partir de pós metálicos e não metálicos e tem como etapas a preparação dos pós, a compactação e a sinterização [9]. Estudos realizados no LdTM da UFRGS apresentam algumas rotas na utilização destes resíduos através do processo da MP, conforme apresenta a Figura 1.

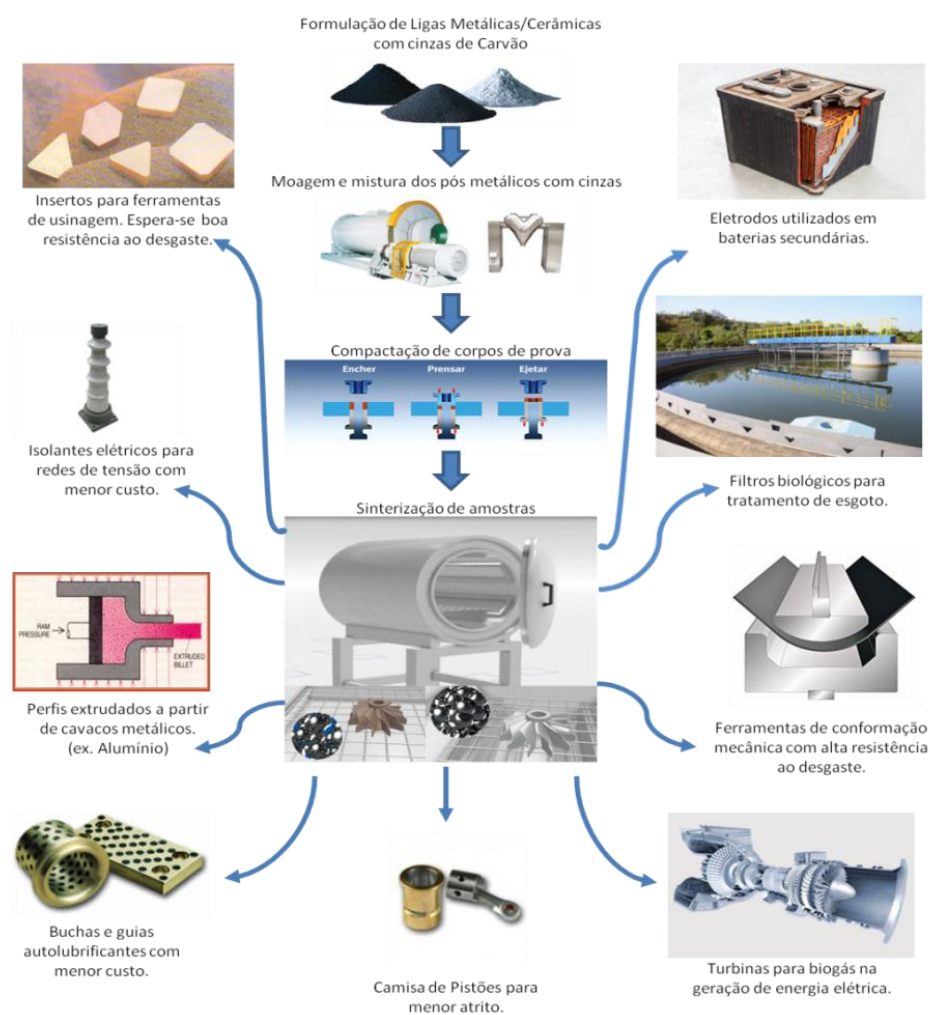


Figura 1 - Estudos e possíveis aplicações de Cinzas de Carvão [10]

A Figura 2 apresenta as principais linhas de pesquisa na parceria LdTM/IFSUL realizadas sobre cinza com resultados apresentados pelos seus responsáveis.

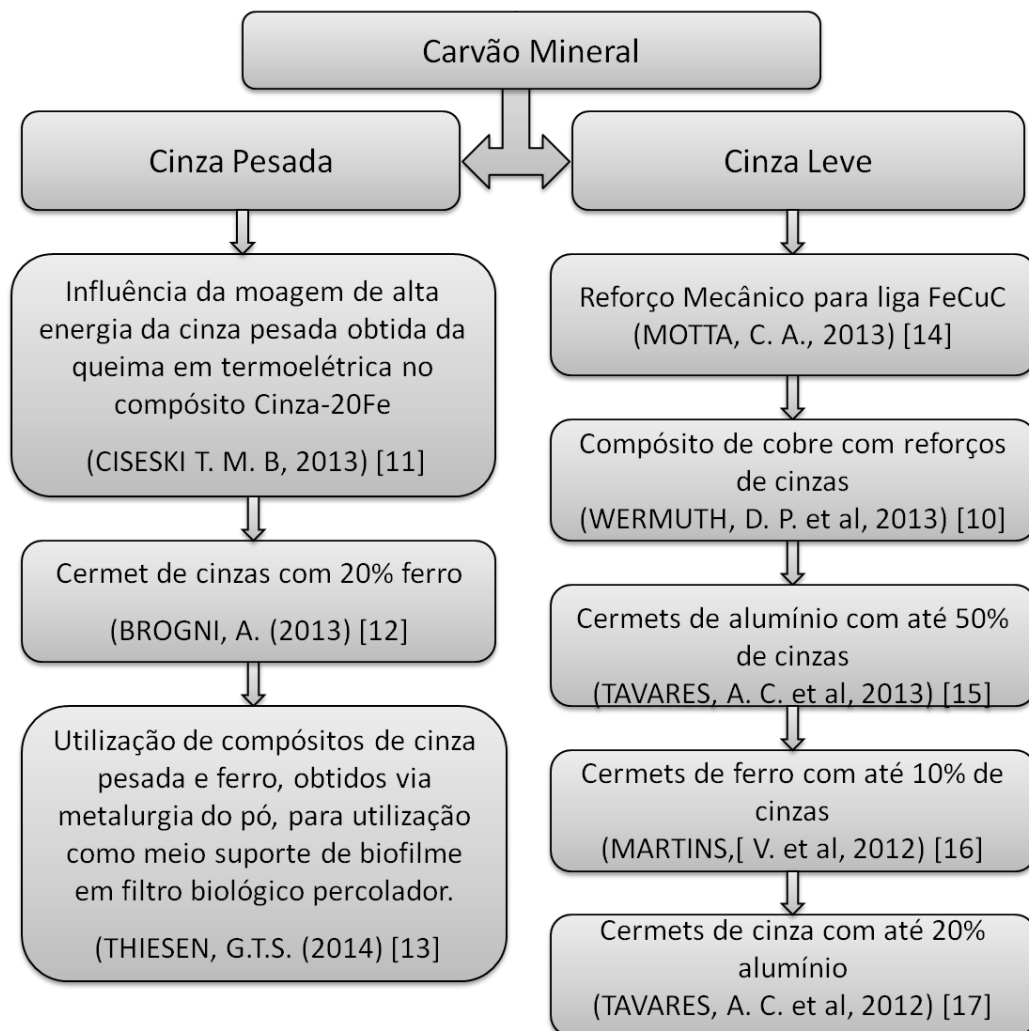


Figura 2 - Principais resultados em pesquisas no LdTM empregando cinzas de carvão

2. OBJETIVOS

O objetivo geral do trabalho é utilizar a cinza pesada de termoelétrica na fabricação de um filtro do compósito de cinza-ferro sinterizado obtido por metalurgia do pó, como meio suporte em filtro biológico percolador para pós-tratamento de esgotos domésticos.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos de cada etapa são:

ETAPA 1

- Avaliar as propriedades dos principais óxidos (sílica e alumina) constituintes da cinza pesada de termoelétrica sinterizados com ferro em pó, obedecendo as técnicas da metalurgia do pó convencional, sinterizando as amostras em temperaturas distintas, e caracterizando os corpos de prova em sua densidade a verde, densidade dos sinterizados, análise de microestrutura por MEV e microdureza Vickers.

ETAPA 2

- Usar cinza pesada de termoelétrica e executar moagens durante tempos de 2, 4 e 8 horas, para avaliar o melhor tamanho de partícula para o compósito;
- Realizar curvas de compressibilidade;
- Analisar densidade a verde dos compactados;
- Sinterizar amostras com diferentes tempos de moagem com 10% de ferro em pó;
- Caracterização física e mecânica do compósito:
 - Densidade do sinterizado;
 - Contração Volumétrica;

- Análise de microestrutura através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS);
- Características específicas do meio suporte: índice de vazios e superfície específica;
- Microdureza Vickers;
- Após caracterização, avaliar a caracterização mais próxima aos meios suporte convencionais, sinterizar as amostras para aplicação na etapa 3;

ETAPA 3

- Construção de FBP em escala laboratorial para aplicação;
- Aplicação de efluente tratado no protótipo para pós-tratamento;
- Avaliação de desempenho mediante análises de Demanda Química de Oxigênio (DQO).

3. REVISÃO DE LITERATURA

Como o intuito de aprofundar os conceitos relacionados a esse trabalho, este capítulo apresenta os fundamentos teóricos da utilização de filtros biológicos percoladores e tratamento de efluentes, do processo de obtenção de cinzas de termelétrica, do processo de Metalurgia do Pó e formação do Cermet, com a descrição dos principais aspectos relacionados a esse trabalho.

3.1 Filtros Biológicos Percoladores em Tratamento de Esgotos

Neste capítulo há uma breve descrição dos processos de tratamento de esgotos, a tecnologia dos filtros biológicos percoladores e os principais materiais utilizados como meio suporte.

3.1.1 - Tratamento de Esgotos – Uma breve descrição

O tratamento dos esgotos tem por objetivo a remoção de impurezas de diversificadas composições presente nas águas de uso doméstico. Consiste na remoção de poluentes e organismos patogênicos. O processo de tratamento a ser utilizado depende das características físicas, químicas e biológicas. É subdividido em tratamento preliminar, primário, secundário e terciário [18].

O processo inicia com o esgoto bruto fluindo nas redes coletoras até a Estação Elevatória de Esgoto Bruto. O tratamento preliminar, com uso de grades e peneiras objetiva principalmente a remoção de sólidos grosseiros e de areia, por meio de mecanismos de ordem física [3]. O tratamento primário destina-se a remoção de sólidos flutuantes (graxas e óleos) e de sólidos em suspensão sedimentáveis e, em decorrência, parte da matéria orgânica, com uso de decantador primário, onde o lodo decantado é destinado para secagem. No tratamento secundário, onde ficam o Reator UASB¹(*Upflow anaerobic sludge blanket*) e os filtros biológicos percoladores predominam os mecanismos biológicos onde há remoção de matéria orgânica e, eventualmente, de nutrientes (nitrogênio e fósforo). Nessa etapa, estabelece-se a recirculação de lodo decantado para estabilização no decantador primário. O líquido percolado no filtro biológico é destinado ao tratamento terciário [18],[19]. Ele objetiva a remoção de poluentes

¹ Reatores de manta de lodo no qual o esgoto afluente entra no fundo do reator e em seu movimento ascendente, atravessa uma camada de lodo biológico que se encontra em sua parte inferior, e passa por um separador de fases enquanto escoar em direção à superfície [3].

específicos, ou ainda remoção complementar de poluentes não suficientemente removidos no tratamento secundário. O lodo biológico sedimentado no decantador secundário retorna ao início do sistema para recirculação e estabilização. O líquido sobrenadante é então lançado ao corpo hídrico receptor [3]. A Figura 3 mostra o funcionamento básico de um sistema de tratamento de efluentes típico, descrito anteriormente.

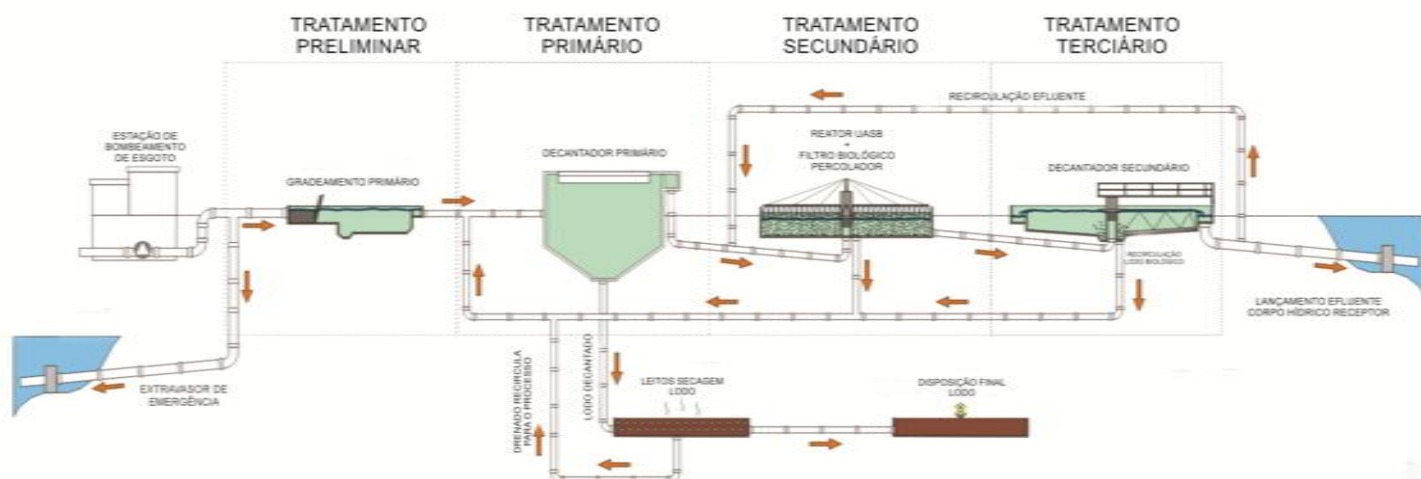


Figura 3 - Fluxograma de Estação Básica de Tratamento de Esgotos. Adaptado [18].

O sistema de tratamento convencional apresentado na Figura 6 posiciona o FBP na etapa de tratamento secundário. Os FBPs são amplamente utilizados em pós tratamento em combinação com reatores UASB (*Upflow anaerobic Sludge Blanket*), que é um reator anaeróbio vantajoso devido ao baixo custo de implantação e operação e ao baixo ou nenhum consumo energético [4].

3.1.1.1 Tratamento Preliminar

O tratamento preliminar destina-se principalmente à remoção de sólidos grosseiros e areia. A remoção dos sólidos grosseiros é feita frequentemente por meio de grades, mas podem-se usar também peneiras rotativas ou trituradores. No gradeamento, o material de dimensões maiores do que o espaçamento entre as barras é retido. A remoção do material retido pode ser manual ou mecanizada. As principais finalidades da remoção dos sólidos grosseiros são [18][3]:

- Proteção dos dispositivos de transporte dos esgotos (bombas e tubulações);
- Proteção das unidades de tratamento subsequentes;

- Proteção dos corpos receptores.

A remoção da areia contida nos esgotos é feita através de unidades especiais denominadas desarenadores. O mecanismo de remoção de areia é simplesmente o de sedimentação. As finalidades básicas da remoção de areia são [19],[20]:

- Evitar abrasão nos equipamentos e tubulações;
- Eliminar ou reduzir a possibilidade de obstrução em tubulações, tanques, orifícios, sifões;
- Facilitar o transporte líquido, principalmente à transferência de lodo, em suas diversas fases.

3.1.1.2 Tratamento Primário

O tratamento primário destina-se à remoção de sólidos em suspensão sedimentáveis e sólidos flutuantes. Os esgotos, após passarem pelas unidades de tratamento preliminar, contêm ainda os sólidos em suspensão não grosseiros, os quais podem ser parcialmente removidos em unidades de sedimentação. Uma parte significativa destes sólidos em suspensão é compreendida pela matéria orgânica em suspensão. O esgoto flui vagarosamente através dos decantadores, permitindo a que os sólidos em suspensão com maior densidade do que do líquido circundante, sedimentem gradualmente no fundo [3]. Para sólidos suspensos dissolvidos, uma remoção com maior eficiência se dá com adição de floculantes e coagulantes, comercialmente disponíveis ou frutos de pesquisa, como no que se utiliza cinza leve de termoelétrica combinada com ácido sulfúrico na fabricação de agente coagulante para remoção de matéria orgânica e nitrogênio [19].

3.1.1.3 Tratamento Secundário

Esta etapa do tratamento é responsável pela remoção da matéria orgânica e os sólidos em suspensão através de processos biológicos, utilizando reações bioquímicas através de microrganismos – bactérias aeróbias, facultativas, protozoários e fungos. Os reatores anaeróbios, com bactérias anaeróbias, também constituem tratamento secundário [3].

No processo aeróbio, os microrganismos presentes nos esgotos se alimentam da matéria orgânica disponível no esgoto, convertendo-a em gás carbônico, água e material celular. Essa decomposição biológica do material

orgânico requer a presença de oxigênio e outras condições ambientais adequadas como temperatura, pH, tempo de contato, etc. [20] Estudos apontam remoções de 89% de DQO com aplicação de Filtros Biológicos em sistemas de tratamento de esgoto sanitários [21].

3.1.1.4 Tratamento Terciário

O tratamento terciário visa à remoção de poluentes específicos (usualmente tóxicos ou compostos não biodegradáveis) ou, ainda, a remoção complementar de poluentes não suficientemente removidos no tratamento secundário, como o nitrogênio e o fósforo, microrganismos patogênicos, metais pesados e outros. Os processos mais utilizados são a cloração para desinfecção, a ozonização para desinfecção e/ou remoção de substâncias orgânicas complexas, filtração rápida, para remoção de matéria em suspensão e outros [18][3].

3.1.2 - Aspectos gerais e princípio de funcionamento dos Filtros Biológicos Percoladores

Os filtros biológicos percoladores (FBPs) são sistemas aeróbios de tratamento de esgotos que utilizam como princípio a conversão de constituintes a partir de mecanismos associados à biomassa aderida. O sistema é constituído de um meio suporte tal como pedras, material plástico ou espumas, sobre o qual os esgotos são aplicados continuamente por meio de distribuidores rotativos ou estacionários [3].

Os distribuidores rotativos são movidos pela própria carga hidráulica dos esgotos ou motorizados, embora a adoção de distribuidores mecanizados resulte em consumo energético para o funcionamento do sistema, retirando uma das vantagens competitivas do processo. A variação da rotação dos distribuidores é uma das estratégias de operação empregadas para o controle do biofilme e eliminação de larvas de insetos em FBP's [22].

Uma das grandes vantagens dos filtros biológicos percoladores refere-se a não necessidade de sistema de aeração, impactando positivamente em termos de economia energética e simplicidade operacional. O oxigênio para o metabolismo aeróbio é fornecido mediante circulação natural e convectiva do ar pelo interior do reator. O ar circula entre os vazios do material de enchimento, sendo que a

transferência de oxigênio para o biofilme é efetuada diretamente ou por meio de difusão molecular [3][4].

A Figura 4 apresenta o modo de operação de um FBP. O fluxo contínuo de esgoto é distribuído por um sistema difusor onde o esgoto é aplicado na superfície do filtro biológico e percola, em sentido descendente, através dos espaços vazios existentes no meio suporte. Segundo a trajetória percorrida, os esgotos entram em contato com o meio suporte. O biofilme aderido ao meio suporte cresce à medida que o oxigênio e o substrato orgânico são disponibilizados [20].

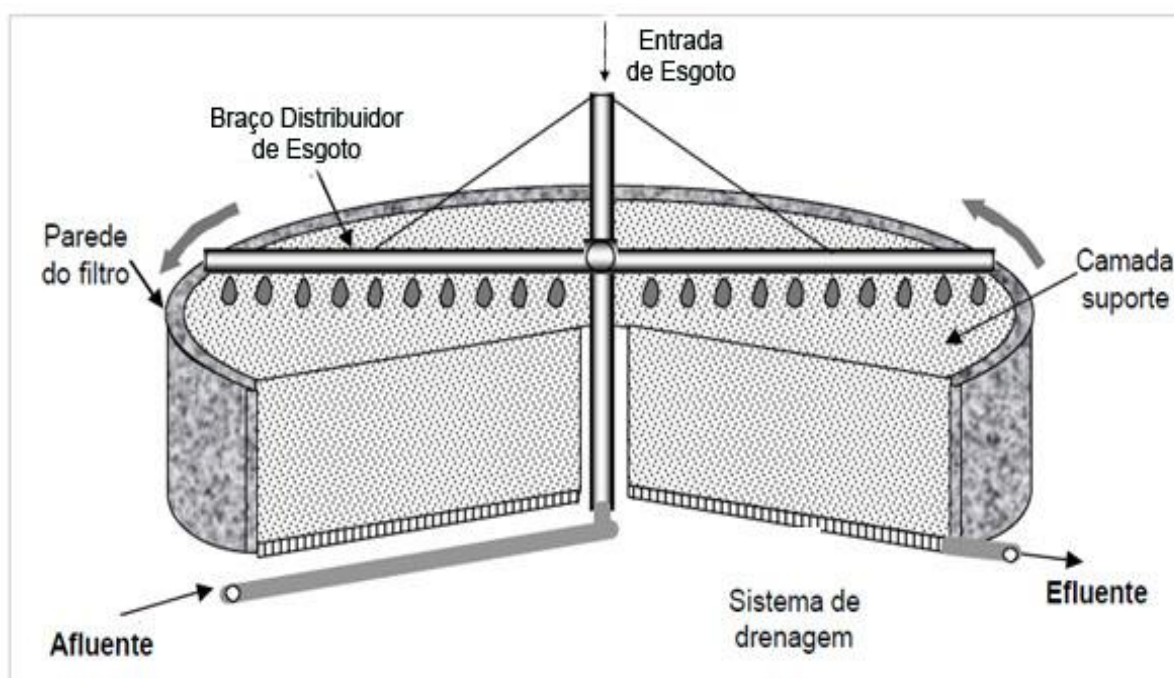


Figura 4 - Seção típica de um filtro biológico percolador e seus componentes [18].

São sistemas permanentemente sujeitos à renovação do ar, disponibilizando o oxigênio necessário para a respiração dos microrganismos, mecanismo esse baseado no princípio da oxidação bioquímica aeróbia do substrato orgânico presente nos esgotos, que promovem a completa estabilização da matéria orgânica presente [18].

3.1.3 - Formação, Estrutura e Constituição de Biofilmes

Algumas semanas após o início da percolação do esgoto, o meio de suporte recobre-se por uma película mucilaginosa² povoadas por bactérias com espessura que variam entre 2 e 3 mm. A absorção dessa camada é mantida pela ação de

² Mucilaginosa - substância gelatinosa de estrutura complexa, que reage com a água, aumentando de volume e formando uma solução viscosa, com a função de reter a água.

microrganismos que dependem de aeração contínua. A adesão microbiana em superfícies de contato segue três processos básicos: adsorção, adesão e aderência (estabilização da adesão celular), onde os mecanismos de fixação e estabelecimento do biofilme dependem fortemente da comunidade microbiana, das atividades metabólicas e do tipo de superfície disponível para o desenvolvimento da colonização [20]. Consolidada a adesão microbiana (primeira etapa do processo de formação de matrizes heterogêneas sob superfícies de contato), os microrganismos se reproduzem, gerando substâncias poliméricas extracelulares (freqüentemente compostas por polissacarídeos e glicoproteínas) formando uma matriz gelatinosa heterogênea denominada biofilme [23]. Essa camada é constituída por cerca de 90% de água e as substâncias poliméricas extracelulares representam cerca de 50% no cômputo total de percentagem de massa [23].

A Figura 5 apresenta de forma esquemática o consumo de substrato e a geração de subprodutos decorrentes das reações bioquímicas do processo de filtração biológica aeróbia.

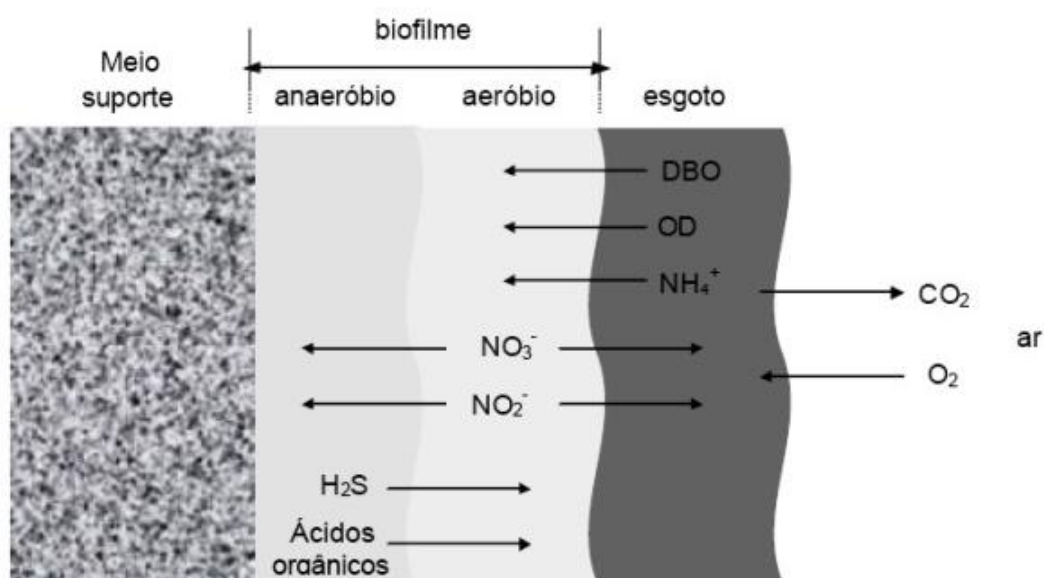


Figura 5 - Representação esquemática de um biofilme, adaptado [20].

O processo metabólico de conversão ocorre no interior do biofilme e o transporte do substrato orgânico se realiza por meio de processo de difusão, inicialmente na interface líquido/biofilme e, em seguida, no próprio biofilme. Quanto maior a espessura do biofilme, maior é a estabilização da matéria orgânica antes de alcançar as camadas mais internas [20].

Com a ação do oxigênio, a matéria orgânica é convertida em água e materiais celulares, devolvendo gás carbônico para a atmosfera. A comunidade biológica que se fixa no meio de suporte dos filtros biológicos é constituída por bactérias dos grupos *Achromobacter*, *Flavobacterium*, *Pseudomonas*, *Alcaligenes* e são responsáveis pela estabilização da matéria orgânica presente no esgoto, mediante oxidação biológica [23].

Analisando de forma ampla, a estratégia de funcionamento de sistemas com biofilme é a promoção e a separação entre os sólidos e a biomassa no volume reacional do efluente tratado. Sendo assim, a maior fração de microrganismos que se desenvolve sobre o material suporte permanece no reator, o que diretamente resulta na produção de efluentes de boa qualidade [20].

3.1.4 - Meio Suporte para Biofilme

O meio suporte é o enchimento dos FBPs e tem a finalidade de suporte para o crescimento do biofilme, por onde escoar o esgoto. O material selecionado é disposto nos tanques, de modo que favoreça a circulação de esgoto e ar, mantendo o ambiente nas condições aeróbicas favoráveis ao equilíbrio da cultura biológica. Para a escolha do tipo de enchimento necessita-se do peso específico, da superfície específica e do índice de vazios do meio suporte [3]. De acordo com a literatura [25] o peso específico de materiais sintéticos permite que os FBPs tenham maiores alturas (de 4 a 12 m) e menores requisitos de área, embora o alto custo seja um limitante nesse processo. Nos países em desenvolvimento ainda é freqüente o uso de escória de alto forno e de pedra britada como meio suporte [4].

Embora os materiais sintéticos possuam maior área superficial específica que a escória de alto forno e a pedra britada, deve-se levar em consideração que o aproveitamento da área superficial do material de enchimento e o tempo de detenção do líquido no reator são fatores determinantes no desempenho de FBPs, diminuindo a conversão de componentes presentes no esgoto [23]. O índice de vazios tem relação direta com a circulação dos esgotos e do ar, por entre a camada suporte. Meios suportes com grandes áreas superficiais específicas e alto índice de vazios podem atribuir aos FBPs melhor desempenho. Em alguns casos faz-se necessário a recirculação de efluentes, aumentando a taxa de aplicação, para uma completa molhabilidade do meio suporte [22].

3.1.5 Materiais aplicados como meio suporte para enchimento de FBP's

Os meios suportes são de fundamental importância para o desempenho do processo. Existem diversos tipos de materiais que podem ser utilizados, tais como: pedra britada, escória de alto-forno, e de maneira mais eficiente, materiais sintéticos de plástico de várias formas e tamanhos [3]. A Figura 6 ilustra os diferentes tipos de materiais de meio suporte, mais comumente utilizados [4].

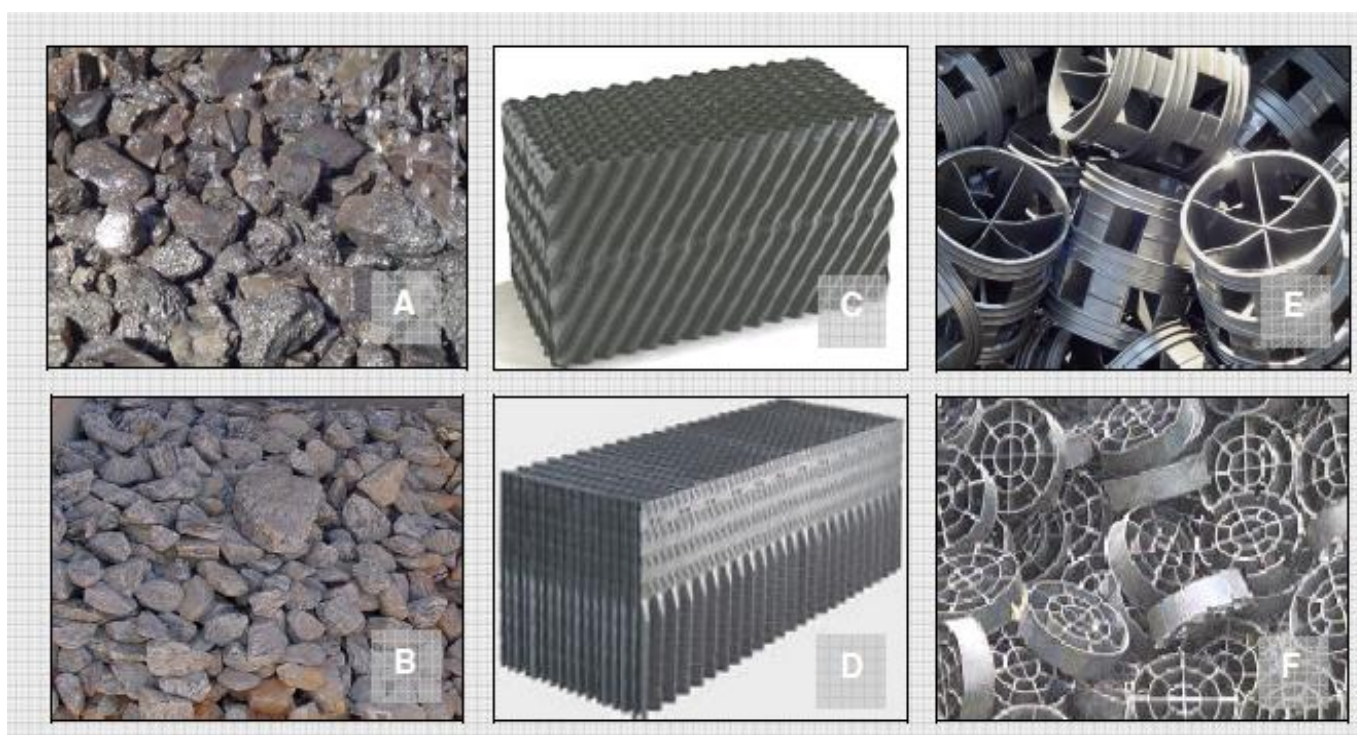


Figura 6 - Tipos de meios suportes utilizados em filtros biológicos percoladores. (A) escória de alto forno, (B) Pedra britada, (C) Bloco *cross-flow* 45°, (D) Bloco *vertical-flow*, (E) Anéis plásticos randômicos (\varnothing 84 mm), e (F) Anéis plásticos randômicos (\varnothing 48 mm)[4].

Nos filtros com fluxo descendente, a superfície específica do meio suporte tem fundamental importância. O meio suporte deve ocupar entre 50 a 70% do volume dos filtros e sua superfície específica deve ser superior a $100 \text{ m}^2/\text{m}^3$ [22].

A Tabela 1 indica as principais características desejadas em um meio suporte para utilização em um filtro biológico percolador. O peso específico refere-se principalmente à questão estrutural do filtro biológico. A superfície específica está relacionada com a área de contato entre o líquido e o biofilme formado. O índice de vazios influencia a circulação do esgoto e do ar por entre a camada

suporte, mantendo o ambiente nas condições aeróbias favoráveis ao equilíbrio da cultura biológica [1],[3],20,[22][20].

Tabela 1 - Principais características de materiais de enchimento empregados em FBPs, [4].

Material	h - altura nominal (cm)	ρ - peso específico (kg/m ³)	S-Superfície específica (m ² /m ³)	I-Índice de vazios (%)
Escória de alto-forno	5,0 - 8,0	1350	50 – 70	50 – 60
Escória de alto-forno	10 – 15	1400	40	~ 50
Rocha Basáltica	10 – 15	-	40	~ 53
Pedra britada	5,0 - 10,0	1350	50 - 70	~ 50
Anéis plásticos (Ø 84 mm)	9,0	-	80	-
Anéis plásticos (Ø 48 mm)	2,5	50	105	92
Vertical-flow (PVC)	-	30	88	97
Cross-flow 45° (PVC)	-	30	98	95
Cross-flow 60° (PVC)	-	30	98	95

* Os anéis plásticos e os blocos *cross-flow* são fabricados em Cloreto de polivinila (PVC)

Os leitos de pedras, constituídos de rocha britada ou escória de alto forno, foram os primeiros materiais suportes a serem empregados em FBPs. Entretanto, os padrões de emissão restritivos em relação à matéria orgânica, limitaram seu uso. A necessidade de robustez das estruturas para FBPs de maiores alturas são também listados como fatores que motivaram o desenvolvimento de outros tipos de meios suportes, como os meios sintéticos [24]. Os materiais plásticos têm a vantagem de utilização associada à sua maior área superficial específica e ao seu menor peso específico, quando comparados aos leitos compostos de materiais rochosos [25].

3.1.6 Demanda Química de Oxigênio – DQO

Para análise de eficiência do protótipo do FBP, foi realizado o ensaio de Demanda Química de Oxigênio (DQO), que mede o consumo de oxigênio que ocorre durante a oxidação química de compostos orgânicos presentes em uma água. Os valores obtidos são medidas indiretas do teor de matéria orgânica presente. Seu princípio é a oxidação dos compostos orgânicos (biodegradáveis e não biodegradáveis), em condições ácidas e sob ação de calor. Utiliza-se, normalmente como oxidante, o dicromato de potássio (K₂Cr₂O₇) [71].

A DQO leva em consideração qualquer fonte que necessite de oxigênio, seja esta mineral ou orgânica. Já a Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) considera

somente a demanda da parte orgânica. Quando se trata de esgotos domésticos, a consideração pertinente fica ao redor da DBO, pois os esgotos domésticos possuem poucos sais minerais solúveis [18]. Porém, a rapidez das respostas de DQO pode ser citada como uma grande vantagem com relação à DBO. O método do dicromato de potássio leva duas horas para determinar a DQO do material, contra 5 dias da análise de DBO [3].

3.2 Geração de cinzas a partir do carvão mineral

O carvão tem sido chamado de combustível do passado, mas sua aplicação ainda tem grande proporção. Com a produção mundial de carvão de 2,5 vezes maior em 2013 do que em 1973, o carvão ainda é responsável por 29% da oferta total de energia do mundo. A sua representatividade é ainda muito maior em termos de produção de eletricidade, atingindo índices próximos a 40%[26].

A produção mundial de carvão é dominada pela República Popular da China, com 45,5% da produção global; os Estados Unidos são o segundo maior produtor (11,6%), seguido por Índia, Indonésia e Austrália. Os cinco países, juntos, respondem por mais de três quartos da produção mundial de carvão. O Brasil tem uma participação de apenas 0,1% na produção de carvão mundial [26]. A Figura 7 ilustra a distribuição das reservas de carvão no cenário mundial. Hoje, 53% das reservas mundiais de carvão mineral são compostas por carvão com alto teor de carbono, enquanto 47% apresentam baixo teor de carbono.

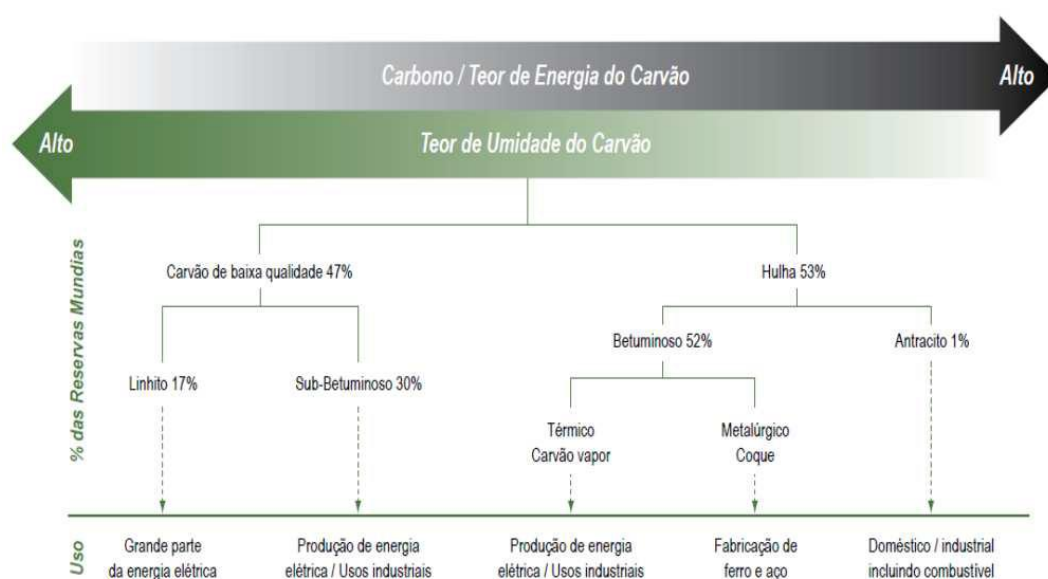


Figura 7 - Tipos de carvão, reservas e usos [27].

A quantidade de cinzas obtida na queima do carvão tem relação direta com a qualidade do mesmo. Quanto mais cinzas produzir, menor a qualidade do carvão. O carvão minerado no Rio Grande do Sul, o que inclui a Usina de Charqueadas, possui característica sub-betuminosa, com baixos índices de carbono, gerando grandes volumes de cinzas [28]. Nas usinas termelétricas são gerados três principais resíduos da queima do carvão, que são:

- Cinza leve ou volante (*fly ash*) – constituída por partículas extremamente finas (de granulometria $< 100 \mu\text{m}$), transportada pelo fluxo dos gases da combustão, coletada nos ciclones mecânicos ou precipitadores eletrostáticos, ou ainda lançada na atmosfera [29].

- Cinza pesada (*bottom ash*) – é mais pesada e de granulometria mais grossa que a cinza leve, caindo no fundo das fornalhas e gaseificadores, sendo frequentemente retirada por arraste hidráulico [30];

- Escória (cinza grossa) – é a cinza originada na queima ou gaseificação do carvão granulado em grelhas móveis. Retirada pelo fundo da fornalha após ser resfriada com água. Frequentemente apresenta granulometria grosseira e blocos sinterizados, tendo teores de carbono não queimado entre 10 e 20% [29].

3.2.1 - Propriedades físico-químicas da cinza pesada

As características físicas e químicas das cinzas de carvão variam de acordo com as características do carvão mineral, com o tipo de queima do carvão, projeto e operação da caldeira, grau de beneficiamento e moagem, sistema de extração e manuseio [30].

Constituinte em maior volume na cinza de termelétrica, a sílica ou dióxido de silício (SiO_2) pode ser encontrada na natureza (sílica natural) ou sintetizado industrialmente através de processos químicos. Considerada uma cerâmica refratária, como tal, caracteriza-se pela elevada temperatura de fusão e capacidade de não reagir (permanecer inerte) quando exposta a ambientes severos [31].

É possível ainda citar as propriedades específicas da sílica como, por exemplo, a propriedade piezométrica do quartzo [32] ou o baixo coeficiente de expansão térmica da sílica vítrea [33]. O SiO_2 apresenta uma grande variedade de aplicações na indústria como na fabricação de fornos de alta temperatura por

proporcionar isolamento térmico, e como principal composto na produção de vidros para recipientes, janelas, lentes, fibras ópticas entre outros [31],[33].

O segundo maior constituinte em proporção na cinza de termelétrica, a alumina, apresenta uma série de propriedades favoráveis, tais como: alta dureza, boa resistência ao desgaste, excelente estabilidade contra ataque químico e oxidação e boa estabilidade térmica [34]. Uma das aplicações dos pós de alumina com tamanhos de partículas em escala nanométrica visa atender às solicitações do crescente mercado de cerâmicas porosas usadas em membranas de ultra-filtração e suportes de catalisador [35].

A cinza pesada é um material granular, poroso, com distribuição granulométrica normalmente com 50 a 90% passando na peneira 4,75mm (Nº 4), 10 a 60% passando na peneira de malha 0,42mm (Nº 40), 0 a 10% passando na peneira 0,075 mm (Nº 200), podendo apresentar ainda, diâmetros máximos na faixa entre 19 mm e 38,1 mm [30].

3.2.2 - Aplicações da cinza pesada

A principal aplicação das cinzas de carvão, principalmente a cinza leve, é a comercialização para o setor de construção civil, sendo utilizada em artefatos de cimento [36]. A cinza pesada, por sua vez, é aplicada em processos de estabilização sob pressão, aterros estruturais, bases estabilizadas, solos modificados e estabilizados para rodovias, pistas e edificações e recuperação de áreas degradadas [37],[38],[39].

3.3 - Metalurgia do Pó.

As técnicas de Metalurgia do Pó são usadas na fabricação de um amplo espectro de produtos. Pós de praticamente todos os metais podem ser produzidos e utilizados em processos de produção que permitem controle preciso da composição química, das características e propriedades dos produtos [40].

A Tabela 2 mostra um comparativo entre a energia e a matéria prima em vários processos de fabricação.

Tabela 2 - Energia e a matéria prima utilizada em vários processos de fabricação [41].

Processo de Fabricação	Utilização de Matéria Prima (%)	Energia necessária para produzir 1kg de peça acabada (J)
Fundição	90	30000-38000
Metalurgia do Pó	95	29000
Extrusão a frio e a morno	85	41000
Forjamento a quente em matriz fechada	75-80	46000-49000
Processos de usinagem	40-50	66000-82000

O processo de metalurgia do pó tem como característica o baixo custo para produção de peças em larga escala e um baixo impacto ambiental quando comparada com as tecnologias concorrentes em função do menor consumo energético e alto aproveitamento da matéria prima [41].

3.3.1 - Processo da Metalurgia do Pó

A metalurgia do pó é um processo composto de uma sequência de processamentos que permite a fabricação de diversos componentes a partir de pós metálicos e não metálicos [42] e se distingue dos demais processos convencionais de fabricação pelas características seguintes [40],[43]:

- Utilização de pós metálicos e não metálicos como matérias-primas;
- Ausência de fase líquida ou presença parcial da mesma durante o processo de fabricação;
- Eliminação dos processos de usinagem, por produção de peças definitivas ou quase definitivas;
- Características estruturais e físicas que não são possíveis de se obter por qualquer outro processo metalúrgico de fabricação;
- Obtenção de peças com produção em série, tornando o processo altamente competitivo em relação aos processos convencionais.

A Figura 8 apresenta as etapas do processo de metalurgia do pó, desde o recebimento da matéria prima, passando pelos processos de mistura, compactação, sinterização, até o processo final, que pode incluir processos complementares como a calibragem, para depois seguir para a embalagem [41].

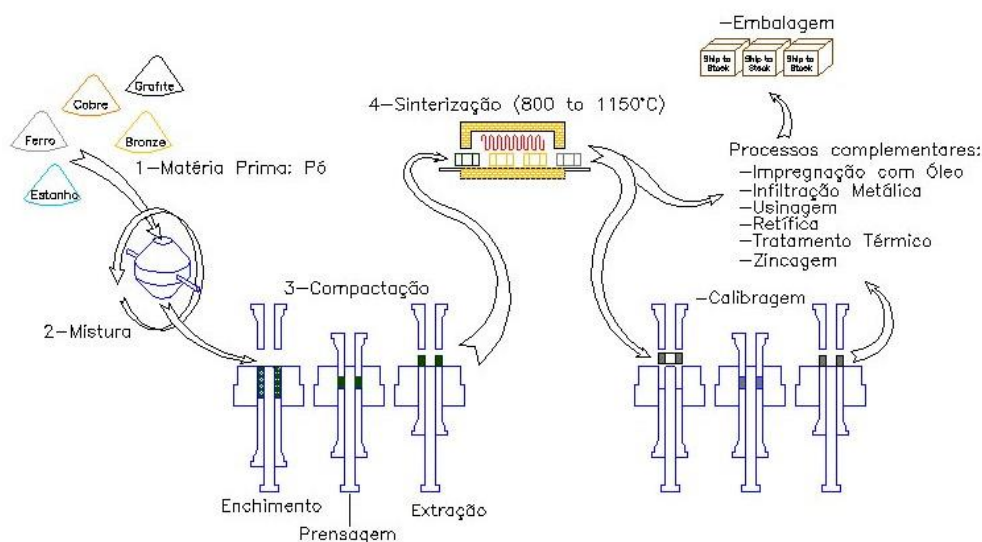


Figura 8 - Fluxograma da rota da metalurgia do pó [44]

Entre as aplicações do processo de metalurgia do pó, pode-se destacar a fabricação de peças para componentes automotivos, eletrodomésticos, ferramentas de corte, ferramentas elétricas, fabricação de *braquets* para aparelhos dentários entre outros [45]. A peça fabricada por metalurgia do pó apresenta bom acabamento superficial e adequadas tolerâncias dimensionais, porém há a geração de porosidade, que pode ser controlada através de fatores como pressão de compactação, temperatura e tempo de sinterização, entre outros parâmetros [46]. Normalmente objetiva-se menor porosidade possível, para que a resistência mecânica não seja comprometida, mas em algumas aplicações ela pode ser desejável. No casos de filtros, o peso é um fator determinante, onde se deseja obter um material resistente, ainda que poroso. Estratégia similar é utilizada em aplicações aeronáuticas, na fabricação de mancais auto-lubrificantes [47].

As etapas fundamentais do processo de metalurgia do pó são as seguintes [45]:

- Obtenção dos pós;
- Mistura;
- Compactação do pó;

- Sinterização.

3.3.1.1 Obtenção dos pós

Dentre os processos de fabricação de pó pode-se destacar atomização a água e gás, moagem, eletrólise e métodos químicos, incluindo a redução de óxidos, entre outros [41][44]. No processo de atomização, o metal fundido é vazado através de um orifício onde é formado um filete do metal líquido por jatos de ar, gás (argônio e o nitrogênio) ou água. Esses jatos provocam a pulverização do filete e seu imediato resfriamento. O pó recolhido é reduzido e peneirado, estando pronto para ser utilizado. A atomização a água normalmente conduz a partículas irregulares e angulosas, enquanto que a atomização ao ar produz partículas mais esferoidais [41]. Os processos de moagem são indicados para materiais frágeis ou preparados para moagem segundo um processo prévio, como o fluxo frio, que fragiliza os materiais em baixas temperaturas. O material é fragmentado com o uso de moinhos até o tamanho de partícula desejado. Os moinhos mais comuns são de bolas[41][46]. Nos processos de eletrólise, ocorre a produção de pós de extrema pureza, possuem baixa densidade aparente e têm grãos de estrutura micrográfica dendrítica [45]. Por fim, nos processos de redução química, ocorre a redução de compostos de metais com agentes redutores gasosos ou sólidos. Os agentes redutores mais utilizados são o carbono e o hidrogênio. A redução com o carbono é utilizada apenas para elementos metálicos que não formam carbonetos muito estáveis, a não ser que se deseje obter pó como produto final. A redução com carbono é principalmente utilizada para o ferro [41].

3.3.1.2 Mistura e homogeneização de pós

A mistura e homogeneização é uma etapa que depende invariavelmente do material com o qual se está trabalhando e o que se deseja produzir com ele. Esse processamento tem basicamente o objetivo de dar ao pó as condições necessárias para posterior processamento, tal como a preparação do mesmo para a etapa de compactação [41][42]. Uma mistura uniforme proporciona uma microestrutura homogênea ao final do processo, melhorada pela adição de um lubrificante, que objetiva diminuir o atrito entre partículas da mistura e também das partículas da mesma com a matriz durante a compactação [46][48]. O lubrificante, durante o processamento na indústria, se utilizado em excesso, pode reduzir a velocidade de escoamento do pó na matriz e a resistência mecânica do material pode ser afetada. O

lubrificante deve ser removido na câmara de pré-aquecimento, gerando assim maior porosidade na peça [42]. Muitos trabalhos têm utilizado parafina como lubrificante [10],[11] [11],[13],[14]. Outros trabalhos utilizam estearato de zinco, entre outros, como lubrificante [48].

3.3.1.3 Compactação do pó

A compactação é uma das operações básicas do processo, sendo responsável pela definição da geometria e densificação da mistura de pós. O pó é colocado em cavidades de matrizes montadas em prensas de compressão, especialmente fabricadas para essa finalidade [42].

Na sequência, há a conformação dos pós pela aplicação de pressão uniaxial ou biaxial em ferramentas apropriadas, geralmente, em temperatura ambiente. Em muitas aplicações onde as propriedades mecânicas são um diferencial, necessita-se um aumento da densidade destas peças através de maior pressão de compactação [48].

A Figura 9 apresenta comportamento dos pós, quando submetidos à compressão. No estágio inicial com a introdução de força mecânica, ocorre um rearranjo das partículas soltas para um denso empacotamento. Subsequentemente, os pontos de contatos e deformam com o aumento da força mecânica. Finalmente, as partículas sofrem ampla deformação plástica. O resultado dessa compactação é a peça a verde [49],[50].

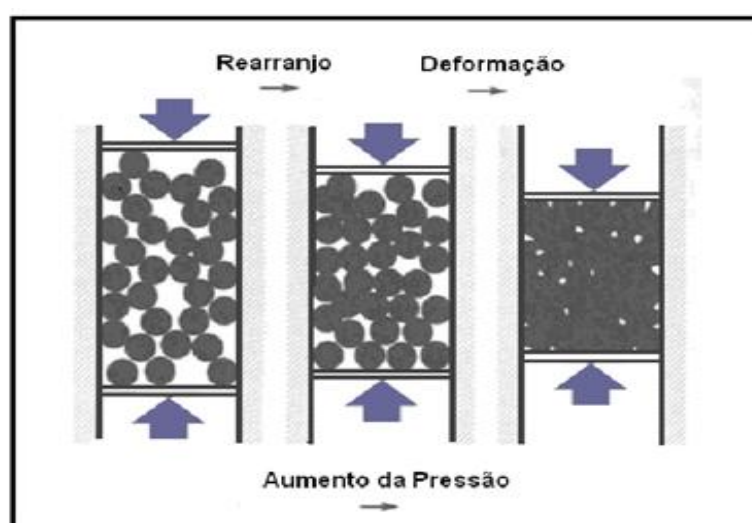


Figura 9 - Estágios da movimentação das partículas na cavidade de uma matriz durante o processo de compactação [51]

3.3.1.4 Sinterização

A sinterização consiste no aquecimento das peças comprimidas a temperaturas específicas abaixo do ponto de fusão do material-base da mistura e eventualmente acima do ponto de fusão do metal secundário da mistura. Esse processo acontece sob condições controladas de velocidade de aquecimento, tempo, temperatura, velocidade de resfriamento e atmosfera do ambiente. Há uma ligação atômica entre superfícies de partículas vizinhas, sendo um processo físico, termicamente ativado, que faz com que um conjunto de partículas de determinado material, inicialmente em contato mútuo, adquira resistência mecânica a partir do mecanismo de sinterização [52][53]. A Figura 10 ilustra os fenômenos que ocorrem no processo de sinterização. No primeiro estágio ocorre a sinterização inicial, onde as partículas de pó são rearranjadas e ocorre a formação de uma ligação forte ou pescoço, nos pontos de contato entre as partículas. Com o avanço do processo os poros diminuem, são abertos e totalmente interconectados, porém sua forma não é suave. No estágio intermediário o tamanho dos contatos aumenta enquanto ocorre uma diminuição da porosidade.

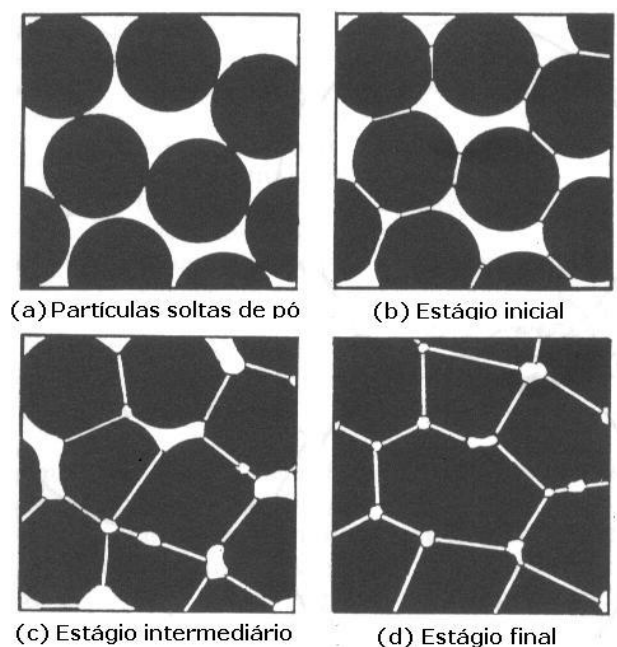


Figura 10 - Etapas da sinterização [55]

As propriedades do sinterizado se desenvolvem predominantemente neste estágio. As partículas se aproximam levando a retração da peça, quando então os contornos de grão são formados, crescendo lentamente. O terceiro estágio é a

sinterização final, onde os poros fecham e são eliminados lentamente com pouca densificação e aumento do tamanho de grão. O estágio final corresponde aos poros isolados e fechados que se contraem lentamente através da difusão de lacunas para o contorno de grão [51],[54].

3.4 Mecanismos de Formação do Compósito Cerâmica-Metal

Um compósito estruturado pode ser definido como um sistema de materiais composto de duas ou mais fases numa escala microscópica, cujo desempenho mecânico e propriedades são projetados para serem superiores aos dos constituintes atuando independentemente [56]. A fase dispersa, ou reforçador, confere as melhorias nas propriedades do compósito, enquanto que a fase menos resistente é contínua e denominada “matriz”. Algumas vezes, devido a interações químicas ou efeitos de outros processos, uma fase adicional, chamada zona de transição ou interface, surge entre a fase dispersa e a matriz. As fases constituintes de um material compósito podem ser quimicamente dissimilares e são separadas por uma interface distinta [57]. Os materiais compósitos são projetados de tal forma que possam agregar características a dois ou mais materiais. A matriz de um material compósito pode ser polimérica, metálica ou cerâmica, mantendo a fase de reforço na sua posição. Os compósitos predominantes são do tipo fibrosos ou particulados [31].

A Figura 11 apresenta as diversas formas de dispersão do reforço sendo a classificação mais geral feita em três categorias: compósitos particulados que são utilizados quando são necessárias altas resistências em temperaturas elevadas e resistência à fluência. Os compósitos reforçados com fibras descontínuas (*whiskers*) e de fibras contínuas laminadas têm aplicação em situações em que exige-se alta resistência e baixo peso estrutural. A sua vantagem é alta resistência ou alta rigidez da fibra, aliado à baixa densidade da matriz. Tem-se ainda o compósito estrutural laminado de fibras contínuas, que montadas de modo que cada camada possua fibras orientadas em uma dada direção, aumentando a resistência do material, não só em função das propriedades dos materiais constituintes, mas também de fatores geométricos dos vários elementos estruturais, definidos no projeto [31].



Figura 11 - Classificação dos materiais compósitos segundo sua fase dispersa: particulado, reforçado por fibras e estrutural laminado [57].

No geral, os constituintes do reforço dos compósitos proporcionam força e rigidez, mas também aumentam a resistência ao calor, corrosão e condutividade. Para o reforço representar uma vantagem para o compósito, este deve ser mais forte e rígido que a matriz e deve ser possível a sua troca quando se notar qualquer falha. Deste modo a boa interação entre matriz e reforço pode ser garantida pela criação de uma interface entre ambos que possa adequar a rigidez do reforço com a ductilidade da matriz. Para tal, é essencial que a ductilidade da matriz seja mínima para que o compósito apresente um comportamento relevante [57].

3.4.1 - *Cermets*

Os *Cermets* são constituídos de uma matriz cerâmica, de elevada dureza, que é envolvido pela adição de um metal, responsável pela função aglutinadora das partículas. Podem ser definidos como compostos de fase cerâmica e fase metálica numa microestrutura heterogênea. A fase cerâmica, selecionada a partir de materiais com elevada dureza a quente e resistência à oxidação, é sinterizada em metal ou liga metálica a determinada temperatura, o que lhe confere ductilidade e tenacidade [31]. Os materiais cerâmicos são inerentemente resistentes à oxidação e à deterioração a temperaturas elevadas. Porém, esses materiais são caracterizados pela forte predisposição à fratura frágil, limitando seu emprego em aplicações a altas temperaturas e sob severas condições de tensão, especialmente para componentes em motores de turbina a gás para automóveis e aeronaves [59].

Os *Cermets* são compostos por partículas de elevada dureza (carbetos de materiais refratários, como molibdênio, tungstênio ou nitretos, sendo o mais comum o nitreto de titânio). Alguns desses materiais possuem dureza na faixa de 1000 a 4000 na escala Vickers (HV). Entre eles, destacam-se os carbetos (WC, SiC, B₄C e TiC entre outros) e as cerâmicas de engenharia em geral se encontram nessa

faixa. Já as ligas de metal duro (WC-Co), têm sua dureza em torno do limite inferior dessa faixa situando se entre 1000 a 2000 HV [60].

3.4.1.1 Materiais Cerâmicos

Cerâmicas são constituídas de elementos metálicos e não-metálicos, compostos majoritariamente por óxidos, nitretos e carbetos. A larga faixa de materiais cerâmicos é composta de minerais de argilas, cimento e vidro. Estes materiais são tipicamente isolantes à passagem de eletricidade e de calor, e são mais resistentes a altas temperaturas e ambientes rudes do que metais e polímeros. Com relação ao comportamento mecânico, cerâmicas são duras, porém, muito frágeis [31].

As principais características dos materiais cerâmicos são as que seguem [55]:

- Resistência a elevadas temperaturas;
- Estabilidade dimensional quando submetidas a bruscas mudanças de temperaturas;
- Resistência à oxidação e redução;
- Estabilidade volumétrica.

3.4.1.2 Materiais Cerâmicos à base de Silicatos

Silicatos são materiais compostos de silício e oxigênio, os dois mais abundantes elementos na crosta terrestre. Conseqüentemente, as classes dos solos, rochas, argilas e areias se enquadram na classificação de silicato [59]. O silício (Si) é um elemento químico semi-metálico, tetravalente e de cor cinzenta. Após o oxigênio, o silício é o elemento de maior abundância da crosta terrestre e na natureza é encontrado apenas na forma combinada como dióxido de silício (SiO_2). Quimicamente, é o material silicato mais simples, composto estruturalmente por uma rede tridimensional, que é gerada quando cada átomo de oxigênio do canto em cada tetraedro é compartilhado por tetraedros adjacentes [31].

Assim, o material é eletricamente neutro e todos os átomos têm estruturas eletrônicas estáveis. Os íons Si^{4+} apresentam raios na faixa de 0,39 nm, enquanto o íon O^{2-} apresenta raio na faixa de 1,32 nm, apresentando uma relação $r_{\text{cátion}}/r_{\text{ânion}}$ do SiO_2 de 0,29. O $r_{\text{cátion}}$ refere-se ao íon Si^{4+} e o $r_{\text{ânion}}$ refere-se ao íon O^{2-} , que formam o SiO_2 . Essa relação é definida como Números de

Coordenação (NC), dando origem a diferentes arranjos geométricos e conferindo ao SiO_2 um arranjo tetraédrico como mostrado na Tabela 3 [31] [59].

Tabela 3 - Relação entre raios, número de coordenação e arranjo geométrico entre os íons [31].

Relação de raios $r_{\text{cátion}}/r_{\text{ânion}}$	Número de coordenação	Arranjo geométrico
$< 0,155$	2	Linear
$0,155 \rightarrow 0,225$	3	Trigonal planar
$0,225 \rightarrow 0,414$	4	Tetraédrica
$0,414 \rightarrow 0,732$	4	Quadrada planar
$0,414 \rightarrow 0,732$	6	Octaédrica
$0,732 \rightarrow 0,999$	8	Cúbica de corpo centrado

A relação C pode ser representada pela Figura 12. Dois fatores influenciam a estrutura cristalina nestes materiais:

- A magnitude da carga elétrica: o cristal deverá ser eletricamente neutro, ou as cargas (+) e (-) deverão estar balanceadas, conforme fórmula química [31];
- O tamanho relativo de cátions e ânions: uma vez que os metais cedem elétrons, os cátions são originalmente menores que os ânions. Esta relação é dada pela razão $r_{\text{cátion}}/r_{\text{ânion}}$, cujo valor é inferior à unidade. Desse modo, as estruturas cristalinas das cerâmicas iônicas são estáveis quando os ânions (círculos vermelhos) que circundam os cátions (azuis) estão todos em contato com o cátion, conforme indicado na Figura 15. Desta forma, a relação $r_{\text{cátion}}/r_{\text{ânion}}$ deve ter um valor mínimo, a fim de evitar o contato entre ânions [59].

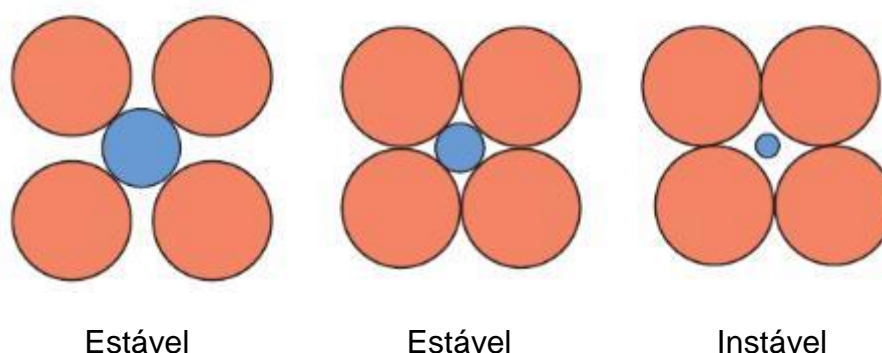


Figura 12 - Configurações de coordenação ânion-cátion estável e instável. Os círculos maiores representam os ânions e os menores representam os cátions [31].

Sob estas circunstâncias a razão de átomos de Si para átomos de O é de 1:2, como indicado pela fórmula química como mostra a Figura 16a, onde está representado o sistema cristalino do quartzo. Possui estrutura cristalina trigonal composta por tetraedros de dióxido de silício (SiO_2) (Figura 16b).

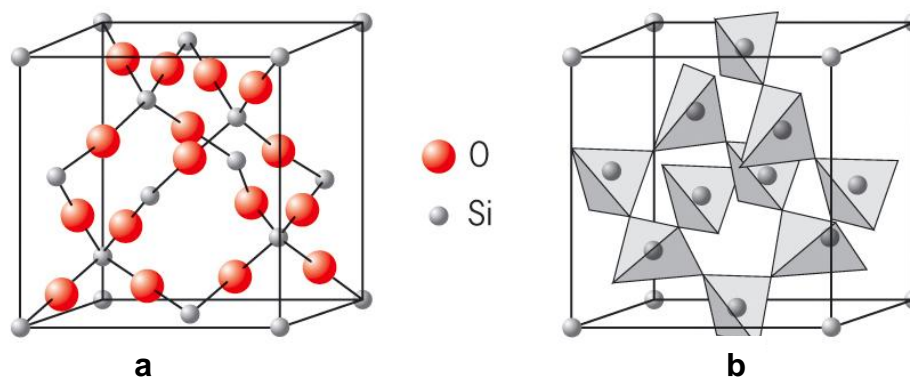


Figura 13 - Estrutura Atômica Cristalina representando SiO_2 na sua forma mais simples na natureza na formação de pó de quartzo. (a) fórmula química (b) estrutura cristalina [31].

3.4.1.3 Pó de Ferro

A utilização de ligas de pós de ferro é crescente na fabricação de produtos sinterizados com diferentes composições e diversas sequências de processamento. A variação da sequência de processamento e da metodologia de adição de elementos de liga resulta em compressibilidades locais diferenciadas e microestruturas distintas [42].

A aplicação crescente de pó de ferro e ou misturas de pós como matéria-prima na indústria automobilística é motivada por diversas características benéficas. Entre as características apresentadas, destacam-se a adequada escoabilidade, alta compressibilidade, pequena recuperação elástica após a extração da matriz ("*springback*"), boa resistência a verde, baixa variação dimensional após a sinterização e elevadas propriedades mecânicas, estáticas e dinâmicas, após a sinterização e tratamento térmico [46].

A literatura apresenta dados em que o ferro em pó utilizado como reforço em matrizes cerâmicas utilizadas em freios automotivos, melhora suas propriedades mecânicas. Ocorre aumento da resistência ao desgaste, aumenta a dissipação de calor além de aumentar a densidade, a resistência ao impacto e resistência à compressão [61]. Outros dados sugerem diminuição da porosidade gerando peças

de alta resistência, e baixa contração linear que promove estabilidade em serviço de elementos de freio [62]. Outros dados informam que adição de ferro em sinterização de carbeto de boro (B_4C) provoca redução da temperatura de sinterização e conseqüente prevenção do crescimento do grão e a melhoria das propriedades mecânicas [63].

3.4.1.4 Formação do Compósito Cerâmica Metal

Os Compósitos Cerâmica Metal são formados através do processo de sinterização, que promove a união das partículas metálicas na fase matriz cerâmica. A sinterização ocorre no estado sólido pela movimentação de átomos para formar as ligações entre as partículas [64]. Na fase líquida, dois componentes são submetidos a uma dada temperatura. A sinterização se dá pela fusão de um dos componentes ou pelo resultado de uma reação entre estes [51]. No processo de sinterização no estado sólido, notam-se diferentes mecanismos de movimentação atômica no material:

- Difusão Superficial: Ao longo da superfície das partículas ocorre um movimento atômico. A difusão superficial pode ocorrer durante todo o processo de sinterização, especialmente em pós muito finos e no primeiro estágio da sinterização. Além disso, também é favorecida quando a superfície específica é muito alta e com temperaturas baixas no processo [51].
- Difusão em contorno de grão: os átomos movimentam-se ao longo dos contornos de grãos. A difusão em contorno de grão é um mecanismo de difusão presente já em baixas temperaturas. Os contornos de grão são caminhos para a difusão, sendo importantes para a retração dos poros durante a sinterização [51].
- Difusão Volumétrica: Os átomos deslocam-se dentro do reticulado. A difusão volumétrica por vacâncias é dominante nesse mecanismo, que apresenta alta energia de ativação [65]

3.4.1.5 Sinterização do compósito com atmosfera controlada

As possíveis reações químicas que podem ocorrer entre a amostra e a peça a ser sinterizada, em toda a gama de temperatura e pressões, devem ser consideradas para definição da atmosfera de sinterização a ser empregada. Para a sinterização de materiais metálicos usam-se gases inertes, que criam uma atmosfera protetora sobre estes, sem que ocorra nenhuma reação [51].

As atmosferas empregadas na operação de sinterização possuem como objetivos principais [41]:

- Impedir a entrada de ar no forno;
- Facilitar a eliminação de lubrificante nas peças compactadas;
- Proteção na Sinterização;
- Sinterizar;
- Reduzir óxidos superficiais;
- Controlar o teor de carbono na superfície e no núcleo das peças (carbonetando ou descarbonetando);
- Transmitir de modo uniforme e eficiente o calor.

As atmosferas convencionais utilizadas na operação de sinterização são as seguintes: gás endotérmico, gás exotérmico, amônia dissociada, argônio, hidrogênio e vácuo [28].

3.4.2 - Propriedades dos Compósitos Cerâmica Metal – *Cermet*

Ao analisar as relações entre as propriedades mecânicas de metais porosos, cerâmicos e *cermets*, percebe-se que há variações na resistência mecânica dos materiais, provocadas justamente pelas variações na concentração dos vazios da fase cerâmica, justificado pelas alterações que ocorrem na área onde efetivamente atuam os esforços impostos ao material. [65],[66].

As propriedades mecânicas dos *cermets* são influenciadas por vários fatores, entre eles, as características físico-químicas dos pós do metal e do material cerâmico utilizados na sua fabricação. As variáveis de processamento também têm papel fundamental na determinação da resistência da matriz e a sua porosidade. Devido a essas razões, grande parte dos estudos relativos ao comportamento mecânico de *cermets* concentra-se na determinação de relações que expressem a dependência da resistência mecânica do *cermet* com vinculação direta à matriz e a concentração da fase cerâmica e/ou porosidade [66].

Na forma de *cermets* para usinagens, várias pesquisas apontam propriedades mecânicas de resistência ao desgaste, estabilidade química e dureza a quente, em uma faixa intermediária aos do metal duro e das cerâmicas. Ao contrário da maioria dos cerâmicos, os *cermets* são condutores elétricos, apresentam razoável condutividade térmica, são menos frágeis e também menos suscetíveis às trincas térmicas do que as cerâmicas puras [11],[13],[14],[67].

As características desejáveis dos *cermets* incluem estabilidade a altas temperaturas, alta resistência a choques térmicos, alta dureza, alta resistência à corrosão, propriedades não magnéticas e não-condutoras e maior versatilidade no fornecimento de soluções de engenharia únicas [68]. A Figura 14 apresenta a curva força-deslocamento típica de compósitos com a de uma cerâmica monolítica. A área sob a curva tensão-deformação é a tenacidade da amostra. Uma vantagem competitiva do *cermet* é conciliar baixas densidades a grandes resistências a compressão, manutenção das propriedades em altas temperaturas e boas propriedades tribológicas, principalmente em nanocompósitos. As matrizes reforçadas com fibras contínuas, *whiskers* ou partículas estão emergindo como uma classe de materiais estruturais de engenharia avançada [69].

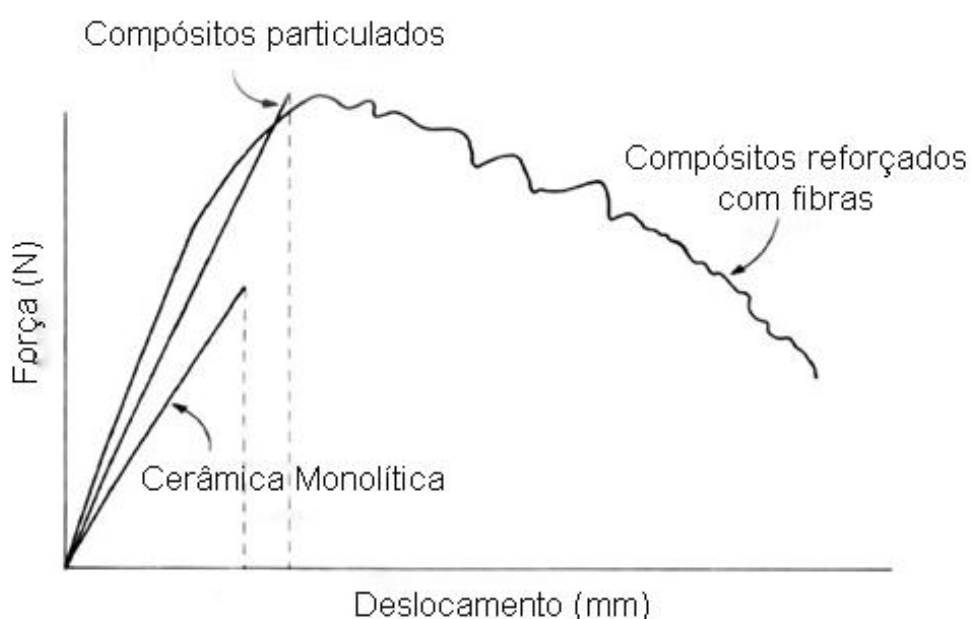


Figura 14 – Curva de tensão-deformação de uma cerâmica monolítica e de compósitos reforçados com partículas e fibras, que ilustram a maior energia da fratura dos *cermets* [70].

O reforço com partículas e fibras contínuas leva a um aumento da resistência, onde o aumento é mais significativo para o último. Tanto o compósito monolítico como o composto com reforço de partículas falham de forma catastrófica, o que contrasta com a falha da fibra contínua. O compósito reforçado com fibras contínuas apresenta uma grande deformação, portanto, tem maior resistência. No entanto, as fibras são um reforço mais caro e o processamento é

mais complexo do que as partículas, portanto, a melhoria da tenacidade está associada a um acréscimo de custo na fabricação [69].

3.4.3 Aplicações dos Compósitos Cerâmica Metal – *Cermet*

Os *cermets* têm grande importância na manufatura em inúmeras aplicações, dentre as quais se pode destacar:

- Anéis de selos mecânicos obtidos por metalurgia do pó convencional [40].
- Resistores, capacitores e outros componentes eletrônicos expostos a altas temperaturas [31].
- Compósitos constituídos de grãos de Al_2O_3 com inclusões a partir de ligas refratárias podem ser utilizadas como um inserto em tubeiras de foguetes, como núcleos para a regulação do fluxo de metal fundido, como estabilizadores de chama na câmara de combustão de motores a jato e como um material para a fabricação de rolamentos [67].
- Ferramentas de corte, matrizes, brocas resistentes ao desgaste, bicos e revestimentos são exemplos de suas várias aplicações [67].
- Trocadores de calor para motores a jato, turbinas a gás para usinas de energia, blindagens térmicas para veículos espaciais, paredes de reatores de fusão, freios de aeronave, fornos de tratamento térmico [68].

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 - Considerações Gerais

O procedimento experimental relativo à elaboração do compósito em estudo fez uso do processo de metalurgia do pó convencional para fabricar um compósito de matriz cerâmica cinza-ferro. O trabalho foi dividido em três etapas. A primeira trata do estudo dos principais óxidos constituintes da cinza de termelétrica e sua caracterização após sinterização com pó de ferro. A segunda etapa aborda o estudo com a cinza de termelétrica com diferentes tempos de moagem, sua combinação com ferro puro em um compósito sinterizado e caracterização após sinterização. A terceira etapa, por sua vez, apresenta a aplicação do compósito como meio suporte de Filtro Biológico Percolador (FBP) no pós-tratamento de esgotos domésticos. A Figura 15 apresenta um fluxograma detalhado com a primeira etapa do trabalho, que tem a função de estudar os principais componentes da cinza pesada (SiO_2 e Al_2O_3), disponíveis comercialmente, sinterizando-os, combinados com ferro em pó puro via metalurgia do pó convencional. Esta etapa se dá para caracterização dos materiais, visando obter a melhor temperatura de sinterização e avaliar a interação de cada um dos óxidos no processo de sinterização com o ligante ferro.

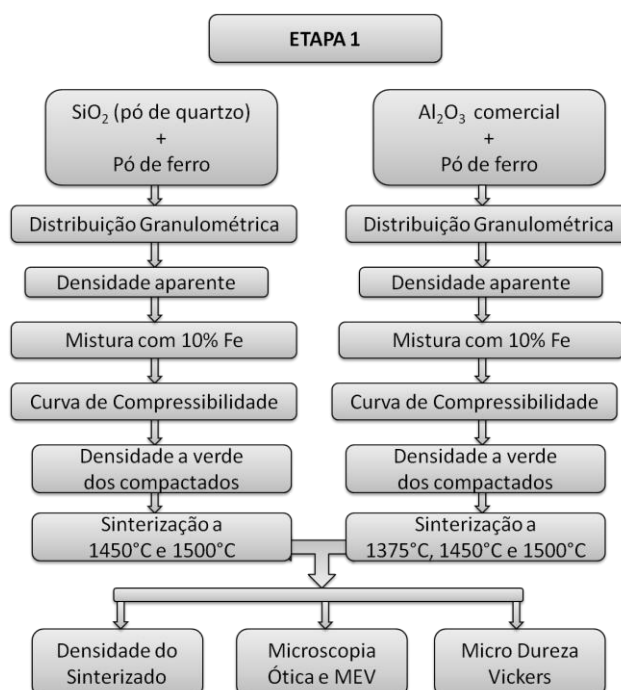


Figura 15 - Fluxograma da ETAPA 1 com utilização dos óxidos componentes principais da cinza pesada.

Com as propriedades mecânicas obtidas com os estudos dos óxidos das misturas $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-10Fe}$ e $\text{SiO}_2\text{-10Fe}$, pode-se definir a melhor temperatura de sinterização para interação da sílica e da alumina com o pó de ferro puro e partir para a segunda etapa do projeto. Essa trata do desenvolvimento do compósito cerâmica metal (CCM) constituído de cinza pesada de termelétrica moída com adição de ferro puro em pó (Cz-10Fe), para aplicação como meio suporte de biofilme em filtro biológico percolador. A Figura 16 apresenta um fluxograma do desenvolvimento do compósito Cz-10Fe, composto de cinza pesada moída em diferentes tempos de moagem e 10% de ferro em pó, obtido via metalurgia do pó convencional. O objetivo da adição do ligante ferro é aumentar a resistência mecânica do material. O percentual referido foi diminuído em relação a estudos anteriores [11][12], que utilizaram 20% de ferro em pó, em função do contato do compósito com água e sais presentes no esgoto, visando minimizar o processo oxidativo.

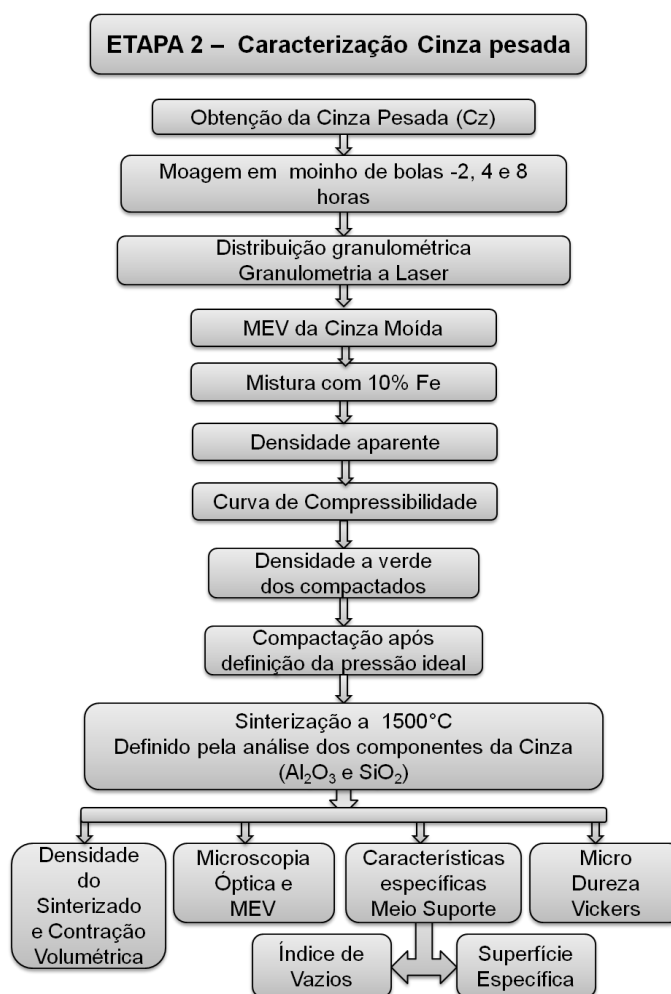


Figura 16 - Fluxograma da Etapa 2 do trabalho com utilização de cinza pesada e ferro.

Com a caracterização do compósito, definindo o tamanho de partícula ideal e suas propriedades, entre elas densidade e porosidade, sinterizou-se os corpos de prova para aplicação em campo e deu-se início à terceira etapa da pesquisa, que representa a aplicação do compósito em pós-tratamento de efluentes em uma Estação de Tratamento de Esgotos (ETE). A Figura 17 apresenta os passos da Terceira etapa do trabalho. O protótipo entra em operação no pós- tratamento de efluentes, ou seja, uma etapa complementar ao tratamento convencional da ETE Morada dos Eucaliptos, visando aumentar a eficiência da remoção de matéria orgânica. A ETE Morada dos Eucaliptos trata um volume diário de aproximadamente 900 m³ de esgoto, atendendo uma população de seis mil habitantes.

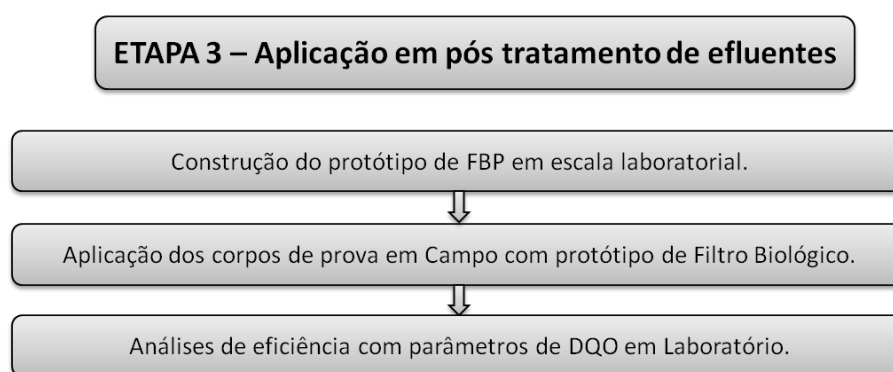


Figura 17 - Fluxograma da Etapa 3 do trabalho - Aplicação em pós-tratamento de efluentes.

4.2 - Estudos com óxidos componentes da cinza de termoelétrica

Na primeira etapa do trabalho foram realizados estudos com os óxidos predominantes na composição da cinza de termoelétrica: os óxidos de silício, ou sílica (SiO₂) e o óxido de alumínio ou alumina (Al₂O₃). O objetivo foi verificar o comportamento de cada óxido em sinterização com o ferro em pó, para definir os parâmetros de sinterização da mistura da cinza com ferro. Foram utilizados 10% em massa de pó de ferro puro nas misturas além de lubrificante parafina, inicialmente em 3% em massa.

Foi analisado o tamanho de partículas por análise de distribuição granulométrica das misturas, a densidade aparente, a curva de compressibilidade da mistura, para verificar a melhor pressão de compactação. Com isso obteve-se a densidade a verde dos compactados. Após sinterização em temperaturas distintas e com atmosfera controlada por gás argônio a uma vazão de 0,5 L/min, obteve-se a

densidade dos sinterizados, a microdureza Vickers e imagens dos sinterizados obtidas via MEV. Os métodos são explicitados durante capítulos subsequentes. O objetivo dessa análise é a caracterização dos óxidos sinterizados e do seu comportamento na combinação com o ferro puro no processo de sinterização, para definição do melhor processo de sinterização com a cinza pesada.

4.3 - Obtenção da matéria prima

As matérias primas utilizadas foram: Sílica e Alumina disponíveis no LdTM da Ufrgs, cinza pesada da Usina Termoelétrica Tractebel de Charqueadas e pó de Ferro da empresa Hogan.

A Tabela 4 apresenta a composição básica da cinza originária da Usina Termoelétrica de Charqueadas. Pode-se perceber que a Sílica (SiO_2) é predominante na constituição da cinza, com mais de 60% em sua proporção. A Alumina (Al_2O_3) é responsável por aproximadamente 25 % e o restante é dividido entre outros óxidos com destaque ao óxido de ferro.

Tabela 4 - Análise química em óxidos da cinza de da Usina termoelétrica de Charqueadas [17].

Constituintes	Cinza pesada (%)
SiO_2	61,0
Al_2O_3	25,8
Fe_2O_3	4,79
CaO	2,78
SO_3	2,08
K_2O	1,37
TiO_2	1,03
Na_2O	0,25
MgO	0,49

As características do pó de Ferro listada na Tabela 5 foram fornecidas pelo fabricante.

Tabela 5 - Características do pó de Ferro.

Pó	Grau de Pureza	Tamanho de Partícula	Fabricante
Fe	99%	- 44 μm	HOGANAS DO BRASIL

4.4 - Moagem da cinza pesada em Moinho de Bolas

A moagem da cinza pesada foi realizada em moinho de bolas. Para a realização da moagem foram pesados 2 kg de cinza em balança analítica, colocado no recipiente de moagem e completado até 80% do seu volume com álcool etílico. Este último desempenha papel de agente controlador do processo (PCA). O recipiente de moagem e as esferas de moagem utilizadas são aço inox. A relação de massa das esferas por massa de pó foi de 5:1 em massa, ou seja, a cada 2 kg de cinza foram colocados 400 g de esferas. A Figura 18 mostra o moinho de bolas e a câmara de moagem utilizada no processamento dos pós. A câmara é posicionada sobre os dois rotores do moinho e então se aciona o motor. A rotação do moinho durante o processo de moagem foi de 46 rpm.

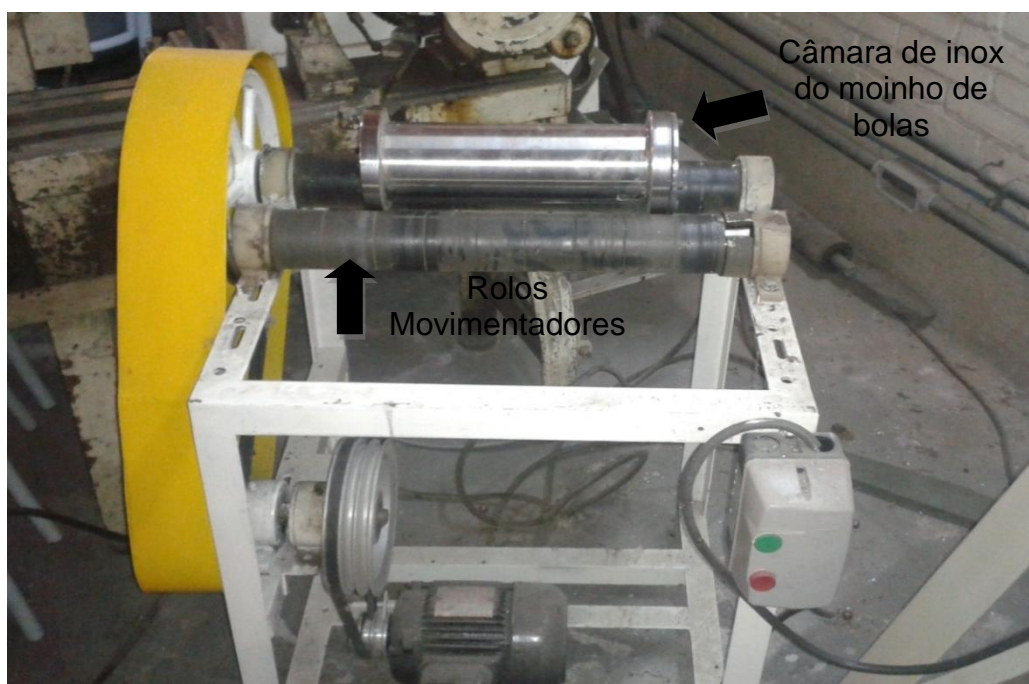


Figura 18 - Moinho de bolas e câmara de moagem que foram utilizados na moagem da cinza pesada.

O tempo de moagem foi de 2, 4 e 8 horas, para determinação do tamanho de partícula desejável para obter um sinterizado poroso, conforme trabalhos anteriores [11]. O pó processado foi retirado do recipiente de moagem ainda misturado com álcool etílico, colocado em uma bandeja e em seguida levado a uma estufa a 80 °C para secagem do álcool etílico, por aproximadamente 2 horas. Posteriormente foram retiradas amostras para análises das modificações ocorridas

durante a moagem.

4.5 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da cinza pesada

Para determinação do tamanho de partícula, as amostras de cinza pesada foram analisadas no microscópio eletrônico de varredura (MEV) no Laboratório de processamento Mineral (LAPROM), marca Tescan, modelo VEGA3, com EDS acoplado.

4.6 - Mistura e Compactação dos pós em matriz cilíndrica

Com o uso de balança de precisão, realizaram-se as pesagens das misturas contendo aproximadamente 87% de cinzas, 10% de pó de ferro, além de 3% de parafina. Foram feitas as misturas com cinzas pesadas com 2; 4; e 8 horas de moagem e posterior homogeneização. Para a compactação foi utilizada uma matriz cilíndrica de aço temperado, na prensa hidráulica com capacidade máxima de 15 toneladas. O ferramental de compactação é uma matriz de 21 mm de diâmetro interno (\emptyset) e 120 mm de altura (h_m) juntamente com o punção inferior de 20 mm de altura, punção superior de 122 mm de altura e parede de 34 mm. A matriz é apresentada na Figura 19.



Figura 19 - Matriz de Compactação

4.6.1 - Curva de compressibilidade do composto Cz-10Fe

Definiu-se a pressão de compactação através da curva de compressibilidade, traçada com base na norma ASTM B331 [74]. Essa norma define que a compressibilidade é a capacidade de certa quantidade de pó densificar sob a ação de uma pressão de compactação. Para definir a curva, aplicam-se várias pressões

de compactação, nos quais resultaram diferentes densidades.

4.7 - Densidade Aparente do compósito Cz-10Fe

Define-se a densidade aparente de um pó como a massa (g) de uma unidade de volume de pó solto ou a relação da massa para o volume, em g/cm^3 . A importância do conhecimento dessa característica reside no fato de que ela determina o verdadeiro volume ocupado por uma massa solta de pó e em consequência, determina a profundidade da cavidade da matriz e o comprimento do curso da prensa necessário para compactar e densificar o pó. Os valores de densidade aparente foram obtidos utilizando a matriz construída, conforme ASTM B 212 [75].

4.8 - Densidade à verde do compósito Cz-10Fe

Foram medidas as massas dos corpos de provas compactados em uma balança analítica e mensurados através de um micrômetro, os diâmetros e alturas, para calcular-se o volume. Utilizando a equação da densidade que relaciona o volume e a massa foi obtida a densidade à verde do compactado.

4.9 - Sinterização do compósito Cz-10Fe

A sinterização do material estudado exige forno de alta temperatura e atmosfera controlada. Neste trabalho foram realizadas inúmeras sinterizações para determinar condições de temperatura e atmosfera de sinterização, pois todas estas informações influenciam diretamente nas propriedades dos sinterizados.

4.9.1 - Condições de sinterização

A sinterização foi realizada em forno tubular elétrico de resistência de carboneto de silício, com controle eletrônico, precisão de ± 1 °C, na temperatura de trabalho. O ciclo de sinterização proposto [11][13] constituiu de:

- Aquecimento até 580 °C com uma taxa de 10 °C/min, mantendo constante durante 20 minutos. Nessa etapa ocorre a queima do lubrificante;
- Aquecimento até o patamar de sinterização 1500 °C com uma taxa de 10 °C/min e temperatura de sinterização constante durante 60 minutos;
- Resfriamento com uma taxa média de 10 °C/min.

A Figura 20 mostra o forno utilizado na sinterização do compósito.



Figura 20 - Forno utilizado na sinterização

4.9.2 - Atmosfera de controle

Como atmosfera de controle na sinterização do material, utilizou-se argônio a uma vazão de 0,5 L/min.

4.10 - Caracterizações das amostras sinterizadas

Foram realizados vários ensaios para determinar as características das amostras sinterizadas. Para a determinação das características físicas foram realizados os ensaios: densidade do sinterizado, contração linear e volumétrica. Para determinação das características mecânicas, microdureza. A composição estimada foi definida por EDS. Para a caracterização do meio suporte, analisou-se o índice de vazios e a superfície específica do compósito.

4.10.1 - Densidade do Sinterizado

A densidade também chamada de massa específica aparente foi determinada através do método de Arquimedes, conforme norma MPIF-95 [76], que se baseia no empuxo exercido sobre a amostra durante sua imersão em um recipiente com água acoplado a uma balança. Foi utilizado esse método em função da geometria irregular dos corpos de prova. A massa seca é medida antes de qualquer outra etapa e essa foi mensurada em uma balança analítica. A massa saturada é obtida após fervura das amostras em água durante 20 minutos, e para

isso, as amostras devem ser isentas de qualquer gotícula. O volume imerso é a massa medida após a amostra estar saturada, descontando-se o empuxo. Através da determinação do volume da peça sinterizada, determinou-se a densidade do sinterizado. Foi também determinada a contração volumétrica dos corpos de prova sinterizados, relacionando os volumes das peças a verde e após sinterização.

4.10.2 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da cinza pesada

Para avaliação do sinterizado e suas interações entre as fases do compósito, os corpos de prova foram analisados no microscópio eletrônico de varredura (MEV) no Laboratório de processamento Mineral (LAPROM), marca Tescan, modelo VEGA3, com EDS acoplado.

A preparação para avaliação das imagens incluiu lixação dos corpos de prova nas sequências de grão 100, 220, 400 e 600. Em seguida as amostras foram polidas em politriz com feltro.

4.10.3 - Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS)

Utilizada na identificação da composição elementar de uma amostra, ou pequena área de interesse na respectiva amostra. As análises de EDS foram realizadas no microscópio eletrônico de varredura da marca Tescan, modelo VEGA3. As imagens obtidas para

4.10.4 - Microdureza Vickers

A medida de microdureza Vickers, segundo a norma ASTM E 384 [77] , define o ensaio de microdureza como a dureza de micro indentações realizadas em equipamento calibrado com penetradores de diamantes, de geometrias específicas. Foi realizado o ensaio no Microdurômetro ISH-TDV1. Utilizaram-se cargas de 10^{-2} N, sobre a superfície de ensaio do material para se medir opticamente as diagonais das indentações.

4.10.5 - Definição do Índice de Vazios - I

O índice de vazios tem fundamental importância na análise de um meio suporte para filtros biológicos, pois exerce influência na circulação dos esgotos e do ar no meio suporte, promovendo condições aeróbias favoráveis ao equilíbrio da cultura biológica. Na determinação do índice de vazios, utilizou-se um recipiente plástico graduado, cuja área superficial não muda com aumento de volume. Enchendo o

recipiente com água tem-se o volume inicial de água. Com o volume existente conhecido, despejaram-se os corpos de prova e verifica-se novamente o volume para completar o recipiente. Conhecidos os volumes de líquido comportado no recipiente sem o enchimento e com enchimento, foi possível determinar o índice de vazios do meio suporte. O índice de vazios foi determinado relacionando o volume do líquido conhecido em uma proveta graduada com a presença dos corpos de prova do meio suporte e sem eles. Os volumes foram relacionados e o índice de vazios foi determinado através da Equação 1.

Equação 1 - Determinação do índice de vazios

$$\text{Índice de Vazios}(I) = \frac{\text{Volume do líquido conhecido com enchimento}}{\text{Volume do líquido conhecido sem enchimento}}$$

4.10.6 - Definição da Superfície Específica

A superfície específica do meio suporte está relacionada com a área de contato entre o efluente e o biofilme em formação. As dimensões são definidas com o paquímetro para coleta de medidas de definição de área e volume.

4.11- Protótipo de filtro biológico percolador

A aplicação do protótipo com os corpos de prova de CCM foi realizada na ETE Morada dos Eucaliptos. A Figura 21 mostra uma visão geral da ETE, pertencente à COMUSA – Serviços de Água e Esgoto de Novo Hamburgo. O esgoto, ao chegar à estação elevatória é submetido ao gradeamento, onde ocorre a retenção dos sólidos grosseiros em suspensão. Na sequência, é conduzido por bombeamento ao sistema desarenador, para remoção de areia e sólidos sedimentáveis e em seguida ao reator UASB, no qual a primeira etapa do tratamento biológico é realizada. A sequência do processamento leva o esgoto ao FBP com leito composto de meio suporte de pedra britada número 4, onde se conclui a etapa biológica com a oxidação da matéria carbonácea. Em seguida o esgoto é conduzido a uma elevatória secundária onde é elevado ao reator aerado, onde com ação de aeradores mecânicos, se dá a adição de oxigênio pra efetuar o processo de nitrificação, que é transformação de nitrogênio amoniacal presente nos esgotos em nitratos e nitritos. Concluída essa etapa, o efluente é então levado ao reator anóxico, onde ocorre a desnitrificação, ou seja, o consumo do oxigênio dos

nitratos e nitritos, liberando nitrogênio gasoso à atmosfera. Na operação final, o efluente tratado é lançado ao corpo hídrico receptor [18][3]. Nessa etapa, ocorre a aplicação do Protótipo para pós-tratamento de efluentes, visando um incremento na remoção de DQO no efluente final da ETE.



Figura 21 - Visão Geral da ETE Morada dos Eucaliptos.

A Tabela 7 mostra os detalhes construtivos do protótipo do filtro biológico percolador. Devido às restrições de produção dos corpos de prova *cermets* e da vazão da bomba dosadora utilizada para elevar o efluente para pós-tratamento, o projeto teve de ser construído em escala reduzida, devido ao enchimento proporcionado pelos corpos de prova, que deve ser em torno de 50 a 70% do volume total do filtro, conforme literatura [1][18]. A vazão de efluente pós-tratado pelo protótipo corresponde a 0,1 % da vazão de esgoto tratada pela estação.

Tabela 7 - Detalhes Construtivos do Protótipo do Filtro Biológico Percolador

Detalhes Construtivos do Protótipo do Filtro Biológico Percolador	
Altura Total	0,44 m
Diâmetro	0,050m
Área Superficial	0,0020 m ²
Profundidade do Enchimento	0,15 m
Volume do Enchimento	0,002 m ³
Altura do Sistema de Distribuição	0,08 m
Profundidade do Sistema de Drenagem e Ventilação	0,20 m
Vazão Média	0,0084 m ³ /dia

O dispositivo de filtração foi construído na própria COMUSA, utilizando sucatas, materiais descartados entre outros que foram adquiridos com recursos próprios para um sistema protótipo de um filtro biológico percolador. Tendo em vista que o protótipo teria que ser leve e de fácil manuseio, optou-se por construí-lo a partir de um tubo de PVC de \varnothing 50 mm e 440 mm de altura, que oferece rigidez suficiente para suportar o peso dos CCMs e da carga hidráulica. A Figura 22 mostra o esquema de funcionamento do protótipo do FBP.

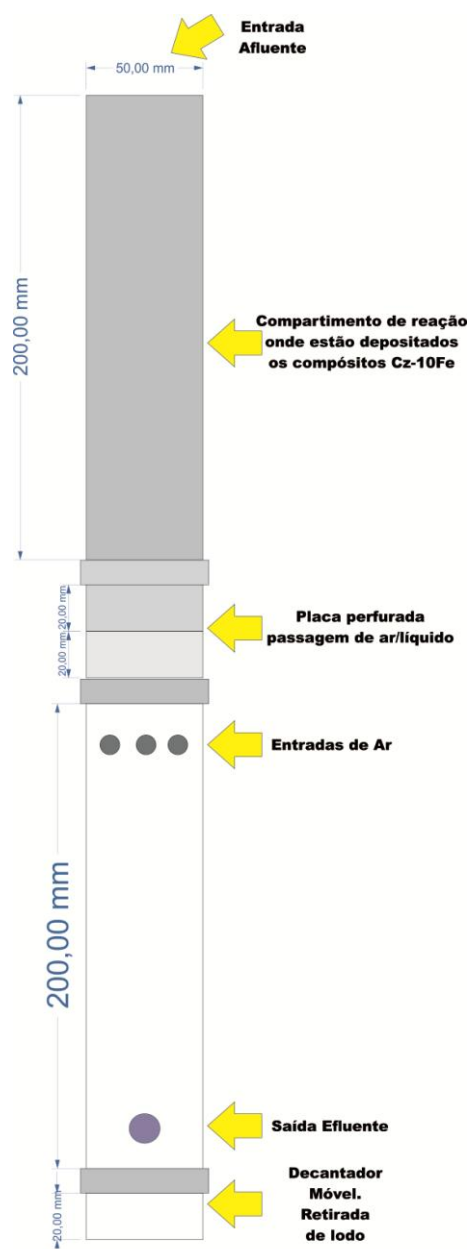


Figura 22 - Esquema de funcionamento do protótipo do FBP

O afluente tem fluxo descendente através do leito do filtro, que é o compartimento de reação que comporta o meio suporte (compostos), promovendo

o contato entre a massa líquida e o biofilme aderido. O efluente é coletado, finalmente, no compartimento de decantação. No decantador, os sólidos desgarrados do biofilme, ou não retidos no meio suporte pelos mecanismos de filtração e adsorção, são removidos do efluente final que sai pela parte superior do decantador, em remoção do fundo para retirada de sólidos.

Já a Figura 23 apresenta o modelo construído, pronto para operação. Na área de drenagem e entrada de ar, o fundo falso é constituído de uma tampa perfurada, com diâmetro de 50 mm e três orifícios de 6 mm. Ela tem a função de sustentar o meio suporte, permitir a drenagem do líquido percolado e a ventilação com a passagem de ar pela base do filtro. As laterais do fundo falso, com altura de 20 cm e diâmetro igual a 50 mm foram vazadas, com quatro conjuntos de orifícios de 6 mm, paralelos e espaçados de 40 mm na horizontal, ao longo de todo o perímetro, totalizando uma área de abertura para a passagem do ar de aproximadamente 0,00011m².

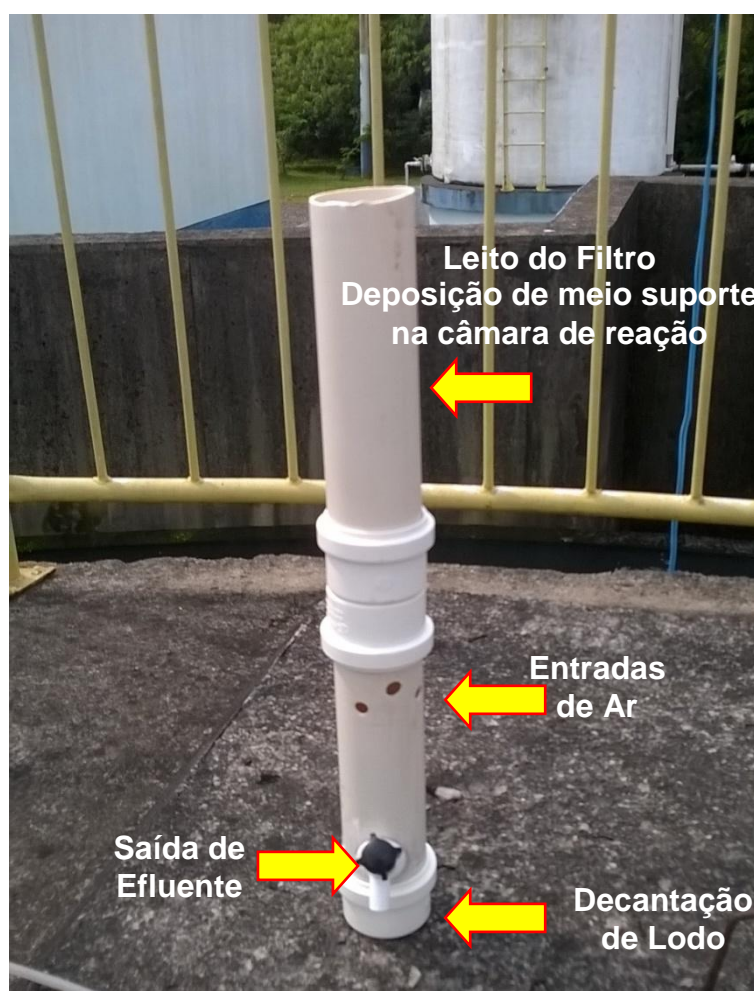


Figura 23 - Protótipo de Filtro Biológico Percolador.

O decantador interno localizado na base do filtro biológico percolador é ligado ao filtro biológico por conexão em PVC e o efluente percolado do meio suporte é aplicado diretamente à superfície do decantador. O fundo é removível, para remoção dos sólidos sedimentados.

4.12 Parâmetros analisados no efluente para verificação da eficiência do material

Para determinação da eficiência do *cermet* em polimento de efluentes, foram analisados os parâmetros de DQO para remoção da matéria orgânica carbonácea. O *Standard Methods for the examination of water and wastewater* [78] é uma publicação que regulamenta e recomenda métodos e processos para a análise de águas e águas residuárias. As metodologias ali citadas são aceitas como padrões no mundo inteiro e servem como referência para que laboratórios de análises físico-químicas possam ter um guia de orientação, e os resultados de análises realizadas por diferentes laboratórios possam ser comparados. Para análise de DQO, foi utilizado o método com refluxo fechado com dicromato de potássio, sugerido pelo padrão regulamentado. Os parâmetros de lançamento são determinados pela resolução do Conselho Estadual do Meio Ambiente - CONSEMA 128/2006 [79] que dispõe sobre a fixação de padrões de emissão de efluentes líquidos para fontes de emissão que lancem seus efluentes em águas superficiais no Estado do Rio Grande do Sul.

4.12.1 Determinação de DQO (Demanda Química de Oxigênio).

Na determinação de DQO mediante o método com refluxo fechado com dicromato de potássio, a matéria orgânica e outras substâncias passíveis de oxidação são misturadas com uma solução de dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) e ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4). A amostra é digerida por refluxo fechado por duas horas. Essa metodologia é aplicável para amostras com DQO entre 40 e 400 mg O_2/L . Após um período de duas horas, resfria-se a amostra a temperatura ambiente, transfere-se a amostra para um frasco *erlenmeyer*, adiciona-se solução de ferroína ($C_{36}H_{24}FeN_6$) como indicador do ponto de viragem, que indica o final da reação, e procede-se a titulação com solução de sulfato-ferroso-amoniacoal - SFA [$Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$] [78].

5. ANÁLISE EXPERIMENTAL

5.1 - Avaliação do comportamento dos principais óxidos componentes da Cinza com Adição de Ferro

Conforme sugerido em literatura [16] necessita-se maior estudo das propriedades das cinzas, sendo muito importante conhecer o comportamento da alumina e da sílica durante a sinterização. Assim sendo, na primeira etapa da pesquisa foram estudadas as propriedades dos principais componentes da cinza oriunda da queima do carvão com o ferro. Utilizou-se sílica (SiO_2), na forma de pó de quartzo e 99% de pureza, e alumina (Al_2O_3) com pureza de 99,42%. Ambos os óxidos foram combinados com 10% de ferro puro em pó e sinterizados. Inicialmente utilizou-se 3% de parafina na mistura como lubrificante.

5.1.1 - Sinterização com Sílica + 10% de ferro em pó

O tamanho de partícula da sílica foi determinada em análise de distribuição granulométrica no Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER). Os resultados dessa análise podem ser conferidos na Figura 24. As amostras apresentam um diâmetro médio de 12,89 μm , apresentando uma distribuição modal. As maiores partículas atingem valores de até 60 μm .

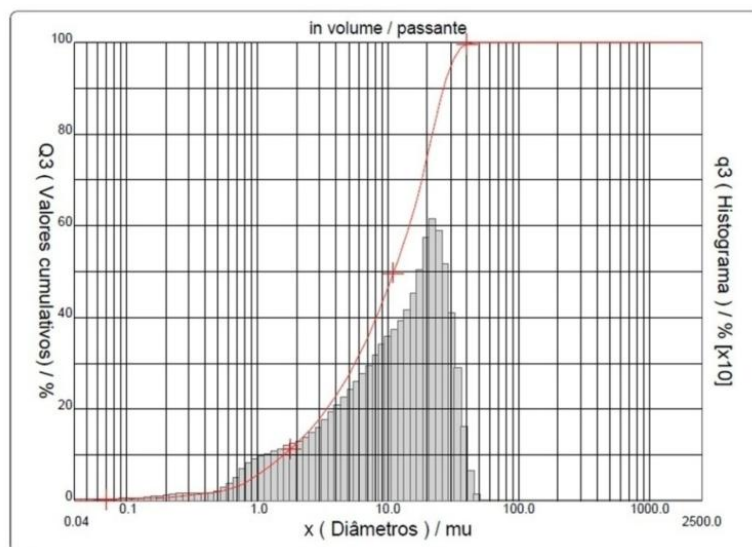


Figura 24 - Distribuição granulométrica da amostra de SiO_2 .

Para a determinação da variação da densidade relativa em função da pressão de compactação, foi realizada a curva de compressibilidade da mistura, que pode ser verificada na Figura 25. As amostras não suportaram a compactação,

gerando trincas após extração, com a peça fraturando com 100 MPa (N/mm^2). O lubrificante foi aumentado até 6%, mais 1% de estearato de zinco, obtendo-se assim, compactação até 500 MPa. A literatura cita que, em alguns casos, para pós cerâmicos grosseiros utilizam-se até 8,4% de material aglutinante utilizado como *binder* e que pode ser eliminado na sinterização. A adição de lubrificantes facilita a compressibilidade, mas se em concentrações excessivas, podem causar separação entre as partículas nos corpos de prova a verde [80]. A peça compactada a 600 MPa fraturou.

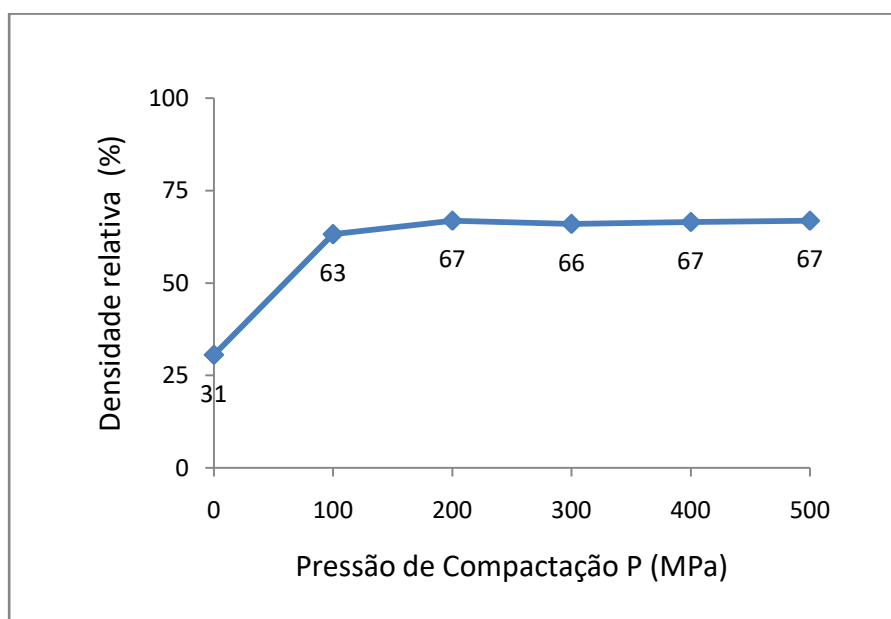


Figura 25 - Relação da densidade relativa (ρ) com a pressão de compactação (P) da Mistura $\text{SiO}_2\text{-10Fe}$

É possível notar a densificação do material a partir de 200 MPa, demonstrando uma baixa deformação plástica da mistura. A amostra entre 300 e 400 MPa apresentou um pequeno decréscimo e tornou a elevar em 500 MPa. Em virtude da escassez de material, foram compactadas apenas uma amostra em cada pressão de compactação. A curva apresenta a tendência de estabilização da densidade relativa a partir da pressão de compactação de 200 MPa. A Figura 26 apresenta a amostra à verde fraturada com pressão de compactação de 600 MPa.

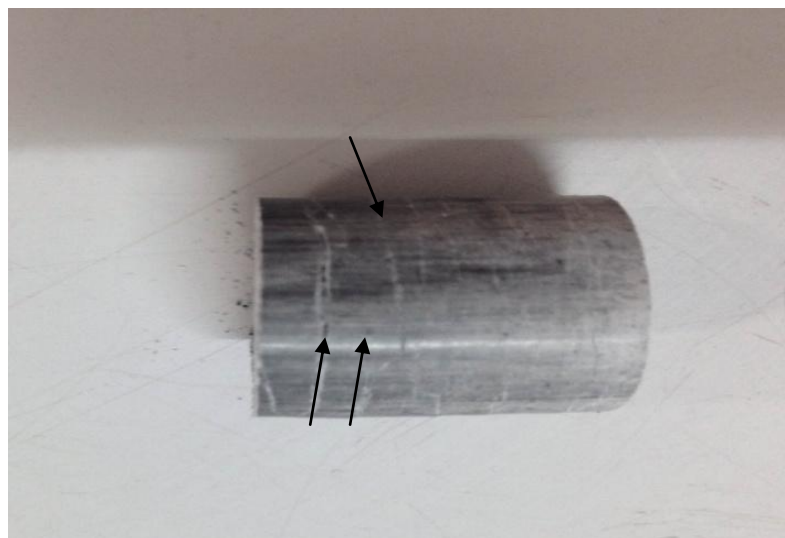


Figura 26 - Amostra da Mistura SiO_2 -10Fe a verde com pressão de compactação de 600 MPa.
Fraturas indicadas pelas setas

Essa fratura evidencia dificuldade na compactação de materiais cerâmicos com partículas finas por meio de compactação convencional de simples ação, gerando materiais frágeis, como já observado em literatura [81]. Alguns nano-pós de materiais cerâmicos apresentam resistência de 600 MPa na pressão de compactação [82].

Em outros casos, a literatura apresenta formação de trincas em compactados cerâmicos de pós de sílica e que foram eliminadas com acréscimo de lubrificante [83]. Não foi utilizada lubrificação da matriz, o que pode devido à rugosidades superficiais, dificultar a extração.

A sinterização realizada da mistura de Sílica com 10 % de pó de ferro puro a 1375 °C, que corresponde a $\frac{3}{4}$ da temperatura de fusão da sílica, durante 1 hora e com atmosfera controlada de argônio a 0,5 L/min., apresentou baixa resistência mecânica do material. Realizaram-se então sinterizações utilizando novas amostras com temperaturas escolhidas para avaliação das propriedades mediante o aumento da temperatura de sinterização, com testes em 1450 °C e 1500 °C. A Figura 27 apresenta os compactados a 500 MPa sinterizados a 1375 °C, 1450 °C e 1500 °C, respectivamente.

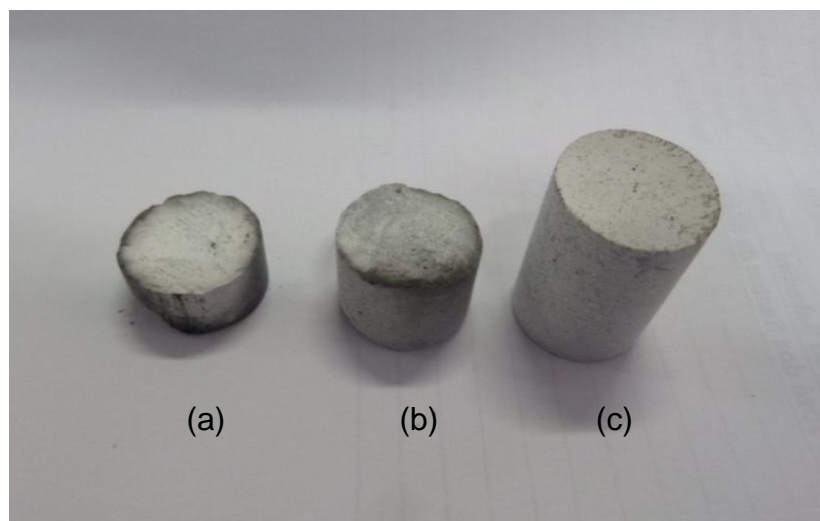


Figura 27 - Amostras Mistura SiO₂-10Fe Sinterizadas a 1375 °C (a), 1450 °C (b) e 1500 °C (c) durante 1 hora.

Os corpos de prova com as demais compactações fragmentaram durante a sinterização ou no posterior manuseio, uma vez que estavam fragilizadas. A amostra sinterizada a 1375 °C apresentava fácil remoção de material com fricção além de ter fragmentado parcialmente durante a sinterização, de modo que impossibilitou as análises propostas. A amostra sinterizada a 1450 °C apresenta menor e quase inexistente remoção de material e o sinterizado a 1500 °C não apresenta remoção de material ao manuseio.

Com uso de MEV, obteve-se as imagens das amostras sinterizadas. A Figura 28 refere-se à mistura SiO₂-10Fe, sinterizada a 1375 °C. Nota-se um isolamento da partícula de ferro, provavelmente gerado pela baixa interação entre os materiais na sinterização, em menor temperatura. As imagens foram dificultadas em função da irradiação do material cerâmico durante análise em MEV, mesmo após metalização.

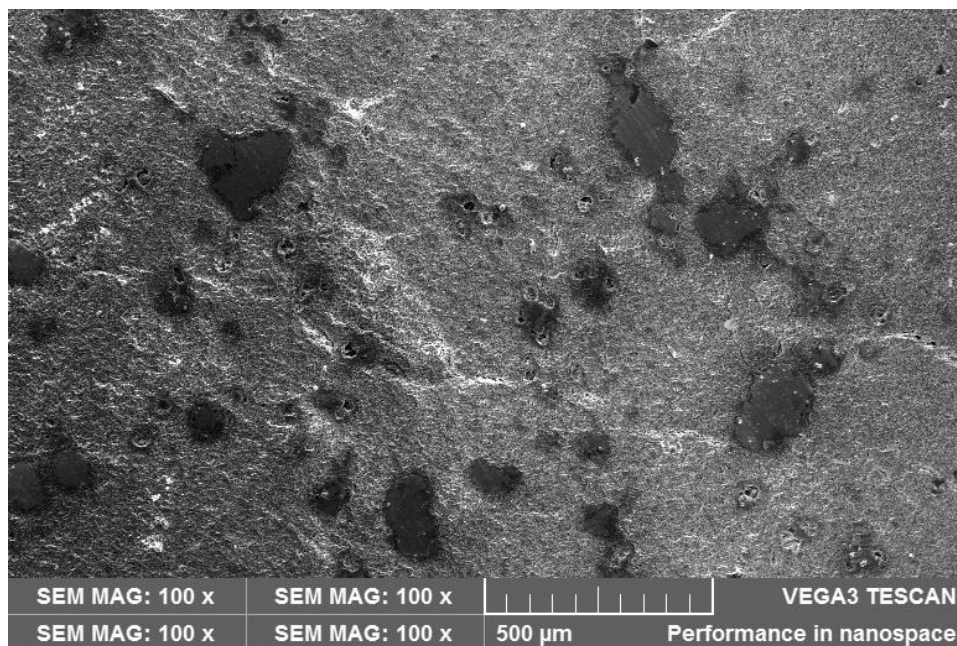


Figura 28 - SiO₂-10Fe, sinterizada a 1375°C.

A Figura 29 refere-se à mistura SiO₂-10Fe, sinterizada a 1450 °C. Não acontece remoção de material do corpo de prova por atrito, e uma resistência moderada no processo de preparação e polimento da amostra. O contorno da partícula de ferro, destacado na imagem, começa a tornar-se evidente, indicando o início da difusão do ferro na matriz de sílica. O sinterizado, porém, apresenta fácil oxidação do material, com uma aparente porosidade.

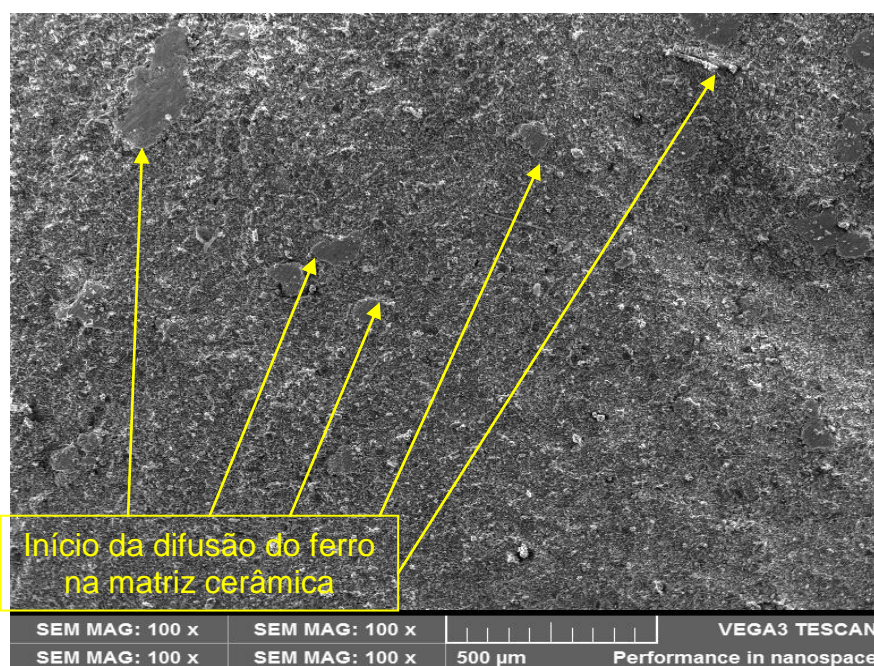


Figura 29 - SiO₂-10Fe, sinterizada a 1450°C.

Por fim, a Figura 30 mostra a mistura $\text{SiO}_2\text{-10Fe}$, sinterizada a $1500\text{ }^\circ\text{C}$. Nota-se nenhuma fragilidade ao manuseio e uma resistência elevada no processo de preparação e polimento da amostra.

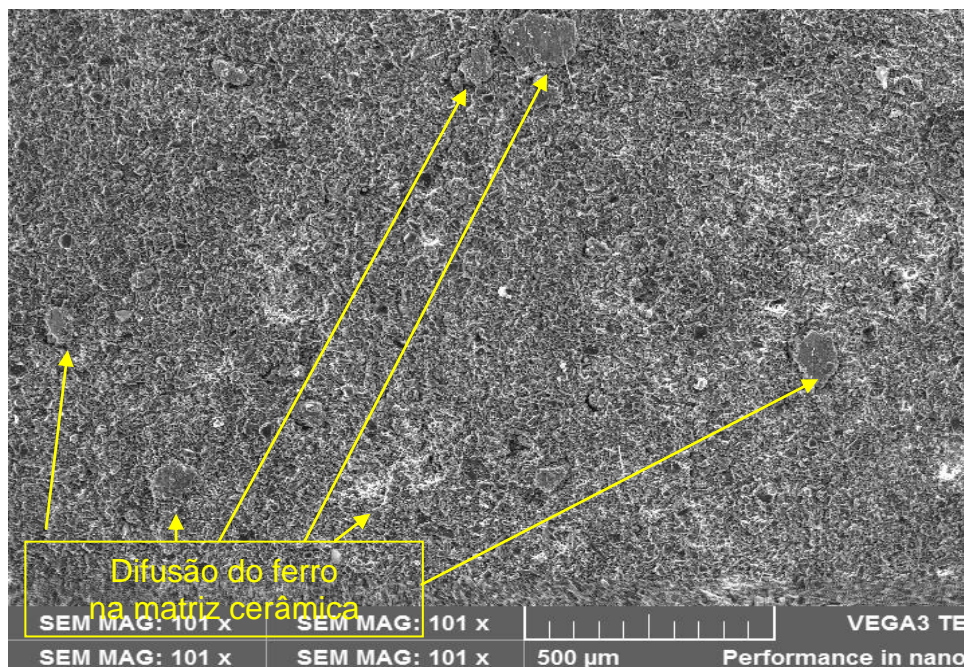


Figura 30 - $\text{SiO}_2\text{-10Fe}$, sinterizada a $1500\text{ }^\circ\text{C}$.

Embora haja dificuldades na visualização nas imagens de MEV, é possível notar no contorno da partícula de ferro uma possível ligação entre as fases, apresentando difusão das partículas do ferro em direção à matriz cerâmica. Apresenta também pouca porosidade e ausência de focos de oxidação. O aumento da temperatura de sinterização até $1500\text{ }^\circ\text{C}$ possibilita o provável início da formação da fase líquida de sinterização, que, segundo dados de literatura, proporcionam aumento de densidade e menor porosidade [12]. Outras pesquisas mostram estudos da influência do ferro em compósitos de carbetos de boro (B_4C), em que a densidade da mistura contendo ferro aumenta mais rapidamente do que a do B_4C puro [63].

A densidade pelo método de Arquimedes e a micro dureza Vickers das amostras compactadas a 500 MPa e sinterizadas a $1450\text{ }^\circ\text{C}$ e $1500\text{ }^\circ\text{C}$ foram determinadas e são apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6 - Densidade e micro dureza Vickers das amostras SiO₂-10Fe sinterizadas

Temperatura de Sinterização- T _s (°C)	Densidade – d (g/cm ³)	Micro dureza Vickers(HV)
1450	2,64	234
1500	2,76	378

Dados de literatura [61] informam a utilização de compósitos com matriz de sílica e adição de ferro, obtidos por metalurgia do pó, em componentes de freio do setor automobilístico e de aeronáutica. A densidade cresce em função do aumento do percentual de ferro na mistura e da temperatura de sinterização, atingindo valores superiores a 2,0 g/cm³ para adições de 10% de pó de ferro sinterizadas a 1200 °C, similares aos resultados encontrados na sinterização a 1450 °C. A mesma literatura indica aumento de dureza em função do decréscimo do tamanho da partícula de pó de ferro, tendo valores máximos para partículas com tamanho médio de 106 µm. O pó de ferro utilizado na pesquisa tem tamanho médio de 44 µm, o que pode atribuir à mistura alta dureza. O fenômeno de difusão do ferro, decorrente do aumento da temperatura de sinterização, também contribui para o aumento da densidade e da dureza no compósito da matriz cerâmica, em concordância com a literatura [62]. A análise de microdureza é dificultada pela porosidade do material e pela baixa visualização das indentações na matriz de sílica.

5.1.2 - Sinterização com Alumina + 10% de ferro em pó.

O mesmo método foi utilizado para realizar os testes de compactação para a alumina. O tamanho de partícula da alumina foi determinada em análise de distribuição granulométrica no LACER. Os resultados dessa análise podem ser visualizados na Figura 31. O diâmetro médio indicado pela análise é de 3,73 µm, e a distribuição é bimodal, sugerindo uma heterogeneidade de tamanho de partículas no conjunto amostral. O pequeno tamanho de partícula pode-se notar ainda pelo diâmetro das partículas maiores, que estão em torno de 10 µm.

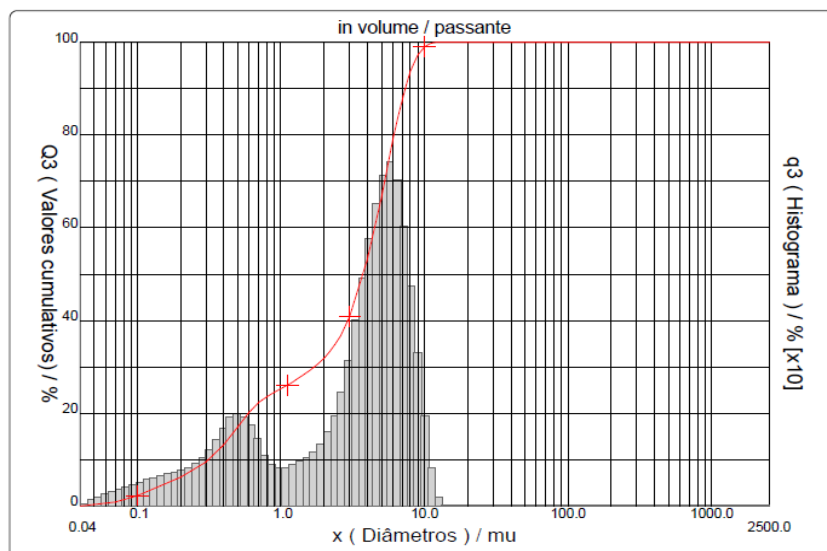


Figura 31 - Distribuição Granulométrica da Alumina

Dados de literatura informam que partículas com menor dimensão propiciam densidades mais altas do que a mistura com partículas mais grosseiras. Em contraponto, a heterogeneidade na granulometria aumenta o empacotamento das partículas e a densidade a verde, como indicado na literatura [84].

Para determinar a variação da densidade à verde em função da pressão de compactação, foi realizada a curva de compressibilidade da mistura, sendo o primeiro ponto da curva a densidade aparente. A relação entre a densidade do compactado e a pressão de compactação é apresentada na Figura 32.

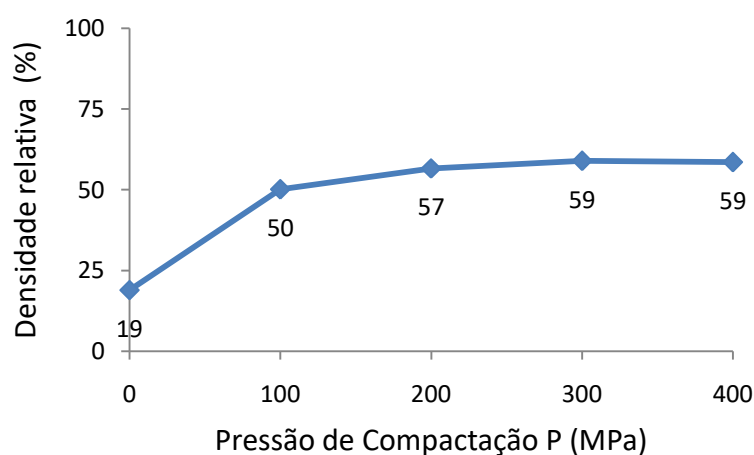


Figura 32 - Relação da densidade relativa com a pressão de compactação (P) da Mistura $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-10Fe}$

A Figura 33 apresenta as amostras à verde das amostras compactadas da mistura $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-10Fe}$. Em comparação aos dados referentes aos testes com a sílica, as compactações com a alumina apresentam menores densidades em relação à sílica em função da dificuldade de compactação e do menor tamanho de partícula da alumina. A amostra compactada a 500 MPa fraturou.

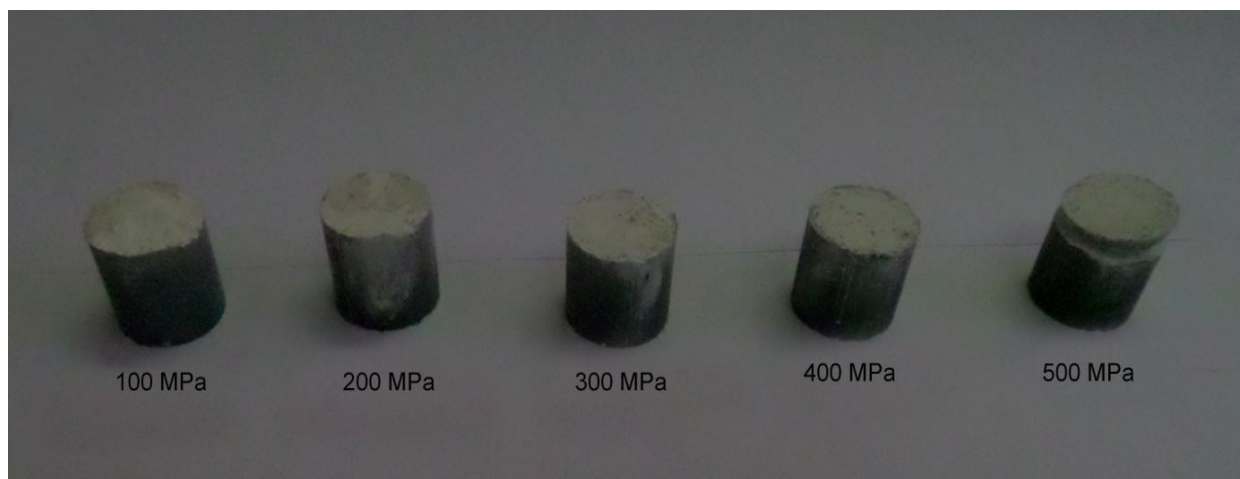


Figura 33. Amostras a Verde $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-10Fe}$ com diferentes pressões de compactação

Foi realizada a sinterização das amostras de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-10Fe}$ e os corpos de provas que resistiram ao processo foram os sinterizados a $1450\text{ }^\circ\text{C}$ e $1500\text{ }^\circ\text{C}$, compactadas a 400 MPa. As demais pressões de compactação sofreram fragmentação durante o processo de sinterização. Foi realizado processo supracitado de lixação das amostras de sílica, também nas amostras sinterizadas de alumina. A Figura 34 apresenta as amostras de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-10Fe}$, sinterizadas a $1450\text{ }^\circ\text{C}$ e $1500\text{ }^\circ\text{C}$ respectivamente, durante 1 hora.

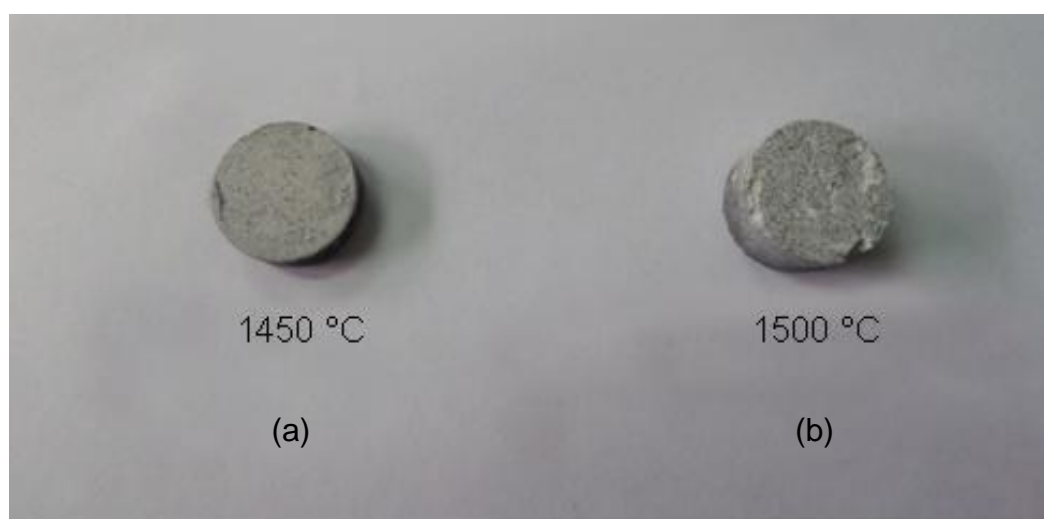


Figura 34 - Amostras $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-10Fe}$ sinterizadas a $1450\text{ }^\circ\text{C}$ (a) e $1500\text{ }^\circ\text{C}$ (b)

Com uso de MEV, obtiveram-se as imagens das amostras sinterizadas a 1450 °C e 1500 °C. A Figura 35 refere-se à mistura $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-10Fe}$, sinterizada a 1450 °C. Nota-se isolamento da partícula de ferro, provavelmente gerado pela não difusão do ferro junto à matriz cerâmica de alumina. A porosidade é bastante alta e visível na superfície do material.

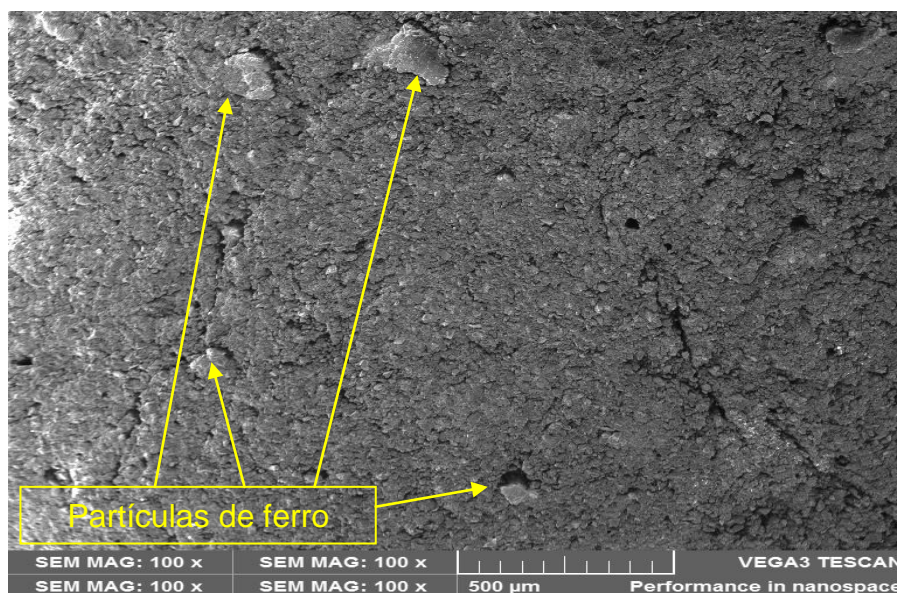


Figura 35 - $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-10Fe}$, sinterizada a 1450 °C.

A Figura 36 refere-se à mistura $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-10Fe}$, sinterizada a 1500 °C. Nota-se alta resistência no processo de preparação e polimento da amostra. O contorno da partícula de ferro sugere o início da difusão e capilaridade na matriz cerâmica. Apresenta também pouca porosidade e ausência de focos de oxidação.

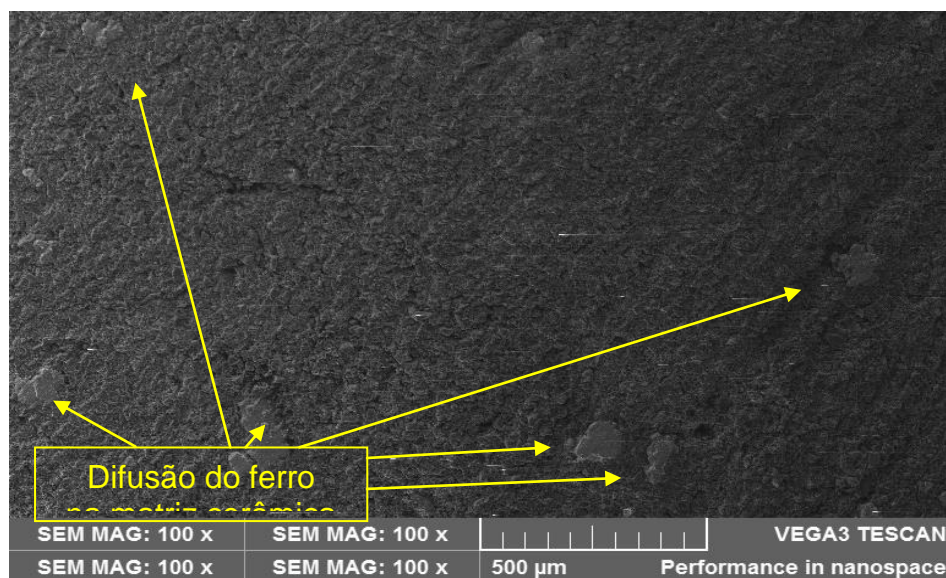


Figura 36 - $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-10Fe}$, sinterizada a 1500 °C.

A densidade dos corpos de prova da mistura $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-10Fe}$, sinterizadas a 1450 °C e 1500 °C, compactadas a 400 MPa foram determinadas pelo método de Arquimedes. Foram realizadas também as medições de microdureza Vickers. Os dados de densidade e micro-dureza são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 - Densidades e micro dureza das amostras $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-10Fe}$ sinterizadas

Temperatura de Sinterização- T_s (°C)	Densidade – d (g/cm^3)	Micro dureza Vickers(HV)
1450	3,14	698
1500	3,53	753

A alumina apresenta menor pressão de compactação em relação à sílica e isso pode ser conferido na máxima pressão de compactação suportada pelas misturas. A amostra $\text{SiO}_2\text{-10Fe}$, suportou uma pressão de compactação de 500 MPa, enquanto a amostra $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-10Fe}$, ao ser submetida à mesma pressão, fraturou. Isso pode estar relacionado ao maior tamanho de partícula da sílica, que se deforma plasticamente, promovendo um maior empacotamento. As amostras sinterizadas a 1500 °C apresentaram melhores propriedades mecânicas e indicam a melhor temperatura de sinterização e de difusão do ferro nas matrizes cerâmicas dos óxidos, tanto na sílica quanto na alumina.

5.2 - Caracterização de compósito utilizando cinza pesada moída com diferentes tempos de moagem

Finalizados os estudos com os principais óxidos constituintes, partiu-se então para a segunda etapa da pesquisa, onde o foco foi avaliar o comportamento da cinza pesada de termelétrica, com diferentes tempos de moagem, diferentes pressões de compactação e sinterizadas a 1500 °C, que foi a temperatura experimental onde foram obtidas as melhores propriedades mecânicas na combinação entre a sílica e a alumina com o pó de ferro. A constatação de que há mais afinidade do ferro puro com a sílica, que por sua vez é a fração majoritária na constituição da cinza pesada, viabiliza o estudo do compósito Cz-10Fe, composto de cinza pesada moída com 10% de ferro puro em pó que foram produzidos via metalurgia do pó convencional.

5.2.1 - Obtenção e moagem da cinza pesada

Foi retirada uma amostra de cinza na Tractebel Energia, usina de Charqueadas. Foram realizadas moagens de 2, 4 e 8 horas no LdTM, em moinho de bolas com câmara de inox. As esferas utilizadas são de diâmetro 10 mm e foram utilizadas $\frac{1}{4}$ do volume da câmara. A cinza foi adicionada até atingir $\frac{3}{4}$ do volume total da câmara e adicionado álcool etílico como auxiliar de processo até cobrir o volume de sólidos. A rotação de trabalho do moinho foi de 46 rotações por minuto (rpm), que é a rotação de operação, que corresponde a 30 % da velocidade crítica de operação. Após moagem, as amostras de cinza saturadas de álcool etílico foram levadas à estufa a 80 °C durante 2 horas para secagem. O tamanho de partícula das amostras de cinza pesada bruta e moída em 2, 4 e 8 horas foi determinada em análise de distribuição granulométrica a laser no LACER. A Figura 37 apresenta a amostra da cinza pesada bruta analisada. As amostras apresentam um diâmetro médio de 136,81 μm , apresentando uma distribuição bimodal. As partículas maiores em grande número atingem até valores de 700 μm .

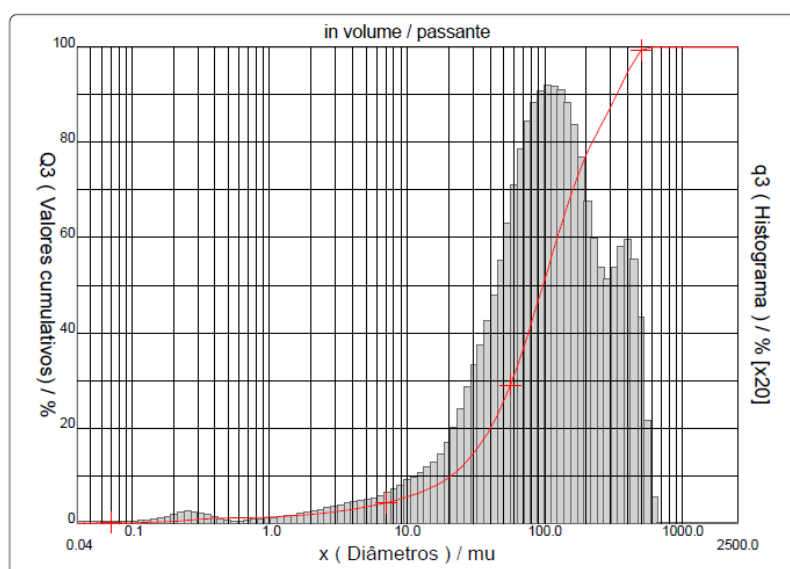


Figura 37 - Distribuição granulométrica da cinza pesada bruta

A Figura 38 apresenta a distribuição granulométrica das amostras da cinza moída por 2 horas. Nota-se redução substancial no diâmetro médio das partículas após moagem. O diâmetro médio indicado pela análise é de 63,72 μm , e a distribuição é modal, sugerindo uma homogeneidade no conjunto amostral. As partículas maiores, em torno de 300 μm , estão presentes em pequena quantidade.

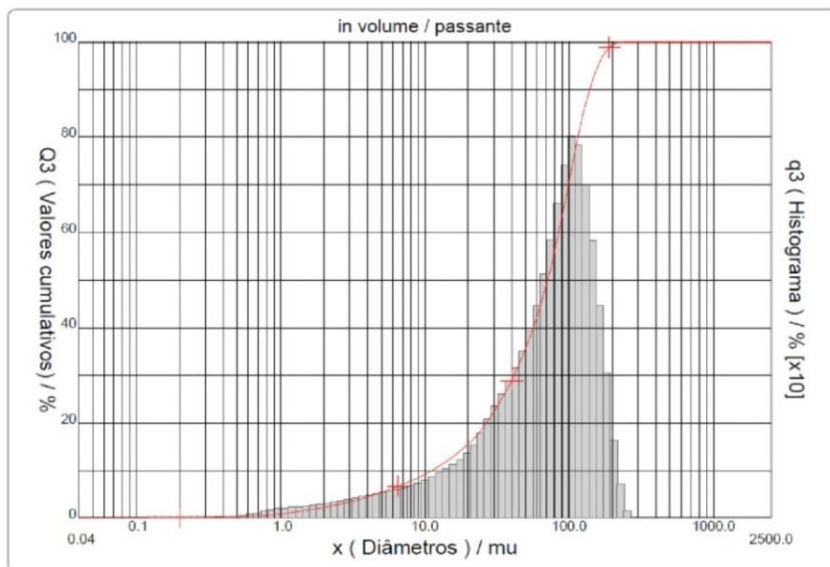


Figura 38 - Distribuição granulométrica da cinza pesada com 2 horas de moagem

A Figura 39 apresenta a distribuição granulométrica das amostras da cinza moída por 4 horas. Nota-se redução substancial no diâmetro médio das partículas após moagem. O diâmetro médio indicado pela análise é de 53,68 μm , e a distribuição é modal. As partículas maiores ainda medem em torno de 300 μm , o que pode sugerir que haja aglomeração entre partículas, possivelmente pelo mecanismo de soldagem dominante no processo, a morfologia das partículas é alterada para aglomerados de partículas achatadas pela ação do moinho de bolas [11].

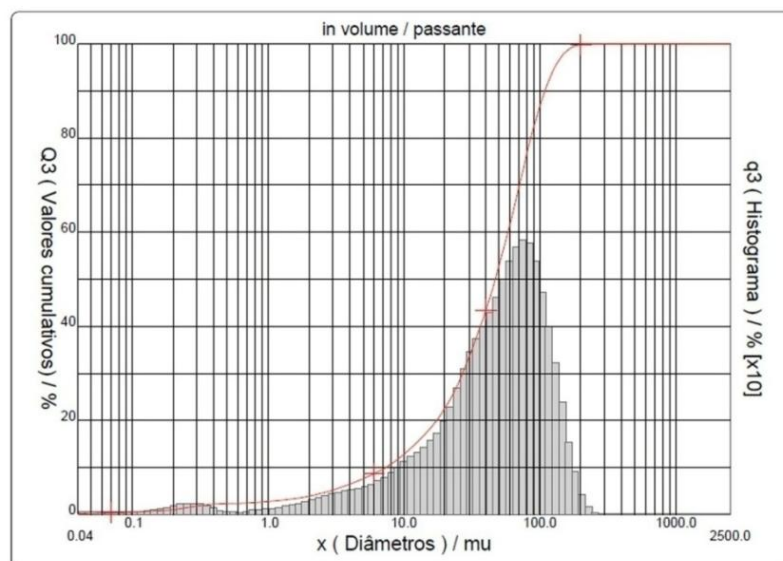


Figura 39 - Distribuição granulométrica da cinza pesada com 4 horas de moagem

A Figura 40 apresenta a distribuição granulométrica das amostras da cinza moída por 8 horas. Houve nova redução no tamanho médio das partículas que apresenta pela análise o valor de 34,83 μm . A redução no tamanho de partícula pode-se notar ainda pelo diâmetro das partículas maiores, que estão em torno de 100 μm .

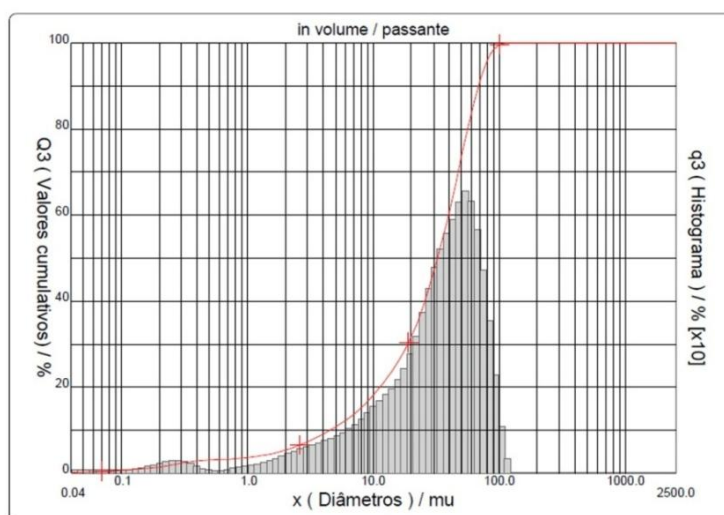


Figura 40 - Distribuição granulométrica da cinza pesada com 8 horas de moagem.

Na moagem da cinza pesada, percebe-se diminuição do tamanho de partícula com o aumento do tempo de moagem. Utilizando as análises de distribuição granulométrica, onde, em cada ensaio os tamanhos característicos às proporções em que 10, 50 e 90 % do material é passante foram determinados e representados respectivamente por D_{10} , D_{50} e D_{90} construiu-se a Tabela 8.

Tabela 8 - Resultados da granulometria por difração de laser da cinza pesada moída.

Horas de moagem	Diâmetro médio (μm)	D_{10} (μm)	D_{50} (μm)	D_{90} (μm)
Bruta	136,81	20,78	96,64	332,12
2	63,72	11,16	71,07	139,16
4	53,68	7,29	46,95	108,79
8	34,83	4,51	32,30	68,27

A partir dos resultados da Tabela 8 plotou-se o gráfico para visualizar a influência do tempo de moagem sobre o tamanho de partícula, demonstrado na Figura 41.

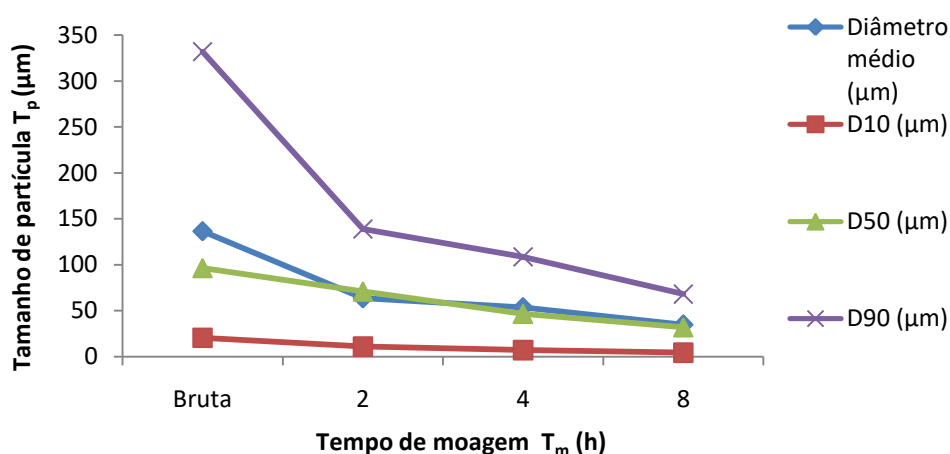


Figura 41 - Distribuição granulométrica cinza moída.

Nota-se pela demonstração gráfica uma evidente diminuição no tamanho de partícula em função do aumento do tempo de moagem coincidindo com dados informados pela literatura. No entanto em casos de moagem de WC+Co, se essa for prolongada após 8 horas, o tamanho de partícula tende a aumentar, provavelmente devido à formação de aglomerados durante o processo, mesmo que usado álcool etílico como agente controlador de processo [50].

A Figura 42(a) apresenta a amostra de cinza pesada bruta, sem moagem. As amostras apresentam morfologia esférica, sendo que a partícula analisada apresenta diâmetro aproximado de 150 μm . Esse dado aproxima-se do diâmetro médio de 136,81 μm determinado na análise de distribuição granulométrica. A Figura 42(b), torna possível verificar a elevada área superficial e estrutura altamente porosa da cinza pesada informada pela literatura [6].

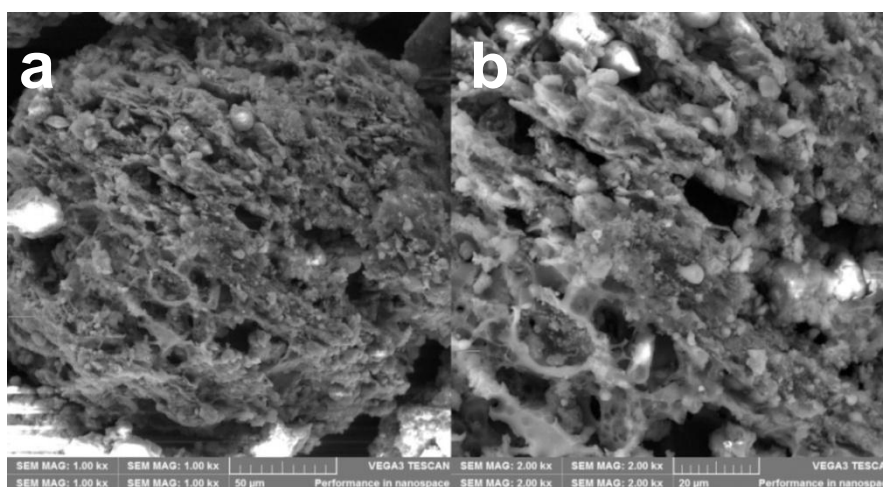


Figura 42 - Micrografia de cinza bruta com aumento de 1000 vezes (a) e com aumento de 2000 vezes (b).

A amostra de cinza moída durante 2 horas pode ser visualizada na Figura 43. O diâmetro médio indicado pela análise de distribuição granulométrica é de 63,72 μm . Percebe-se na imagem partículas dessa dimensão na amostra, além de grande quantidade de finos originários da fração frágil do material, fraturada durante o processo de moagem.

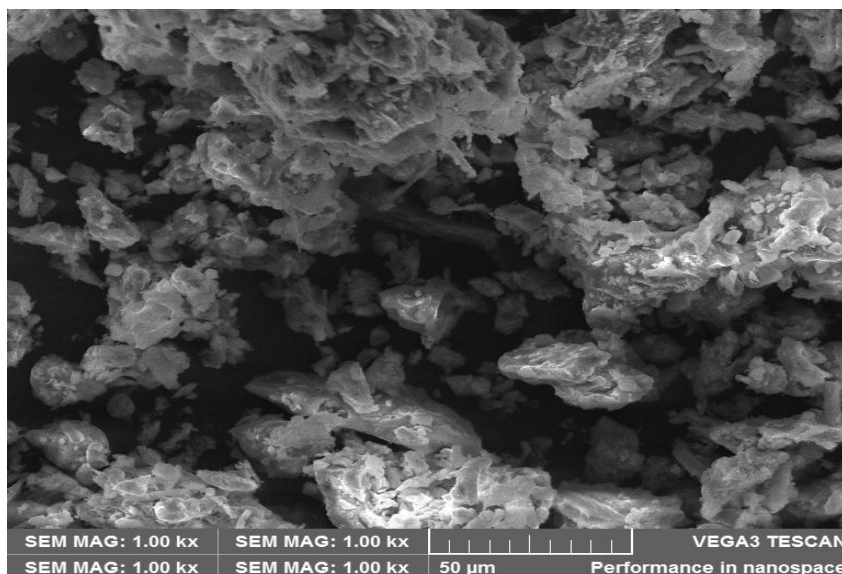


Figura 43 - Micrografia de cinza moída durante 2 horas.

A Figura 44 apresenta a micrografia da cinza moída durante 4 horas. O diâmetro médio indicado pela análise de distribuição granulométrica é de 53,68 μm e indica diâmetros das partículas maiores, que estão em torno de 200 μm . A imagem sugere acúmulo de finos gerando partículas maiores.

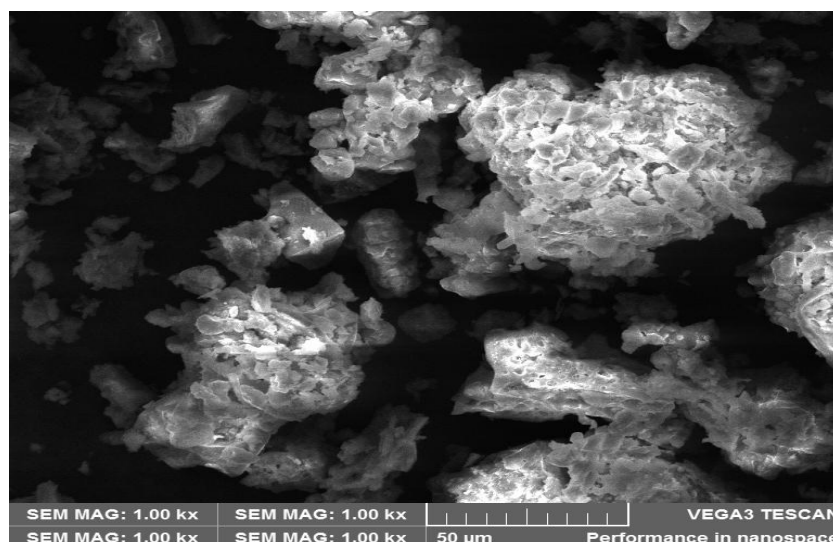


Figura 44 - Micrografia de cinza moída durante 4 horas.

A morfologia da amostra de cinza pesada moída durante 8 horas é apresentada na Figura 45. A análise de distribuição granulométrica apresenta tamanho médio das partículas de 34,83 μm . A redução no tamanho de partícula pode-se notar ainda pelo diâmetro das partículas maiores, que estão em torno de 60 μm , possivelmente causados em alguma proporção por aglomeração de finos do processo através do mecanismo de soldagem [50][84].

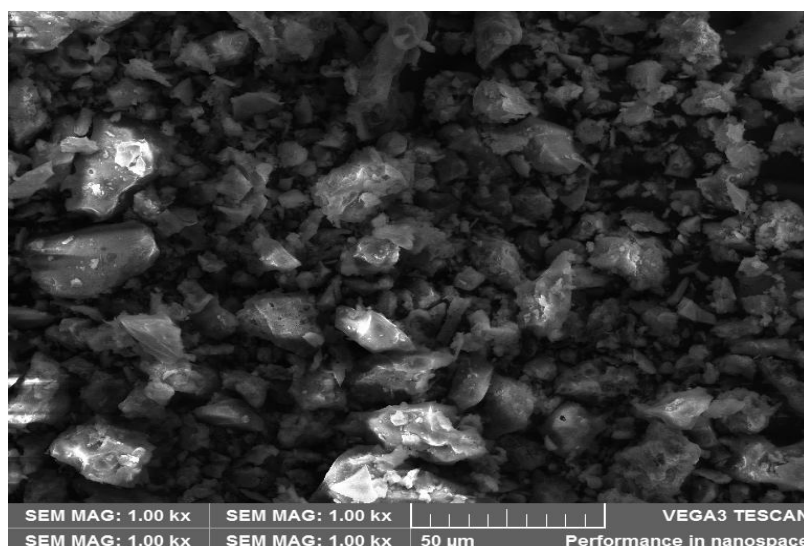


Figura 45 - Micrografia de cinza moída durante 8 horas.

5.2.2 - Compactação das amostras de cinza pesada moídas

Foram realizadas as misturas das cinzas moídas de 2, 4 e 8 horas. Cada mistura utilizou a cinza moída em seu respectivo tempo na proporção de 87%, além de 3% em massa de parafina como lubrificante e 10 % de ferro em pó como agente ligante. A compactação foi realizada no laboratório de metalurgia do pó, com utilização de prensa hidráulica de capacidade de 15 ton. A cinza pesada de termelétrica apresenta densidade de 2,25 g/cm^3 [85]. A Figura 46 apresenta a curva de compressibilidade das amostras da cinza moída por 2 horas com adição de 10% de ferro. A densidade aparente da mistura, que relaciona a massa de pó solto sem pressão de compactação, apresentou o valor de 0,72 g/cm^3 . As amostras foram compactadas com pressões de 100, 200 e 300 MPa. A amostra compactada a 400 MPa fraturou.

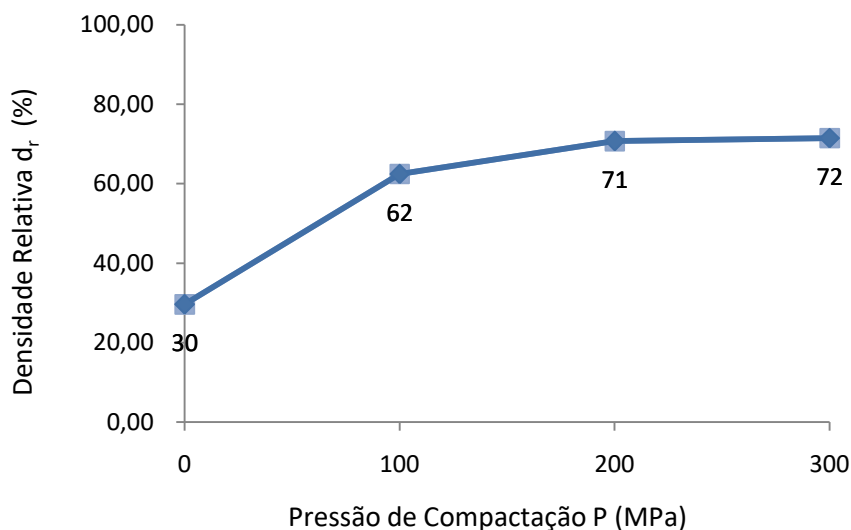


Figura 46 - Relação da densidade relativa (d_r) com a pressão de compactação (P) da Mistura de cinza pesada com 2 horas de moagem+10%Fe

Nota-se aumento da densidade com o aumento da pressão de compactação, conforme sugerido pela literatura. [86].

A Figura 47 apresenta a curva de compressibilidade das amostras da cinza moída por 4 horas com adição de 10% de ferro. A densidade aparente apresentou o valor $0,67 \text{ g/cm}^3$. As amostras foram compactadas com pressões de 100, 200 e 300 MPa. A amostra compactada a 400 MPa, assim como na cinza moída por 2 horas, fraturou.

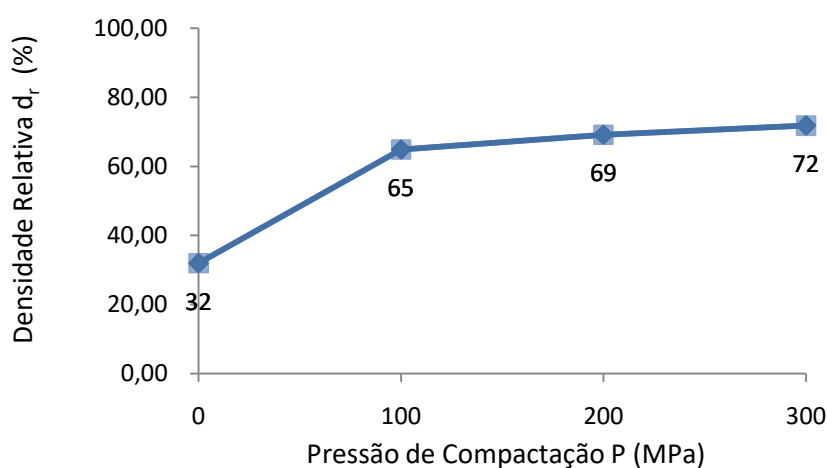


Figura 47 - Relação da densidade a verde (d_r) com a pressão de compactação (P) da Mistura de cinza pesada com 4 horas de moagem+10%Fe

De acordo com pesquisas anteriores, o pó moído por até 4 horas pode apresentar granulometria mais variada, ocorrendo um preenchimento por grãos menores em espaços vazios deixados pelos maiores, resultando num aumento da densidade a verde, conseqüência de um maior fator de empacotamento [50]. A compressibilidade dos pós tem relação direta com a morfologia e o encruamento das partículas. Forças de impacto durante a moagem onde os pós são submetidos à colisão de alta energia achatam as partículas. Sendo assim, essas partículas são mais favoráveis à compactação, pois apresentam maior superfície específica permitindo interação entre si, numa espécie de soldagem [87].

A amostra de cinza moída durante 8 horas apresentou densidade aparente de $0,90 \text{ g/cm}^3$ e possibilitou compactação apenas a 100 MPa. A amostra compactada a 200 MPa fraturou. A amostra tem menor tamanho de partícula, observado na distribuição granulométrica a laser. A Figura 48 apresenta a curva de compactação com apenas dois pontos. O fato do compactado com cinza moída por 8 horas fraturar a baixas pressões de compactação pode estar relacionado à menor capacidade de deformação plástica de amostras com menor tamanho de partícula.

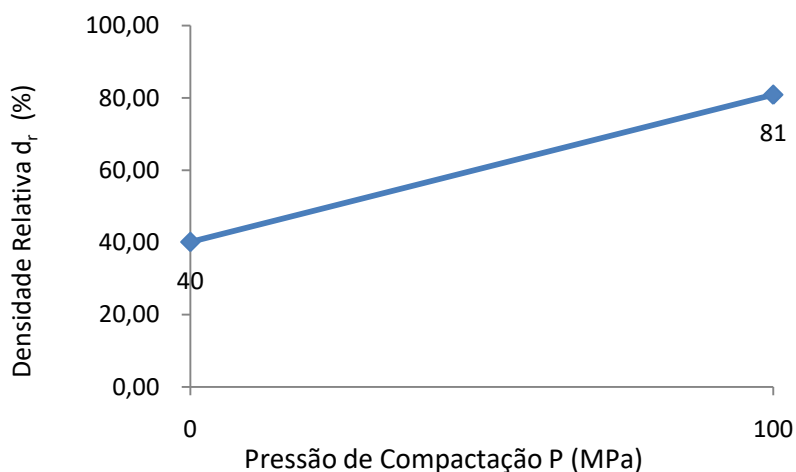


Figura 48 - Relação da densidade a verde (d_r) com a pressão de compactação (P) da Mistura de cinza pesada com 8 horas de moagem+10%Fe

A Figura 49 apresenta a curva de compressibilidade comparativa das amostras de cinza moída por 2, 4 e 8 horas com adição de 10% de ferro compactadas com pressões de 100 MPa. Nota-se o aumento da densidade a verde

das amostras na medida em que ocorre o aumento do tempo de moagem, que confirma o aumento da densidade com a diminuição do tamanho das partículas.

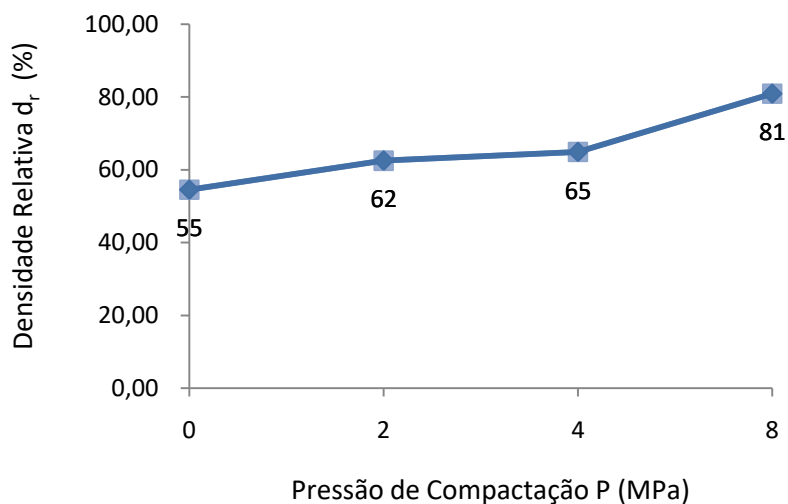


Figura 49 - Relação da densidade a verde (d_r) com a pressão de compactação de 100 MPa entre as misturas de cinza pesada com 2, 4 e 8 horas de moagem com adição de 10%Fe

5.2.3 - Sinterização das amostras de cinza pesada moída.

As amostras, após compactação, foram sinterizadas a 1500 °C e podem ser visualizadas na Figura 50. A cinza moída por duas horas está representada na Figura 50a, a moagem de quatro horas na Figura 50b e a amostra moída por 8 horas na Figura 50c. A próxima etapa de análise experimental se dá com a análise de densidade do sinterizado, análise de MEV e micro dureza.

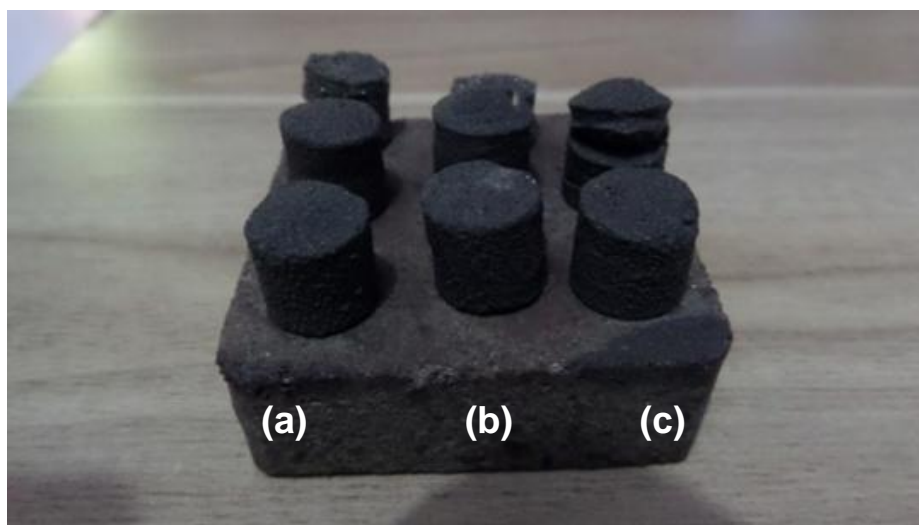


Figura 50 - Amostras de Cz-10Fe sinterizadas Moída 2h (a), 4h (b) e 8h(c).

As densidades do sinterizado foram determinadas através do método de Arquimedes. A Tabela 9 apresenta os dados coletados para determinação da densidade do sinterizado. A amostra compactada a 200 MPa da cinza moída por 8 horas não foi analisada em função das fissuras do corpo de prova sinterizado.

Tabela 9 - Dados para determinação da densidade do sinterizado

Densidade do Sinterizado							
Tempo moagem T_m (h)	2 horas moagem			4 horas moagem			8 horas moagem
Pressão de Compactação P(Mpa)	100MPa	200MPa	300MPa	100MPa	200MPa	300MPa	100MPa
ρ (g/cm ³)	2,03	2,30	2,34	2,22	2,36	2,45	2,35

A Figura 51 apresenta o gráfico de densidades do sinterizado considerando os diferentes tempos de moagem e as pressões de compactação. Observa-se aumento de densidade do sinterizado com aumento da pressão de compactação. Nota-se uma elevação na taxa de aumento de densidade na compactação de 100 a 200 MPa na amostra moída por 2 horas.

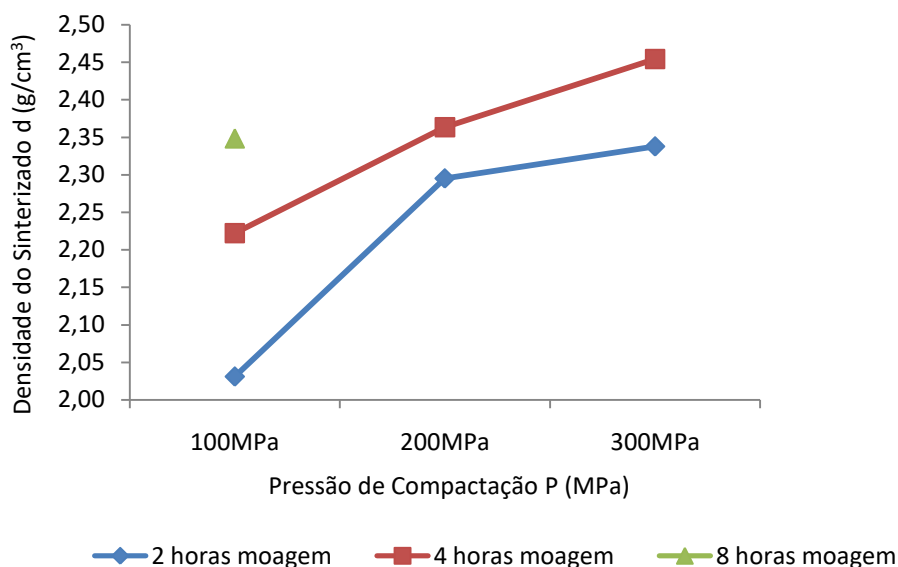


Figura 51 - Relação da densidade (ρ) com a pressão de compactação (P) das amostras sinterizadas

Da mesma forma que o verificado com a pressão de compactação, nota-se aumento da densidade do sinterizado com o aumento do tempo de moagem. Com isso, relaciona-se aumento da densidade com o menor tamanho de partícula, conforme pode ser verificado na Figura 52.

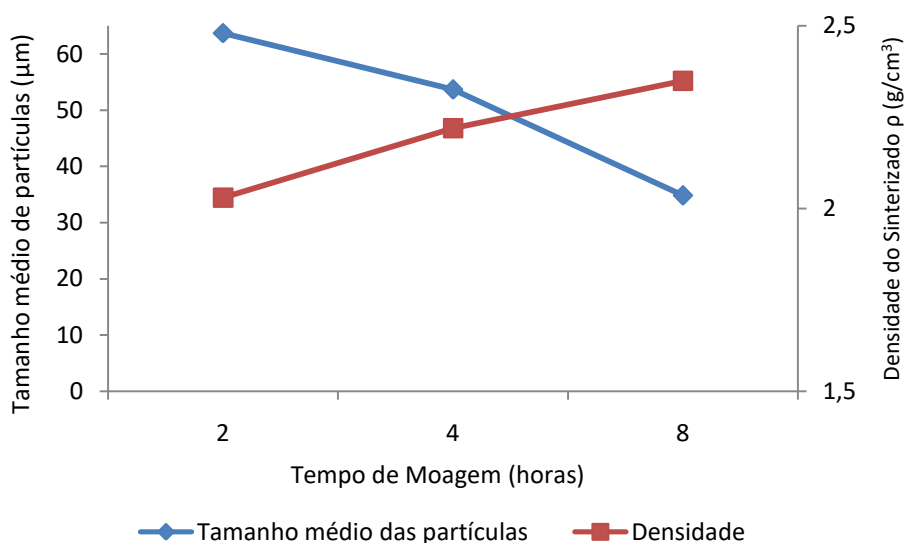


Figura 52 - Comparativo entre densidade do sinterizado e tamanho médio de partículas, em diferentes tempos de moagem da cinza pesada.

Analisando tanto o tempo de moagem quanto a pressão de compactação, ambos apresentam aumento da densidade, conforme sugerido pela literatura [11]. Esse fato pode estar relacionado à diminuição de porosidade em função do aumento da pressão de compactação, promovendo um maior empacotamento das partículas.

5.2.4 - Contração volumétrica e densidade dos sinterizados.

A Tabela 10 apresenta os valores de densidade a verde, da peça sinterizada e da contração volumétrica dos diferentes tempos de moagem e pressões de compactação. É possível notar maiores valores de contração volumétrica nas amostras sinterizadas com cinza moída por 2 horas, levemente superior à contração das amostras do compósito que utiliza cinza pesada moída por 4 horas.

Tabela 10 - Densidades a verde, do sinterizado e contração volumétrica.

Tempo de moagem (horas)	Pressão de Compactação (MPa)	Densidade a verde (g/cm ³)	Densidade Sinterizado (g/cm ³)	Contração volumétrica (%)
2	100	1,41	2,03	20,37
2	200	1,59	2,30	15,22
2	300	1,61	2,34	13,09
4	100	1,46	2,22	16,38
4	200	1,56	2,36	14,55
4	300	1,61	2,45	10,68
8	100	1,82	2,35	12,85

A contração volumétrica apresenta decréscimo em função do aumento da pressão de compactação. Assim sendo, para uma mesma pressão de compactação, quanto menor a densidade do sinterizado, maior a contração volumétrica. Pode-se observar a maior contração volumétrica em sinterizados com maiores porosidades. A porosidade foi avaliada com uso do programa *ImageJ*, mediante medição de área proporcionada pelo *software*. A Figura 53 relaciona a contração volumétrica e a porosidade da cinza moída em diferentes tempos de moagem, compactada a 100 MPa e sinterizadas a 1500 °C.

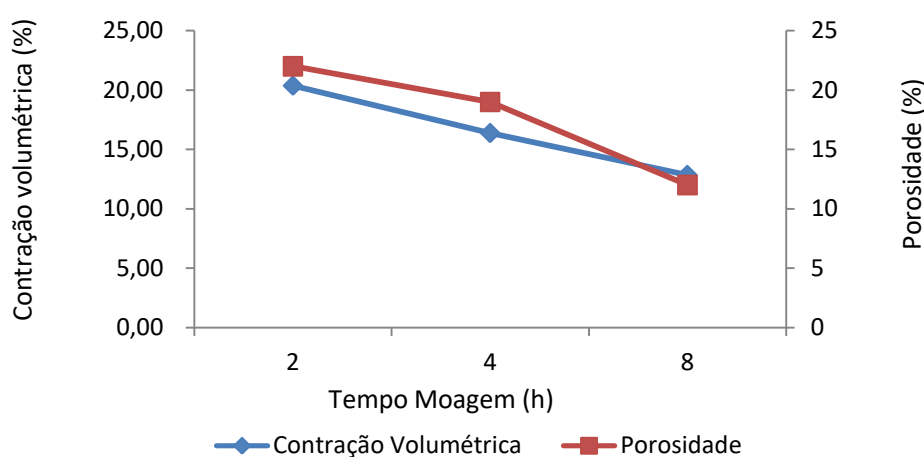


Figura 53 - Comparativo da contração volumétrica do sinterizado compactado a 100 MPa e porosidade, em diferentes tempos de moagem da cinza pesada.

A elevação da porosidade pode estar relacionada com formação de compostos intermediários na fase de transição da contração volumétrica de suas partículas. A mudança no volume pode causar um colapso no empacotamento local e diminuir a conectividade das partículas, diminuindo assim a densificação do sinterizado [88]. A contração dos compactados ocorre durante a sinterização após o início da formação de fase líquida ocorrendo preenchimento dos micro-vazios, preenchendo os espaços da matriz cerâmica. O fato de a contração volumétrica decrescer em função do aumento do tempo de moagem está de acordo com a literatura, que indica que a taxa de contração é maior em pós de maior granulometria [41].

Após análise de densidades de sinterizado, todas as amostras do compósito sinterizado apresentaram densidades superiores às maiores densidades dos meios suportes para biofilmes difundidos. Enquanto a escória de alto forno e pedra britada

possuam densidades em torno de $1,35 \text{ g/cm}^3$, o compósito de cinza pesada, com cinza moída por 2 horas e compactado a 100 MPa, apresentou em seu menor valor $2,03 \text{ g/cm}^3$. O valor de porosidade estimado pelo software ImageJ nessa configuração também foi o mais elevado com aproximadamente 22%.

5.2.5 - Superfície específica do compósito sinterizado Cz-10Fe.

A superfície específica do sinterizado é apresentada na Tabela 11. Os valores são elevados e muito superiores aos meios suporte difundidos, sendo até 4 vezes superiores aos maiores valores de superfície específica dos anéis randômicos, anteriormente citados na Tabela 1.

Tabela 11 - Superfície específica dos sinterizados com diferentes tempos de moagem

Tempo Moagem (h)	Pressão de Compactação (MPa)	Superfície específica (m^2/m^3)
2	100	457,76
	200	479,83
	300	480,54
4	100	464,32
	200	472,12
	300	480,80
8	100	501,53

As informações obtidas na literatura indicam que é viável o uso do compósito, pois há afirmações de que superfícies de contato irregulares, porosas ou providas de interstícios são meios potenciais para o desenvolvimento inicial do biofilme. A maior área superficial de aderência parece estimular a produção de exopolímeros³, gerando um aumento da eliminação de polissacarídeos por parte dos microrganismos [89] enquanto ocorre o crescimento de microrganismos aderidos, formando a matriz que dá origem ao biofilme. Todos os valores obtidos pela análise de superfície específica são superiores às especificações dos meios suportes difundidos atualmente. Assim, a análise de índice de vazios complementar a escolha da melhor configuração para a produção do compósito para aplicação como meio suporte.

³ biopolímeros extracelulares que são produzidos durante o processo metabólico de microrganismos como bactérias, fungos e algas [91].

5.2.6 - Índice de vazios do compósito sinterizado Cz-10Fe.

O índice de vazios não foi determinado usando o método proposto, em função do pequeno volume de corpos de prova produzidos para caracterização. Para determinação do melhor processo de produção do compósito para aplicação, foi utilizada a porosidade como parâmetro, uma vez que a literatura [5] indica que a rugosidade e porosidade contribuem para formação primária de biofilme, assim como melhores resultados de desempenho para remoção de matéria orgânica utilizando leitos filtrantes, provavelmente têm relação com o seu alto índice de vazios (maior porosidade) [90]. O método citado na metodologia será utilizado para determinação do índice de vazios nos corpos de prova produzidos para aplicação.

5.2.7 - Análise de MEV do compósito sinterizado Cz-10Fe

A Figura 54a mostra sinterizado de cinza pesada moída durante 2 horas, compactada a 100 MPa, com adição de 10% de ferro em pó e sinterizada a 1500 °C. As marcas escuras na imagem indicam a porosidade da mesma. Com uso do programa *ImageJ*, foi possível estimar a porosidade da amostra, que indicou um índice de aproximadamente 22%, conforme indicado na Figura 54b.

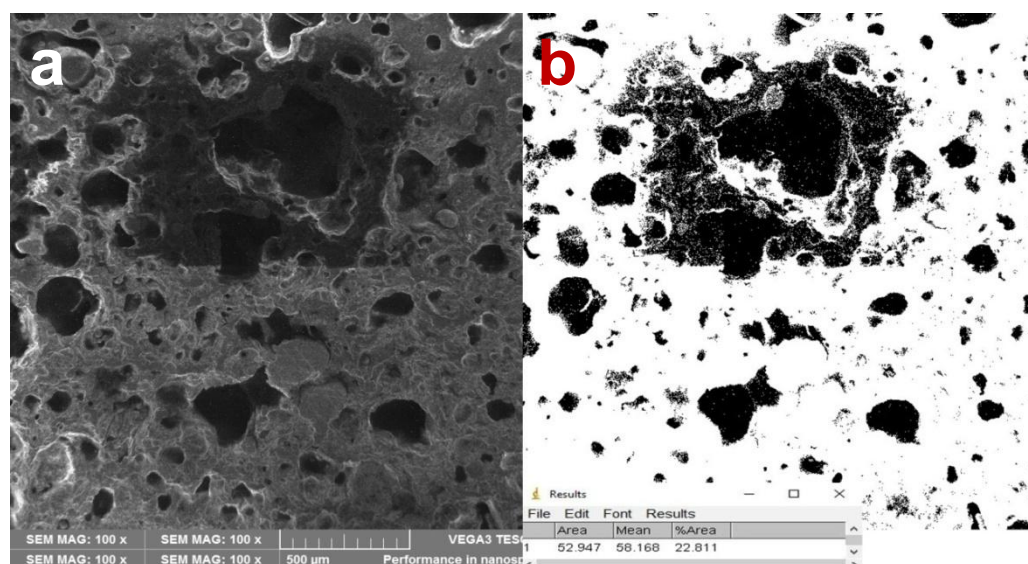


Figura 54 - Micrografia da amostra de cinza moída por 2 horas/100 MPa sinterizada (a) e avaliação de porosidade (b).

A Figura 55 apresenta a amostra de cinza pesada moída durante 2 horas, compactada a 100 MPa, com adição de 10% de ferro em pó e sinterizada a 1500 °C. Nela pode-se destacar a presença da partícula de ferro e uma pequena zona de difusão do ferro na matriz cerâmica, indicado pela composição aproximada

obtida qualitativamente pela análise de EDS. A zona de coloração mais clara indica a zona de difusão do ferro na matriz cerâmica de cinza, no contorno de grão indicado na Figura pela seta amarela. As partículas de ferro são destacadas pela seta branca.

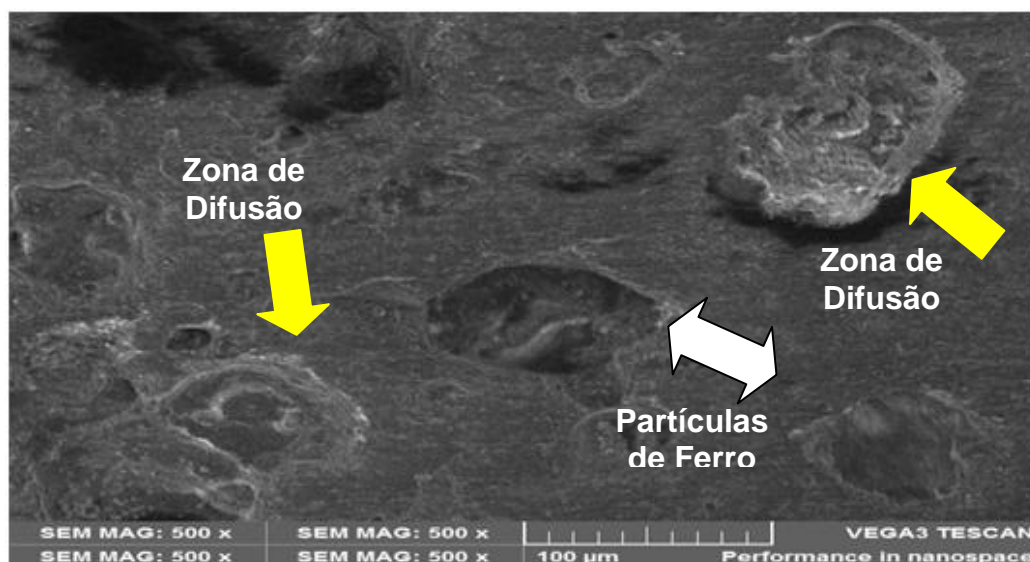


Figura 55 - Micrografia da amostra de cinza moída por 2 horas sinterizada.

A Figura 56 apresenta a análise de EDS da zona de difusão, indicando a presença de ferro na mesma. Nota-se ainda a presença dos principais elementos químicos presentes na cinza pesada, como o silício e alumínio, majoritariamente.

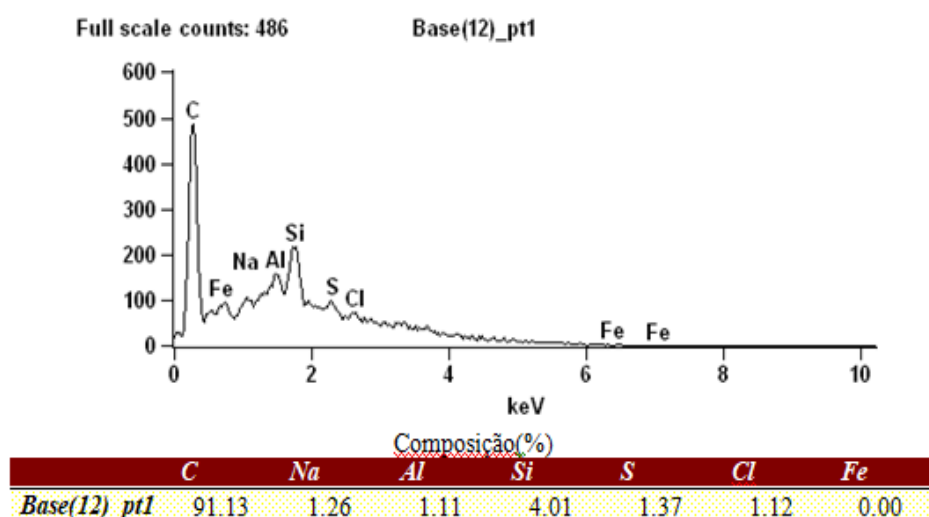


Figura 56 - Espectro de EDS indicando ferro, silício, alumínio e outros óxidos

A Figura 57a apresenta a amostra de cinza pesada moída durante 2 horas, compactada a 200 MPa, com adição de 10% de ferro em pó e sinterizada a 1500

°C. As marcas escuras na imagem indicam a porosidade da mesma. Com uso do programa *ImageJ*, foi possível estimar a porosidade da amostra, que apresentou uma leve redução, apresentando o valor aproximado de 18%, destacado na Figura 57b.

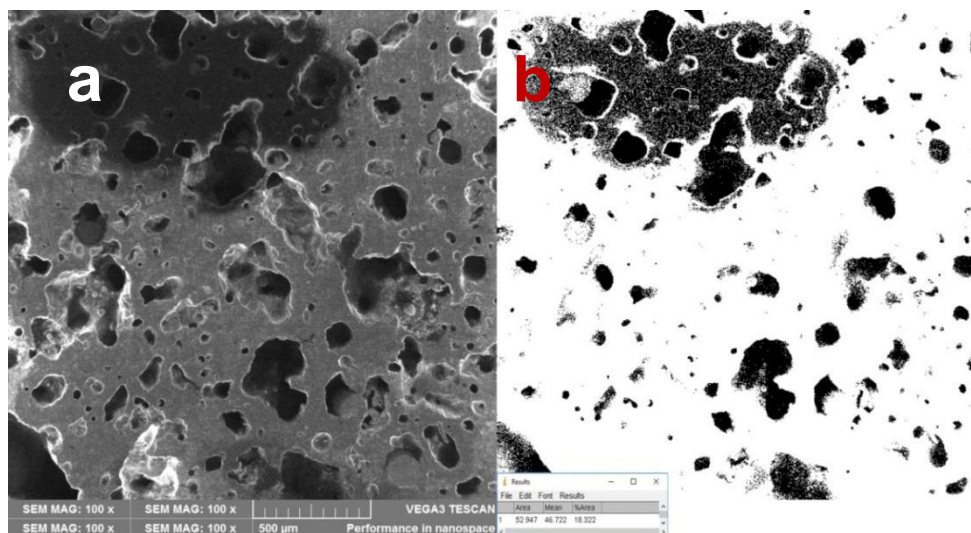


Figura 57 - Micrografia da amostra de cinza moída por 2 horas/200 MPa sinterizada (a) e avaliação de porosidade (b).

A Figura 58a mostra a amostra de cinza pesada moída durante 2 horas, compactada a 300 MPa, com adição de 10% de ferro em pó e sinterizada a 1500 °C. Nota-se redução de porosidade mediante aumento da pressão de compactação, gerando um valor aproximado de 12%, indicado na Figura 58b.

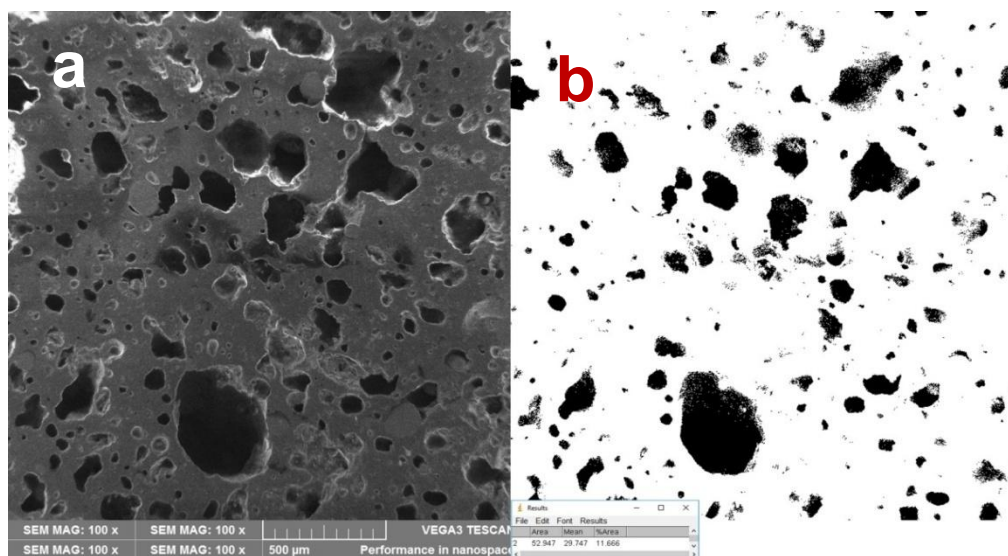


Figura 58 - Micrografia da amostra de cinza moída por 2 horas/300 MPa sinterizada (a) e avaliação de porosidade (b).

A Figura 59a traz a amostra de cinza pesada moída durante 4 horas, compactada a 100 MPa, com adição de 10% de ferro em pó e sinterizada a 1500 °C. A porosidade, estimada pelo programa *ImageJ*, apresentou um valor aproximado de 19%, indicado na Figura 59b.

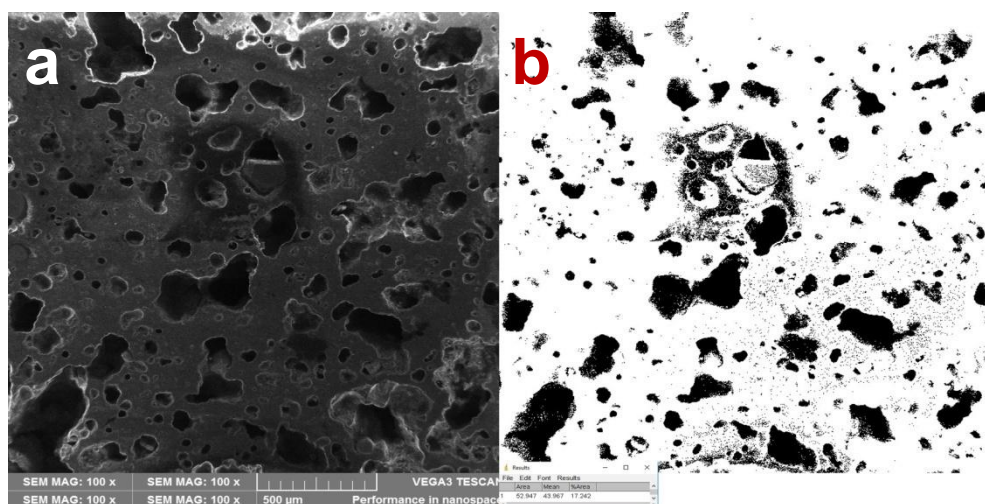


Figura 59 - Micrografia da amostra de cinza moída por 4 horas/100 MPa sinterizada (a) e avaliação de porosidade (b).

A Figura 60a traz a amostra de cinza pesada moída durante 4 horas, compactada a 200 MPa, com adição de 10% de ferro em pó e sinterizada a 1500 °C. A porosidade, estimada pelo programa *ImageJ*, apresentou redução do valor para aproximadamente 17%, indicado na Figura 60b.

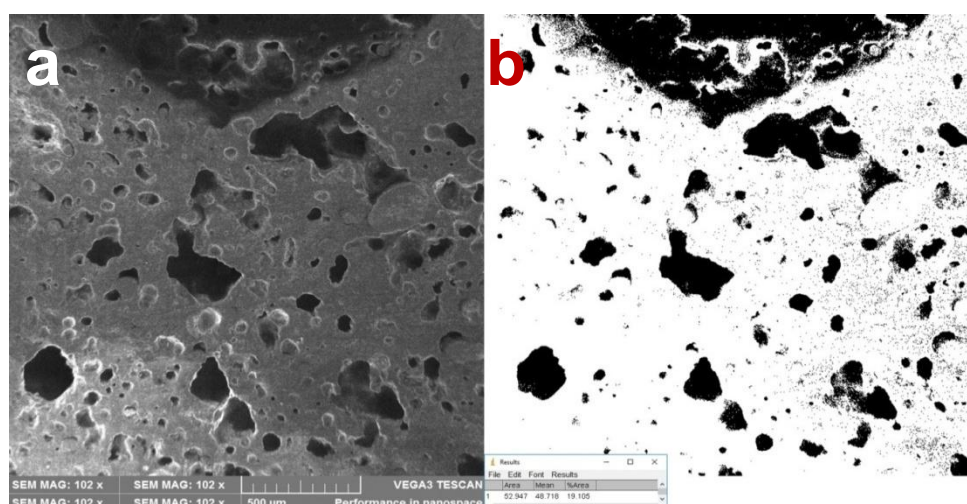


Figura 60 - Micrografia da amostra de cinza moída por 4 horas/200 MPa sinterizada (a) e avaliação de porosidade (b).

A Figura 61a apresenta a micrografia da amostra de cinza pesada moída durante 4 horas, compactada a 300 MPa. A porosidade, assim como nos corpos de

prova da cinza moída por duas horas, apresentou redução estimada pelo programa *ImageJ*, até o valor aproximado de 14%, indicado na Figura 61b.

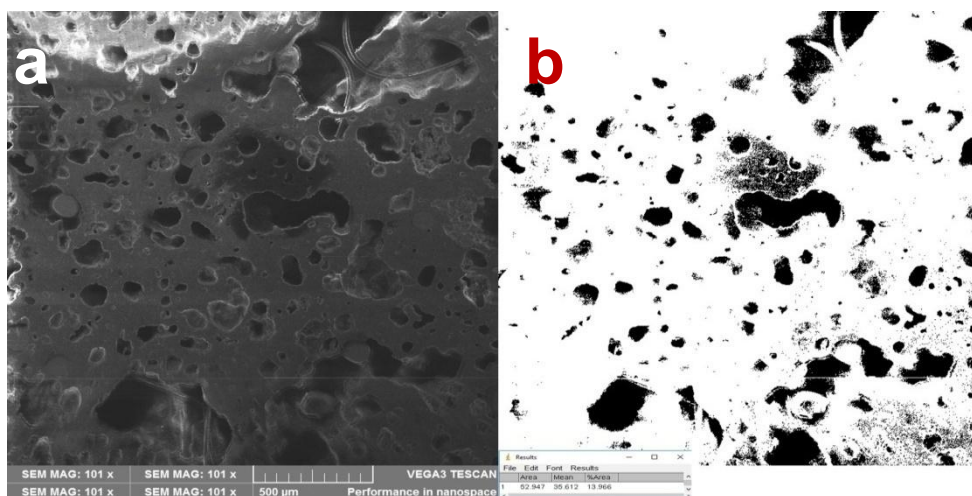


Figura 61 - Micrografia da amostra de cinza moída por 4 horas/300 MPa sinterizada (a) e avaliação de porosidade (b).

O corpo de prova da cinza pesada moída durante 8 horas, compactado a 100 MPa, sinterizado com 10% de ferro em pó a 1500 °C está representado pela micrografia na Figura 62a. A porosidade, reduzida em relação aos menores tempos de moagem, apresenta um valor aproximado de 12%, determinado pelo programa *ImageJ* e destacado na Figura 62b.

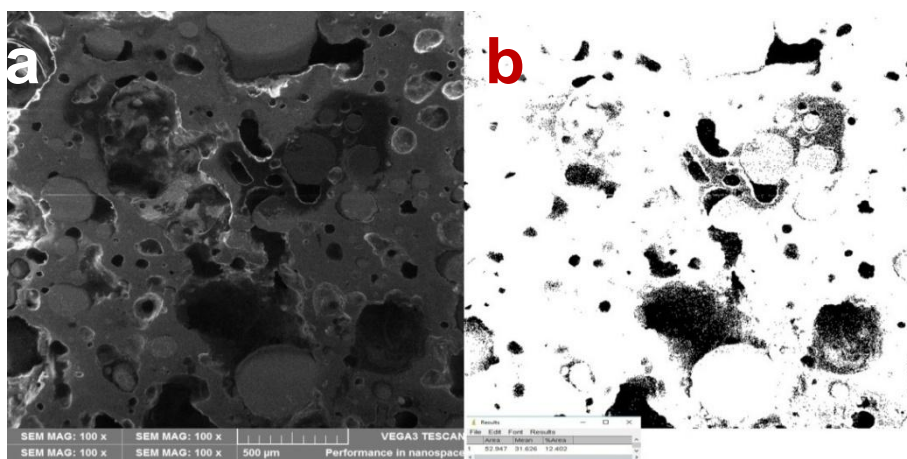


Figura 62 - Micrografia da amostra de cinza moída por 8 horas/100 MPa sinterizada (a) e avaliação de porosidade (b).

A Figura 63 apresenta uma comparação dos corpos de prova de cinza moída por 4 horas, compactados com pressão de compactação de 100 MPa (a), 200 MPa (b) e 300 MPa (c) após sinterização, no que diz respeito à dimensão dos poros.

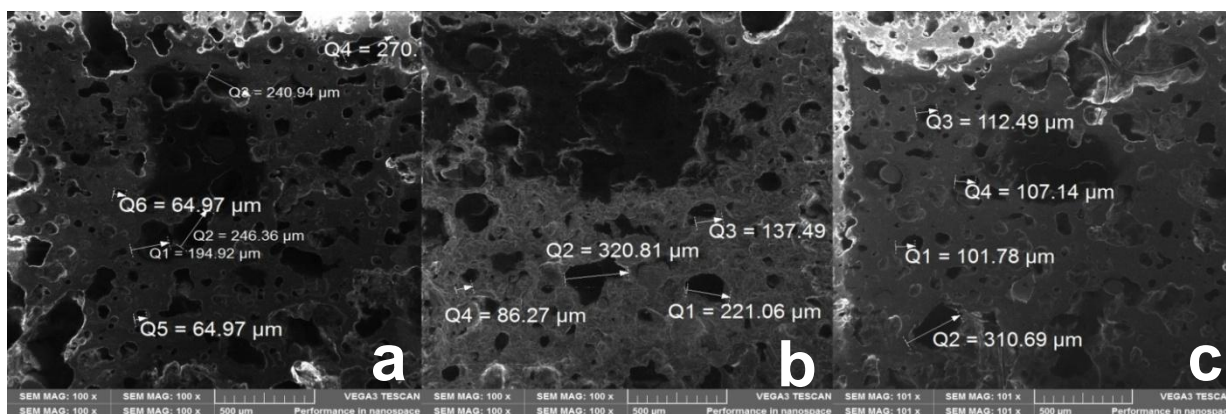


Figura 63 - Comparativo dimensional da porosidade entre os corpos de prova com cinza moída por 4 horas, compactados a 100 MPa (a), 200 MPa (b) e 300 MPa (c), sinterizados.

Nota-se variação no tamanho dos poros nas três pressões de compactação, com tendência de homogeneidade no corpo de prova representado pela Figura 60c, compactada a 300 MPa, maior pressão de compactação entre os corpos de prova analisados. Nele, pode-se perceber uma maior ocorrência de poros com abertura aproximada de 100 µm. A formação de porosidade fechada e esférica é esperada em amostras compactadas e sinterizadas, porém os poros irregulares, de maiores dimensões ou ainda interligados provavelmente sejam resultantes da presença de gases e da heterogeneidade das partículas da matriz e do lubrificante. A Figura 64 apresenta um comparativo entre o tamanho médio das partículas moídas em 2, 4 e 8 horas e a porosidade das amostras sinterizadas, apresentando um decréscimo da porosidade proporcional à diminuição do tamanho médio de partículas.

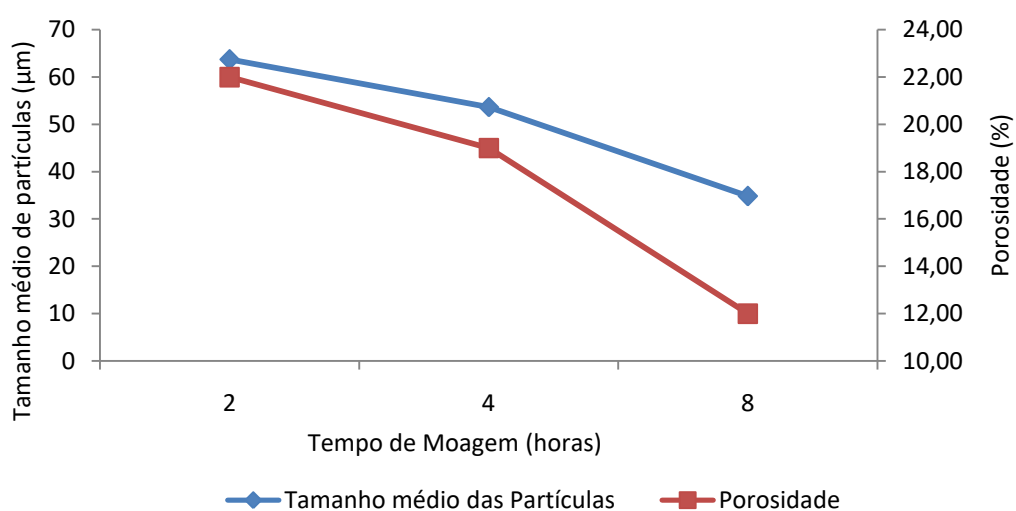


Figura 64 - Comparativo entre o tamanho médio de partículas e porosidade de sinterizado.

Considerando o proposto para escolha do processo ideal para fabricação do compósito Cz-10Fe, foi considerado o compósito com cinza moída por duas horas, compactado com pressão de compactação de 100 MPa, pois apresentou o maior valor de porosidade (aproximadamente 22 %), que favorece a formação e adesão de biofilme e o menor valor de densidade ($2,03 \text{ g/cm}^3$) que propicia maior enchimento do filtro sem comprometer sua estrutura.

5.2.8 - Análise de Microdureza do compósito sinterizado Cz-10Fe.

A micro dureza foi determinada para avaliação da resistência mecânica do compósito. As medições apresentaram grande variação nos valores em função da porosidade do material, onde a topografia da superfície não fornecia uma homogeneidade suficiente para dados comparativos. Foram também realizadas indentações para medição sobre a partícula de ferro, que apresentou um valor abaixo da matriz cerâmica.

A Figura 65 apresenta os resultados obtidos das medições de microdureza das amostras sinterizadas com a cinza moída nos diferentes tempos de moagem e pressões de compactação.

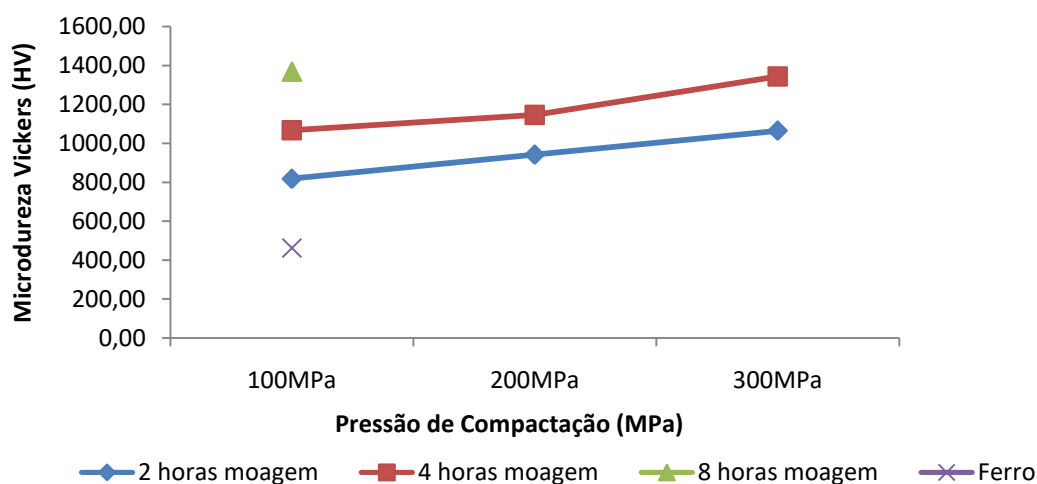


Figura 65 - Relação entre microdureza Vickers e Pressão de Compactação da cinza moída com diferentes tempos de moagem.

Nota-se o aumento da microdureza com o aumento do tempo de moagem e com o aumento das pressões de compactação. Dessa forma, esse aumento está diretamente vinculado à diminuição da porosidade, devido a superfícies menos irregulares. Esse aspecto reforça a escolha do compósito com cinza moída por

duas horas, compactado com pressão de compactação de 100 MPa na fabricação e aplicação, pois apresenta alta dureza mesmo associado a altas posições.

5.2.9 - Propriedades do compósito sinterizado Cz-10Fe fabricado para aplicação.

O compósito para aplicação foi sinterizado conforme as condições utilizadas nos testes de caracterização, utilizando a cinza moída por duas horas, compactado com pressão de compactação de 100 MPa. A Tabela 13 apresenta os dados de densidade e contração volumétrica dos compósitos produzidos para aplicação no FBP. Nota-se um pequeno aumento nos parâmetros, que pode estar relacionado à mudança no ferramental e na geometria dos corpos de prova. A contração volumétrica foi determinada comparando os volumes da peça a verde e do corpo de prova sinterizado.

Tabela 12 - Densidades a verde, do sinterizado e contração volumétrica dos compósitos produzidos para aplicação.

Tempo de moagem T_m (horas)	Pressão de Compactação P (MPa)	Densidade a verde $\rho_v(\text{g/cm}^3)$	Densidade Sinterizado $\rho(\text{g/cm}^3)$	Contração volumétrica $C_v(\%)$
2	100	1,61	2,10	26,5

A contração volumétrica apresentou valor superior ao sinterizado com a mesma configuração das peças da caracterização. A Figura 66 apresenta um comparativo das peças a verde e sinterizada. A Figura 66(a) mostra a peça a verde, enquanto a Figura 66(b) traz o compósito sinterizado.

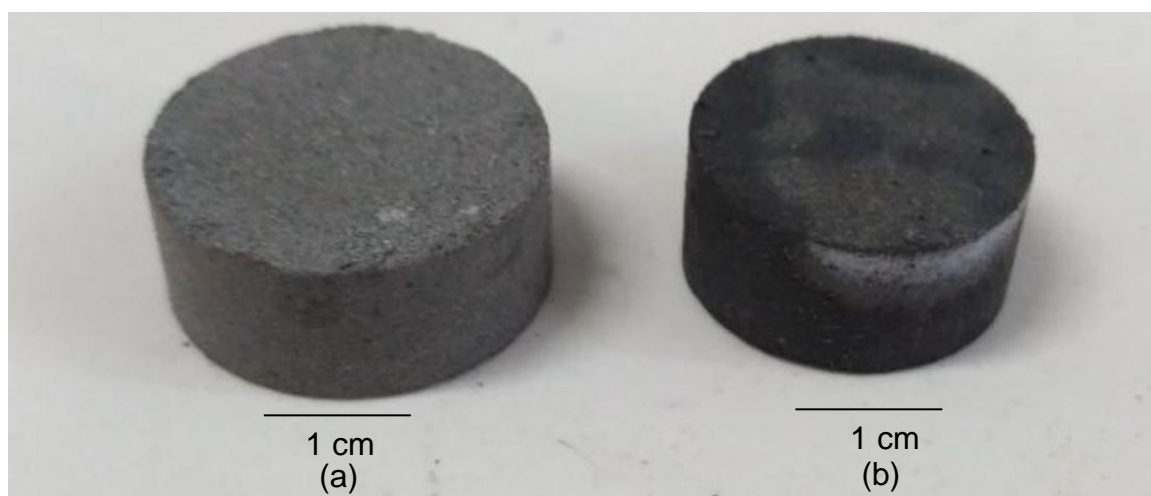


Figura 66 - Compósito Cz-10Fe – peça a verde (a) e após sinterização a 1500 ° C (b).

O fato da maior contração volumétrica está associado à maior porosidade do CCM sinterizado para aplicação. A amostra sinterizada para caracterização com a cinza moída por duas horas e compactadas a 100 MPa apresentou porosidade aproximada de 22%, enquanto a amostra para aplicação apresentou porosidade em torno de 25%. A Figura 67 apresenta a micrografia do CCM sinterizado para aplicação (a), juntamente com a imagem analisada pelo *software ImageJ* (b), onde estima-se a porosidade em torno de 25%.

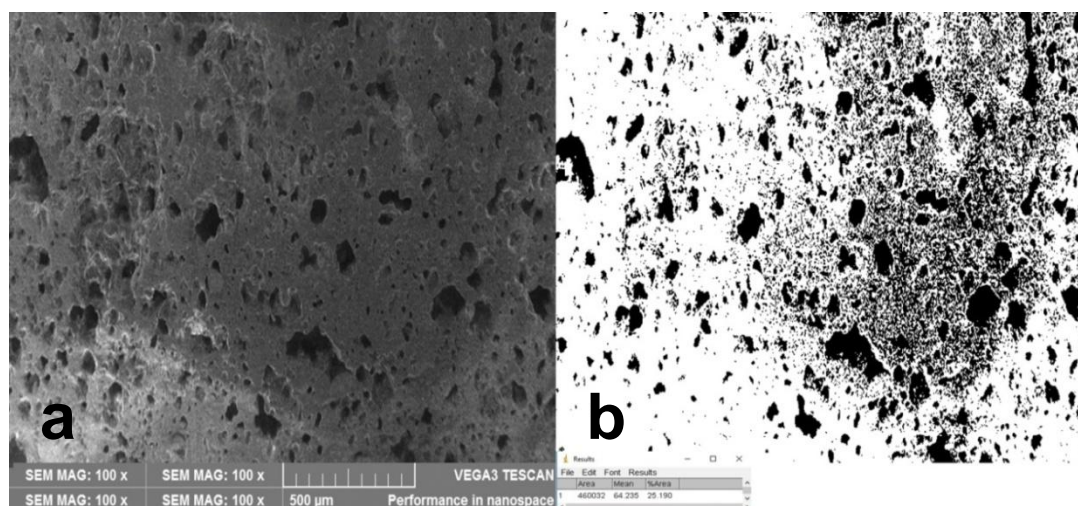


Figura 67 - Micrografia da amostra de cinza moída por 2 horas/100 MPa sinterizada para aplicação como meio suporte (a) e avaliação de porosidade (b).

A heterogeneidade das partículas de cinza moída pode ser uma das responsáveis pelas variações presentes nas sinterizações. A literatura [40] indica que há certa dificuldade em prever resultados de sinterização, principalmente entre misturas complexas, além do que, em sinterização onde ocorra uma fase líquida, o processo de homogeneização torna-se de difícil análise. Verifica-se formação de poros menores e mais homogêneos.

A Figura 68 apresenta a micrografia do compósito produzido para aplicação. Nela, pode-se notar evidências da difusão do ferro em pó na matriz de cinza, mediante a diferença de estrutura junto ao contorno das partículas de ferro, destacados na imagem.

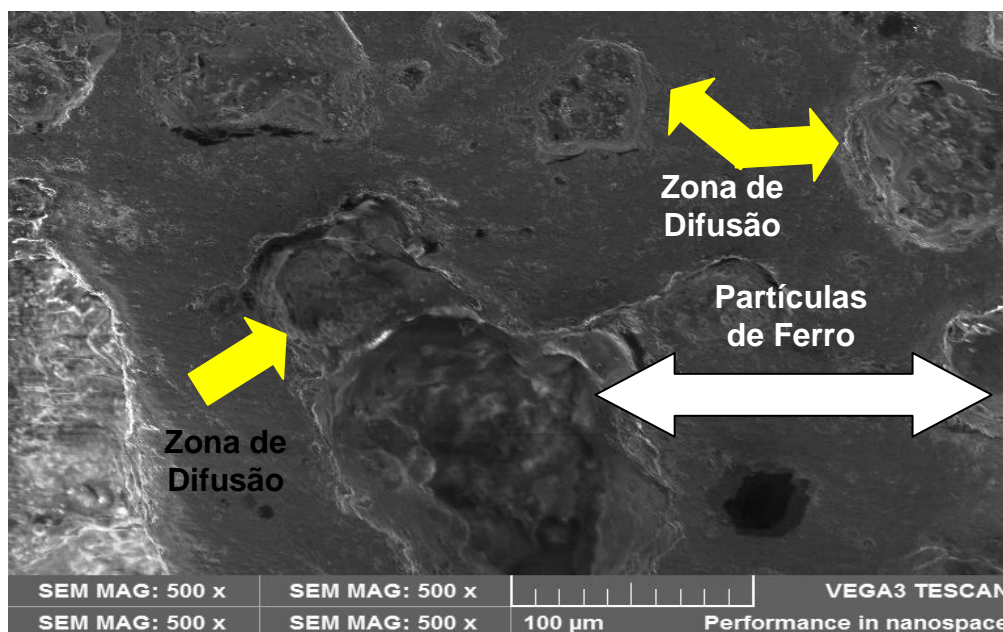


Figura 68 - Micrografia da amostra de cinza moída por 2 horas sinterizada.

O resultado da difusão do ferro na matriz cerâmica apresentou aspecto similar à da amostra da caracterização apresentada na Figura 55. O que leva à conclusão de que o processo de sinterização sob esse aspecto apresentou boa reprodutibilidade.

A superfície específica do compósito Cz-10Fe é apresentada na Tabela 14. O sinterizado apresentou valor superior ao corpo de prova de caracterização, o que pode ser positivo durante o processo de tratamento, pois influencia na área de contato entre o efluente e o meio suporte.

Tabela 13 - Superfície específica do compósito Cz-10Fe para aplicação

Tempo Moagem T_m (h)	Pressão de Compactação P (MPa)	Superfície específica (m^2/m^3)
2	200	475

A Tabela 15 apresenta os valores médios dos volumes de líquido com e sem a presença dos corpos de prova, bem como do índice de vazios do compósito sinterizado Cz-10Fe.

Tabela 14 - Índice de vazios do compósito Cz-10Fe aplicação

Índice de vazios – Compósito Cz-10Fe aplicação		
Volume com Enchimento (L)	Volume sem Enchimento (L)	Índice de Vazios (%)
0,739	1,0	73,9

O valor médio obtido nos três ensaios na equação resultou em índice de vazios da ordem de 73,9%. Este valor apresentou-se numa posição intermediária entre os meios suportes difundidos. A escória de alto forno e pedra britada apresentando índice de vazios na ordem de 50 a 60 %, enquanto blocos *cross flow* e anéis plásticos apresentam valores de até 97%.

O escoamento do líquido a distribuição do ar no interior do reator, não devem ser prejudicados com o índice de vazios encontrado. Se esse valor for muito baixo, podem acarretar na colmatação⁴ do lodo no meio filtrante que por sua vez prejudica a distribuição de ar dentro do Filtro [92]. Dados de literatura obtiveram índice de 95% utilizando anéis randômicos [93]. O resultado obtido no compósito Cz-10Fe ainda que inferior a outros meio suportes, não acarretou em problemas operacionais neste estudo.

5.3 - Aplicação do compósito Cz-10Fe como meio suporte de Filtro Biológico Percolador

Com a fabricação dos corpos de prova sinterizados para aplicação, deu-se início à terceira etapa da pesquisa, onde ocorreu a aplicação do compósito Cz-10Fe como meio suporte de biofilme em filtro biológico percolador.

5.3.1 - Início de operação do sistema protótipo.

Com a conclusão do processo de sinterização do compósito Cz-10Fe, deu-se início à operação do protótipo. A Figura 69 trata do protótipo em operação. Esse dispositivo foi o compartimento de reação, para disponibilizar os corpos de prova fabricados, que formaram o meio suporte, onde o efluente percolou, gerando o biofilme. A construção utilizou tubos de PVC e uma bomba dosadora para alimentação do efluente, decantador para o lodo sedimentado e dispositivo de saída. O efluente da Estação de Tratamento é bombeado e distribuído no topo do piloto do filtro biológico percolador, a uma vazão de 0,35 L/h. O sistema contou com limpezas diárias para remoção do lodo sedimentado no decantador, e duas coletas semanais para avaliação da eficiência na remoção de DQO.

⁴ Obstrução dos espaços porosos do leito filtrante[18]

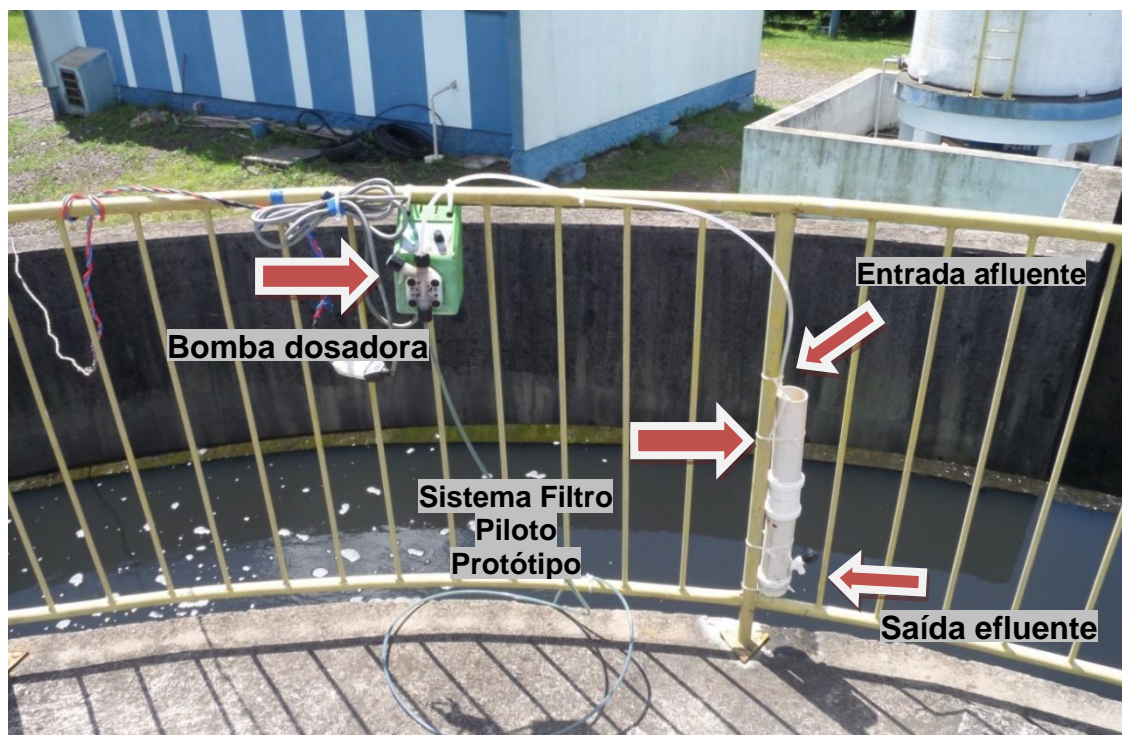


Figura 69 - Protótipo do FBP em operação.

5.3.2 - Formação do biofilme.

Após 30 dias decorridos do início da operação do protótipo de FBP, pode-se observar o desenvolvimento do biofilme. A Figura 70(a) apresenta a peça sem exposição ao efluente e a Figura 70(b) o compósito que ficou exposto ao efluente durante o período mencionado anteriormente. A coloração escura conferida ao corpo de prova pela camada mucilaginosa é o resultado da formação do biofilme aderido.



Figura 70 - Compósito sem aplicação (a) e após formação de biofilme (b).

Essa formação é conhecida como fase de latência, ou ativação, e pode ser definida como o período necessário para implantação do microrganismo à superfície do suporte. É uma espécie de adesão bacteriana e é controlada por fatores biológicos e físico-químicos, que fazem com que os microrganismos aclimatem-se ao novo ambiente [94]. Não há dados efetivos do período de duração dessa fase, o que remete a uma variação em função da característica do esgoto. O tempo prolongado de exposição do meio suporte ao efluente no projeto de pesquisa se deu em função da menor quantidade de matéria orgânica disponível, em se tratando de pós-tratamento de efluente tratado.

5.3.3 – Análises de DQO para avaliação da eficiência do protótipo.

A primeira coleta de efluente pós-tratado para análise ocorreu após 30 dias de operação do protótipo do FBP. O ensaio de demanda química de oxigênio (DQO) mede o consumo de oxigênio que ocorre durante a oxidação química de compostos orgânicos presentes em uma água e considera qualquer fonte que necessite de oxigênio para sua estabilização, tanto mineral quanto orgânica. Assim sendo os primeiros resultados apresentaram índices de incremento na remoção de DQO, aumentando a eficiência global em comparação ao tratamento tradicional da ETE.

A Figura 71 apresenta os valores da DQO do esgoto bruto, do efluente tratado da ETE convencional e da ETE associada ao protótipo. A Resolução CONSEMA n° 128/2006 determina que o padrão de emissão para DQO é de 260 mgO₂/L para uma vazão de 500 a 1000 m³/dia. A vazão de efluente tratado pela ETE é máxima em 864 m³/dia. Nota-se que em apenas um dia de operação a ETE chegou ao valor máximo de emissão. O efluente do pós tratamento em nenhum momento supera 200 mgO₂/L, o que corresponde ao próximo valor máximo de emissão numa vazão maior de efluente tratado.

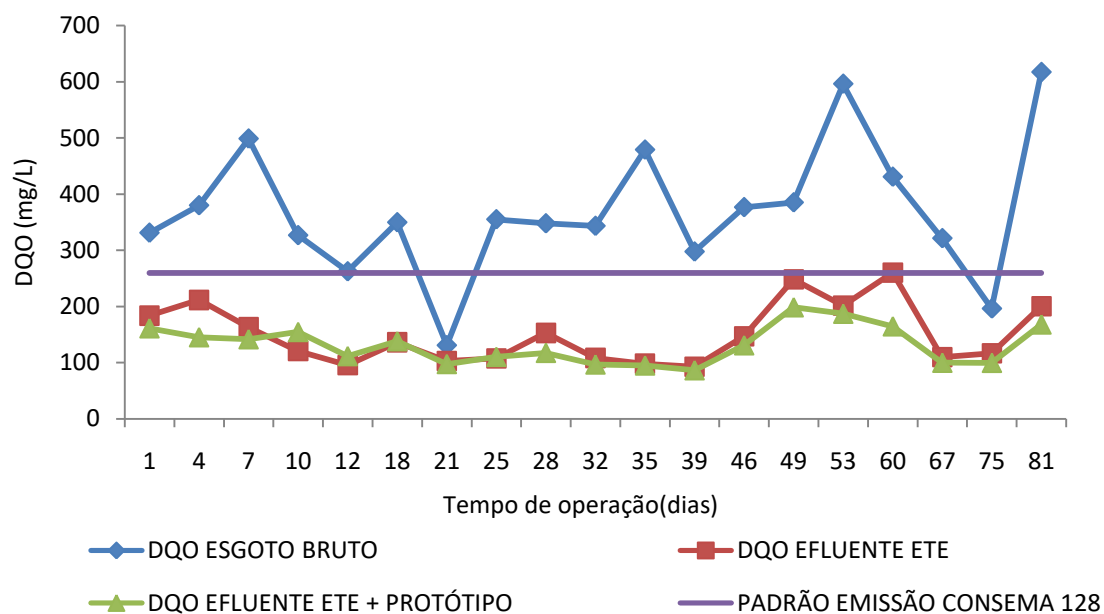


Figura 71 – DQO esgoto bruto, ETE convencional e ETE associada ao Protótipo.

É possível notar maior remoção no sistema agregado do protótipo, quanto maior a DQO da massa afluyente, ou seja, o efluente tratado pela ETE. Nota-se, de mesma forma uma tendência de diminuição de eficiência de remoção de DQO, quanto menor a carga orgânica do esgoto bruto. A Figura 72 trata da comparação das eficiências do tratamento convencional da ETE e do tratamento da ETE associada ao protótipo operando com o compósito Cz-10Fe. Dela, pode-se indicar que o protótipo do filtro biológico aumenta sua eficiência quando a ETE tem sua eficiência diminuída. A ETE convencional, por sua vez, aumenta a eficiência quanto maior a DQO do esgoto bruto. Essas relações podem ser associadas à maior disponibilidade de matéria orgânica no efluente a ser tratado e as reduções de eficiência podem estar associadas à fase endógena, onde os microorganismos metabolizam o próprio material celular devido à baixa oferta alimentar, resultando num decréscimo da massa bacteriana sugeridos pela literatura [18], e aqui observado, pois quanto menor a DQO do efluente a tratado, menor a eficiência de remoção. Em longo prazo, a possibilidade de maior desenvolvimento de biofilme, o que gerará benefícios ao tratamento. A eficiência do processo é determinada comparando os resultados obtidos na análise de DQO do esgoto bruto na entrada da ETE ao resultado do efluente tratado na estação. A eficiência do protótipo é definida comparando o resultado da DQO do efluente tratado pela ETE ao resultado da análise do efluente do protótipo.

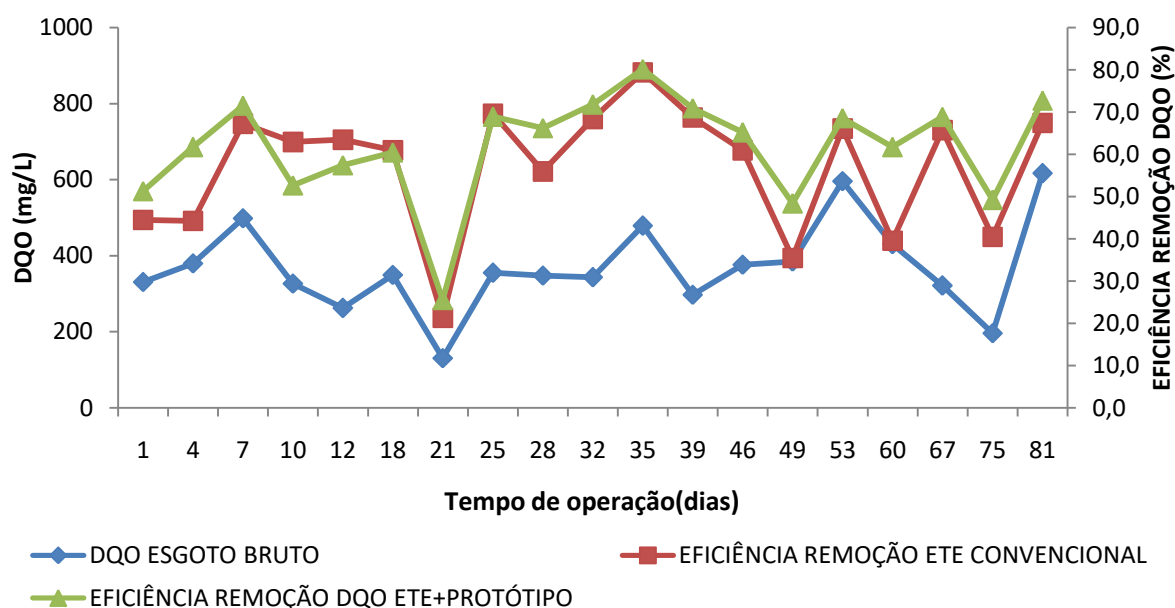


Figura 72 - Eficiência da ETE e ETE associada ao protótipo comparada à DQO do esgoto bruto.

O fenômeno pode ser associado às reduções de eficiência nos dias 12 e 60 de operação, onde uma obstrução na câmara de bombeamento diminuiu a vazão de entrada de afluente e limitou a disponibilidade de alimento aos microrganismos. Nos dias 21; 60 e 75 de operação houve ocorrência de chuva, que causa diluição no esgoto, e da mesma forma restringe a matéria orgânica que serve de alimento aos microrganismos, ocasionando assim nova redução na eficiência do tratamento, tanto da ETE convencional quanto à ETE associada ao protótipo. Outro fator que pode contribuir para reduzir a eficiência do sistema é o elevado aporte de sólidos de entrada no FBP retido pelo sistema do protótipo, possivelmente pela alta rugosidade da superfície. Os sólidos acumulados vão incorporando peso ao biofilme, que destaca-se do meio suporte, gerando uma concentração de sólidos no efluente pós-tratado. Esses sólidos, como indicado pela literatura [95], contribuem para o aumento da DQO no efluente. O fato foi observado nos dias 10; 28 e 49 de operação, com grande quantidade de sólidos presentes no decantador.

Após aplicação, foi retirado um corpo de prova e após algum período sem percolação do efluente, notou-se uma grande oxidação do corpo de prova do compósito Cz-10Fe, como mostrado na Figura 73.



Figura 73 - Compósito Cz-10Fe após aplicação e cessamento de percolação de líquido.

Fenômeno similar foi observado em outra pesquisa, onde anéis de aço que constituem guarda-corpos de estações de tratamento de esgoto, atacados por respingos de efluente. Após os 80 dias, verificou-se que um anel completamente imerso tinha toda a sua superfície recoberta por uma espessa camada de ferrugem, enquanto o anel parcialmente imerso apresenta a camada de óxido somente na metade imersa [96].

6 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Após as compactações das misturas $\text{SiO}_2\text{-10Fe}$ e $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-10Fe}$, obteve-se os resultados das densidades a verde. As curvas demonstram aumento da densidade em função do aumento da pressão de compactação para as duas misturas. Além disso, pelas distribuições granulométricas testadas, a sílica apresenta um tamanho médio de partícula maior, com diâmetro de 12,89 μm contra 3,73 μm da alumina. Isso confere à mistura $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-10Fe}$ melhores propriedades mecânicas, já que trabalhos anteriores [97] em sinterizações de alumina de elevada pureza, a dureza Vickers diminui com o aumento da porosidade, que reduz conforme decresce o tamanho de partícula. A literatura indica que a resistência mecânica da alumina sinterizada é influenciada pelo tamanho de grão e da porosidade, que é função da densidade a verde do compactado e que diminui à medida que a densidade do sinterizado aumenta [98]. Sugere ainda que um acréscimo na densidade do material também pode estar relacionado com o início da fase líquida na sinterização [97], pois a molhabilidade entre fase líquida e fase sólida favorece a aproximação entre partículas, eliminando boa parte da porosidade [99].

A resistência à compressão da alumina é comparada com êxito a outros trabalhos [97] que demonstram que menores tamanhos de grãos geram menores porosidades, e quanto mais denso for o sinterizado, maior a resistência a compressão. Com porosidade nula, a pressão de compactação da alumina pode chegar a 800 MPa.

A microdureza Vickers apresentou dificuldades na sua análise. Os valores apresentados estão abaixo dos dados de literatura. Um fato comum entre os trabalhos analisados [97],[100],[101] é que há uma dependência da dureza HV com a porosidade, que além do efeito da área sólida mínima, há um efeito de dano, possivelmente de microtrincas que é intensificado pela porosidade. Essas microtrincas podem ser geradas na indentação, dificultando inclusive a visualização para a medição e cálculo da microdureza.

As Figuras 31 e 37, com uso de MEV mostram partículas de pó de ferro, incorporadas às matrizes de sílica e alumina nas misturas $\text{SiO}_2\text{-10Fe}$ e $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-10Fe}$, ambas sinterizadas a 1500°C e compactadas a 500 MPa e 400 MPa, respectivamente. Notam-se diversos pontos de difusão ao seu redor, na interface

partícula/matriz. Nestas imagens, é possível observar que as partículas metálicas exibem no seu contorno um aspecto diferente da matriz cerâmica. Essa região apresenta interação dos dois materiais das misturas, proveniente das partículas de ferro difundido na matriz cerâmica, promovendo a ligação química na sinterização. Percebe-se uma maior interação do ferro na sílica, e uma discreta mudança na alumina. Essa observação coincide com a literatura [102], que em adição de ferro em matriz cerâmica de cinza leve de termelétrica, nota-se difusão entre a sílica e a partícula metálica de ferro e que não há difusão visível entre a alumina e a sílica ou entre a alumina e o metal sinterizado. A difusão entre o ferro e o silício no processo de sinterização pode ser verificada na adição do ferro-silício e seu efeito na microestrutura e propriedades mecânicas do nitreto de silício. Nesse caso, há a demonstração que à medida que a quantidade de ferro aumenta, o tamanho médio e a espessura dos grãos decrescem, verificando-se o refinamento da microestrutura. O ferro também pode ser utilizado como agente formador de fase líquida, onde dados informam a obtenção de densidades relativas de sinterizado altas de até 99% da densidade teórica [103]. A difusão entre o ferro e a sílica, ainda segundo a literatura, aumenta com o aumento da temperatura de sinterização. A temperatura de maior difusão é a de 1500°C, possivelmente pela sinterização de fase líquida do ferro, pois a sinterização por fase líquida, o líquido formado flui através de efeitos de capilaridade com maior facilidade entre as porosidades menores do que entre poros maiores, em concordância com a literatura [101]. Assim, os poros pequenos são mais facilmente preenchidos pela fase líquida durante o processo de sinterização, pois há maior área de interface sólido-líquido, o que justifica a maior eficiência de sinterização para componentes constituídos por partículas menores.

A análise da cinza moída apresenta redução do tamanho de partículas com o aumento do tempo de moagem. Esse resultado pode ser comparado com êxito na literatura [11]. A diferença do tamanho de partículas entre os tempos de 2 e 4 horas não é muito expressiva quanto das partículas com 8 horas de moagem. Esse fato pode ter relação da diminuição da capacidade de receber deformação plástica do material depois do primeiro estágio de moagem. Segundo a literatura, o tempo de moagem deve ser definido de modo a alcançar o equilíbrio entre a fratura e a soldagem a frio nas partículas do pó [104]. Aqui, pode-se estabelecer uma relação

do mecanismo de soldagem dominante no processo, sendo que a morfologia das partículas é alterada de finos originários da fratura das partículas frágeis para aglomerados de partículas achatadas pela ação do moinho de bolas [104], fenômeno esse já observado em trabalho anterior [11] e de diferentes mecanismos que atuam sobre o pó no processo de moagem, como mudança na morfologia, soldagem e fratura, modificando o tamanho de partícula [105]. Na cinza pesada moída durante 4 horas observou-se o início desse fenômeno, com a presença de amostras com tamanho aproximado de 200 μm . A amostra moída por 8 horas apresentou diminuição do tamanho de partícula significativo. Essa redução, além da tendência de micronização pelo aumento do tempo de moagem, pode ter relação com a provável fratura de aglomerados frágeis gerados durante a soldagem no processo. O limite estabelecido de 8 horas de moagem foi definido em função da literatura informar o início da aglomeração de particulados finos em tempos que superem 8 horas de moagem [50], e que pós de metal duro moídos em 50 e 70 horas têm partículas maiores das partículas processadas nos tempos de 10 e 20 horas. Nesse ponto, partículas de WC estão sendo soldadas novamente, devido aos repetidos impactos das esferas de moagem[84].

Na avaliação da compressibilidade, observa-se aumento da densidade das amostras de cinza pesada moída em função do aumento da pressão de compactação em todos os tempos de moagem, o que evidencia uma boa capacidade de densificação das misturas. Na comparação entre tempos de moagem, compactados a 100 MPa, as amostras moídas por 2 e 4 horas apresentam densidades com pequena variação. Isso pode ser associado à aglomeração de partículas finas pelo mecanismo de soldagem das amostras moídas por 4 horas. O aumento da densidade se dá mais significativamente na compactação das partículas com 8 horas, confirmando dados de literatura, que definem que misturas com altos índices de partículas finas geram compactados mais densos, promovem diminuição da permeabilidade e aumento da densidade à verde do compactado [50],[86].

A cinza pesada moída durante 2 e 4 horas pôde ser compactada de 100 a 300 MPa, fraturando após ser submetida a 400 MPa. Esse fenômeno, comparado à literatura [87], indica que partículas de maiores dimensões e com morfologia achatada proporcionam maior capacidade de deformação em função de sua maior superfície específica, facilitando a união mecânica entre as partículas. Em

contraponto, a amostra de cinza moída durante 8 horas, fraturou na aplicação de 200 MPa de pressão de compactação. A resistência à compactação aumenta proporcionalmente ao tempo de moagem devido à dificuldade das partículas em sofrer deformação plástica quanto menor for o seu tamanho, gerando aglomerados frágeis [11], [50]. O comportamento se assemelha a pós extremamente finos citados na literatura [41], em que não ocorre deformação plástica na compactação, mas sim, fenômenos físicos entre as partículas de pó. Há dados na literatura, também que indicam um encruamento das partículas de metal duro durante o progresso no tempo de moagem, diminuindo a compressibilidade do pó [50]. Ainda se comparado à outra pesquisa que trabalhou com moagem de cinzas [11], obteve-se partículas menores com o mesmo tempo de moagem. Isso ocasionou fraturas em menores pressões de compactação comparadas às partículas maiores citadas na literatura, suportando compactações de até 500 MPa.

A sinterização foi realizada em 1500 °C, com atmosfera controlada por argônio, baseada nas análises das sinterizações com óxidos constituintes da cinza. Observa-se inicialmente que, nas amostras com mesmo tempo de moagem, a porosidade é inversamente proporcional ao aumento da pressão de compactação. Esse fato pode ser explicado pelo fato que compactados mais densos, proporcionais ao aumento da pressão de compactação, geram menores porosidades. A literatura consultada indica que partículas de maior tamanho e heterogeneidade da distribuição de partículas exercem impacto sobre o estágio final de sinterização, que afeta a separação dos contornos de grãos e poros, permitindo que o crescimento de grãos inicie mais cedo na sinterização, resultando em uma menor densidade final, devido à alta porosidade [87]. Por sua vez, distribuições granulométricas que favoreçam a obtenção de compactos densos apresentam vantagens em relação a estruturas com menor grau de empacotamento. Entre elas, estão: menor retração durante a queima e melhor sinterabilidade, pois os poros seriam eliminados mais facilmente, por serem menores [86]. As imagens da cinza moída mostram partículas facetadas e de distribuição granulométrica heterogênea. Durante o processo de sinterização, na formação do *neck* entre os grãos, os poros diminuem, reduzindo a taxa de sinterização e tornando-a muito sensível à morfologia do poro [54]. Desse modo, as mudanças que ocorrem na estrutura do material cerâmico, entre elas a

densificação e o crescimento de grãos, acabam por gerar porosidade, uma vez que o material em sinterização por fase sólida tem maior potencial gerador para tal.

Na Figura 56 é apresentada a micrografia do compósito sinterizado. Pode-se observar a partícula de ferro, a matriz de cinza pesada, bem como regiões que exibem em seu contorno uma estrutura diferente da matriz cerâmica e do ferro, o que sugere que houve difusão dos dois materiais deste compósito. Nesse caso, há a possibilidade de difusão em contorno de grão, de acordo com a literatura [50], que ainda contribui na contração de poros durante a sinterização. A análise de EDS apresenta na composição estimada a presença de ferro, alumínio e silício na região estudada, o que indica a difusão entre reforço metálico do ferro e matriz cerâmica.

O aumento na densidade do sinterizado em função do aumento do tempo de moagem pode estar relacionado ao fato já consolidado na literatura de que, quanto menor o tamanho de partícula, maior a influência para um arranjo mais ordenado no compactado, favorecendo a formação de uma estrutura mais fechada [86]. Na cinza pesada moída por 2 horas, houve uma crescente elevação na taxa de aumento da densidade em função da pressão de compactação. Devido à sua heterogeneidade é possível que mediante a pressão de compactação de 100 MPa, o compactado não atinja nem o estágio inicial de compactação, indicado na revisão de literatura [49],[50], que trata de um rearranjo das partículas soltas para um denso empacotamento. É possível que esse estágio seja adquirido após pressão de 200 MPa, onde a taxa de aumento de densidade até a pressão de compactação de 300 MPa é menor, e haja maior deformação plástica entre as partículas. A porosidade inicial do compactado a verde com baixas pressões de compactação geradas pelos espaços entre as partículas, facilita a eliminação dos gases, mas prejudica a difusão entre os grãos. Sob maiores pressões de compactação, com poros menores, ocorre aumento do contato entre as partículas, enquanto ocorre uma diminuição da porosidade. As propriedades do sinterizado se desenvolvem predominantemente neste momento. A ligação entre as partículas promovem a retração da peça, quando então os contornos de grão são formados, crescendo lentamente [54]. A densidade elevada do compósito se contrapõe a uma tendência de diminuição de peso de estruturas para materiais de meio suporte, que utilizando materiais poliméricos, possibilitam a verticalização de estruturas de tratamento.

Esse aspecto pode ser atribuído com uma desvantagem do compósito na aplicação.

A contração volumétrica, segundo a literatura [41], apresenta uma maior taxa em pós grosseiros, além de sofrer forte influência da heterogeneidade granulométrica. As largas diferenças entre os tamanhos de partículas nas amostras moídas por 2 e 4 horas, evidenciadas pelos histogramas das Figuras 39 e 40, traça uma possível explicação para a baixa densidade e a maior contração volumétrica no estado sinterizado, em comparação à amostra com moagem de 8 horas.

As análises de microdureza apresentaram valores maiores do que encontrados em outra pesquisa, que avaliou a influência do tempo de moagem da cinza pesada [11], que utilizou 20% em massa de pó de ferro e pré carga de 1000 gf na análise de microdureza. No trabalho apresentado, aplicou-se uma pré-carga de 100 gf e 10% em massa de pó de ferro, que apresenta dureza menor em comparação à matriz cerâmica, constatado pelas análises realizadas. A microdureza aumentou com o tempo de moagem, comparado com êxito com a literatura [106], que trata de compósitos de cerâmico-metal. O tamanho de partícula reduzido na cinza moída influencia na alta dureza obtida. Cinzas moídas por 4 horas apresentaram tamanhos de partículas inferiores de cinza moída por 32 horas em literatura [11]. As amostras apresentaram alta dureza, podendo ser comparadas a *cermets*, particularmente os baseados em Carbetto de Titânio, caracterizados por sua alta dureza, conforme literatura [107], que indicam valores de microdureza de 1200 a 1500 HV, comparados aos valores do compósito Cz-10Fe sinterizado com cinza moída por 4 horas e compactado a 300 MPa e a amostra moída por 8 horas, compactada a 100 MPa, que apresentaram valores médios de 1343 e 1368 HV, respectivamente. Pode-se também relacionar o aumento da microdureza com as possíveis mudanças nas características de empacotamento do pó durante a compactação, que foram causados pelo aumento nos níveis de deformação e encruamento das partículas, e também devido à forma e distribuição do tamanho de partículas, coincidindo aumento de dureza e diminuição da porosidade.

A Resolução CONSEMA n° 128/2006 determina que o padrão de emissão para DQO em uma estação de tratamento de esgotos domésticos é de 260 mgO₂/L

para uma vazão de 500 a 1000 m³/dia. A eficiência de remoção de DQO do protótipo do FBP depende de uma série de fatores. Entre elas está o índice de vazios. A utilização de meio suporte sintético de anéis de polietileno, com 95% de índice de vazios apresentou valores de remoção da DQO de aproximadamente 90% [108], para uma DQO afluente de aproximadamente 130 mgO₂/L. A utilização do meio suporte *Rotopack*, que é basicamente um módulo vertical constituído de placas corrugadas de polietileno com 98% de índice de vazios, apresentou remoção de DQO na casa de 80 a 90% [109]. No outro extremo a utilização de escória de alto forno com índice de vazios de 60% apresentou remoção de DQO em torno de 77%, com uma DQO afluente média de 150 mgO₂/L [4]. Todos eles superiores ao realizado na pesquisa com o compósito Cz-10Fe, que atingiu valores aproximados de 60% de eficiência com um índice de vazios intermediário de 73,9%. A DQO afluente ao protótipo fica em torno de 150 mgO₂/L. O compósito apresenta menor eficiência na oxidação da matéria orgânica. Deve ser considerada a diferença entre efluentes e do reator UASB da literatura e do efluente final já tratado pela ETE da pesquisa, principalmente no que se refere a oscilações na DQO afluente, que nos outros trabalhos era de uma certa forma amortecida pelo reator UASB, apresentando efluentes mais homogêneos [4][92]. Problemas de obstrução no sistema de bombeamento do protótipo, que geraram diminuição da vazão, implicam em redução de eficiência. Somado a isso, a heterogeneidade da DQO afluente ao filtro pode estimular o processo de respiração endógena dos microrganismos onde, na escassez de alimento presente no esgoto bruto, consomem seu próprio material celular para sua sobrevivência. Como consequência, há uma redução no volume do biofilme responsável pela estabilização da carga orgânica, diminuindo a eficiência no tratamento. O fato de rápida recuperação do sistema na formação de biofilme, após as anormalidades que geram diminuição na eficiência, podem ser atribuídos à rugosidade da superfície porosa, que facilitam a formação primária do biofilme. Em contraponto, contribuem para que haja instabilidade na eficiência do sistema. No início da operação, o incremento de remoção foi maior, e decaiu com o aumento do tempo de operação. A retenção de sólidos no sistema contribui para a redução da eficiência na remoção de DQO. Nos dias 10; 28 e 49 de operação foram realizadas limpezas do sistema com aumento da vazão afluente, removendo os sólidos aderidos no sistema por arraste de fluido. Na análise seguinte percebe-se novo aumento de

eficiência. A retenção de sólidos pode estar associada à rugosidade superficial do compósito, que pode, em função das variações no biofilme, ficarem retidos e por ação de cisalhamento serem carregados pelo fluxo de afluente no filtro. Nos dias 49 e 60 de operação também se percebeu um grande aumento de sólidos no esgoto tratado na ETE, de modo que a emissão atingiu o limite estabelecido pela legislação [79]. Essa retenção apresenta ser uma desvantagem no uso do compósito no pós-tratamento de efluentes. Embora as dificuldades operacionais apresentadas, o meio suporte apresenta um incremento de 9% de DQO no efluente tratado pela ETE convencional, que contribui para o lançamento de um efluente com menor impacto no corpo hídrico receptor.

Após aplicação e cessamento da percolação de efluente, percebe-se oxidação visível no material que foi retirado do protótipo. O mecanismo pode remover ferro do compósito e o lançar juntamente com o efluente pós-tratado no corpo hídrico receptor. Esse parâmetro não foi analisado, em virtude da percepção somente após secagem do corpo de prova e sua exposição ao ar atmosférico.

7 CONCLUSÕES

Na análise dos óxidos constituintes:

- A alumina apresenta um compactado mais denso do que a sílica, em função do tamanho médio de partícula menor;
- A análise de microdureza Vickers foi prejudicada pela heterogeneidade da superfície;
- Nas amostras sinterizadas a 1500 °C houve difusão entre os componentes do compósito, com destaque na relação ferro-sílica;
- O possível início da fase líquida de sinterização pode gerar o aumento de densidade.

Na análise da cinza pesada:

- O tempo de moagem produz a redução do tamanho das partículas e aglomerados com tamanhos menores do que os elementos utilizados na obtenção dos compósitos;
- O tempo de moagem tem grande efeito, tanto na forma, no tamanho e na homogeneidade dos aglomerados. As imagens de MEV permitiram visualizar a alteração de morfologia das partículas e o seu refinamento, além da formação de aglomerados;
- O aumento da densidade com o aumento da pressão de compactação indica uma boa densificação para as misturas, independente do tempo de moagem. A densidade é muito mais alta do que os meios suporte desenvolvidos para estruturas verticalizadas de tratamento;
- Todas as misturas apresentaram a curva típica de compressibilidade, na qual a densidade aumenta com o aumento da pressão de compactação, enquanto que a inclinação da curva diminui com o aumento da pressão;
- A porosidade do sinterizado diminui proporcionalmente ao tamanho médio de partículas nas amostras sinterizadas;

- O ferro em pó, nas condições de sinterização é difundido na matriz cerâmica, que apresenta sílica em sua composição, majoritariamente;
- A microdureza aparente vickers aumenta com a diminuição de porosidades, em virtude da homogeneidade das superfícies;
- O índice de vazios do compósito posiciona-se com um valor intermediário entre meios suporte primários, como pedra britada e escória de alto forno, e novas mídias sintéticas, fabricadas em materiais poliméricos.

Na aplicação do compósito Cz-Fe10:

- Houve incremento na remoção de DQO na aplicação com o protótipo em alguns dias sobre o tratamento da ETE convencional, e em nenhum caso o efluente apresentou o parâmetro de DQO acima do padrão de lançamento exigido pela Resolução Consema 128/2006;
- A porosidade apresenta vantagem na formação e recuperação de biofilme, porém apresenta retenção de sólidos, que se não removidos por lavagem do sistema, são carregados para o efluente final, contribuindo para o aumento de DQO;

8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.

- Trabalhar com novos formatos de corpos de prova, aumentando o índice de vazios para aproximação aos meios suporte sintéticos presentes no mercado;
- Testar composições que possam diminuir a densidade do material, a fim de aproximá-los de meios suporte difundidos no mercado;
- Testar corpos de prova com menores porosidades para comparativo na menor retenção de sólidos no sistema;
- Avaliar juntamente com a remoção de DQO, a presença de sólidos suspensos no efluente tratado;
- Aumentar o tempo de detenção hidráulica no sistema protótipo para aumentar a eficiência no tratamento;
- Aplicar o protótipo em tratamento terciário e avaliar sua eficiência na remoção de nutrientes como nitrogênio e fósforo;
- Substituição do agente de ligação, para que o mesmo não sofra efeito de oxidação em exposição ao efluente.
- Para aumentar as eficiências pode-se utilizar recirculação de efluente.

REFERÊNCIAS

- [1] MARSHALL, F.M. HOLDEN J., GHOSE C., CHISALA,B. KAPUNGWE E., VOLK J. **Contaminated irrigation water and food safety for the urban and peri-urban poor: appropriate measures for monitoring and control from field research in India and Zambia**, Inception Report DFID Enkar R8160, SPRU, University of Sussex, 2007.
- [2] RAJASULOCHANA P. *, PREETHY V. **Comparison on efficiency of various techniques in treatment of waste and sewage water – A comprehensive review**. *Resource-Efficient Technologies* v.2 p.175–184, 2016.
- [3] PESSÔA, C. A.; JORDÃO, E. P. **Tratamento de esgotos domésticos**. 4 ed Rio de Janeiro: Ed ABES, 2005. 683 p.
- [4] ALMEIDA P.G.S. **Efeito de diferentes tipos de meio suporte no desempenho de filtros biológicos percoladores aplicados ao pós-tratamento de efluentes de reatores UASB, com ênfase na nitrificação**. 2007. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG). Programa de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos da Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2007.
- [5] MELO, L. F.:**Biofilm formation and its hole in fixed film process**. In: MARA, D.; HORAN, N. *The handbook of water and wastewater microbiology*. Elsevier, 2003. p. 819
- [6] IZIDORO J. C.: **Estudos sobre a remoção de íons metálicos em água usando zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão**. 2012. Dissertação (Mestrado): Universidade de São Paulo (USP). Instituto De Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo, 2012.
- [7] BARRERA K., BRISO A., IDE V., MARTORANA L., MONTES G., BASUALTO C, BORRMANN T., VALENZUELA F., **Treatment of acidic mine drainage in an adsorption process using calcium silicate modified with Fe(III)**. *Hydrometallurgy* v. 172 p. 19–29, 2017.
- [8] TRACTEBEL ENERGIA.:**Sustentabilidade** Disponível em: <<http://www.tractebelenergia.com.br/wps/portal/internet/sustentabilidade/meio-ambiente/gestao-ambiental/usinas-termeletricas>> Acesso em: 15/04/2015.
- [9] TRUDEL, Y.:**Introduction to Metal Powder. Production and Characterization**. ASM Metals Handbook. Vol. 7 - Powder Metal Technologies and Applications. ASM International, 9ª Edition, p. 83-88, 1998.
- [10] WERMUTH D. P.:**Análise das propriedades físicas do compósito cobre e cinzas leves de carvão produzido por metalurgia do pó**. 2015. 90f. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalurgia e de Materiais. Porto Alegre, 2015.
- [11] CISESKI T. M. B.:**Influência da moagem de alta energia da cinza pesada obtida da queima em termoelétrica no compósito Cinza-20Fe**. 2015. 84f. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalurgia e de Materiais. Porto Alegre, 2015.
- [12] BROGNI A.:**Obtenção de cermet por metalurgia do pó convencional a partir da utilização da cinza leve proveniente da queima do carvão mineral em termoelétrica**. 2013. 73f. Dissertação (Mestrado). Universidade

- Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalurgia e de Materiais. Porto Alegre, 2013.
- [13] THIESEN G. T S.: **Utilização de compósitos de cinza pesada e ferro, obtidos via metalurgia do pó, para utilização como meio suporte de biofilme em filtro biológico percolador.** 2014. 60f. Trabalho de Conclusão (Graduação). Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Sul-Riograndense (IFSUL). Curso de Engenharia Mecânica. Sapucaia do Sul, 2014.
- [14] MOTTA, C. A. O.: **Utilização da cinza mosca leve ligado ao compósito Ferro-Cobre-Grafita em processo de metalurgia do pó.** 2013. 112f. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalurgia e de Materiais. Porto Alegre, 2013.
- [15] TAVARES A.C. MARTINS V., WERMUTH D. P. WIRTI S.G. SCHAEFFER L. **Estudo de propriedades de alumínio reforçado 50 % de carga de cinza leve proveniente da queima de carvão termoelétrico.** In: Seminário de Inovação e Tecnologia do Instituto Federal Sul-Rio-Grandense (IFSul), 2, 2013. Sapucaia do Sul,.
- [16] MARTINS, V. SCHILLING, V.V.B., BROGNI, A., SCHAEFFER, L.: **Efeito da Temperatura de Sinterização do Cermet Composto com Cinza e 20% de Ferro.** In: Encontro da Metalurgia do Pó ,9, 2012. Conferência Internacional de Metalurgia do Pó, 3, 2012. SENAFOR. Porto Alegre.
- [17] TAVARES, A.C., MARTINS, V., AGUSTINI, R., MARIOT, P., SCHAEFFER, L.: **Obtenção de Cermets por Metalurgia do Pó Convencional a partir da Utilização das Cinzas da Queima de Carvão Mineral.** In: Encontro da Metalurgia do Pó ,9, 2012. Conferência Internacional de Metalurgia do Pó, 3, 2012. SENAFOR. Porto Alegre.
- [18] VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos- princípio de tratamento biológico de águas residuárias.** 3 ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental; Universidade Federal de Minas Gerais, 2005; Vol 1. 452 p.
- [19] Z. QINGLIANG, Z . HUIYUAN, W. KUN, W. LIANGLIANG, L. JINLI, L. YU. **Removal and transformation of organic matters in domestic wastewater during lab-scale chemically enhanced primary treatment and a trickling filter treatment.** Journal of Environmental Sciences, v.25 p. 59–68. 2013.
- [20] METCALF, L ; EDDY H.P.: **Wastewater engineering – treatment, disposal and reuse.** 4rd. ed. McGraw-Hill, Inc. New York, 2003. 1856 p.
- [21] S.I. ABOU-ELELAA,, M.E. FAWZYA, A.S. EL-GENDYB. **Potential of using biological aerated filter as a post treatment for municipal wastewater.** *Ecological Engineering.* v. 84 p. 53–57. 2015.
- [22] PARKER, D.; LUTZ, M.; BENSGT, A.; ASPERGREN.: **Effect of operating variables on nitrification rates in tricklingfilters.** Water Environment Research. v. 67, n. 7. p. 1111-1118. 1995.
- [23] WIJEYEKOON, S.; MINO, T.; SATOH, H.; MATSUO T. **Effects of substrate loading rate on biofilm structure.** *Water Research,* v. 38, p. 2479-2488. 2004.
- [24] ALMEIDA, P.G.S.; OLIVEIRA, S.C.; CHERNICHARO, C.A.L. **Operação de filtros biológicos percoladores pós-reatores UASB sem a etapa de decantação secundária.** Engenharia Sanitária e ambiental-ABES, v. 16, no.2, p.281-290, 2011.

- [25] GONÇALVES, R. F.; CHERNICHARO, C.A.L.; NETO, C.O.A., SOBRINHO, P.A.; KATO, M.T.; COSTA, R.H. R.; AISSE, M. M.; ZAIAT, M. **Pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios por reatores com biofilme.** Pós tratamento de efluentes de reatores anaeróbios. PROSAB/FINEP. 1. ed. Rio de Janeiro. Segrac, 2001. 544 p.
- [26] IEA - INTERNATIONAL ENERGY AGENCY – **STATISTICS** Disponível em: <http://energyatlas.iea.org/?subject=2020991907> Acesso em 10/08/2017.
- [27] WCI - World Coal Institute.: **The Coal Resource: a Comprehensive Overview of Coal.** London, 2005. Disponível em <[HTTP://www.worldcoal.org](http://www.worldcoal.org)> Acesso em 10/08/2017.
- [28] BORBA, R. F. **Carvão Mineral.** 2001. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br/assets/galeriadocumento/balancomineral2001/carvao.pdf>> Acesso em 25/06/2017.
- [29] QUEROL X. *et al.* **Synthesis of zeolites from coal fly ash: in overview.** *International Journal of Coal Geology*, v.50, p.413-423, 2002.
- [30] DEPOI, F.S.; POZEBON, D.; KALKREUTH, W.D. **Chemical characterization of feed coals and combustion-by-products from Brazilian power plants.** *International Journal of Coal Geology*. v. 76, p. 227-236, 2008.
- [31] CALLISTER, W.D.Jr.: **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma introdução.** LTC Editora. 7. ed. 2008.
- [32] BECHMANN, R. **Elastic and Piezoelectric Constants of Alpha-Quartz.** *Physical Review*, v. 110, n. 5, 1958.
- [33] BANSAL, N. P. AND DOREMUS, R. H. **Handbook of Glass Properties.** San Diego, United States. Ed. Academic Press, 1986, 686 p.
- [34] KRELL, M.; MA, H. **Nanocorundum - Advanced synthesis and processing.** *NanoStructured Materials*, v.11, n.8, p. 1141-1153, 1999.
- [35] BAGWELL, R. B.; MESSING, G. L. **Critical factors in the production of sol-gel derived porous alumina.** *Key Engineering Materials*, v.115. p. 45-63, 1996.
- [36] MALHOTRA V. M.; MEHTA P. K. **Pozzolanic and Cementitious Materials. Advances in Concrete Technology.** Canada. Taylor & Francis, 1996. Vol 1.
- [37] ROCHA, J. C.; JOHN, V. M.: **Utilização de resíduos na construção Habitacional.** Coleção Habitare Vol. 04. Porto Alegre: Associação Nacional de Tecnologia do Ambiente Construído – ANTAC, 2003.
- [38] LEANDRO, R. P. **Estudo laboratorial acerca da possibilidade de aproveitamento da cinza pesada de termelétrica em bases e sub-bases de pavimentos flexíveis.** 2005. 195f. Dissertação (Mestrado). Universidade de São Paulo (USP). Escola de Engenharia de São Carlos, São Paulo, 2005.
- [39] LEVANDOWSKI, J. ; KALKREUTH, W. **Chemical and petrographical characterization of feed coal, fly ash and bottom ash from the Figueira Power Plant, Paraná, Brasil.** *International Journal of Coal Geology*. v. 77, p. 269-281, 2009.
- [40] CHIAVERINI, V. **Metalurgia do pó.** São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais – ABM, 4. Ed. 2001.
- [41] THÜMLER, F. OBERACKER, R.: **An introduction to powder metallurgy.** Cambridge, Great Britain: The institute of Materials, p. 1 a 5, 1993.
- [42] NEVES, M. D. M. **Sinterização de misturas de pós de ligas de ferro para aplicações automotivas.** 2005. 131f. Tese de Doutorado. Universidade de

- São Paulo (USP). Instituto De Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2005.
- [43] KNEWITZ, F. L. **Estudo comparativo de amostras de NiTi produzidas por metalurgia do pó**. 2009. 74f. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalurgia e de Materiais. Porto Alegre, 2009.
- [44] QUALISINTER.: Disponível em: <http://www.qualisinter.com.br/Processo.html>
Acesso em: 18/07/2017.
- [45] PÓ, GRUPO SETORIAL DE METALURGIA DO. **A Metalurgia do Pó: Alternativa econômica com menor impacto ambiental**. Grupo setorial de Metalurgia do Pó, Rio de Janeiro, Brasil, p. 37-100, 2009.
- [46] SANDEROW, H. **Management & Engineering Technologies - Powder Metallurgy Methods and Design**. *ASM Metals Handbook v7 - Powder Metal Technologies and Applications*. ASM International, 9. Ed., p.23-24, 1998.
- [47] POQUILLON D. et al. **Cold compaction of iron powders—relations between powder morphology and mechanical properties Part I: Powder preparation and compaction**. *Powder Technology*. v. 126, p. 65– 74, 2002.
- [48] SILVA J. F. **Estudo da Síntese e Sinterização de Pós Compósitos do Sistema Ta-Cu**. 2008. 75f. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Natal, 2008.
- [49] SURYANARAYANA, C. IVANOV, E. BOLDYREV, V.V. **The science and technology of mechanical alloying**. *Materials Science and Engineering, Elsevier Science* v. 304–306, p. 151–158, 2001.
- [50] TORRES, C. S. **Estudo da Moagem de Alta Energia e Sinterização de Metal Duro WC-Ni**. 2009. 81f. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalurgia e de Materiais. Porto Alegre, 2009.
- [51] GERMAN, R. M. **Powder Metallurgy Science**. *Metal Powder Industries Federation*. 2. ed. Princeton, 1994.
- [52] CHINELATTO, S. A. **Sinterização de pós ultra-finos de Alumina para obtenção de cerâmicas densa e com pequenos tamanhos de grãos**. 2002. Tese (Doutorado). Universidade Federal de São Carlos (UFSCAR). São Carlos, 2002.
- [53] TINKLEPAUGH, J. R. **Ceramics**. *New York: Reinhold Publishing Corporation*. 1960.
- [54] ASM METALS HANDBOOK. **Ceramics and Glasses**, v. 4, p.260-269, 1991.
- [55] LEE, W. E.; RAINFORTH, W.M. **Ceramic Microstructures: Property Control by Processing**. London, Chapman & Hall, 1994.
- [56] DANIEL, I. M. ; ISHAI, O. **Engineering mechanics of composite materials**. *New York: 2nd. ed. Oxford University Press*, 1994.
- [57] VENTURA A.M.F.M. **Os Compósitos e a sua aplicação na Reabilitação de Estruturas metálicas**. *Ciência e Tecnologia dos Materiais*. v.21 p.3-4. Lisboa, 2009.
- [58] HERAKOVICH, C. T. **Mechanics of fibrous composites**. *New York: John Wiley & Sons*, 1998.
- [59] VLACK, V.; HALL, L. **Princípio da ciência dos materiais**. Tradução: Eng. Luiz Paulo Camargo Ferrão. São Paulo. Edgar Blücher, 1970.

- [60] VEPREK, S.; MARITZA G.J. VEPREK-HEIJMAN, KARVANKOVA, P.; PROCHAZKA, J. **Different approaches to superhard coatings and nanocomposites** *Thin Solid Films* v. 476 p1–29 2005.
- [61] SEKUNOWO O.I., DUROWAYE S.I. LAWAL G.I.. **Synthesis and characterisation of iron millscale particles reinforced ceramic matrix composite.** *Journal of King Saud University – Engineering Sciences* , In Press 2017.
- [62] DUROWAYE S. I., SEKUNOWO O. I., LAWAL A. A.I., OJO O. E. **Development and characterisation of iron millscale particle reinforced ceramic matrix composite.** *Journal of Taibah University for Science* v.11.p. 634–644, 2017.
- [63] SHAHABODIN E., HEYDARI M. S., BAHARVANDI H. R., EHSANI N. **Effect of iron on the wetting, sintering ability, and the physical and mechanical properties of boron carbide composites: A review.** *Journal of Refractory Metals and Hard Materials.* v.57. p.78–92, 2016.
- [64] SANTOS, A. M. MALISKA, A. N. KLEIN, W. RISTOW, JR. MUZART, J. L. R. **Debinding of injected parts using an abnormal glow discharge.** *Materials Science and Engineering*, v. 407, p. 71-76, 2005.
- [65] KIM, K. HYEONG, C. CHUL-JIN, Y. BYONG, T. L. **Fabrication and material properties of Powder injection molded Fe sintered bodies using nano Fe powder.** *Materials Letters.* v. 61, n. 4–5, p. 1218–1222, 2007.
- [66] FIGUEREDO, A. M. **Comportamento mecânico de cermets UgOg-Al** Dissertação (Mestrado). 1982. 91f. Universidade de São Paulo (USP). Instituto De Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 1982.
- [67] TIEN C. **Magnetic properties of a cermet on the base of Al₂O₃.** *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* Russia, Journal of Magnetism and Magnetic Materials v. 220, p.147-151, 2000.
- [68] SOMMERS A. , WANG Q., HAN X., T'JOEN C., PARKD Y., JACOBI A. **Ceramics and ceramic matrix composites for heat exchangers in advanced thermal systems - A review.** *Applied Thermal Engineering* v.30 p. 1277-1291, 2010.
- [69] ROSSO M. **Ceramic and metal matrix composites: Routes and properties.** *Journal of Materials Processing Technology.* v.175 p.364–375, 2006.
- [70] F.L. MATTHEWS, R.D. RAWLINGS, **Composite Materials: Engineering and Science**, Chapman & Hall, 1994.
- [71] NUVOLARI, A. **Esgoto sanitário : coleta transporte tratamento e reuso agrícola.** São Paulo: Edgard Blücher, 2003. 565 p.
- [72] SILVA, C. R.; CONCEIÇÃO, C. D.C.; BONIFACIO, V. G.; FATIBELLO FILHO, O. TEIXEIRA, M. F. S. **Determination of the chemical oxygen demand (COD) using a copper electrode: a clean alternative method.** *Journal of Solid State Electrochemistry.* v.13. p.665–669, 2009.
- [73] MA, C.; TAN, F.; ZHAO, H.; CHEN, S.; Quan, X. **Sensitive amperometric determination of chemical oxygen demand using Ti/Sb–SnO₂ /PbO₂ composite electrode.** *Sensors and Actuators B: Chemical*, v.155. p.114–119, 2011.
- [74] ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard Test Method for Compressibility of Metal Powders in Uniaxial Compaction** (ASTM B331). In: 2010 annual book of ASTM standards.

- [75]ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard Test Method for Apparent Density of Free-Flowing Metal Powders Using the Hall Flowmeter Funnel** (ASTM B212 – 13). In: 2013 annual book of ASTM standards.
- [76]MPIF - **Metal Powder Industries Federation. Standard Test Methods for Metal Powders and Powder Metallurgy Products**, 2012 Edition.
- [77]ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard Test Method for Microindentation Hardness of Materials**. (ASTM ASTM E 384 – 13). In: 2013 annual book of ASTM standards.
- [78]AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION; AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION & WATER ENVIRONMENT FEDERATION. :**Standard Methods for the examination of water and wastewater**.Washington (USA): 22° Edition, 2012.
- [79]RIO GRANDE DO SUL, CONSELHO ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE – CONSEMA – RESOLUÇÃO 128 /2006 - **Dispõe sobre a fixação de Padrões de Emissão de Efluentes Líquidos para fontes de emissão que lancem seus efluentes em águas superficiais no Estado do Rio Grande do Sul** (2006).
- [80]KUMAR A. , MOHANTA K., KUMAR D., PARKASH O. **Green properties of dry-pressed alumina compacts fabricated using sucrose as binder**. *Ceramics International* v.40. p.6271–6277,2014.
- [81]KUMAR R., BHARGAVA P. **In situ-growth of silica nanowires in ceramic carbon composites**. *Journal of Asian Ceramic Societies*. v.5, p.304–312, 2017.
- [82]IVASHUTENKO A.S., ANNENKOV Y.M., SIVKOV A.A., **Double-action magnetic-impulse compaction of oxide nanoceramics**, *Journal Naukoved*. v.2. p.1–8, 2013. Disponível em (<http://naukovedenie.ru/PDF/13teng213.pdf>). Acesso em 12/11/2017.
- [83]BARRACLOUGH K.G., LONI A., CAFFULL E., CANHAM L.T., **Cold compaction of silicon powders without a binding agent**. *Materials Letters* v.61. p. 485–487,2007.
- [84]AL-QUERESHI, H. A.; GALIOTTO, A. e KLEIN, A.N. **On the Mechanical of Cold Die Compaction for Powder Metallurgy**. *Journal of Material Processing Technology* v. 166, p. 135-143, 2005.
- [85] SABEDOT S., SUNDSTRON M.G., BÖER S. C., SAMPAIO C. H., DIAS R. G. O., RAMOS C. G. **Caracterização e aproveitamento de cinzas da combustão de carvão mineral geradas em usinas termelétricas**. *Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração*, v.12, n. 3, p.244-250, 2015.
- [86]ORTEGA, F. S. *et. al.* **Influência dos modelos de Alfred e de Andreasen sobre a microestrutura e densidade a verde de compactos cerâmicos obtidos por colagem ou prensagem**. *Cerâmica*. São Carlos. v. 43, p.183 – 189, 1997.
- [87]HEWITT, S. A.; LAOUI, T. e KIBBLE, K. K. **Effect of Milling Temperature on the Synthesis and Consolidation of Nanocomposite WC-10Co Powders**. *Internacional.Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, v. 27, p. 66-73, 2009.
- [88]DENG, Z.Y., FUKASAWA, T., ANDO, M., ZHANG, G.J., OHJI, T. **Microstructure and Mechanical Properties of Porous Alumina Ceramics**

- Fabricated by the Decomposition of Aluminum Hydroxide.*** *Journal of the American Ceramic Society.*v.84. p.2638-2644, 2001.
- [89]VANVIVERE, P.; KIRSHMAN, D.L. ***Attachment stimulates exopolysaccharide synthesis by bacterium.*** *Applied and environmental technology.* v.59. p.3280-3286, 1993.
- [90]CIRNE, A. R. C.; NETO, C. O. A.; MELO, H. N. S.; ARAÚJO, A. L. C. (2007). ***Avaliação comparativa de filtros anaeróbios contendo diferentes materiais de enchimento.*** In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 24, 2007.
- [91]AMJRES, H.; BÉJAR, V.; QUESADA, E.; CARRANZA, D.; ABRINI, J.; SINQUIN, C. ***Characterization of haloglycan, an exopolysaccharide produced by Halomonasstenophila HK30.*** *International Journal of Biological Macromolecules.* v. 72. p.117-124, 2015.
- [92]BELLONI D. F. ***Desempenho de um filtro biológico aerado submerso utilizando como meio suporte tampas de garrafas PET.*** 2011. 85f. Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual de Maringá. Programa De Pós-Graduação Em Engenharia Urbana. Maringá, 2011.
- [93]SANTOS, A.S.P. ***Avaliação de desempenho de um filtro biológico percolador em diferentes meios suporte plásticos.*** 2005. 81f. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia Civil. Rio de Janeiro, 2005.
- [94]NGUYEN, K.M. ***Description et modélisation des films biologiques aérobies.*** 1989. 235f. Tese (Doutorado), *L'Institut National des Sciences Appliquées* (INSA), Toulouse, 1989.
- [95]MARTINS V.F. ***Influência do meio suporte e da presença de vegetação o desempenho de filtros biológicos percoladores.*** 2016. 92f. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Viçosa (UFV). Viçosa , 2016.
- [96]FALDINI S. B., ALVES W.J.S. MIRANDA L. F. ***Corrosão em guarda-corpos de aço carbono não revestidos, em uma estação de tratamento de esgotos.*** *Revista Mackenzie de Engenharia e Computação*, v. 11, n. 1, p. 80-89
- [97]YOSHIMURA H. N., MOLISANI A. L., SIQUEIRA G. R., DE CAMARGO A. C., N. NARITA E., CESAR P. F., GOLDENSTEIN H.:***Effect of porosity on mechanical properties of a high purity alumina.*** *Cerâmica* 51. p. 239-251, 2005.
- [98]BRUCH C.A. , ***Sintering Kinetics for the High Density Alumina Process,*** *American Ceramic Society Bulletin.*v.1, p.799-806,1962.
- [99]RANDALL, M. G. ***Sintering theory and practice,*** *John Wiley & Sons: New York/ Chichester/ Brisbane / Toronto / Singapore*, 1996.
- [100]YOSHIHIRO H., SHIMONOSONO T., SAMESHIMA T., SAMESHIMA S. ***Compressive mechanical properties of porous alumina powder compacts.*** *Ceramics International* v.40. p. 2315–2322, 2014.
- [101]SANADA, M.M. RASHADA, E.A. ABDEL-AALA, M.F. EL-SHAHATB. ***Mechanical, morphological and dielectric properties of sintered mullite ceramics at two different heating rates prepared from alkaline monophasic salts.*** *Ceramics International*,v. 39. p. 1547–1554, 2013
- [102]MARTINS, V., BÖESCH P.R. SCHILLING, V.V.B., BROGNI, A., SCHAEFFER, L.: ***Efeito da temperatura de sinterização do cermet composto de cinzas da queima de carvão mineral e Ferro.*** In: ABM International Congress ,67, 2012.

- [103] FILHO J. D. **Efeito da adição do ferro e do silício na densificação, microestrutura e propriedades mecânicas do nitrato de silício**. 1994. 129f. Tese (Doutorado). Instituto de pesquisas energéticas e nucleares (IPEN)- Autarquia associada à Universidade de São Paulo (USP). São Paulo, 1994.
- [104] SURYANARAYANA, C. **Mechanical alloying and milling**. *Progress in Materials Science*, v.46, p. 1-184, 2001.
- [105] ZILNYK, K; CINTHO, O. M. **Influência da Moagem de Alta Energia na porosidade de produtos da metalurgia do pó**. 4º Encontro de Engenharia e Tecnologia dos Campos Gerais. P. 25-28 . Agosto 2008.
- [106] ABDELLAHIA M., BHMANPOURB M., BAHMANPOURC M. **Optimization of process parameters to maximize hardness of metal/ceramic nanocomposites produced by high energy ball milling**. *Ceramics International* v. 40, p.16259–16272, 2014.
- [107] RAJABI A., GHAZALI M.J., DAUD A.R.. **Chemical composition, microstructure and sintering temperature modifications on mechanical properties of TiC-based cermet – A review**. *Materials and Design*. v.67 p.95–106, 2015.
- [108] BILOTTA P., LIMA A. B. B. V., DANIEL L. A. **Análise de desempenho do carvão ativado e anéis de polietileno em biofiltro aerado para o pós-tratamento de esgoto sanitário**. *REVISTA AIDIS de Ingeniería y Ciencias Ambientales: Investigación, desarrollo y práctica*. v. 5, n.2, p. 37 – 44, 2012.
- [109] ALMEIDA P.G.S. **Remoção de matéria orgânica e nitrogênio em filtros biológicos percoladores aplicados ao pós-tratamento de efluentes de reatores UASB**. 2012. Tese (Doutorado). Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG). Programa de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos da Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2012.

APÊNDICE

Medições de Microdureza das amostras sinterizadas (HV)

P	2 horas moagem			4 horas moagem			8 horas moagem	Ferro
	100MPa	200MPa	300MPa	100MPa	200MPa	300MPa	100MPa	Fe
Média	818,19	941,79	1064,59	1066,88	1146,36	1343,41	1368,97	462,49