

ESTUDO DE VARIÁVEIS DO PROCESSO DE OBTENÇÃO DE ALUMINA DE ALTA PUREZA A PARTIR DA SÍNTESE DO ALÚMEN DE AMÔNIO

Sandra A. C. de Mello, José Carlos Bressiani
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
Travessa R,400 - Cidade Universitária - São Paulo
C.P. 11049 - CEP: 05508-900
e-mail: sacmello@net.ipen.br

RESUMO

Neste trabalho estudou-se o efeito de algumas variáveis do processo de obtenção de alumina alfa, a partir do alúmen de amônio. Os parâmetros estudados foram: taxa de resfriamento da solução para obtenção de alúmen de amônio, número de cristalizações, grau de pureza dos sais, taxa de aquecimento, tempo e temperatura de calcinação e tamanho dos cristais. Os pós de alumina obtidos, foram caracterizados quanto a pureza química, distribuição de tamanho de partículas, superfície específica e fases cristalinas.

Palavras-chave: síntese, alumina, sulfato de alumínio e amônio

ABSTRACT

In this paper the effect of some process variables to obtain alpha alumina from of ammonium aluminum sulfate (alum) was studied. The parameters studied were: cooling rate of the solution to form ammonium aluminum sulfate crystals, number of the crystallizations, purity grade of the salts, heating rate, time and calcination temperature and crystals size in the calcination. The alumina powders obtained were characterized considering the chemical purity, particle size distribution, specific surface and crystalline phases.

Key Words: synthesis, alumina, ammonium aluminum sulfate

INTRODUÇÃO

Diante da necessidade de materiais com características como alta resistência mecânica, refratariedade, inércia química e alta pureza, advindo do desenvolvimento tecnológico ocorrido nas últimas décadas, houve um grande avanço dos materiais cerâmicos, que tem na alumina (Al_2O_3) um grande representante. A alumina é utilizada como isolantes em velas de ignição, substratos de circuitos integrados, em tubos encamisantes para lâmpadas de vapor de sódio, abrasivos, ferramentas de corte, cadinhos, meios de moagem, incluindo-se também o uso como material de implante ósseo e dentário, e na indústria química, como catalisadores e suporte para catalisadores [1].

Diante de tão extensa aplicação, o material deve apresentar certas características que proporcionem uma alta qualidade do produto final, o que está relacionado a sua pureza, distribuição granulométrica, fase cristalina e superfície específica, características estas que estão extremamente relacionadas ao método de obtenção do pó.

Quanto aos métodos de obtenção de alumina, merecem destaque o **processo Bayer [1]**, que apesar de ser a rota mais econômica de produção de alumina, leva a obtenção de um material de granulometria relativamente grosseira e teor de sódio elevado; a síntese por sol-gel ou **método dos alcoóxidos [2]** que possibilita a obtenção de pós de alta qualidade, mas a custos elevados e o método da **decomposição de sais de alumínio [3-6]**, rota de obtenção de alumina que têm-se apresentado como um método bastante promissor para obtenção de aluminas de alta pureza, e tem sido bastante estudado pela praticidade e por levar a obtenção de pós de alta qualidade para inúmeras aplicações. Segundo Henry & Kelly [6], duas cristalizações da solução de alumínio são suficientes para se obter uma alumina de alta pureza (99.99 %, desconsiderando os resíduos de enxofre e cloro).

Assim, este trabalho tem como objetivo o estudo da influência de algumas variáveis do processo de obtenção de alumina pelo método de decomposição de sais de alumínio, utilizando-se o alumínio de amônio como precursor, sobre as características físicas e químicas do pó de alumina obtido.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O procedimento experimental consistiu na obtenção do alumínio de amônio através de cristalização por resfriamento de uma solução de sulfato de amônio e sulfato de alumínio, onde além da taxa de resfriamento e número de cristalizações foi variada a pureza dos sais, utilizando-se sais PA e sais comerciais, de maior impureza.

A alumina A-16SG da ALCOA, com diâmetro médio de partícula de $0,35 \mu\text{m}$, superfície específica de $10,1 \text{ m}^2/\text{g}$ e teor de pureza em alumina de 99,7%, foi utilizada como referência.

Obtenção do alumínio de amônio

De acordo com a quantidade de alumínio de amônio desejada e obedecendo sua solubilidade em água [7], bem como a estequiometria da reação, os sais ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ e $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$) foram dissolvidos em água destilada (utilizando-se recipiente de vidro), a aproximadamente 90°C , a fim de se obter uma solução de alumínio de amônio. Após a filtração da solução, a cristalização que ocorreu por resfriamento da solução, foi feita sob resfriamento rápido e resfriamento lento, em recipiente de polipropileno. A cada recristalização, os cristais resultantes de cristalização anterior previamente secos, foram pesados e dissolvidos em água destilada, nas proporções estequiométricas.

As variáveis estudadas nesta etapa foram:

1) taxa de resfriamento da solução; 2) número de cristalizações; 3) grau de pureza dos sais utilizados.

Com base no procedimento descrito, foram preparados álumens de amônio em várias condições. As condições em que cada “batelada” foi preparada, são mostradas na Tabela 1.

Tabela 1: Condições de preparo de cada amostra do alumínio de amônio

ALÚMEN 1	<ul style="list-style-type: none"> ■ Resfriamento lento ■ Duas cristalizações ■ Sais PA
ALÚMEN 2	<ul style="list-style-type: none"> ■ Resfriamento lento ■ três cristalizações ■ sais PA
ALÚMEN 3	<ul style="list-style-type: none"> ■ resfriamento rápido ■ três cristalizações ■ sais PA
ALÚMEN 4	<ul style="list-style-type: none"> ■ resfriamento lento ■ três cristalizações ■ sais impuros
ALÚMEN 5	<ul style="list-style-type: none"> ■ resfriamento lento ■ duas cristalizações ■ sais impuros

Obtenção da alumina

A alumina foi obtida como resultado da calcinação dos cristais de alumínio de amônio, em cadinhos de alumina. As calcinações foram realizadas em forno tubular (de alta temperatura e resistência de siliceto de molibdênio), no interior de um tubo de alumina.

Antes de se submeter os álumens a calcinação, o forno foi previamente calibrado com um termopar do tipo “S” (Pt - Pt 10% Rh), para se garantir a temperatura desejada no interior do tubo de alumina.

Nesta etapa, as variáveis estudadas foram:

1) tempo de calcinação; 2) temperatura de calcinação; 3) taxa de aquecimento (durante a calcinação); 4) tamanho dos cristais de alúmen de amônio.

A Tabela 2 mostra as condições em que as calcinações foram realizadas, descriminando o tamanho dos cristais do alúmen calcinado, a taxa de aquecimento empregada até a temperatura do patamar, bem como o tempo de calcinação nesta temperatura.

Tabela 2 : Condições de calcinação para obtenção das aluminas

ALUMINA	ALÚMEN	Tamanho dos cristais	Taxa de aquecimento até a temperatura do patamar	tempo de calcinação no patamar (horas)	temperatura do patamar de calcinação (° C)
A	2	~3,0 cm	0 $\xrightarrow{5}$ °C/min 800 800 $\xrightarrow{10}$ °C/min 1200	2.....1200
B	1	pó	0 $\xrightarrow{5}$ °C/min 800 800 $\xrightarrow{10}$ °C/min 1200	2.....1200
C	3	~3,0 cm	0 $\xrightarrow{5}$ °C/min 800 800 $\xrightarrow{10}$ °C/min 1200	2.....1200
D	2	~3,0 cm	0 $\xrightarrow{10}$ °C/min 1200	2.....1200
E	1	~3.0 cm	0 $\xrightarrow{10}$ °C/min 800 800 $\xrightarrow{10}$ °C/min 1200	1..... 1..... 800 1200
F	3	pó	0 $\xrightarrow{10}$ °C/min 800 800 $\xrightarrow{10}$ °C/min 1200	1..... 1..... 800 1200
G	3	pó	0 $\xrightarrow{10}$ °C/min 1200	1..... 1200
H	3	pó	0 $\xrightarrow{10}$ °C/min 1200	2..... 1200
I	2	pó	0 $\xrightarrow{5}$ °C/min 1200	2..... 1200
J	2	pó	0 $\xrightarrow{5}$ °C/min 800 800 $\xrightarrow{5}$ °C/min 1200	1..... 1..... 800 1200
K	2	pó	0 $\xrightarrow{5}$ °C/min 1000 1000 $\xrightarrow{5}$ °C/min 1200	1..... 1..... 1000 1200
L	4	~3,0cm	0 $\xrightarrow{20}$ °C/min 1200	2..... 1200
M	5	pó	0 $\xrightarrow{20}$ °C/min 1200	2..... 1200

Todas as aluminas obtidas foram desagregadas em almofariz de ágata, por aproximadamente dez minutos, sendo caracterizadas com relação a: **1) pureza química** com amostras analisadas por fluorescência de raios X, em espectrômetro de raios X, modelo RIX 300; **2) distribuição do tamanho de partículas** por sedigrafia em um aparelho Micromeritics, modelo 5100, que mede partículas na faixa de 0,1 a 300 μm , com suspensões preparadas em meio aquoso, tendo permanecido durante dez minutos em ultrassom (Vibracell da SONICS &

MATERIALS) a 50 % da potência, com pirofosfato de sódio como dispersante; **3) superfície específica** pelo método BET, em equipamento da QUANTACHROME (NOVA 1000); **4) fases cristalinas** por difratometria de raios X, em um difratômetro da marca Philips modelo PW 1710, nas seguintes condições: radiação $\text{Cu K}\alpha$, com filtro de níquel, no intervalo de $6^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$, com passo de 0,02; **5) Análise térmica diferencial e gravimétrica (ATD/ATG)** realizada com aquecimento da amostra a uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ até 1200°C , em atmosfera de ar sintético, com resfriamento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, em equipamento Thermal Analysis Netzsch (STA 409 C /7/ E).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Analisando-se o resultado da decomposição térmica do alumínio de amônio, obtido por análise térmica diferencial e gravimétrica, Figura 1, observam-se cinco picos exotérmicos identificados na figura, de (1) a (5), onde os três primeiros (aproximadamente 115°C , 145°C e 220°C) são atribuídos a eliminação de água de cristalização; o quarto pico (560°C) identifica a decomposição do alumínio em sulfato de alumínio, amônia, óxido de enxofre e água, e o quinto pico (próximo a 880°C) a decomposição do sulfato de alumínio em alumina. Estes resultados estão de acordo com a literatura [8]. A perda de massa total durante a calcinação é de aproximadamente 89%.

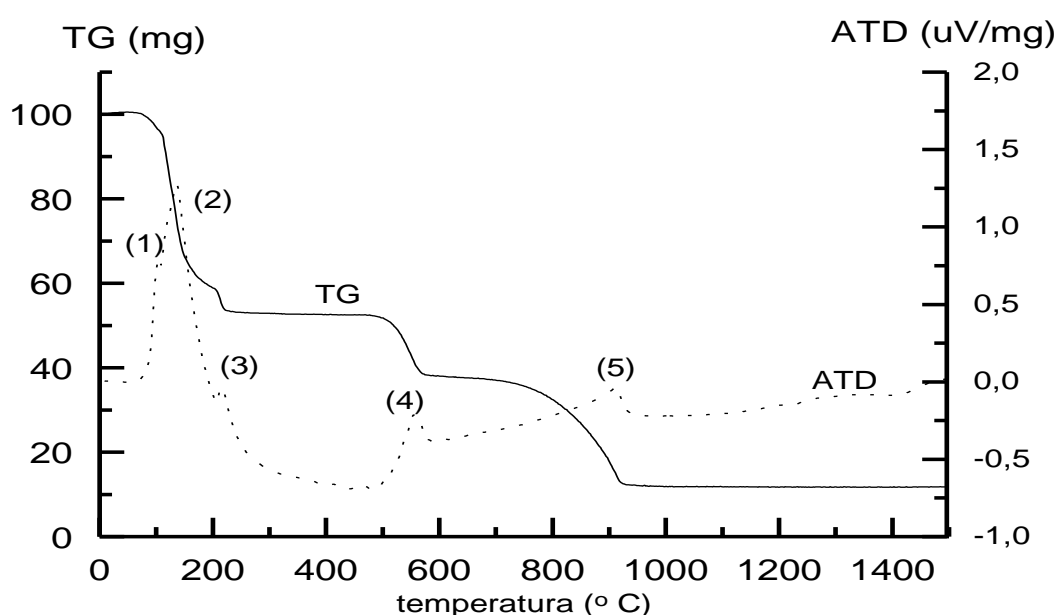


Figura 1: Análise térmica diferencial e gravimétrica do alumínio de amônio

Nas Figuras 2 e 3 são mostradas as distribuições granulométricas das aluminas A a G e H a M, respectivamente e na Tabela 3 seus diâmetro médio equivalente e superfície específica, onde vê-se grande diferença na granulometria dos pós de alumina. A alumina que apresentou distribuição granulométrica mais próxima a da A-16SG foi a alumina G, a qual foi calcinada a partir de cristais de

alúmen de amônio moídos, com taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e por uma hora de aquecimento na temperatura de 1200°C . Uma análise da influência do tamanho dos cristais de alúmen calcinados sobre as características das aluminas é possível através da comparação das aluminas A e B; D e H e L e M, cujos resultados na Tabela 3 mostram que moendo-se os cristais antes da calcinação obtém-se pós de alumina mais finos do que aqueles obtidos a partir da calcinação de cristais maiores. Com relação a taxa de aquecimento, durante a calcinação, comparando-se as aluminas A e L e B e M, vê-se que a elevação na taxa de aquecimento aumenta o diâmetro médio equivalente das partículas. Os resultados de superfície específica apresentados na Tabela 3, considerando-se erro de 10% nas análises, mostram que todas as condições de calcinação realizadas levaram a valores muito próximos, com exceção da alumina J, com $46,5\text{ m}^2/\text{g}$, que comparada com a alumina K, com $9,27\text{ m}^2/\text{g}$, mostra que existe uma grande influência da taxa de aquecimento sobre esta variável. Entretanto, diante da pequena diferença observada em alguns casos e levando-se em conta o erro de medida, novas calcinações devem ser feitas para confirmação dos resultados.

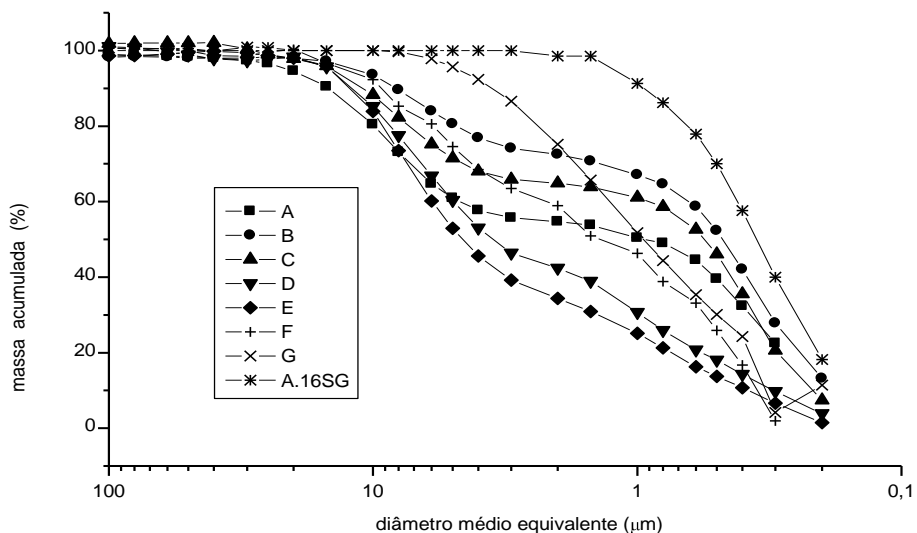


Figura 2: Distribuição granulométrica das amostras de A a G e da A-16SG

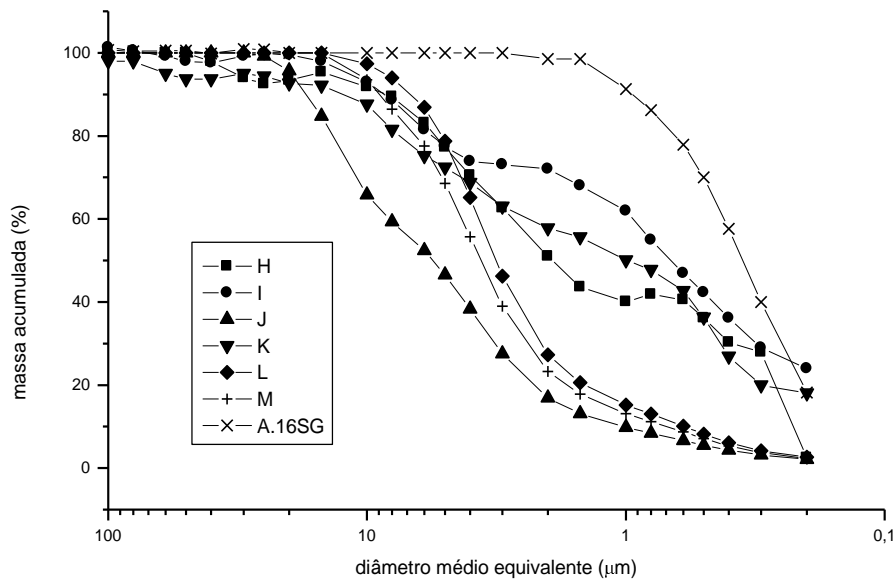


Figura 3: Distribuição granulométrica das amostras de H a M e da A-16SG

Tabela 3 : Resultados de diâmetro médio equivalente e superfície específica das aluminas

ALUMINA	Diâmetro médio equivalente (μm)	Superfície Específica (m^2/g)
A	0,93	9,80
B	0,47	9,49
C	0,55	11,23
D	3,58	8,08
E	4,61	8,55
F	0,96	10,44
G	0,95	12,35
H	1,93	7,99
I	0,68	11,89
J	5,54	46,50
K	2,35	9,27
L	2,16	9,11
M	1,78	11,15

A Figura 4, mostra os resultados de difração de raios X das aluminas A a M e da alumina A-16SG, deixando claro que todas as condições de calcinação realizadas permitiram a obtenção de alumina alfa.

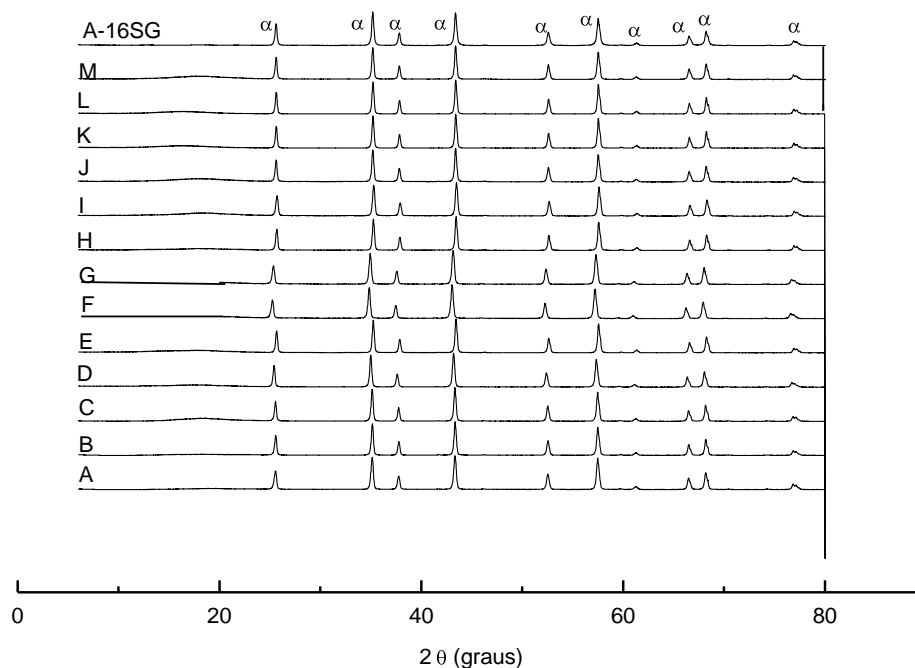


Figura 4: Difratometria de raios X das diferentes amostras, após a calcinação

As análises químicas das aluminas sintetizadas estão apresentadas na Tabela 4, onde os maiores teores de impurezas presentes são Na_2O e SiO_2 , contaminantes estes, que devem ser evitados por terem grande influência nas propriedades finais da alumina, além do óxido de enxofre, que tende a ser eliminado durante a sinterização. As amostras B e E apresentam menor teor de SiO_2 , provavelmente por terem sido obtidas a partir de alúmen de amônio cristalizado duas em vez de três vezes, evidenciando que grande parte da contaminação por sílica ocorre a partir do contato da solução de alúmen de amônio com o recipiente de vidro, durante a dissolução dos sais. Portanto, evitar o contato da solução de alúmen de amônio com o vidro, somente durante a cristalização, não é suficiente, pois a contaminação pode ocorrer durante a dissolução dos sais. Assim, novas soluções serão preparadas em banho-maria, utilizando-se recipientes de polipropileno, evitando-se deixar a solução em contato com vidro. A contaminação com NaO_2 , também podem ser provenientes da utilização de frascos de vidro, entretanto observa-se grande variação no teor deste óxido para aluminas obtidas a partir de um mesmo alúmen, o que deve ser proveniente do método de análise química utilizada. Para comprovação, será utilizado um outro método de análise. Algumas aluminas como a B, C, D, E e F apresentaram teor de pureza acima de 99,90% (desconsiderando os resíduos do enxofre). Estes valores são bastante elevados, mas o método permite a obtenção de aluminas com teores de até 99,99% [8]. Para tanto há a necessidade de se introduzir algumas alterações reduzindo-se totalmente o contato da solução com o vidro, durante o preparo das

Tabela 4: Análise química das aluminas sintetizadas

Alumina	Na ₂ O	SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅ (%)	SO ₃	NiO	ZrO ₂	CuO	Al ₂ O ₃
A	0,0337	0,0577	0,0077	0,0065	<0,0046	0,0899	0,0047	0,0037	<0,0010	99,78
B	0,0269	0,0043	0,0067	0,0075	0,0046	0,1725	0,0051	0,0031	<0,0010	99,75
C	0,0269	0,0449	0,0053	0,0077	<0,0046	0,1049	<0,0013	<0,0013	<0,0010	99,80
D	0,0215	0,0385	0,0097	0,0064	0,0046	0,1273	0,0063	0,0013	<0,0010	99,78
E	0,0161	<0,0043	<0,0028	0,0084	<0,0046	0,1973	<0,0013	<0,0014	0,0010	99,75
F	0,0270	0,0299	<0,0028	<0,0014	<0,0046	0,1125	0,0052	<0,0010	<0,0010	99,80
G	0,0390	0,0296	0,0057	0,0120	0,0072	0,0899	0,0055	<0,0010	0,0025	99,78
H	0,0410	0,0390	0,0060	0,0101	0,0060	0,0810	0,0052	<0,0010	0,0025	99,78
I	0,0868	0,0420	0,0065	0,0083	0,0052	0,1870	0,0048	0,0015	0,0022	99,63
J	0,0344	0,0404	0,0058	0,0095	0,0118	0,1187	0,0052	<0,0010	0,0013	99,75
K	0,0746	0,0284	0,0075	0,0222	0,0115	0,0957	0,0048	<0,0010	<0,0010	99,74
L	0,0391	0,0267	0,0038	0,0144	0,0042	0,2190	0,0051	0,0074	0,0019	99,50
M	0,0542	0,0281	0,0065	0,0111	0,0078	0,2830	0,0038	0,0015	0,0031	99,30
A-16SG	0,0729	0,0651	0,0216	0,0253	0,0054	0,0559	0,0064	0,0042	0,0018	99,70

soluções de alumínio de amônio, procurando-se um método de moagem que não utilize o almofariz como base para desaglomeração e procurando-se um método de análise química mais eficiente. Não foi possível observar, nestes experimentos, de que forma a velocidade de resfriamento da solução de alumínio de amônio influencia nas características químicas das aluminas resultantes. As aluminas L e M resultantes da calcinação de alúmens produzidos com sais impuros mostraram maior teor de impurezas do que as aluminas provenientes da calcinação de alúmens obtidos a partir de sais P.A.

CONCLUSÕES

O método utilizado permite a obtenção de aluminas alfa, com alto teor de pureza (desconsiderando os resíduos de enxofre) e características físicas adequadas para utilização em aplicações de alto desempenho mecânico e alumina translúcida.

Foi possível concluir que:

- a utilização de cristais menores, assim como a aplicação de taxas de aquecimento mais baixas, durante a calcinação, levaram a obtenção de um pó de alumina com diâmetro médio equivalente menor;
- a primeira temperatura de patamar, quando utilizada, tem influência sobre a superfície específica;
- a utilização de sais P.A. no preparo do alumínio levou a obtenção de aluminas com teor de pureza mais alto;
- a influência do número de cristalizações sobre o teor de pureza ficou mais evidente nas aluminas resultantes da calcinação de alúmens obtidos a partir de sais impuros;
- tendo-se verificado que aluminas provenientes de alúmens obtidos a partir de duas cristalizações apresentaram teor de SiO_2 mais baixo do que aquelas provenientes de alúmens cristalizados três vezes, os próximos alúmens serão preparados em banho-maria, em recipientes de polipropileno, evitando-se que durante a dissolução dos sais a solução fique em contato com vidro, como vinha acontecendo.

Entretanto há a necessidade de uma comprovação dos resultados através da realização de novos experimentos.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPQ pelo apoio financeiro, a Cristiane A. B. de Menezes, Chieko Yamagata, Valter Ussui e Wilson Scapin pelo apoio durante a realização da parte experimental e analítica.

REFERÊNCIAS

- [1] DORRE, E.; HUBNER. H., "Alumina: Processing, Properties and Applications". Berlin, Hhidelberg: Springer-Verlag, 1984.

- [2] URRETAVIZCAYA, G.; PORTO LOPEZ, J.M., "Thermal Transformation of Sol-Gel Alumina into α -Phase. Effect of α -Al₂O₃ Seeding", Mat. Res. Bull., V.27, p.375-385, 1992.
- [3] GENOVA, L.A e BRESSIANI, J.C., "Obtenção de Alumina de Elevada pureza a partir da Síntese do Alúmen de Amônio", Anais do 38° Congresso Brasileiro de Cerâmica, p.446-451, 1994.
- [4] HORITA, G.I.; GOULART, E.P., "Síntese de Alúmen de Amônio a partir de Matérias-Primas de Grau Comercial", Cerâmica, São Paulo, V.42, n.276, p.475-478, 1996.
- [5] KATO, E.; DAIMON, K., NANBU, M., "Decomposition of Two Aluminum Sulfates and Characterization of the Resultant Aluminas", J. Am. Ceram. Soc., V.64, n.8, p. 436-443, 1981.
- [6] HENRY, J.L.; KELLY, H.J., "Preparation of Ultrafine High-Purity Alumina", J. Am. Ceram. Soc., V.48, n.4. p.217-218, 1965.
- [7] SCHLAIN, D.; PRATER, J.D., RAVITZ, S.F., "Solubilities of Ammonium and Potassium Alums in Water", Ind. Eng. Chem., V.39, n.1, p.74-76, 1947.
- [8] SATO, T.; OZAWA, F.; IKOMA, S., "Thermal Decomposition of Aluminium Salts-Hydrates of the Chloride, Nitrate and Sulphate, and of Ammonium Alum", J. appl. Chem. Biotechnol., V.28, p. 811-822, 1978.