

Estudos dos Gases Produzidos no Processo de Endurecimento do Aço SAE por Meio de Cementação Sólida

Márcio José Dias ¹
Diego Freire Vieira ²
Eduardo Coelho da Mata Faria ³
Vitor Silva Menezes ⁴
Almiro Martins da Silva Neto ⁵

RESUMO:

O processo de cementação sólida é realizado para a obtenção do endurecimento da camada superficial do aço com baixo teor de carbono. Para tanto, o aço é aquecido a temperaturas acima de 900°C em contato com um agente carburante rico em carbono. Após a reação ocorre uma dissociação térmica e consequente liberação de gases como: monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂) e dióxido de nitrogênio (NO₂), além do composto óxido de sódio (Na₂O). Este trabalho estimou a composição dos gases gerados por meio da análise de Fichas de Informação de Segurança de Produtos Químicos (FISPQ); em seguida as reações envolvidas foram analisadas estequiometricamente e os resultados foram comparados às tabelas de níveis de emissão permitidos segundo a Norma Regulamentadora: NR-15 (Atividades e Operações Insalubres). A discussão sobre os gases de maior nocividade a saúde humana podem viabilizar estudos e propostas de escolha de Equipamentos de Proteção Individual (EPI), bem como a determinação dos tempos máximos de exposição do profissional.

Palavras chave: Tratamentos Termoquímicos; Segurança no trabalho; Equipamentos de proteção individual e coletivo; Norma Regulamentadora; Insalubridade.

¹ Mestre em Engenharia Agrícola pela Universidade Estadual de Goiás – UEG. Docente no Centro Universitário de Anápolis – UniEVANGÉLICA. Coordenador Técnico de Curso na Faculdade de Tecnologia-SENAI. Brasil. marciojosedias78@gmail.com

² Graduação em Andamento em Engenharia Mecânica no Centro Universitário de Anápolis – UniEVANGÉLICA. Brasil. diegofreirecnc@gmail.com

³ Graduação em Andamento em Engenharia Mecânica no Centro Universitário de Anápolis – UniEVANGÉLICA. Brasil. eduardocoelhofaria@hotmail.com

⁴ Graduação em Andamento em Engenharia Mecânica no Centro Universitário de Anápolis – UniEVANGÉLICA. Brasil. vitormenezes15@gmail.com

⁵ Mestre em Engenharia Aeronáutica e Mecânica pelo Instituto Tecnológico de Aeronáutica – ITA. Docente no SENAI. Brasil. almiro.senai@sistemafieg.org.br

A preocupação com questões ambientais no final do século XX ampliou-se para diversos âmbitos da sociedade, tais como o econômico, político, social, científico e tecnológico de tal modo que se tornou indiscutível a existência de uma crise ecológica (Dias 2007).

Para Faria (2000), os impactos ecológicos na vida quotidiana das sociedades têm sido grandes, afetando a qualidade de vida das pessoas e colocando uma interrogação nos modelos de desenvolvimento social e econômico adotados pelas mesmas.

Analisando os dados apresentados por Silva (2003) apud Zaror (2002).

Nos anos 70, com o aumento significativo de indústrias poluidoras, o mundo começou a se preocupar com os efeitos danosos da poluição. As empresas, porém, não se preocupavam com as fontes geradoras de poluição, mas apenas com formas de minimizá-las. No fim da década percebeu-se que apenas com controle não seria possível evitar os impactos ambientais. A década de 1980 ficou marcada pelos grandes acidentes causados pelas indústrias químicas, como o incêndio na fábrica da Sandoz (Suíça, 1986), que contaminou o rio Reno com uma série de produtos tóxicos; e o pior deles, em Ophal (Índia, 1984), onde um vazamento de isocianato de metila matou 2.800 pessoas e intoxicou cerca de 200.000. Como consequência desses acidentes, iniciou-se a fase de planejamento ambiental, pois se verificou que apenas o controle não era mais aceito como alternativa tecnicamente viável. (Silva 2003 apud Zaror 2002).

Seiffert (2007) sintetiza que as empresas tornaram-se expostas a cobrança de posturas mais ativas com relação à responsabilidade sobre seus processos industriais, resíduos e efluentes produzidos e descartados. Adicionalmente, segundo Tachizawa (2010), menores margens de lucro combinados com exigências de qualidade e postura éticas crescente dos consumidores de produtos e serviços (advento do mercado verde) reforça as pressões impostas às organizações.

O produto sólido de outras tentativas da promoção de desenvolvimento econômico frente às questões já citadas foram o surgimento e consolidação internacional da ISO 14000, que objetiva uma organização ambiental efetiva ao ambiente produtivo.

Faria (2000), considera a Organização Internacional para a Padronização (ISO) de grande prestígio o quesito relativo ao acompanhamento de assuntos relativos à qualidade, com o sucesso das normas da série ISO 9000, se constitui como grande responsável pela realização e desenvolvimento destas normas.

Lovins (1999) destaca em seu trabalho mudanças simples no gerenciar dos negócios, considerando a variável ambiental na tomada de decisões, além de levar em conta os benefícios empresariais de hoje e para as gerações futuras.

Os números e tais benefícios se apresentam semelhantemente ao caso de empresas como a 3M, que somando as 270 mil toneladas de poluentes na atmosfera e as 30 mil toneladas de efluentes

nos rios que deixou de despejar no meio ambiente desde 1975, conseguiram economizar mais de US\$ 810 milhões reduzindo a poluição nos 60 países onde atuam (Tachizawa 2010).

Observa-se então que não investir em práticas ambientalmente favoráveis ao desenvolvimento sustentável, o quanto mais rápido possível, pode levar ao sacrifício de benefícios no presente e no futuro, além de acrescentar riscos àqueles que participam de forma direta e indireta de processos de produção.

Os tratamentos termoquímicos visam o endurecimento da camada superficial de aço com baixo teor de carbono, por meio da adição, por difusão, de elementos químicos (carbono, nitrogênio e boro, entre outros) na superfície do aço. Como a difusão desses elementos é feita com o aquecimento do aço entre 300 e 1200 °C é denominado termoquímico (Costa e Silva & Mei 2010).

A cementação é um tratamento termoquímico, ou seja, é empregado para realizar o endurecimento superficial dos aços pela modificação parcial da sua composição em determinadas seções. A aplicação de calor em um meio apropriado e de forma controlada pode alterar a composição do aço em um determinado valor de profundidade, podendo atingir até 2mm de profundidade, dependendo da temperatura de aquecimento e do tempo de permanência na temperatura (Chiaverini 2008a).

Complementa Chiaverini (2008a), que o processo de cementação sólida é muito antigo, pois os romanos já o praticavam, sendo ainda largamente utilizado, principalmente devido aos aperfeiçoamentos que nele tem sido introduzido.

No entanto, tal processo ainda apresenta riscos ambientais e à saúde do operador. Ou seja, quando realizado a imersão ocorre uma dissociação e liberação de gases como: cianeto de sódio (NaCN), monóxido de carbono (CO), composto óxido de sódio (Na₂O), dióxido de nitrogênio (NO₂) dentre outros, que de forma não controlada coloca em risco o meio ambiente e a exposição de intoxicação das pessoas que trabalham diretamente com esse processo.

Diante do exposto, este trabalho objetivou o estudo e a avaliação da emissão dos gases gerados durante a execução do processo, por meio de estudos de Fichas de Informações de Segurança de Produtos Químicos (FISQ), cálculos estequiométricos das reações químicas geradas e em seguida, comparação dos resultados com tabelas de níveis permitidos de acordo com as NR-09 e NR-15.

REVISÃO DE LITERATURA

Para Colpaert (2008 p. 319) “[...] Diferentes tratamentos termoquímicos podem ser aplicados a aços, quando se visa alterar as propriedades superficiais; em geral estes são utilizados quando a combinação de um núcleo tenaz com uma superfície de elevada resistência ao desgaste é desejada”.

Costa e Silva & Mei (2010 p. 147) também coloca que “[...] embora possa ser aplicado com outros propósitos, como o de aumentar a resistência à fadiga, à corrosão, à oxidação em altas temperaturas [...]”.

Chiaverini (2008b p. 130) com base em seus estudos diz que em processos usuais, o teor de carbono após o tratamento deve ser elevado entre 0,8% a 1,0%, sendo que a profundidade de alcance na peça depende do coeficiente de difusão do carbono no aço.

Dois aspectos importantes influenciam o processo de entrada de carbono no aço. O primeiro é o meio em que o aço é carbonetado. O segundo é o processo de difusão do carbono no aço (Colpaert 2008).

Observando o meio em que ocorrerá a cementação Costa e Silva & Mei (2010) coloca que:

As peças de aço são adicionadas em caixas metálicas, a que se adiciona carvão de madeira ou coque, catalisador constituído de uma mistura de 50 a 70% de carbonato de bário com outros carbonatos (cálcio, potássio e sódio) e um óleo ligante ou alcatrão. O carvão de madeira é mais reativo que o coque, entretanto o coque oferece maior resistência mecânica a quente. (Costa e Silva & Mei 2010 p. 153).

Outro fator se relaciona com o fato do tratamento ser realizado acima da zona crítica, na qual a solubilidade do carbono no aço é elevada. Embora a fonte de carbono seja um sólido, o carbono é transportado pelo gás que se forma em torno da peça, que é envolvida pelo meio carbonetante. (Colpaert 2008).

Segundo Chiaverini (2008b p.111), o coeficiente de difusão de carbono no aço relaciona a quantidade de átomos de carbono que migram no retículo cristalino do metal por unidades de área a um determinado período de tempo; a migração ocorre no sentido das regiões com menor concentração de carbono sendo influenciada pela temperatura e a concentração de carbono inicial. Assim, o aço deve estar durante o tratamento termoquímico a uma temperatura em que a solução do carbono no ferro seja espontânea, ou seja, acima da zona crítica (850 a 950 °C), onde o ferro se encontra na fase alotrópica gama.

Dentre os processos de cementação, o mais utilizado é a cementação sólida em caixa. Chiaverini (2008a) afirma que neste processo as peças de aço são colocadas em caixas metálicas, em presença das chamadas misturas carburantes, que geralmente têm em sua composição, um aglomerado

com cerca de 5% a 20% de uma substância ativadora, 5 a 10% de óleo comum ou de linhaça e carvão de madeira, composto que possui elevada pureza, baixo teor de enxofre e razoável resistência ao choque e à abrasão.

Também, “[...] pode-se utilizar uma grande variedade de fornos, pois produz sua própria atmosfera cementante. É ideal para peças que precisam de resfriamento lento após a cementação, como as que serão usinadas antes do tratamento de tempera.” (Costa e Silva & Mei 2010 p. 153).

Por ser um processo simples, que não exige equipamento sofisticado, a cementação sólida é uma técnica utilizada em pequenas instalações industriais e oficinas, onde a cementação deve é aplicada em peças, ferramentas e utensílios eventualmente, não sendo indicada, portanto, a processos industriais de produção de peças em série (Chiaverini 2008a).

METODOLOGIA

Este trabalho foi desenvolvido a partir dos estudos e análises teóricas das FISPQ (Fichas de Informações de Segurança de Produtos Químicos) disponibilizadas pelos fabricantes dos agentes carburantes ricos em carbono, que permitiram reconhecer os gases e suas respectivas quantidades produzidas durante o processo de endurecimento do aço por meio da cementação sólida.

Para tanto, foram realizados cálculos e análises na sequência descrita abaixo:

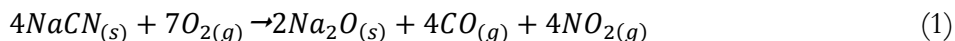
- Montagem das possíveis reações químicas, e em seguida foi realizado o balanceamento das equações. Também foram encontrados os valores das massas moleculares dos reagentes e produtos das reações utilizando a tabela periódica, conforme apresentado no item 3.1;
- Para efeitos de cálculos, definiu-se a proporção de cada componente em 100 g do agente carburante;
- Calculou-se o número de mols para as quantidades de massa de cada componente do agente carburante. Posteriormente foi determinado o número de mols dos produtos da reação de dissociação;
- Calculou-se a massa dos gases gerados na reação utilizando valores de massa de cada componente presente no agente carburante;
- Calculou-se o volume do ambiente onde é realizado o processo de cementação. Esse valor foi utilizado como parâmetro do volume de controle para os cálculos da concentração de cada um dos gases produzidos durante as reações da situação hipotética proposta, conforme apresentado no item 3.2;

- Calculou-se a massa teórica de agente cementante que teria capacidade de produzir quantidades de gases suficientes para atingir as concentrações limites previstas na NR-15 (anexo 11).

Ao final, os resultados foram comparados e classificado de acordo com os limites previstos na NR-15 (Atividades e Operações Insalubres).

1. REAÇÕES QUÍMICAS ENVOLVIDAS NO PROCESSO DE CEMENTAÇÃO

Para que ocorra a realização do tratamento térmico de cementação sólida, o aço é aquecido a temperaturas acima de 900°C, zona em que ocorre completa dissociação térmica do composto cianeto de sódio (NaCN), o principal componente do Cimentox®. A dissociação térmica, também conhecida como pirólise, ocasiona o desprendimento de átomos de carbono (C), sódio (Na) e nitrogênio (N) das moléculas de cianeto; o contato desses compostos com o oxigênio presente na atmosfera, gera uma reação de oxidação, formando como produtos, monóxido de carbono (CO), óxido de sódio (Na₂O) e dióxido de nitrogênio (NO₂), respectivamente. A equação (1) apresenta a estequiometria da reação de pirólise do Cimentox® e formação dos produtos.



Já o monóxido de carbono formado na reação representada pela equação (1), reagindo com o ferro do aço, introduzindo lhe átomos de carbono por difusão através da superfície de contato entre o composto carburante e a peça, liberando dióxido de carbono (CO₂) no meio reacional, conforme a equação (2).



2. DEFINIÇÕES DE PARÂMETROS PARA CÁLCULO DE ÁREA

Para a realização dos cálculos, torna-se necessário definir um volume de controle para o sistema no qual os gases são liberados. Dessa forma, foram definidas as dimensões do ambiente a ser realizado o tratamento termoquímico. Logo, a sala de cementação hipotética utilizada nesse trabalho consiste em um ambiente isolado do meio externo e sem sistema de exaustão. Assim, todo o volume de gases produzidos permanecerá no interior da sala. A sala definida apresenta os seguintes valores de dimensões: 6 m de largura, 8 m de comprimento e 3 m de pé direito. Então, pode-se calcular o volume interno da sala que representa, nas condições descritas, o máximo volume de ar que pode estar presente no recinto, sendo igual a 144 m³.

A norma NR-15 utiliza em sua definição de limites de tolerância aos agentes químicos, valores de massa dos mesmos em unidades de miligrama (mg), dissolvidos em 1m³ de ar ambiente. Portanto, foi preciso realizar cálculos envolvendo proporção, nos quais foi determinado o teor do ar ambiente quando dissolvido no mesmo as massas de gases tóxicos gerados pelas reações durante o processo de cementação.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na tabela 01, estão apresentados os resultados dos cálculos referentes às massas dos gases provenientes da cementação que, quando diluídos no volume de ar da sala, atingem os limites de tolerância para a concentração desses gases no ar, conforme a NR-15 específica. Também apresenta os valores de referência para os graus de insalubridade segundo a referida norma e os limites de tolerância descritos na norma em unidades de massa por volume.

Tabela 01. Valores calculados para limites de tolerância e definições da NR-15

Agentes Químicos	Valores calculados		Valores previstos NR-15/ Classificação	
	Diluição em (m ³)	Limite de tolerância para o volume da sala (mg)	Limite de tolerância NR 15 (mg/m ³)	Grau de Insalubridade a ser considerado no caso de sua caracterização
Monóxido de Carbono (CO)	144	6.192,00	43	Máximo
Dióxido de Nitrogênio (NO ₂)	144	1.008,00	7	Máximo
Dióxido de Carbono (CO ₂)	144	1.010.880,00	7020	Mínimo

Fonte: NR- 15 e adaptado pelo autor.

Logo, para o volume de controle da sala, os valores de massa dos gases que quando diluídos no ar ambiente, tornam o mesmo insalubre são: 6.192, 1.008 e 1.010.880 mg para CO, NO₂ e CO₂ respectivamente.

A NR-15, em seu anexo 11, especifica os limites de tolerância ao contato com agentes químicos de poder toxicológico, classificando-os quanto tipo de risco aos trabalhadores. Assim, os limites de tolerância aos agentes químicos são classificados como valores normais ou valores teto. Para valores normais, a norma prescreve que a avaliação das concentrações dos agentes químicos deve ser realizada por meio de métodos de amostragem instantânea, de leitura direta ou não, devendo ser feita pelo menos a média de dez amostragens por dia em cada ponto onde haja um trabalhador em contato com os gases, com intervalo de, no mínimo vinte minutos entre cada coleta. Porém, para os valores

teto, o limite de tolerância é considerado excedido quando em qualquer momento, uma das concentrações obtidas nas amostragens ultrapassar os valores previstos na norma. Conforme a NR-15, para os gases analisados neste trabalho, apenas o NO_2 é classificado como valor teto sendo dos três gases em estudo, o mais nocivo à saúde humana.

A norma também apresenta a classificação dos graus de insalubridade em máximo, médio e mínimo em decorrência dos danos causados à saúde dos trabalhadores quando excedidos os valores de limite de tolerância às concentrações dos gases. Os dados referentes à essa classificação também são utilizados para os cálculos de adicional de insalubridade aos trabalhadores enquadrados em tal situação funcional.

1. ANÁLISE DO AGENTE CARBURANTE

Na tabela 02, estão apresentados os resultados dos cálculos referentes às massas do agente carburante capazes de liberar os gases na quantidade em que o limite de tolerância da NR-15 seja atingido.

Tabela 02. Limites de tolerância encontrados para o agente cementante

Gases liberados durante a cementação			
	CO	CO₂	NO₂
Massa do agente carburante (g)	80,3	16.677,8	7,9

Fonte: O Autor.

Ou seja, para que a concentração de CO no ar seja considerada acima dos limites permitidos, é necessário ocorrer a completa dissociação de 80,3 g do agente carburante. Para o CO_2 e o NO_2 as quantidades de agente cementante são 16.677,8 e 7,9 g, respectivamente. Pode-se perceber que o limite de tolerância referente ao gás CO_2 é bem maior do que para os demais gases. Logo, para que o mesmo seja atingido, maiores quantidades de agente carburante devem ser reagidos. Porém, deve-se ter o cuidado ao executar o procedimento de cementação pois, mesmo que a quantidade de Cimentox® utilizada não represente risco de intoxicação aos trabalhadores por acréscimo de CO_2 no ambiente, ela pode gerar intoxicação por respiração dos gases CO e NO_2 que apresentam menores valores de limite de tolerância conforme a norma NR-15.

CONCLUSÃO

Com base nos resultados pode-se concluir que:

Os gases monóxidos de carbono CO e NO_2 são classificados como grau MÁXIMO de insalubridade quando os limites de tolerância são atingidos, por oferecerem maior risco aos

colaboradores, sendo que o limite de concentração de NO₂ é definido como valor teto, não devendo ser atingido em nenhum momento para que a operação seja classificada como não-insalubre.

O gás CO₂ por sua vez, é classificado como grau MÍNIMO de insalubridade de acordo com a norma NR- 15, pois oferece menos riscos à saúde ocupacional dos trabalhadores. Em decorrência disso, o seu limite de tolerância é mais brando do que dos outros gases.

Os valores limites de agentes carburante foram quantificados em 80,25 – 16.677,7 – 7,94, respectivamente para os gases de CO, CO₂ e NO₂. Essas quantidades definem a massa de Cimentox® que, ao ser dissociada pelo aquecimento, gera insalubridade no tratamento termoquímico de cementação sólida.

REFERÊNCIAS

- Baumgarten JF 2003. *Cementação sólida empregando granulado elaborado a partir de carvão vegetal reciclado e ativador de CaCO₃, ecologicamente correto*. UDESC, Joinville.
- Brasil 1978. *Ministério do Trabalho e Emprego - MTE. NR N.º 15: Atividades e operações insalubres*. Brasília, p. 85.
- Brasil 1994. *Ministério do Trabalho e Emprego - MTE. NR N.º 09: Programa de prevenção de riscos ambientais*. Brasília, p. 7.
- Brasil 2001. *Ministério do Trabalho e Emprego - MTE. NR N.º 06: Equipamento de Proteção Individual – EPI*. Brasília, p. 8.
- Chiaverini V 2008a. *Aços e Ferros Fundidos: características gerais, tratamentos térmicos, principais tipos*. 7. ed. ABM, São Paulo, p. 599.
- Chiaverini V 2008b. *Tratamentos térmicos das Ligas Metálicas*. Associação Brasileira de Metalurgia e materiais, São Paulo, p. 263 .
- Colpaert H 2008. *Metalografia dos Produtos Siderúrgicos Comuns*. 3.ed. Edgar BLUCHER, São Paulo.
- Costa e Silva A, Mei PR 2010. *Aços e Ligas Especiais*. 3. ed. Editora Blucher Ltda, São Paulo, v. 1. P. 646.
- Dias R 2007. *Marketing Ambiental: Ética, Responsabilidade Social e Competitividade nos Negócios*. Atlas, São Paulo.
- Faria HM 2000. *Benefícios Econômicos da Gestão Ambiental: uma discussão*. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Produção, Universidade Federal de Itajubá - UNIFEI, Brasil.
- FISPQ – Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos – Cimentox. Empresa Oxigen Soldas Especiais. 2007 [cited 2014 sep]. Available from: <http://www.oxigen.com.br>.
- Kotz JC, Treichel PM, Weaver GC 2009. *Química Geral e Reações Químicas*. Traduzido por: Visconte SA; 6ª ed., Vol. 1. Learning, Rio de Janeiro.

Lovins AB, Lovins LH, Hawken P 1999. A road map for Natural Capitalism. *Harvard Business Review* 77(3):.

Seiffert MEB 2007. *ISO 14001 Sistemas de Gestão Ambiental: Implantação objetiva e econômica*. 3. ed. Atlas, São Paulo.

Tachizawa 2010. *Gestão Ambiental e Responsabilidade Social Corporativa*. 6. ed. Editora Atlas, São Paulo.

Studies of Gases Produced in the Process of Hardening Steel SAE Through Solid Carburizing

ABSTRACT

The solid carburizing process is performed to obtain the hardening of the surface layer of the steel with low carbon content. Thus, the steel is heated to temperatures above 900 ° C in contact with a fuel rich in carbon agent. After the thermal dissociation reaction and consequent release of gas occurs as carbon monoxide (CO), carbon dioxide (CO₂) and nitrogen dioxide (NO₂), in addition to the compound oxide of sodium (Na₂O). This study estimated the composition of the gases generated by analyzing the Information Sheets Security of Chemicals (MSDS); then the reactions involved were stoichiometrically analyzed and the results were compared to the permitted emission levels tables according to the Regulatory Standard: NR-15 (Unhealthy Activities and Operations). The discussion on the gas more harmful to human health can facilitate studies and proposals for choosing Personal Protective Equipment (PPE), as well as the determination of the maximum exposure times professional.

Keywords: Thermochemical Treatments; Safety at Work; Personal Protective Equipment and Collective; Regulatory Standard; Unhealthiness.

Submissão: 24/10/2014

Aceite: 30/06/2015