

## COMPREENDENDO A INFLUÊNCIA DA TITÂNIA NO PROCESSAMENTO DA ALUMINA ELETROFUNDIDA MARROM E SUA CARACTERIZAÇÃO PARA APLICAÇÕES ABRASIVAS.

Edmilson Ricelli dos PASSOS<sup>1\*</sup>, José de Anchieta RODRIGUES<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Elfusa Geral de Eletrofusão LTDA. Rua: Júlio Michelazzo, 501, Vila Nossa Senhora de Fátima São João da Boa Vista, SP, Brasil - Cep: 13.872-900.

<sup>2</sup>Departamento de Engenharia de Materiais, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPG-CEM), Universidade Federal de São Carlos, São Carlos-SP, Brasil.

E-mail: [edmilson.passos@elfusa.com.br](mailto:edmilson.passos@elfusa.com.br); [josear@ufscar.br](mailto:josear@ufscar.br)

### RESUMO

*O óxido de alumínio "blue fired" é um material utilizado na fabricação de ferramentas abrasivas, obtido a partir do óxido de alumínio eletrofundido marrom, o qual é submetido a um tratamento térmico e por consequência adquire propriedades físicas superiores ao do óxido de alumínio marrom convencional comercializado no mercado. Nesse contexto, este trabalho aborda desde o processo de eletrofusão da bauxita até a obtenção do óxido de alumínio "blue fired". É também feita uma comparação desse óxido com o óxido de alumínio marrom, utilizando-se para isso diferentes técnicas de caracterização. Com esse trabalho, conclui-se que o controle das variáveis tempo, temperatura e atmosfera do tratamento térmico são fundamentais para a produção do óxido de alumínio "blue fired" otimizado. A coloração azul deste óxido, exigida pelo mercado, é explicada por fenômenos óticos de transição eletrônica e não pela formação da fase titanato de alumínio, como reportam algumas literaturas técnica.*

Palavras-chaves: *abrasivos, alumina eletrofundida marrom, tratamento térmico, titânia, "blue fired".*

## INTRODUÇÃO

A indústria de lixas e rebolos depende fortemente da qualidade de suas matérias-primas, dentre elas os grãos abrasivos. A Elfusa Geral de Eletrofusão LTDA, como produtora de óxido de alumínio eletrofundido, vem investindo na melhoria contínua de seus produtos. Nesse contexto, o chamado óxido de alumínio “*blue fired*” é de grande interesse tecnológico.

O óxido de alumínio “*blue fired*” consiste no óxido de alumínio marrom tratado em altas temperaturas. Com isso o material tem suas propriedades abrasivas otimizadas e adquire uma cor azulada (1). A otimização do tratamento térmico pode ser justificada comparando-se as propriedades físicas do grão de óxido de alumínio marrom convencional com o “*blue fired*”, cujo poder abrasivo e durabilidade são significativamente superiores.

Esse trabalho teve como objetivo avaliar a influência da composição química, do tempo, da temperatura e atmosfera utilizada no tratamento térmico para a produção do óxido de alumínio blue-fired. A coloração azul do óxido de alumínio é justificada por fenômenos óticos de transição eletrônica e não pela formação da fase titanato de alumínio, como encontrada em algumas explicações na literatura técnica (2).

### **Tipos de grãos abrasivos:**

Os grãos abrasivos sintéticos podem ser agrupados em duas grandes classificações. A primeira trata da composição química do material. Alterando o teor de impureza e o tipo de material eletrofundido, as propriedades mecânicas dos abrasivos serão influenciadas (3). A outra classificação se refere à cominuição, que dependendo do processo em que o material é submetido ele terá suas propriedades abrasivas alteradas. Após a eletrofusão e o resfriamento, o lingote é inicialmente britado e segue para os moinhos de rolos. Em seguida, vai para as peneiras de classificação. Como esses processos são de alto impacto e o material é uma cerâmica eletrofundida, o processo de cominuição irá gerar grandes fraturas, resultando em partículas afiadas, imperfeitas e anisotrópicas.

A alumina eletrofundida é basicamente composta de 93 a 99%-p de alumina- $\alpha$  ou corindon e aproximadamente 1 a 7%-p de impurezas (4). A quantidade dessas impurezas irá determinar as características de aplicação dos diferentes tipos de óxido de alumínio eletrofundido. De modo geral, a principal influência dessas impurezas está relacionada com a friabilidade desses materiais, assunto esse que será abordado nos próximos itens deste trabalho. A classificação do óxido de alumínio marrom é feita pelo teor de titânia ( $\text{TiO}_2$ ) que se divide em: baixa titânia ou alta pureza (aproximadamente 1,5%-p de  $\text{TiO}_2$ ) e alta titânia ou baixa pureza (aproximadamente 2,5%-p de  $\text{TiO}_2$ ) (1). Uma razão técnica para essa distinção é que o material de maior pureza (baixo  $\text{TiO}_2$ ) apresenta uma friabilidade superior em relação ao óxido de alumínio branco e inferior ao óxido de alumínio de alta titânia (5). Outra importante propriedade do óxido de alumínio de baixo teor de  $\text{TiO}_2$  é a sua grande capacidade de reposição de suas arestas, a medida que o grão é fraturado, questão fundamental para os abrasivos (1).

#### **Óxidos de alumínio “blue fired”:**

Trata-se de óxidos de alumínio marrons com as mesmas proporções de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  que o óxido de alumínio marrom regular ou óxido de alumínio semi friável quando for o caso, que após a moagem e classificação, o material é submetido a um tratamento térmico a fim de se obter uma coloração azulada conhecida no mercado abrasivo como “blue fired”. Algumas teorias mostram que quando o corindon é tratado a temperatura aproximada de 1280°C, durante 10 horas, a fase titanato de alumínio,  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  (5), surge conferindo ao material a cor azulada após a sua estabilização (6). Porém, no presente trabalho fica comprovado que o  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  não é a fase responsável pela coloração azul do óxido de alumínio “blue fired”. O óxido de alumínio “blue fired” tem como característica o aumento da vida útil dos grãos eletrofundidos marrons (aqueles que não passaram pelo tratamento térmico específico).

#### **Sistema de Produção:**

Na produção de óxido de alumínio eletrofundido, a bauxita bruta é a matéria-prima para a produção de grãos abrasivos à base de alumina. Assim, a bauxita juntamente com um redutor e cavaco de ferro são as matérias-primas

para a fusão, a fim de se produzir óxido de alumínio marrom eletrofundido. Com isso, gera-se uma família de produtos abrasivos contendo quantidades controladas de até 4%-p de dióxido de titânio. O processo de transformação do mineral em seu produto final necessita de um controle químico do percentual de determinados óxidos, pois estes exercem influência direta sobre as propriedades físicas do material. Tal controle é determinado pela adição de agentes redutores durante a fusão, através da estequiometria pré-definida da carga a ser fundida.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Para este trabalho, as amostras foram preparadas a partir de grãos com a granulometria P60 (diâmetro médio de partícula de 0,212mm) e obtidos conforme a norma ANSI B7412 (7). Este trabalho foi realizado utilizando-se o óxido de alumínio semi friável especial (média titânia que foi designado por ASFE), o óxido de alumínio semi friável (baixa titânia que foi designado por ASF) e também o óxido de alumínio regular (alta titânia que foi simbolizado por AR). As composições químicas básicas desses materiais estão mostradas na Tabela 1.

### Preparação das amostras:

As amostras coletadas da linha de produção da Elfusa foram analisadas por fluorescência e difração de raios X para a análise de impurezas e fases presentes no óxido de alumínio marrom. Após essas caracterizações, amostras dos mesmos grãos caracterizados, foram submetidos a tratamentos térmicos por 14 horas, variando-se a sua temperatura entre 1100°C e 1400°C, de 50 em 50°C. Os critérios de avaliação deste trabalho foram o valor de friabilidade e a coloração do material após o tratamento térmico do óxido de alumínio marrom, com a exigência da cor azul.

Tabela 1- Composição química básica do óxidos de alumínio semi friável especial-ASFE, semi friável-ASF e regular-AR, em %-p.

Tipo de Material\Composição química	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
ASFE	97,40	1,68	0,54	0,11
ASF	97,64	1,43	0,53	0,12
AR	95,69	2,66	0,83	0,28

Após se encontrar a temperatura ideal (avaliando-se tanto a friabilidade quanto a coloração), as amostras foram submetidas a uma temperatura fixa, porém variando-se o tempo de tratamento nos valores de 7, 14 e 21h, para se avaliar a influência do tempo no processo. Definido o tempo e a temperatura, foi analisada a influência da presença do oxigênio no processo. Para isso foram realizados tratamentos térmicos das amostras, utilizando-se uma atmosfera oxidante (ar) e uma atmosfera inerte (argônio).

### **Índice de Resistência a Fratura Normalizado:**

O ensaio do índice a resistência a fratura-IRF tem como objetivo mostrar o percentual de partículas que resistem a quebra após ser submetido a um processo de moagem. Para a determinação dessa propriedade os grãos classificados foram submetidos a uma moagem durante 10 minutos em um moinho de bolas. Depois disso, os grãos são passados por uma peneira e verificado a quantidade de material retido em uma tela padrão pré-definida de acordo com o tamanho de partícula analisado (no caso do grão P60 utiliza-se uma tela com abertura de 70 mesh). Para o cálculo do IRF, utiliza-se a seguinte equação:

$$IRF = \left( \frac{\text{Peso da amostra retida na tela após a moagem}}{\text{Peso da amostra total inicial}} \right) * 100 \quad . \quad (A)$$

É conhecido que a forma apresentada pelas partículas influencia diretamente o IRF do material. Assim, partículas mais facetadas apresentam um IRF inferior em relação às partículas mais arredondadas, para uma mesma granulometria. Para amenizar o efeito da forma das partículas sobre o IRF, é apresentado na equação a seguir o índice de resistência à fratura normalizado - IRFN:

$$IRFN = \frac{IRF * D_r}{D_b * 100} \quad , \quad (B)$$

em que  $D_b$  é a densidade *bulk* ou volumétrica dada em  $g/cm^3$  e  $D_r$  corresponde a massa específica real dos grãos.

## **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Analisando o índice de resistência a fratura normalizado-IRFN de cada um dos três tipos de materiais (ver Figura 1), observa-se que o IRFN aumenta

até uma determinada temperatura de tratamento térmico e depois apresenta uma queda.

Com o auxílio de um estereo-microscópio foi possível avaliar melhor os grãos de ASFE, ASF e AR com a granulometria P60. Na Figura 2 comparam-se as colorações dos grãos sem tratamento térmico e tratados a 1250°C e 1400°C por 14 horas. Enquanto o ASFE e AR adquirem um azul intenso a 1250°C, o ASF exige uma temperatura maior para azular, embora esse azul não seja tão característico. Deve-se observar que o teor de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e de TiO<sub>2</sub> do ASF (Tabela 1) é inferior quando comparado ao ASFE. Essa diferença entre esses dois materiais, está relacionada com a coloração, como será melhor explicado nas próximas seções.

Como exemplo de análise por difração de raios X, apresenta-se o seu resultado para o ASFE. Assim, realizou-se a difração de raios X das amostras S/T (sem tratamento térmico), 1250°C (amostra tratada a 1250°C durante 14 horas) e 1400°C (amostra tratada a 1400°C durante 14 horas) - Figura 3. A identificação de fases foi dificultada uma vez que a fase majoritária, alumina, é superior a 95%-p, mesmo com o uso de Rietveld. Contudo, à medida que o tratamento térmico ocorre é possível se verificar algumas pequenas mudanças. O principal fato a se destacar no difratograma é a intensificação da linha da fase rutilo na amostra de ASFE tratada à 1250°C durante 14 horas. As fases CaFeSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> e Ca<sub>2</sub>MgSiO<sub>7</sub> também apresentam uma intensificação, enquanto as fases MgCO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>TiSiO<sub>3</sub> e CaTiO<sub>3</sub> acabam diminuindo de intensidade, mostrando que essas fases podem ter sido decompostas com o excesso de temperatura do tratamento térmico.

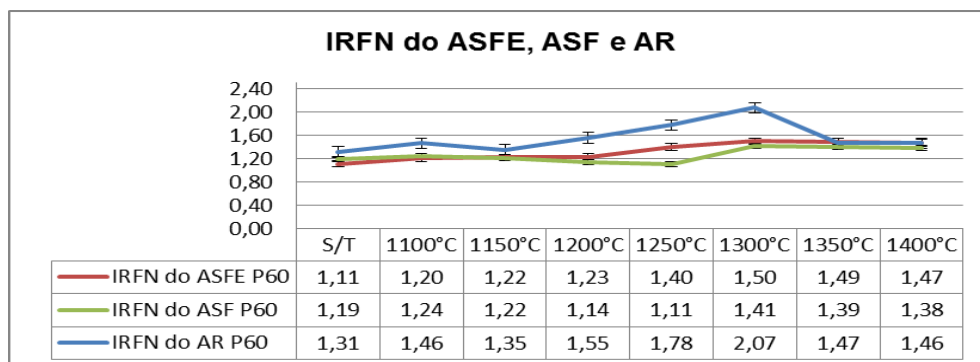


Figura 1 - Resultados do índice de resistência à fratura normalizado, IRFN, para os grãos P60 ASFE, ASF e AR após diferentes temperaturas de tratamento térmico, por 14 horas.

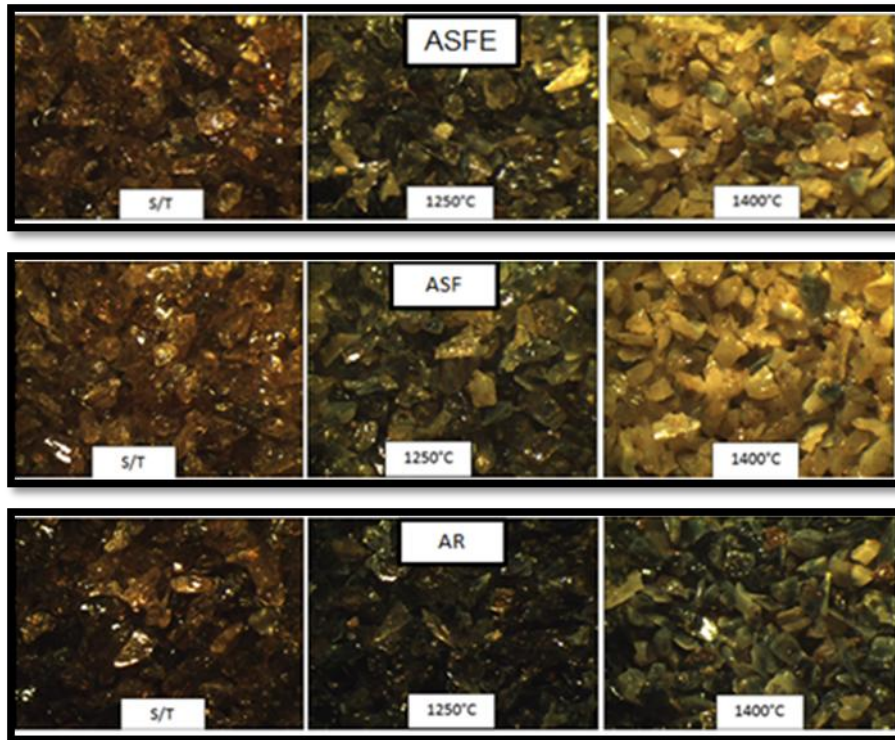


Figura 2- Imagens dos grãos P60 de ASFE, ASF e AR tratados termicamente em diferentes temperaturas, por 14 horas. Notar as colorações.

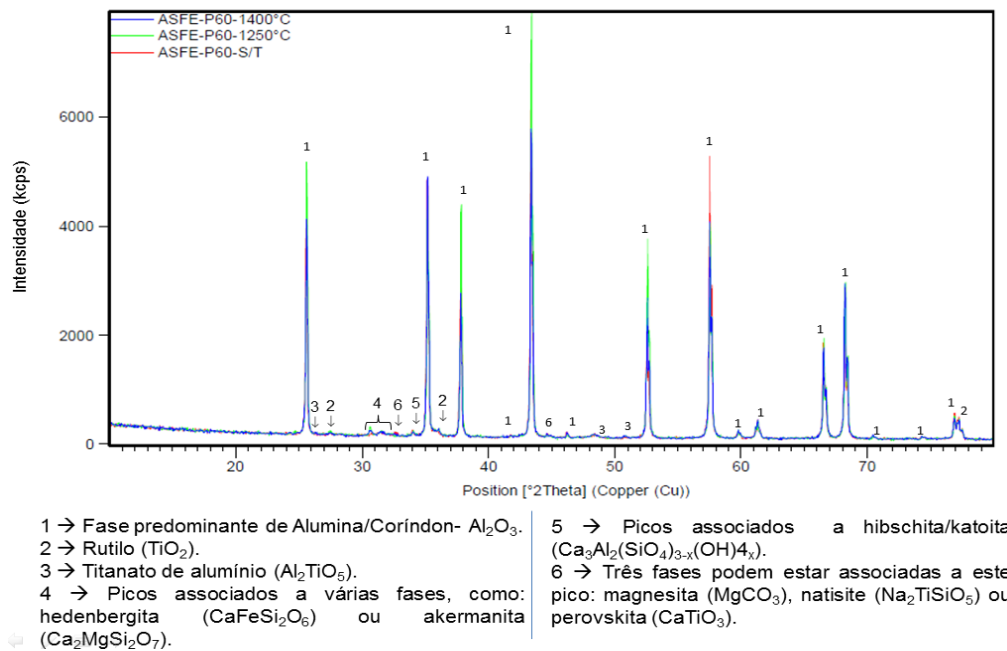


Figura 3-Difratogramas de raios X das amostras dos grãos P60 de ASFE, sem tratamento térmico, tratado à 1250°C e tratado à 1400°C, por 14 horas.

Após a primeira etapa deste trabalho que foi definir a melhor temperatura de tratamento térmico, o passo seguinte foi realizar os testes variando o tempo de tratamento, de 14 horas para 7 e 21 horas – Figura 4.

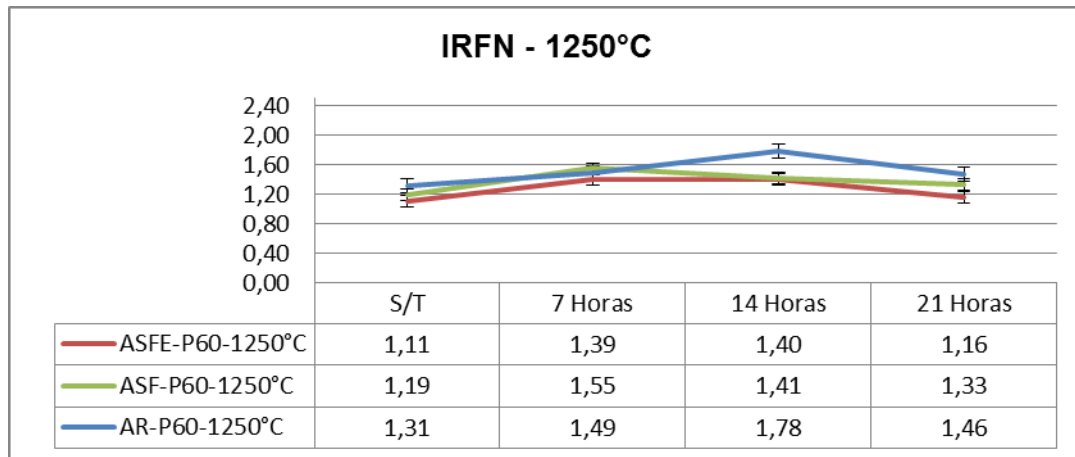


Figura 4- Índice de resistência a fratura normalizado para o grão P60 ASFE, ASF e AR à 1250°C variando-se o tempo de tratamento térmico.

Para os materiais com médio (ASFE) e baixo teor de  $TiO_2$  (ASF), apenas o tempo de 7 horas é suficiente para atingir a condição ideal. O mesmo não ocorre para o AR, que necessita do dobro de tempo para atingir a condição otimizada.

Além da temperatura e do tempo de tratamento térmico, outra variável analisada foi a atmosfera utilizada durante o tratamento térmico. As amostras foram tratadas em fornos com ar atmosférico, além de amostras encapsuladas em tubo de quartzo contendo argônio para garantir a menor concentração de oxigênio possível - Figura 5.

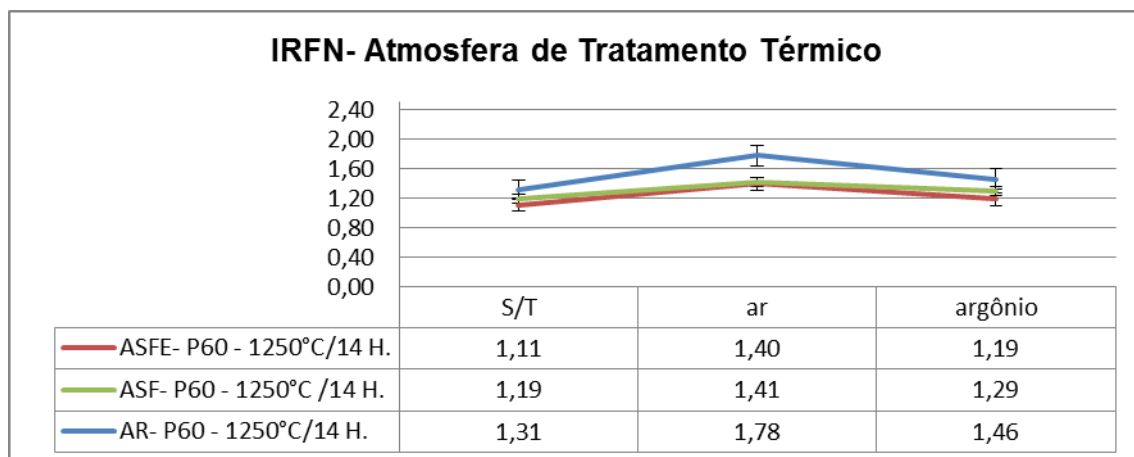


Figura 5- Influência da atmosfera no índice de resistência a fratura normalizado para o grão P60 ASFE, ASF e AR à 1250°C, por 14 horas.

Analisando-se os resultados da Figura 5, observa-se que a amostra sem tratamento térmico e a amostra tratada em atmosfera inerte não apresentam



alterações significativas. Contudo, ao tratarmos o material ao ar, o mesmo apresentou um aumento significativo do IRFN, mostrando assim que a presença de oxigênio exerce uma forte influência no tratamento térmico.

A etapa final do trabalho consistiu em realizar duas fusões no forno piloto do Centro de Pesquisa da Elfusa, empregando-se matérias-primas com grau de pureza mais elevado, a fim de se estabelecer os elementos químicos responsáveis pela cor azul após o tratamento térmico da alumina eletrofundida marrom. As matérias-primas utilizadas estão apresentadas na Tabela 2. A proporção utilizada de cada matéria-prima teve como base o teor de  $TiO_2$  do ASFE, uma vez que o mercado desse material está em forte ascensão. Os experimentos realizados foram os seguintes:

Tabela 2- Composição química (em %-p) das matérias-primas utilizadas para a eletrofusão na última etapa deste trabalho.

Tipo de Material\Composição química	$Al_2O_3$	$TiO_2$	$SiO_2$	$Fe_2O_3$
Alumina APF	99,59	-	-	0,01
Rutilo	0,90	97,80	0,20	0,10
Hematita	0,77	0,12	0,95	98,16

a) A primeira fusão foi feita, utilizando como matéria-prima alumina calcinada APF da empresa ALCOA Alumínio S.A. e rutilo da INB-Indústrias Nucleares do Brasil de acordo com a Tabela 2.

b) A segunda eletrofusão foi realizada no mesmo forno piloto, empregando-se as mesmas matérias-primas do item (a) acima e adicionando-se hematita da empresa Bentomak, conforme consta na Tabela 2.

Os resultados decorrentes desta etapa encontram-se nas Figuras 6 e 7.

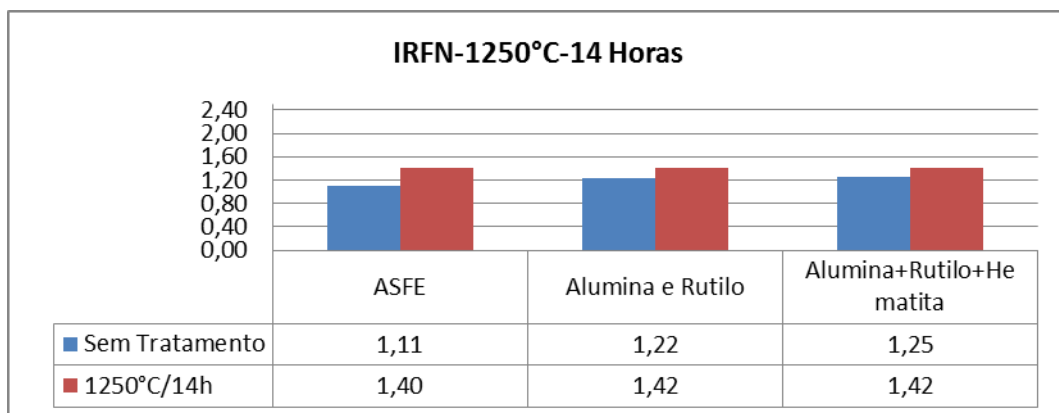


Figura 6- Resultados comparativos de IRFN para o grão P60 ASFE, do material com apenas alumina e Rutilo e do material com alumina, rutilo e hematita.

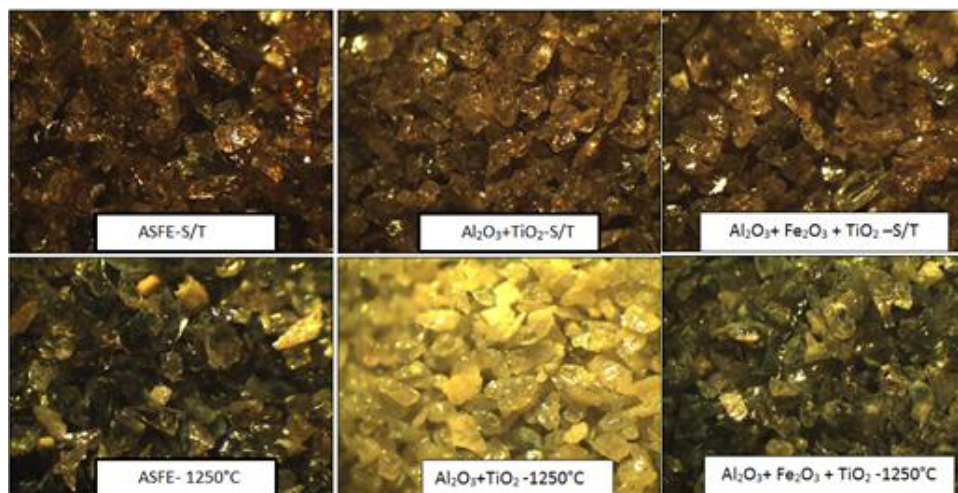


Figura 7-Imagens de estereo-microscopia dos grãos P60 de ASFE, do material feito com apenas alumina e rutilo e do material com alumina, rutilo e hematita. Aparecem as condições de sem tratamento térmico (S/T) e tratamento à 1250°C por 14 horas ao ar.

Após a eletrofusão das duas diferentes composições dos itens (a) e (b), os materiais foram classificados na granulometria P60 e em seguida foram submetidos a um tratamento térmico à 1250°C durante 14 horas ao ar.

Analisando-se os resultados da Figura 6, é possível concluir que o tratamento térmico promoveu nos materiais eletrofundidos com matérias-primas selecionadas o mesmo efeito de aumentar o valor do IRFN. Contudo, no caso do material com somente alumina e rutilo, após o tratamento térmico, embora o valor IRFN tenha aumentado, a coloração branca indesejada pelo mercado de abrasivos foi característica como pode ser observado na Figura 7. Porém, ao se adicionar a hematita (material com alumina, rutilo e hematita), a coloração azul surge, como pode ser observado na Figura 7.

Dessa forma pode-se concluir que a mudança de coloração do material não está relacionada com a formação de  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  e sim à teoria do orbital molecular para explicar a coloração da safira. Na safira, o coríndon,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , é dopado com impurezas de Fe e Ti. Esses elementos químicos podem apresentar as seguintes valências:  $\text{Fe}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$ ,  $\text{Ti}^{+3}$  e  $\text{Ti}^{+4}$ . Dependendo das suas concentrações, da pressão parcial de  $\text{O}_2$  e da temperatura em que a safira foi formada, o  $\text{Fe}^{+2}$  e  $\text{Ti}^{+4}$  substituem 2 íons de  $\text{Al}^{+3}$  vizinhos na rede do  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Uma larga banda de absorção é formada na extremidade do vermelho do espectro visível, causando o efeito azul no cristal. Ocorre uma transferência de elétron do  $\text{Fe}^{+2}$  para o  $\text{Ti}^{+4}$ , convertendo-os em  $\text{Fe}^{+3}$  e  $\text{Ti}^{+3}$  (2).

## CONCLUSÕES

A temperatura, o tempo e a atmosfera utilizada no forno de tratamento térmico dos óxidos de alumínio “*blue fired*” devem ser bem estabelecidos para a produção desse tipo de óxido de alumínio.

O  $TiO_2$  em solução sólida, influencia o índice de resistência à fratura normalizado, IRFN, dos óxidos de alumínio marrons. Nas condições ideais de tratamento térmico oxidativo, o sistema favorece uma melhor dissolução do  $TiO_2$  e  $Fe_2O_3$  na alumina e ou as mudanças necessária de valência dos íons de Ti e de Fe.

Ao realizar-se a fusão de alumina, rutilo e hematita, puros, foi possível verificar que a  $1250^\circ C$  o material teve o seu IRFN aumentado e simultaneamente adquiriu a coloração azul.

A teoria que justifica a coloração azul do óxido de alumínio marrom “*blue fired*” é a mesma que explica a cor da safira azul e assim, é necessária a presença das impurezas Fe e Ti na alumina.

## AGRADECIMENTOS

À empresa Elfusa Geral de Eletrofusão LTDA pelo custeio de todo o trabalho realizado e ao Departamento de Engenharia de Materiais e ao PPG-CEM, ambos da Universidade Federal de São Carlos, pelo suporte técnico e científico. O co-autor J. A. Rodrigues agradece ao CNPq pela Bolsa de Produtividade em Pesquisa 1B, processo nº 303061/2009-0.

## REFERÊNCIAS

- (1) COES, J. L., Applied Mineralogy. In COES, J. L., Abrasives: New York, Ed. by Frechette, Kirsch, Sand, Trojer, Springer-Verlag, Wien, 1971.
- (2) NASSAU, K., The Physics and Chemistry of Color: The Fifteen Causes of Color. Ed. Wiley, NY, 1983.
- (3) CICHY, P., Fused alumina production. In: Electric arc furnace conference, 29., 1971, Toronto. Proceedings. Toronto: Lew A. Cummings, 1971. p. 162-175.
- (4) CICHY, P., Fused alumina: pure and alloyed: as an abrasive and refractory material. In: HART, L.D., Alumina chemicals: science and technology handbook. Westerville: American Ceramic Society, 1991. p. 393-426.

- (5) FREUDENBERG B.; MOCELLIN A., Aluminium titanate formation by solid-state reaction of fine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{TiO}_2$  powders, J. Am. Ceram. Soc., v. 70, 33-38. 1987.
- (6) BONADIA, N. P., Aluminas eletrofundidas: desenvolvimento de processo e produto. 2002. 172 folhas. Tese de mestrado em Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Paulo. 2002.
- (7) ANSI B74.12, Specification for the size of abrasive grain: grinding wheels, polishing and general industrial uses.

### **UNDERSTANDING THE INFLUENCE OF TITANIA IN BROWN ELECTROFUSED ALUMINA PROCESSING AND ITS CHARACTERIZATION FOR ABRASIVE APPLICATIONS.**

#### **ABSTRACT**

The “blue fired” aluminum oxide is a material used in the manufacturing of abrasive tools, obtained from the electrofused brown aluminum oxide, which is subjected to a heat treatment and consequently acquires superior physical properties to the conventional brown aluminum oxide sold in the market. In this context, this work addresses from the electrofusion process of bauxite to the production of “blue fired” aluminum oxide. A comparison is also made of that oxide with brown aluminum oxide, using different techniques for its characterization. With the work herein, it is concluded that controlling variables of time, temperature and heat treatment atmosphere is essential for the production of optimized “blue fired” aluminum oxide. The blue color of that oxide, required by the market of abrasives is explained by optical phenomenon of electronic transition and not by the formation of aluminum titanate phase, as reported by some technical literatures.

**Key-words:** abrasive, brown corundum, heat treatment, titanium oxide, "blue fired".