

## **EFEITO DA MOAGEM DE ALTA ENERGIA SOBRE OS PRODUTOS DA COMBUSTÃO DO CARVÃO MINERAL PARA UTILIZAÇÃO COMO MATERIA PRIMA NA INDÚSTRIA CERÂMICA**

Albuquerque, J. S. V. <sup>(1)</sup>; Silva, S. A. <sup>(1)</sup>, Nogueira, R. E. F. Q. <sup>(1)</sup>  
Universidade Federal do Ceará, Laboratório de Materiais Cerâmicos <sup>(1)</sup>  
Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Campus do Pici,  
Bloco 720, CEP 60455-760, Fortaleza (CE), Brasil. [svalbuquerque@gmail.com](mailto:svalbuquerque@gmail.com).

### Resumo

*Os inúmeros processos industriais de fabricação trazem consigo uma vasta gama de resíduos, que muitas vezes, são depositados inadequadamente no meio ambiente. Nesta conjuntura, cabe à engenharia desenvolver tecnologia e conhecimento científico que permitam incorporar os resíduos no sistema produtivo, de forma a minimizar o volume residual e agregar valor a estes subprodutos que, muitas vezes, apresentam propriedades satisfatórias para diversas finalidades. O presente trabalho tem como objetivo o estudo da ativação mecânica dos Produtos de Combustão do Carvão Mineral (PCCs) submetido à compactação e tratamento térmico pós-moagem. As técnicas de caracterização empregadas para auxiliar no desenvolvimento deste processo foram: difração de raios X, espectroscopia de fluorescência de raios X, e infravermelho. Os resultados mostraram que a ativação mecânica dos pós, feita por meio da moagem de alta energia, proporcionou a formação da fase mulita em temperaturas de sinterização de 1000°C, 1100°C e 1200°C.*

*Palavras-chaves: Moagem de alta energia, resíduos, sinterização.*

### INTRODUÇÃO

O incessante avanço tecnológico, em busca do progresso, consome muita matéria prima na produção de bens que são utilizados para atender a demanda social do mundo moderno. Os inúmeros processos industriais de fabricação trazem consigo uma vasta gama de resíduos, que muitas vezes, são

depositados inadequadamente no meio ambiente. Nesta conjuntura, cabe à engenharia desenvolver tecnologia e conhecimento científico que permitam incorporar os resíduos no sistema produtivo, de forma a minimizar o volume residual e agregar valor a estes subprodutos que, muitas vezes, apresentam propriedades satisfatórias para diversas finalidades.

A realidade objetiva demonstra que a escassez crescente de recursos naturais, aliada à dificuldade de disposição adequada dos resíduos gerados, tem levado pesquisadores a buscar soluções por meio da simbiose industrial. A simbiose industrial vem sendo adotada em vários países do mundo como alternativa para enfrentar a geração de resíduos e como um instrumento de gestão ambiental para promover o desenvolvimento sustentável, visto que busca integrar as atividades econômicas com o meio ambiente e com o bem-estar da comunidade, resultando em benefícios para as esferas econômica, ambiental e social <sup>(9)</sup>.

A discussão sobre os fatores restritivos ou benéficos ao uso dos resíduos gerados na queima de carvão mineral por usinas termelétricas tem sido amplamente divulgada nas publicações científicas <sup>(9, 8, 3)</sup>. Os resultados têm influenciado os pesquisadores a traçarem considerações favoráveis ao uso dos resíduos e, ao mesmo tempo, contribuírem com informações que diminuem as dúvidas quanto às restrições e aumentam o rol dos benefícios. Há unanimidade quanto à importância da caracterização físico-química e mineralógica dos resíduos visando às aplicações industriais. Muitos estudos decorrentes têm sugerido diversas aplicações para os resíduos.

As características químicas das cinzas estão ligadas as transformações que ocorrem conforme a temperatura de queima; portanto, trata-se de um produto bastante heterogêneo. Os elementos que se apresentam com maior abundância e que se denominam "componentes maiores" são: sílica ( $\text{SiO}_2$ ), alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), óxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), óxido de cálcio ( $\text{CaO}$ ). Porém, existem outros elementos denominados de "elementos-traços", como por exemplo, zinco, cobre, cromo, chumbo, mercúrio, fósforo, etc., que são responsáveis pelo potencial tóxico da cinza.

A quantidade de cinzas da queima do carvão mineral brasileiro utilizado em usinas termelétricas gera um dos volumes de resíduos sólidos mais

significativos no Brasil. Estima-se que, na geração de eletricidade, essas usinas produzem anualmente cerca de três milhões de toneladas de cinzas <sup>(4)</sup>.

Esta linha de pesquisa teve como objetivo o estudo da ativação mecânica dos Produtos de Combustão do Carvão Mineral (PCCs) submetido à compactação e tratamento térmico pós-moagem.

## MATERIAL E MÉTODOS

O material que foi utilizado no desenvolvimento desta pesquisa está listado a seguir:

- Produtos da Combustão de Carvão Mineral fornecidos pela empresa MPX - EUA.

Os Produtos da Combustão de Carvão Mineral foram misturados utilizando um moinho de alta energia (Fritsch modelo Pulverisette 6). O tempo de moagem foi de 80 minutos, com paradas a cada 40 minutos, por um intervalo de 10 minutos para evitar o superaquecimento do material final. As amostras foram submetidas à velocidade de rotação de 500 rpm e a relação entre a massa das amostras e a massa das esferas foi de 1:20. A jarra utilizada na moagem foi de poliacetal e as esferas de zircônia. A sinterização das amostras se fez a em patamares de temperaturas de 1000 °C, 1100 °C e 1200 °C e taxa média de aquecimento de 10°C/min. Após esta etapa as amostras foram caracterizadas por fluorescência de raios X utilizando um equipamento Rigaku, modelo ZSX Mini II, difração de raios X em um difratômetro Philips X'Pert X-ray Diffraction System com tubo de cobre  $\theta$ -2 $\theta$  com  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 0,1542$  nm) e por espectroscopia de infravermelho utilizando-se um espectrômetro Nicolet 800 associado a uma célula MTech Pas. A identificação das fases foi realizada utilizando o programa *X'Pert HighScore*.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para facilitar a análise dos resultados das amostras com diferentes temperaturas de sinterização propostas neste trabalho, as mesmas foram nomeadas segundo as iniciais do nome Produtos da Combustão do Carvão

Mineral seguido de quatro dígitos numéricos correspondentes as temperaturas, ou seja, PCM-1000, PCM-1100 e PCM-1200.

#### Fluorescência de Raios X (FRX)

Os resultados da composição química do produto da combustão de carvão mineral, em percentual mássico, expressos na forma de óxidos são apresentados nas Tabelas 01.

**Tabela 01.** Fluorescência de Raios X do Produto da Combustão do Carvão Mineral.

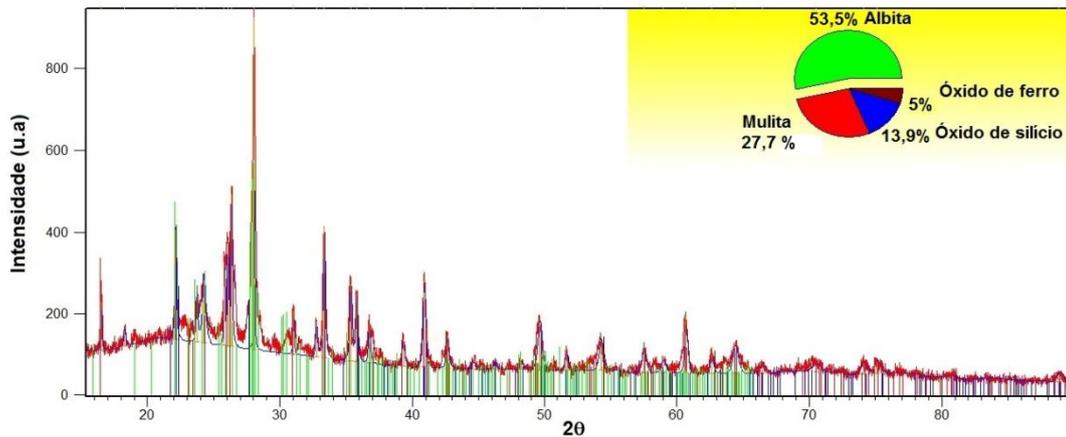
Composição Química	Valor (%)
SiO <sub>2</sub>	43,62
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24,71
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,60
CaO	2,49
K <sub>2</sub> O	2,18
SO <sub>3</sub>	1,67
TiO <sub>2</sub>	1,05
MgO	0,87
-----	17,81

Com a análise química por fluorescência de raios X (Tabela 01), na qual os resultados são expressos em óxidos percentuais, normalizados a 100%, observa-se que o Produto da Combustão do Carvão Mineral é composto principalmente por óxido de silício e óxido de alumínio correspondendo a 68,33 %. O óxido de ferro apresenta-se como o terceiro maior componente, apresentando 6,60 % do total da amostra.

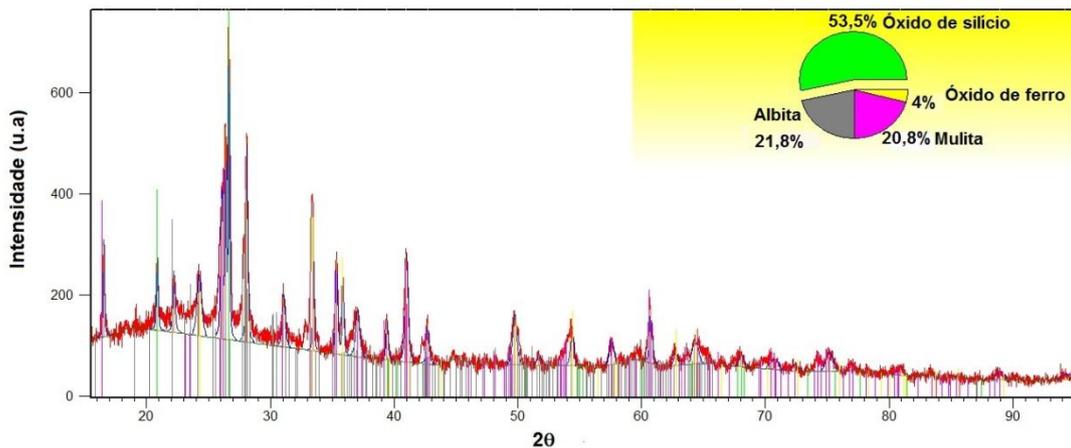
#### Difração de Raios X (DRX)

A difração de raios X é uma das mais importantes técnicas para a caracterização imediata de materiais. Informações importantes sobre parâmetros de cristalinidade e fases presentes foram obtidas pela análise dos difratogramas das amostras.

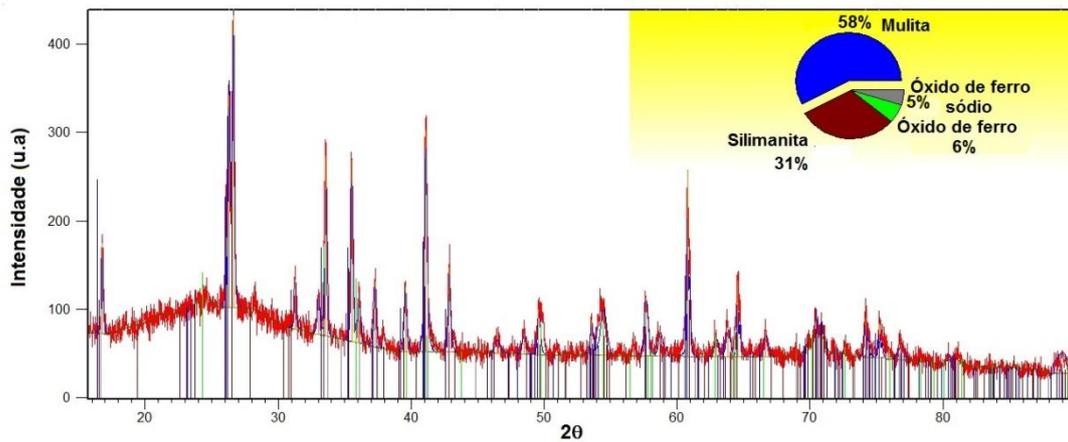
Os difratogramas obtidos do Produto da Combustão do Carvão Mineral após a moagem e a sinterização a 1000°C, 1100°C e 1200°C apresentam um halo amorfo. Os difratogramas e a descrição dos picos cristalinos podem ser vistos nas Figuras 01, 02 e 03. Observa-se que o ápice do halo amorfo encontra-se aproximadamente na região de  $2\Theta - 27^\circ$ , valor bastante coerente determinado por Diamond (1983), o qual correlaciona o ápice do halo amorfo com a quantidade de óxido de cálcio presente no PCC.



**Figura 01.** Difratograma do Produto da Combustão do Carvão Mineral após a moagem e a sinterização a 1000°C.



**Figura 02.** Difratograma do Produto da Combustão do Carvão Mineral após a moagem e a sinterização a 1100°C.



**Figura 03.** Difratoograma do Produto da Combustão do Carvão Mineral após a moagem e a sinterização a 1200°C.

Na Tabela 02 são apresentadas as respectivas fichas cristalográficas empregadas na identificação das fases cristalinas presentes.

**Tabela 02.** Compostos cristalinos presentes nos Produtos da Combustão do Carvão Mineral.

Código de Referência	Nome do Composto	Fórmula Química
084-0752	Albita	$\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$
083-2465	Oxido de Silício	$\text{SiO}_2$
079-1276	Mullita	$\text{Al}_2 (\text{Al}_{2,8}\text{Si}_{1,2}) \text{O}_{9,6}$
084-0310	Óxido de Ferro	$\text{Fe}_2\text{O}_3$
076-2299	Óxido de Ferro Sódio	$\text{FeNaO}_2$
079-1339	Silimanita	$\text{Al}_2 (\text{SiO}_4) \text{O}$

Os resultados de caracterização obtidos pela difratometria de raios X realizado sobre a amostra PCM-1000, PCM-1100 e PCM-1200 revelaram em seu espectro a presença da fase cristalina mullita como também um aumento semiquantitativo referente à mullita. Isso, provavelmente se deve a presença de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{TiO}_2$  contido nos PCCs. Em estudo realizado por Hong e colaboradores (1998) foi observado que a presença de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{TiO}_2$  diminui a energia de ativação da reação do sistema e aumenta a taxa de reação de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  para formar mullita.

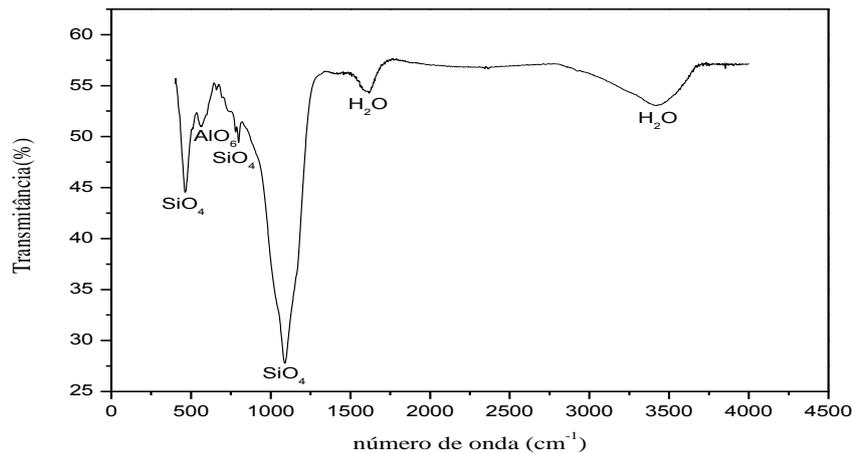
Este material formado por sílica e alumina apresenta elevada resistência, alta refratariedade e inércia química, além de baixos coeficientes de expansão e condutividade térmica, o que torna a síntese desse material a partir de misturas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{SiO}_2$  ou a partir de materiais que apresentem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{SiO}_2$  cada vez mais importantes tecnologicamente nas áreas de cerâmica tradicional e avançada <sup>(6)</sup>.

Segundo Kong et al. (2002), a energia fornecida pelas colisões entre os elementos de moagem e o movimento da jarra durante a moagem de alta energia é alta o suficiente para promover as reações de sistemas multicomponentes próximo à temperatura ambiente. Nesse caso a energia ocasionada pela moagem de alta energia foi suficiente para a formação da fase mulita nas amostras.

Pode-se afirmar que a moagem foi eficiente para redução do tamanho de partículas e aumento energético dos pós devido ao aumento da energia superficial.

#### Espectroscopia de Infravermelho (IV)

Análise complementar com a técnica de espectroscopia de infravermelho feita na região do infravermelho intermediário, ou seja, de  $400\text{ cm}^{-1}$  a  $4000\text{ cm}^{-1}$  identificou as bandas mais significativas em relação à mulita, alumina e quartzo, como indicado nas Figuras 04. Os principais picos de reflexão das amostras, são atribuídos aos grupos funcionais alumina octaédrica ( $\text{AlO}_6$ ), alumina tetraédrica ( $\text{AlO}_4$ ) e tetraedro de sílica ( $\text{SiO}_4$ ) <sup>(1)</sup>. Além disso, identificou também bandas referentes a alguns grupos funcionais adsorvidos nas amostras.



**Figura 04.** Espectroscopia de Infravermelho da amostra PCM-1000, PCM-1100 e PCM-1200.

A banda larga que aparece na região entre 3500 e 1600  $\text{cm}^{-1}$  está associada à água fisicamente adsorvida. A banda em torno de 1608  $\text{cm}^{-1}$  é derivada do modo de deformação das moléculas de água  $\nu_2(\text{H}_2\text{O})$ . O grupo funcional relativo ao CO também está presentes nas amostras, indicando a presença de moléculas de  $\text{CO}_2$  que podem ter se originado do ambiente atmosférico e/ou estiver adsorvidas na superfície do material. Estas bandas podem ser oriundas de impurezas presentes nos reagentes ou de carbonização da água destilada utilizada para a formação das soluções dos reagentes.

## CONCLUSÕES

Através dos resultados obtidos na presente pesquisa, fica evidente que existe a viabilidade técnica de uso do Produto da Combustão de Carvão Mineral na obtenção de mulita em baixas temperaturas como matéria prima cerâmica. Os resultados indicaram que ocorre um aumento semiquantitativo da fase mulita durante o processo de sinterização. Cabe ressaltar que, no presente estudo, somente foi realizada uma análise preliminar das amostras. Os dados obtidos poderão ser utilizados para o desenvolvimento de uma metodologia completa de preparação e caracterização a se realizar em trabalhos futuros.

## AGRADECIMENTOS

Ao CNPQ pelo fomento.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. M. CRIADO; A. FERNA´NDEZ-JIME´NEZ; A. PALOMO, **Alkali activation of fly ash: Effect of the SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O ratio: Part I: FTIR study**, Microporous Mesoporous Mater. 106 (2007) 180–191.
2. DIAMOND, S. **On the glass present in low-calcium and in high-calcium flyashes**. Cement and Concrete Research, Vol. 13, Issue 4, p. 459 – 464, July 1983.
3. EROL, M., KÜÇÜKBAYRAK, S., ERSOY-MERİÇBOYU, A. **Characterization of coal fly ash for possible utilization in glass production**. Fuel 86, p. 706–714, 2007.
4. S. H. Hong and G. L. Messing, "**Anisotropic Grain Growth in Diphas-Gel-Derived Titania-doped Mullite**", J. Am. Ceram. Soc. 81[5], 1269-1277 (1998).
5. LEVANDOWSKI, J.; KALKREUTH, W., **Chemical and Petrographical Characterization of Feed Coal, Fly Ash and Bottom Ash from the Figueira Power Plant**, Paraná, Brazil. Int. J. Coal Geol., v. 77, p. 269-281, 2009.
6. KONG, L. B.; ZHANG, T. S.; CHEN, Y. Z. MA, J.; BOEY, F; HUANG, H. **Microstructural composite mullite derived from oxides via high-energy ball milling process**. Ceram. Int., v. 30, p. 1313-1317, 2004.
7. KONG, L. B.; MA. J.; HUANG, H. MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel phase derived from oxide mixture activated by high-energy ball milling. **Materials Letters**, v.56, p. 238-243, 2002.
8. OZDEMIR, O., ERSOY, B., CELIK, M.S. **Separation of pozzolonic materials from lignitic fly ash of Tuncbilek Power Station**. In: International Ash Utilization Symposium, 4, Lexington, Kentucky, USA, Proceedings, University of Kentucky, p. 216-234, 2001.
9. RYU, T. G., RYU, J. C., CHOI, C. H., KIM, C. G., YOO, S. J., YANG, H. S., KIM, Y. H. **Preparation of Na-P1 Zeolite with High Cation Exchange Capacity from Coal Fly Ash**. Journal of Industrial Engineering Chemistry, v. 12, p. 401-407, 2006.
10. VEIGA, L. B. E.; VEIGA, M. M., **A Simbiose Industrial na Reutilização dos Resíduos Sólidos**. In: 23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, III-177, Campo Grande, MS, 2005.

## **EFFECT OF HIGH ENERGY MILLING ABOUT COMBUSTION PRODUCTS COAL MINING FOR USE AS RAW MATERIAL IN CERAMIC INDUSTRY**

### **ABSTRACT**

The large numbers of industrial manufacturing processes are responsible for a wide range of by-products that may pollute the environment if it is placed in an inadequately way. At this juncture, it is up to engineering to develop technology and scientific knowledge for the internalization of waste in the production system in order to minimize the residual volume and add value to these by-products that often exhibit satisfactory properties for various purposes. The present research) aims to study the mechanical activation of Combustion Products Coal Mining (PCCs) subjected to compaction and post-milling heat treatment. The characterization techniques employed to assist in that process were: X-ray diffraction spectroscopy, X-ray fluorescence and infrared spectroscopy. The results showed that the mechanical activation of powders through High Energy Milling provided the formation of mullite phase at sintering temperatures of 1000 ° C, 1100 ° C and 1200 ° C.

**Key-words:** High energy milling, waste, sintering.