

# INFLUÊNCIA DAS VARIÁVEIS DE CRISTALIZAÇÃO DO ALÚMEN DE AMÔNIO NA PUREZA DA ALUMINA OBTIDA, APÓS CALCINAÇÃO

Sandra A C. Mello; José Carlos Bressiani

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares-IPEN  
Travessa R, 400 – Cidade Universitária  
CEP:05508-900 – São Paulo - SP  
e-mail: [sacmello@net.ipen.br](mailto:sacmello@net.ipen.br)

## RESUMO

Entre as diversas aplicações da alumina está a sua utilização em cerâmica de alta tecnologia, que exige do pó de partida características como; alta pureza, tamanho de partículas muito pequeno e estreita distribuição granulométrica. Estas características podem ser encontradas em aluminas obtidas pela calcinação de sais de alumínio, utilizando-se o alúmen de amônio como precursor, purificado por cristalizações sucessivas. Visando obter alumina de alta pureza e com características físicas adequadas à aplicação em cerâmica avançada, neste trabalho estudou-se a pureza da alumina obtida pela calcinação de alúmen de amônio variando o número de recristalizações, a procedência dos sais e da taxa de resfriamento da solução, durante o processo de cristalização.

Palavras-chave: alumina, alta pureza, alúmen.

## ABSTRACT

Among its various applications alumina may be used for high-tech ceramics production in which case starting powders must meet several requirements, such as: high purity, very fine particle size and narrow particle size distribution. These characteristics can be found in alumina powders obtained by calcination of salts of aluminium using ammonium alum as a precursor, purified by means of successive crystallizations. In order obtain high purity alumina with physical characteristics adequate for applications in advanced ceramics, in this work the purity of alumina produced by calcination of ammonium alum was studied. The number of recrystallization, the origin of the salts, and the cooling rate of the solution during crystallization process were chosen as variable parameters in the course of alumina powder production.

Key-words: alumina, high purity, alum.

## INTRODUÇÃO

A Alumina,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , apresenta como propriedades principais; alta resistência mecânica, refratariedade e estabilidade química. Com estas propriedades e por existir com características físicas ( distribuição granulométrica, superfície específica e fases ) e químicas ( pureza ) distintas, a alumina é um material cerâmico que além de ser usado em cerâmica de alta tecnologia está presente em um número muito grande de aplicações, tais como: indústria química, têxtil, farmacêutica, mecânica, automotiva, eletrônica, na área biológica e muitos outros <sup>(1-2)</sup>.

Entre os vários métodos de síntese de pó de alumina, o da *Decomposição de Sais de Alumínio*, utilizando-se o alúmen de amônio (  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$  ) como precursor, tem despertado interesse por ser sintetizado a partir de matéria-prima de baixo custo, pela praticidade do processo e por dar origem a pós finos, de alta pureza <sup>(3-7)</sup> e com aglomerados frágeis, que são facilmente desagregáveis <sup>(8)</sup>. As características físicas e químicas do óxido de alumínio, assim como os custos de obtenção, variam com o método utilizado e com as variáveis de processo empregada <sup>(9)</sup>.

Durante a decomposição térmica do alúmen de amônio, ocorre evolução de gases, acompanhada pela formação da alumina, de acordo com a reação <sup>(10)</sup>:



A partir do  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , a decomposição e transformação de fases ocorrem na seguinte seqüência:



Para que um produto de cerâmica avançada venha desempenhar adequadamente as suas funções, as características do pó são de fundamental importância. Em geral, são exigidos alta pureza e uniformidade química, além de partículas finas, com distribuição granulométrica não muito ampla e com controle das fases presentes.

Neste trabalho foi estudado a pureza da alumina sintetizada a partir da calcinação do alúmen de amônio. Foi verificada a influência de algumas variáveis do processo de obtenção deste alúmen pela cristalização, utilizada como meio de purificação das soluções de alúmen. No preparo do alúmen de amônio foram estudadas as seguintes variáveis: sais de

diferentes procedências ( PA e comerciais), taxa de resfriamento da solução de alúmen de amônio e número de cristalizações.

## PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A parte experimental deste trabalho constituiu-se no preparo do alúmen de amônio em várias condições de cristalização e calcinação deste alúmen, para obtenção de pós de alumina. As aluminas sintetizadas foram desaglomeradas e analisadas por fluorescência de raio X.

### Preparo do alúmen de amônio

De acordo com a quantidade de alúmen de amônio desejada e obedecendo sua solubilidade em água<sup>(11)</sup>, 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, a aproximadamente 90°C. As soluções, com concentração de 420 gramas de alúmen de amônio por litro de solução, foram preparadas em banho maria e em recipientes de polipropileno. Esta solução foi agitada ( com agitador magnético ) e mantida a temperatura de 90°C, por 1 hora, e posteriormente, para sedimentação de compostos insolúveis, permaneceu a temperatura de 90°C e sem agitação, por mais 1 hora. Posteriormente, esta solução foi filtrada a vácuo, para separação do material sedimentado e separada em recipiente de polipropileno ( para evitar maiores contaminações provenientes do vidro ), para a cristalização. Com a cristalização, os cristais foram separados da solução, lavados e deixados em dessecador para posterior pesagem. Para o preparo de uma recristalização, os cristais foram dissolvidos estequiometricamente, seguindo-se o procedimento já descrito.

Com base no procedimento descrito, o alúmen de amônio foi preparado variando-se as seguintes condições:

- 1) taxa de resfriamento da solução: **lento** ( resfriamento a temperatura ambiente )  
**rápido** ( resfriamento com banho de gelo no refrigerador );
- 2) número de cristalizações ( foram realizadas de uma a quatro cristalizações );
- 3) natureza dos sais utilizados: **sais P. A**  
**sais comerciais**

A Tabela 1 mostra as condições de preparo dos alúmens de amônio. Neste trabalho as aluminas sintetizadas receberam a mesma denominação dos alúmens que lhes deram origem.

Tabela 1 : Condições de preparo dos alúmens de amônio

Classificação do Alúmen	Número de Cristalizações	Procedência dos Sais	Velocidade de Resfriamento
L-1	1	PA	lenta
L-2	2	PA	lenta
L-3	3	PA	lenta
L-4	4	PA	lenta
R-1	1	PA	rápida
R-2	2	PA	rápida
R-3	3	PA	rápida
R-4	4	PA	rápida
L-1i	1	comerciais	lenta
L-2i	2	comerciais	lenta
L-3i	3	comerciais	lenta

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

As Tabelas 2, 3 e 4, mostram os resultados das análises químicas (FRX), para as aluminas sintetizadas a partir de alúmens preparados com sais PA, resfriamento lento e 1, 2, 3 e 4 cristalizações (Tabela 2); alúmens preparados com sais PA, resfriamento rápido e 1, 2, 3 e 4 cristalizações (Tabela 3); alúmens preparados com sais comerciais, resfriamento lento e 1, 2 e 3 cristalizações (Tabela 4). As aluminas foram nomeadas com a mesma classificação do alúmen que lhes deu origem.

Pela Tabela 2 vê-se que, CaO, Na<sub>2</sub>O, SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e SO<sub>3</sub>, são os contaminantes que aparecem em maior quantidade. O SO<sub>3</sub>, existente na amostra, corresponde ao resíduo da calcinação do alúmen de amônio, Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·24H<sub>2</sub>O, que tende a ser eliminado com a calcinação. Foi observado que o teor de alguns elementos sofrem um ligeiro aumento

de uma cristalização para outra, como é o caso do  $\text{Na}_2\text{O}$ , entre as aluminas L-2 e L-3 ou do  $\text{SiO}_2$  entre as aluminas L-3 e L-4. Isto acontece devido a contaminações que ocorrem na manipulação e síntese do alúmen e durante a calcinação, demonstrando a necessidade de maior cuidado durante a obtenção e manipulação dos materiais destinados a cerâmica avançada, cuidado este que deve ser dado com a utilização de uma sala limpa e cuidados extremos de manipulação.

Desconsiderando o teor de  $\text{SO}_3$  das amostras, pois sua existência varia com as condições de calcinação e geralmente não é contabilizado na pureza química na Tabela 2 vê-se que as três primeiras aluminas obtidas com alúmen L-1, L-2 e L-3, apresentam praticamente a mesma pureza, aproximadamente 99,85 %, ao passo que na quarta cristalização a pureza aumentou para 99,90 %. Isto mostra que aumentando o número de cristalizações é possível continuar aumentando a pureza do material, atestando o valor das cristalizações como meio de purificação, apesar de ocorrer contaminação durante etapas de manipulação.

Na Tabela 3, são apresentados os resultados das análises de aluminas sintetizadas pela calcinação de alúmen de amônio, obtido por resfriamento rápido de soluções de sais PA, com 1, 2, 3 e 4 cristalizações. Foi observado nos resultados das aluminas da Tabela 2, os maiores contaminantes das amostras foram o  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{SO}_3$ . Entre as aluminas R-1, R-2 e R-3, assim como ocorreu com as aluminas L-1, L-2 e L-3, o teor de pureza encontrado é aproximadamente o mesmo, 99,75%. Com a alumina R-4, também repetindo o comportamento observado com a amostra L-4 ( Tabela 2), a pureza aumentou para 99,86%, mostrando que a purificação continuou ocorrendo. A comparação entre os resultados dos níveis de pureza alcançados nas amostras apresentadas nas Tabelas 2 e 3 mostra que as aluminas obtidas a partir de alúmens preparados com soluções resfriadas lentamente apresentam maior teor de pureza do que as obtidas com alúmen em que a solução foi resfriada rapidamente. Isto pode ser explicado pelo fato de o resfriamento rápido favorecer o arraste de impurezas que passam a fazer parte dos cristais de alúmen e portanto, da alumina, após a calcinação.

Tabela 2: Análise química ( FRX ) das aluminas sintetizadas pela calcinação de alúmens obtidos com resfriamento lento, sais P.A. , com 1, 2, 3 e 4 cristalizações.

IMPUREZA	L-1	L-2	L-3	L-4
	( % em peso )	( % em peso )	( % em peso )	( % em peso )
Na <sub>2</sub> O	0,044	0,014	0,036	0,0071
SO <sub>3</sub>	0,218	0,022	0,086	0,100
CaO	0,0082	0,0071	0,0064	0,0045
SiO <sub>2</sub>	0,034	0,022	0,063	0,029
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,021	0,011	0,011	0,0081
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,0077	0,0065	0,0032	0,0067
K <sub>2</sub> O	0,0075	0,015	0,0092	0,011
MgO	0,007	0,014	< 0,001	< 0,001
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0053	0,0042	0,0029	0,0061
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0051	0,0029	< 0,001	< 0,001
NiO	0,0048	0,0048	< 0,001	0,0044
MnO	0,0037	< 0,001	< 0,001	0,0012
ZrO <sub>2</sub>	0,0021	0,0081	< 0,001	0,0012
ZnO	0,0018	< 0,001	< 0,001	< 0,001
CuO	< 0,001	0,0027	0,0020	0,0024
Rb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001
MoO <sub>3</sub>	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001
TiO <sub>2</sub>	< 0,001	0,0077	< 0,001	0,015
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	< 0,001	0,0067	< 0,001	< 0,001
Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	< 0,001	0,001	< 0,001	0,0019
SrO	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99,629	99,828	99,780	99,801
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s/ SO <sub>3</sub> )	99,847	99,850	99,866	99,901

Tabela 3: Análise química ( FRX ) das aluminas sintetizadas pela calcinação de alúmens, obtidos com resfriamento rápido, sais P.A. , com 1, 2, 3 e 4 cristalizações.

IMPUREZA	R-1	R-2	R-3	R-4
	( % em peso )	( % em peso )	( % em peso )	( % em peso )
Na <sub>2</sub> O	0,0290	0,0293	0,0382	0,0322
SO <sub>3</sub>	0,53	0,62	0,69	0,21
CaO	0,077	0,077	0,058	0,0059
SiO <sub>2</sub>	0,0240	0,0236	0,0228	0,036
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,014	0,0160	0,0149	0,014
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,010	0,096	0,0075	0,0038
K <sub>2</sub> O	0,011	0,011	0,0177	0,0054
MgO	0,0057	0,0062	0,0115	0,0068
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0072	0,0074	0,0027	0,0083
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0038	0,0038	0,0035	0,0033
NiO	0,0058	0,0052	0,0047	0,0047
MnO	0,0044	0,0023	0,0015	0,0024
ZrO <sub>2</sub>	0,0010	0,0010	0,0039	0,0046
ZnO	<0,0010	<0,0010	<0,001	<0,0010
CuO	0,0023	0,0028	0,0027	0,0029
Rb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<0,0010	<0,0010	<0,001	<0,0010
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<0,0010	<0,0010	<0,001	<0,0010
MoO <sub>3</sub>	<0,0010	<0,0010	<0,001	<0,0010
TiO <sub>2</sub>	0,0019	0,0018	0,0188	0,0056
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	<0,0010	<0,0010	0,0066	<0,0010
Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<0,0010	<0,0010	0,0025	<0,0010
SrO	<0,0010	<0,0010	<0,001	<0,0010
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99,219	99,097	99,0925	99,654
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s/ SO <sub>3</sub> )	99,749	99,717	99,783	99,864

A Tabela 4 mostra os resultados das análises de aluminas sintetizadas a partir de alúmens obtidos com sais comerciais e resfriamento lento. Assim como observou-se nas aluminas sintetizadas com alúmen preparado com sais PA, nas aluminas sintetizadas a partir de alúmen obtidos com sais comerciais, os elementos encontrados em maior quantidade foram  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{SO}_3$ . Além destes, também foi encontrado  $\text{K}_2\text{O}$ , em quantidade muito superior a encontrada nas aluminas sintetizadas com alúmen preparado com sais PA. Provavelmente o alto teor de  $\text{K}_2\text{O}$  deve-se ao fato de se ter usado  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , que é utilizado como fertilizante na agricultura, onde o potássio tem papel importante.

Não considerando o teor de  $\text{SO}_3$ , o nível de pureza da alumina obtida pela calcinação de alúmen de amônio, sintetizado com sais comerciais variou de 99,112 % (primeira cristalização), para 99,464 % (segunda cristalização) e 99,423% (terceira cristalização), sendo que o  $\text{K}_2\text{O}$  foi o principal responsável pela menor pureza destas aluminas. Comparando estes resultados com os apresentados nas Tabelas 2 e 3 vê-se que apesar de se ter trabalhado com sais comerciais, onde o controle de pureza não é tão rígido quanto o que se faz para sais PA, os níveis de pureza seriam muito semelhantes aos resultados apresentados na Tabela 3, não fosse o alto teor de  $\text{K}_2\text{O}$  encontrado.



Tabela 4: Análise química ( FRX ) das aluminas sintetizadas pela calcinação de alúmens , obtidos com esfriamento lento, saís não P.A. com 1, 2 e 3 cristalizações.

IMPUREZA	L-1i ( % em peso )	L-2i ( % em peso )	L-3i ( % em peso )
Na <sub>2</sub> O	0,044	0,044	0,012
SO <sub>3</sub>	0,85	0,25	0,35
CaO	0,0195	0,0064	0,0069
SiO <sub>2</sub>	0,042	0,043	0,0214
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,055	0,0111	0,0198
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,0074	0,0049	0,0059
K <sub>2</sub> O	0,67	0,39	0,48
MgO	0,0098	<0,001	0,0033
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0084	0,0061	0,0086
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0033	<0,001	<0,001
NiO	0,0061	0,0090	0,0034
MnO	0,0017	0,0017	<0,001
ZrO <sub>2</sub>	0,0019	<0,001	<0,001
ZnO	<0,001	<0,001	<0,001
CuO	0,0029	0,0018	0,0022
Rb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<0,001	<0,001	<0,001
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<0,001	<0,001	<0,001
MoO <sub>3</sub>	<0,001	<0,001	<0,001
TiO <sub>2</sub>	0,0086	0,0147	0,01
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,0076	0,0038	0,0036
Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<0,001	<0,001	<0,001
SrO	<0,001	<0,001	<0,001
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	98,262	99,414	99,073
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s/ SO <sub>3</sub> )	99,112	99,464	99,423

## CONCLUSÕES

- O aumento do número de cristalizações da solução de alúmen leva a síntese de um material mais puro, mostrando a eficiência do processo, na purificação das soluções;
- As aluminas sintetizadas a partir de alúmen obtido por resfriamento rápido apresentam maior nível de impurezas devido ao arraste das mesmas durante o processo de cristalização;
- Utilizando sais PA, resfriamento lento e quatro cristalizações, isto é, três recristalizações, foi possível obter aluminas de alta pureza, com 99,90 % em peso de alumina, mesmo tendo-se trabalhado em laboratórios sem grande controle de contaminações;
- Os alúmens sintetizados com sais comerciais apresentaram grande quantidade de  $K_2O$ . Com relação aos outros elementos encontrados, seus teores são bem próximos aos encontrados nas aluminas sintetizadas a partir de alúmens obtidos com sais PA.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq, pelo apoio financeiro, aos pesquisadores do Laboratório de Insumos do Departamento de Materiais do IPEN, pelo grande apoio prestado e a Vera Lúcia R. Salvador pelas análises de FRX.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) E. Dorre, H. Hubner, "Alumina: Processing, Properties and Applications". Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 1984.
- (2) W. H. Gitzen, "Alumina as a Ceramic Material". Columbus : The American Ceramic Society, Inc., 1970.
- (3) J.L. Henry, H.J. Kelly, J. Am. Ceram. Soc. 48 (1965), p.217-218.
- (4) L.A Genova, J.C Bressiani, Anais do 38º Congresso Brasileiro de Cerâmica (1994), p.446-451.
- (5) L.A Genova, "Efeito de aditivos nas características microestruturais e ópticas da alumina", São Paulo, 1993. (dissertação de mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares).
- (6) M. Martelli, "Obtenção de Alumina para Cerâmica Avançada através da Síntese de Alúmen de Amônio", 1997, (dissertação de mestrado, Universidade Federal do Pará).
- (7) G.I. Horita, E.P. Goulart, Cerâmica 42 (1996), p.475-478.
- (8) T.J Carbone, In: Hart, L.D.'ed. Alumina Chemicals: Science and Technology

- Handbook. Ohio: Am. Ceram. Soc. (1990), p. 99-108.
- (9) C.H. Page, A.K. Chatterjee, Key Eng. Mat. 56 (1991) p. 151-164.
- (10) T. Sato, F. Ozawa, S. Ikoma, J. appl. Chem. Biotechnol. 28 (1978), p. 811-822.
- (11) D. Schlain, J.D. Prater, S.F.Ravitz, Ind. Eng. Chem. 39 (1947) , p.74- 76.