

666.3/.7 C749c 94,1,2,3

# OBTENÇÃO DE ALUMINA DE ELEVADA PUREZA, A PARTIR DA SÍNTESE DO ALÚMEN DE AMÔNIO.

IPEN-DOC-  
5204

Genova, L.A.; Bressiani, J. C.

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares  
Comissão Nacional de Energia Nuclear  
C.P. 11049, Pinheiros, CEP 05499-970, São Paulo SP

## RESUMO

Alumina de elevada pureza tem larga aplicação na indústria eletrônica, óptica e química. O processo de obtenção da mesma, a partir da síntese do alúmen de amônio apresenta, dentre os métodos desenvolvidos, diversas vantagens, como baixo custo de insumos e simplicidade de instalações e equipamentos, aliado à excelente qualidade do produto final.

Variando-se as condições de cristalização do alúmen, obteve-se, a partir dos mesmos, pós de alumina extremamente finos e homogêneos, com pureza suficientemente elevada para a confecção de corpos translúcidos.

## ABSTRACTS

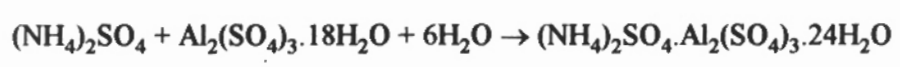
High-purity alumina has a number of application on the electronic, optical and chemical industries. Production of high-purity alumina from ammonium alum synthesis present various advantages such as low cost of precursors, and simple installations and equipment, in conjunction with excellent quality of the obtained powder.

Parameters for alum crystal growth were varied, and then, extremely fine and homogeneous high-purity alumina was obtained. This powder presented adequate physical and chemical characteristics for the production of translucent bodies.

## INTRODUÇÃO

Dos diversos processos para obtenção de alumina com elevada pureza, destacam-se aqueles em que o material de partida é um sal de alumínio ou um alcoxido. Partindo-se de sais, a alumina pode ser sintetizada por precipitação, precipitação homogênea, freeze-drying, pirólise, plasma-spray, etc., enquanto que os processos em que parte-se de alcoxidos, são genericamente chamados de síntese por sol-gel. Estes últimos possibilitam a obtenção de um produto final extremamente puro e homogêneo, sendo no entanto bastante oneroso, e por isso utilizado apenas para aplicações especiais. Com isso os métodos de síntese a partir de sais são os mais utilizados, já que os pós assim obtidos apresentam características satisfatórias para inúmeras aplicações.

A síntese de alumina a partir da cristalização do alúmen de amônio é um interessante processo em que se utiliza sais como materiais de partida, sendo que diferentemente de outros, proporciona um produto final com maior grau de pureza que o material inicial. Consiste em se dissolver em água aquecida, e nas proporções adequadas, sulfato de alumínio e sulfato de amônio, sendo que com o resfriamento da solução ocorre a precipitação de cristais de alúmen, conforme a reação<sup>1/</sup>:



Estes cristais podem ser dissolvidos em água aquecida, e novamente precipitados, ocorrendo a cada etapa de cristalização, uma maior purificação do material. Henry e Kelly<sup>1/</sup> demonstraram que a partir de sulfatos grau reagente, duas cristalizações são suficientes para se obter alumina com excelente pureza. Com a calcinação dos cristais de alúmen, ocorre a liberação de gases de amônia e de enxofre, que fazem com que a alumina calcinada se apresente na forma de esponja facilmente desagregável.

O processo de obtenção de alumina de alta pureza, a partir da síntese do alúmen de amônio é relativamente simples e economicamente viável, sendo utilizado em escala industrial na produção de matéria-prima para a utilização em diversas aplicações, como para a confecção de corpos de alumina translúcida.

### PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Seguindo as proporções sugeridas por Henry e Kelly <sup>11</sup>, dissolveu-se, sob agitação mecânica, em 3,3 litros de água destilada, aquecida a 80 °C, 128 g de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e 643 g de Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)·18H<sub>2</sub>O (reagentes grau técnico). Após duas horas de agitação, a solução foi mantida em repouso por mais duas horas, sob temperatura constante, para sedimentação da fração insolúvel, que foi posteriormente separada por filtração a vácuo. Após isso a solução foi separada em duas partes iguais, sendo a primeira colocada para resfriamento lento (desligando-se o banho termostático), e a segunda colocada diretamente em um refrigerador a 5 °C, obtendo-se desta forma, diferentes condições de resfriamento e temperatura de cristalização. O efeito destes fatores na velocidade de cristalização foi avaliado através da variação do teor de alumínio na solução, com o tempo de cristalização, por meio da análise por fluorescência de raios X.

Após 75 horas, os cristais de alúmen já formados, foram separados das soluções, lavados em água destilada, e mantidos em dessecador. Os cristais foram calcinados em cadinhos de alta alumina, a 1000 °C por 4 horas, com taxa de aquecimento de aproximadamente 10 °C/minuto, em mufla elétrica, acoplada a um sistema de exaustão e lavagem de gases. Os pós de alumina na estrutura de esponjas assim obtidos, foram então calcinados a 1250 °C, por 3 horas, e analisados quimicamente por espectroscopia semiquantitativa, de modo a se observar o efeito da velocidade de cristalização na pureza do material.

Duas novas soluções foram preparadas, nas mesmas condições descritas acima, resfriadas e mantidas no refrigerador por 75 horas. Para cada experimento, os cristais formados foram separados das soluções, lavados e mantidos em dessecador por 24 horas. Estes cristais foram novamente dissolvidos e reprecipitados como anteriormente. Com isso pode-se avaliar o efeito da dupla cristalização na pureza do produto final, assim como a reprodutibilidade dos resultados.

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

O efeito da taxa de resfriamento e temperatura da solução, na velocidade de cristalização, foi avaliado visualmente e através da análise da concentração de íons alumínio em solução. Pode-se constatar visualmente que a solução mantida no refrigerador (resfriamento rápido) apresentou, após 27 horas, um grande número de pequenos cristais no fundo do recipiente, enquanto que a solução resfriada lentamente, e mantida na temperatura ambiente, somente após 52 horas, apresentou alguns poucos cristais, que com o tempo experimentaram alto crescimento. Esta observação está em concordância com a análise da variação da concentração de íons alumínio em solução, com o tempo de cristalização (figura 1), já que a solução resfriada lentamente apresentou, durante todo o tempo monitorado, teores maiores do íon, indicando uma cristalização mais lenta. Os valores de concentração de Al encontrados na análise por fluorescência de raios X devem ser interpretados qualitativamente, pois a concentração inicial de Al na solução preparada, era menor que o encontrado pela análise. Observa-se também pela figura, que o tempo de 75 horas de repouso, nas condições empregadas, é adequado à cristalização do alúmen. No entanto deve-se salientar que o rendimento da reação de cristalização foi de 63%, ou seja, obteve-se após 75 horas, 0,63 mol de alúmen de amônio, quando pelas quantidades de sais dissolvidas, a reação estequiométrica indicaria a precipitação de 1 mol de alúmen. Na figura 2 pode-se observar os cristais obtidos com o resfriamento lento (maiores) e com o resfriamento rápido.

Com pós de alumina obtidos a partir da calcinação dos cristais de alúmen, investigou-se a influência da velocidade de cristalização na pureza do produto final, sendo designadas como ALUM-R (alumina obtida a partir de cristais que cresceram rapidamente) e ALUM-L (alumina obtida a partir de cristais que cresceram lentamente). Constatou-se que as impurezas mais significativas nas duas amostras foram Si, Na, Cu e Fe; sendo que as duas últimas foram detectadas com os mesmos teores (400 e 80 ppm, respectivamente) em ambas aluminas. A alumina ALUM-R apresentou menor teor de Si (100 ppm) e maior de Na (200 ppm) em relação à ALUM-L (>500 ppm de Si e 100 ppm de Na), sendo que para o maior teor de Si nesta última alumina, pode ter contribuído o fato de a solução ter ficado por mais tempo em contacto com o recipiente de vidro (possível fonte de transferência de Si), antes que ocorresse a cristalização. Por outro lado, por suas características iônicas (raio iônico, valência, etc.), o Si pode ser mais susceptível que o Na, de ser incorporado pelo alúmen, o que é favorecido por um crescimento mais lento do cristal. Estas são suposições que merecem ser melhor avaliadas, por meio de novos experimentos, e com a utilização de técnicas de análise mais precisas. Desta forma, apesar da alumina ALUM-R apresentar teores de pureza mais elevados (tabela I), não se pode, com os dados disponíveis até o momento, afirmar que a cristalização rápida contribua para a obtenção de materiais mais puros. Na tabela I são também

apresentadas as análises químicas das duas aluminas obtidas a partir de alúmens duplamente cristalizados (ALUM-2Ra e ALUM-2Rb). Observa-se que são aluminas com elevada pureza, apesar da discrepância de valores encontrados para os teores de Si e Cu, indicando que a reprodutibilidade do processo deve ser melhor avaliada. Pode-se afirmar no entanto, com base nestes resultados, que o processo possibilitou a obtenção de alumina com elevada pureza.

Tabela I - Análise química das aluminas obtidas a partir do alúmen (em ppm)

elemento	ALUM-L	ALUM-R	ALUM-2Ra	ALUM-2Rb
Cr	15	30	15	15
Si	> 500	100	200	50
Mg	20	10	10	15
Cu	400	400	150	8
Na	100	200	80	100
Ca	20	20	20	20
Fe	80	80	80	80

A curva de análise termo-diferencial do alúmen (figura 3), apresenta, até 900 °C, quatro picos endotérmicos bem definidos, que podem ser relacionados às seguintes reações:

- em 96 °C o alúmen é dissolvido pela água de cristalização, ocorrendo também, perda desta durante a reação;
- os picos em 106 °C e 208 °C referem-se à desidratação dos cristais, que passam de  $\text{AlNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  para  $\text{AlNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , e então para o alúmen anidro  $\text{AlNH}_4(\text{SO}_4)_2$ ;
- o quarto pico detectado, a 804 °C, relaciona-se com a decomposição do sulfato de alumínio em alumina.

As etapas acima não fazem referência à decomposição do alúmen em sulfato de alumínio, com a liberação de amônia e parte do  $\text{SO}_4$ , que deve ocorrer em torno de 500 °C, provocando o surgimento de mais um pico endotérmico<sup>2/</sup>. Este pico não aparece de maneira clara na análise realizada, observando-se nesta faixa de temperatura, uma pequena perturbação na curva que dificilmente seria associada a um pico endotérmico. Entretanto, ao se analisar a perda de massa do material, pela curva de análise termogravimétrica, apresentada também na figura 3, constata-se uma relação entre esta perturbação, e a redução de 28% em massa, na faixa de 400 °C a 600 °C, muito próxima do esperado para a reação de transformação do alúmen anidro em sulfato (27,8%). As perdas de massa relacionadas às demais faixas de temperatura também apresentam concordância com as etapas de decomposição do alúmen descritas, sendo o resíduo encontrado a 850 °C, de 11,3 % da massa inicial, quando teoricamente previa-se 11,8%.

Após calcinação a 1000 °C, por quatro horas, o pó de alumina obtido apresentou-se extremamente fino, com elevada superfície específica (130 m<sup>2</sup>/g), e na fase gama. Na figura 4 é apresentada a micrografia deste pó, obtida por microscopia eletrônica de transmissão (MET), juntamente com seu padrão de difração de elétrons, na forma de círculos concêntricos, típico de pós muito finos. Com a calcinação a 1250 °C/2,5 horas, houve uma redução da superfície específica para 9,5 m<sup>2</sup>/g, com a transformação para fase alfa, sendo que pela micrografia do pó (também por MET) mostrada na figura 5, observa-se partículas bastante homogêneas, com tamanho médio em torno de 0,3 µm.

Adicionando-se à alumina ALUM-2Rb, 500 ppm de MgO e 300 ppm de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, e sinterizando-se corpos de prova da mesma a 1815 °C/2 horas, sob alto vácuo, obteve-se corpos com alta translucidez<sup>3/</sup>, comparável a resultados obtidos com aluminas indicadas para tal uso.

## CONCLUSÕES

A obtenção de pós de alumina a partir da síntese do alúmen de amônio é um processo bastante simples, que possibilita, a partir de sais impuros, produzir-se pós de elevada pureza, com partículas homogêneas e finas, adequadas a aplicações em que as características químicas e físicas são críticas, como é o caso da produção de corpos de alumina translúcida.

**REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- 1 - HENRY, J.L.; KELLY, H.J., "Preparation of Ultrafine High-Purity Alumina", J. Am. Ceram. Soc., 48(4), 217-8, 1965
- 2 - SATO, T.; OZAWA, F.; IKOMA, S., "Thermal Decomposition of Aluminium Salts - Hydrates of Chloride, Nitrate and Sulphate, and Ammonium Alum", J. Appl. Chem. Biotechnol., 28(12), 811-22, 1978
- 3 - GENOVA, L.A., "Efeito de Aditivos nas Características Microestruturais e Ópticas da Alumina", São Paulo, 1993, (Dissertação de Mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares)

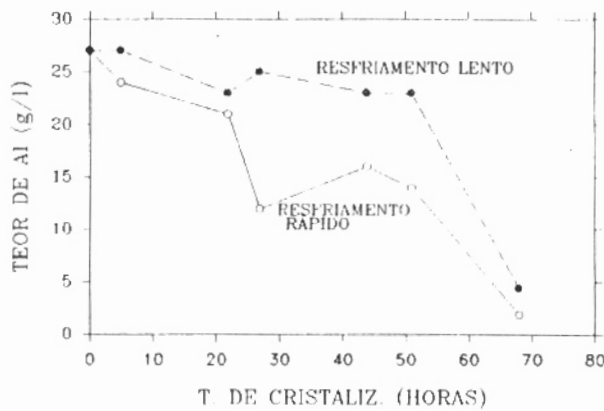


Figura 1 - Variação do teor de Al na solução, com o tempo de cristalização, para diferentes condições de resfriamento.



Figura 2 - Cristais de alúmen, obtidos com cristalização lenta (maiores) e rápida (menores)

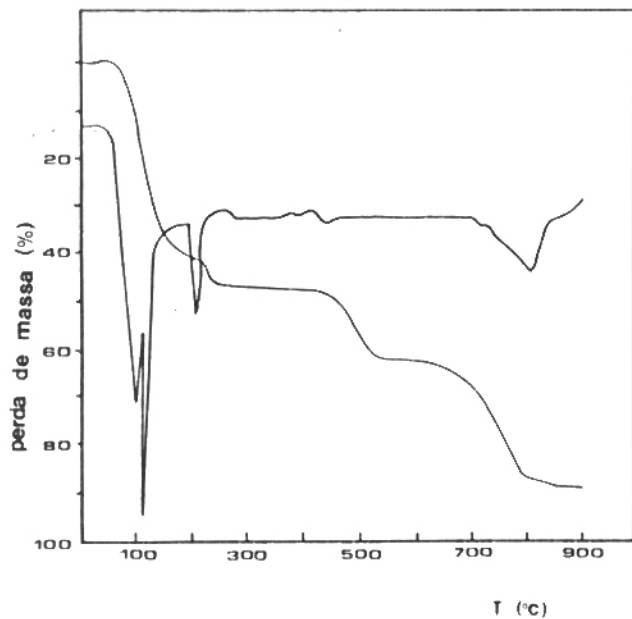


Figura 3 - Curvas de ATD e ATG obtidas com os cristais de alumínio.

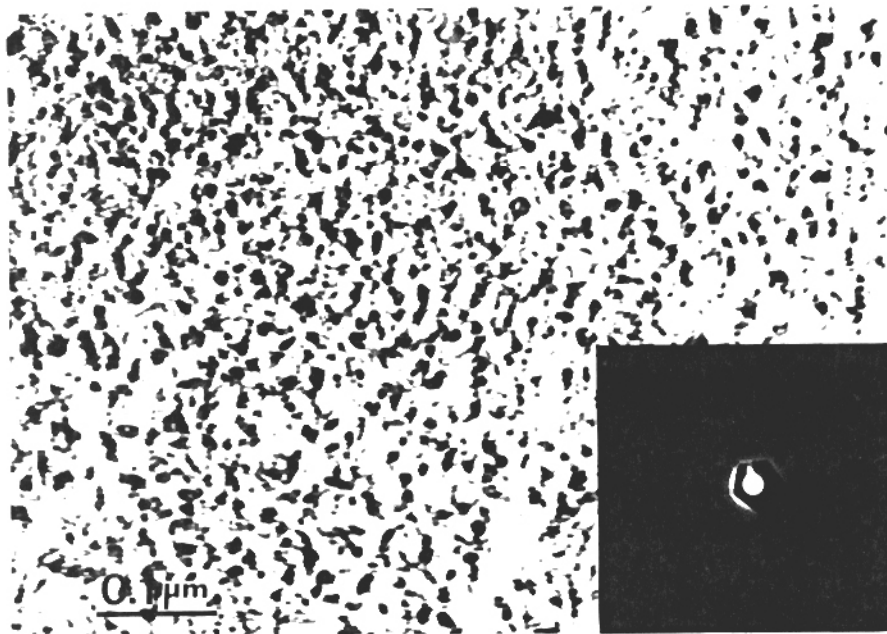


Figura 4 - Pó de alumina, observado por MET, obtido com a calcinação do alumínio à 1000 °C por 4 horas, juntamente com o seu padrão de difração de elétrons.

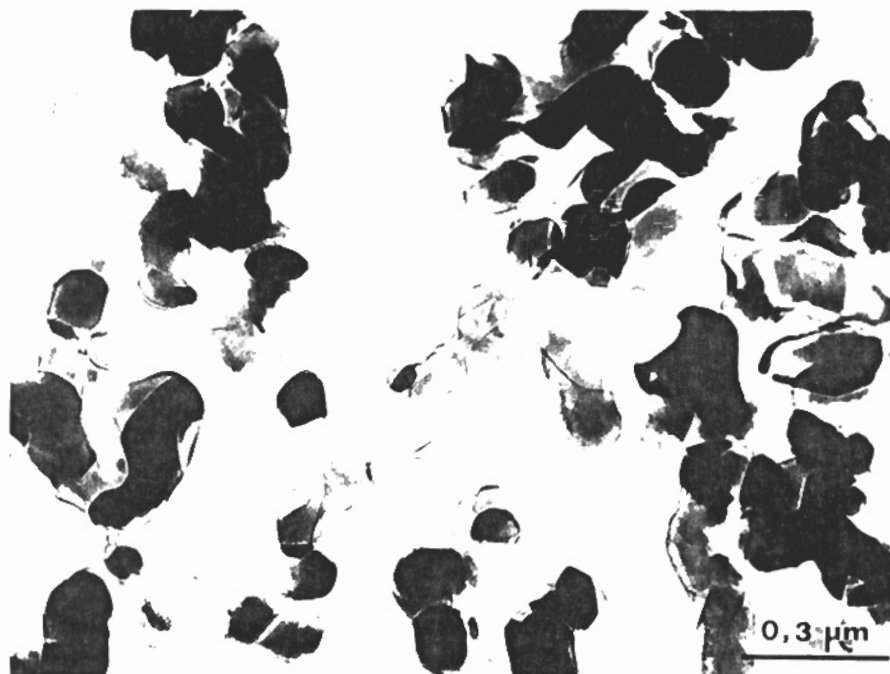


Figura 5 - Micrografia (por MET) do pó de alumina obtido com a calcinação do alúmen de amônio, a 1250 °C, por 2,5 horas