

37:095884



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO

**OBTENÇÃO DE ALUMINA DE ALTA PUREZA, A PARTIR
DO ALÚMEN DE AMÔNIO**

SANDRA APARECIDA COELHO DE MELLO

Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do Grau
de Mestre em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear - Aplicações

Orientador:
Dr. José Carlos Bressiani

**São Paulo
2000**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

OBTENÇÃO DE ALUMINA DE ALTA PUREZA, A PARTIR DO ALÚMEN DE AMÔNIO

SANDRA APARECIDA COELHO DE MELLO



Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de Aplicações Nucleares

**Orientador:
Dr. José Carlos Bressiani**

SÃO PAULO

2000

*À memória de meu pai,
por todo apoio, carinho e dedicação.*

Ao Dr. José Carlos Bressiani, pela orientação e apoio

Ao CNPq, pela bolsa de estudo

A todo pessoal do Laboratório de Insumos do IPEN, especialmente Solange, Chieko, Cristiane, Joana, V. Ussui e W. Kenji, por terem possibilitado a realização de maior parte do trabalho experimental, com apoio técnico e principalmente moral

A Hidetoshi Takiishi, pelo grande apoio prestado na realização da parte experimental

A Vassyl A. Izhevskiy pela revisão do Abstract

À Vera Lúcia R. Salvador e Wilson Scapin (Laboratório de Fluorescência de raios X do IPEN), pelo trabalho realizado nas análises químicas das amostras

Ao Departamento de Engenharia Química da POLI-USP, pelas análises de difração de raio X e análises granulométricas

Ao Glauson A. F. Machado, pela paciência e presteza

Ao Daniel e Juliana pela amizade e pelo apoio, sempre que necessários

A todas as pessoas que contribuíram com a realização de análises, principalmente Solange, Rosa, Yone e Rita

A todos estes e muitos outros que colaboraram para a realização deste trabalho, meus sinceros agradecimentos.

Sandra

OBTENÇÃO DE ALUMINA DE ALTA PUREZA A PARTIR DO ALÚMEN DE AMÔNIO

Sandra Aparecida Coelho de Mello

RESUMO

Entre as diversas aplicações da alumina está a sua utilização em cerâmica de alta tecnologia, que exige do material qualidades como; alta pureza, pó fino e estreita distribuição granulométrica. Estudos já realizados mostraram que estas características podem ser encontradas em aluminas, obtidas pela calcinação de sais de alumínio, utilizando-se o alúmen de amônio como precursor, onde a cristalização é utilizada para purificação do alúmen de amônio. Sabendo-se que as condições em que a calcinação dos cristais de alúmen de amônio é realizada interferem nas características da alumina sintetizada, neste trabalho estudou-se a influência da temperatura e do tempo de calcinação, da taxa de aquecimento e do tamanho dos cristais de alúmen calcinados, sem variação da atmosfera, sobre as características físicas e químicas da alumina produzida. As características do processo de cristalização e dos cristais de alúmen de amônio, também foram estudadas com o número de cristalizações, procedência dos sais e taxa de resfriamento da solução. Concluiu-se que a síntese de alumina de alta pureza, com menor tamanho de partículas na fase α , foi possível com a calcinação de alúmen sintetizado com sais PA e resfriamento lento, com uma hora na temperatura de patamar de 1200°C e taxa de aquecimento de 10°C/min.

SYNTHESIS OF HIGH PURITY ALUMINA FROM THE AMMONIUM ALUM

Sandra Aparecida Coelho de Mello

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, in particular using ammonium alum as a precursor, purified by means of successive crystallizations. In order to 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 cycles, 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. Additionally, the influence of heating rate, temperature and duration of calcination, as well as of the alum crystal size on physical and chemical characteristics of the synthesized alumina powders were studied. The results showed that high purity α -alumina with very fine particle size was obtained with ammonium alum purified by PA salts and slow cooling rate solution, after treatment at 1200°C during two hours at 10°C/min.

SUMÁRIO

| | Página |
|--|---------------|
| 1. INTRODUÇÃO | 1 |
| 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | |
| 2.1. A Alumina | 4 |
| 2.1.1. Aplicações | 5 |
| 2.1.2. Métodos de Obtenção | 6 |
| 2.1.2.1. Método Bayer | 6 |
| 2.1.2.2. Síntese Sol-Gel ou Método dos Alcóxidos | 8 |
| 2.1.2.3. Síntese Hidrotérmica | 10 |
| 2.1.2.4. Decomposição de Sais de Alumínio | 10 |
| 2.1.2.4.1. O Alúmen de Amônio | 13 |
| 2.1.2.5. Calcinação de Hidróxidos de Alumínio | 15 |
| 2.1.2.6. Oxidação de Alumínio | 15 |
| 2.1.3. Transformação de fases durante a calcinação | 16 |
| 2.2. Cristalização | 18 |
| 2.2.1. Conceito de Solubilidade | 20 |
| 2.2.2. Nucleação | 21 |
| 2.2.2.1. Nucleação Homogênea | 25 |
| 2.2.2.2. Nucleação Heterogênea | 27 |
| 2.2.3. O Crescimento de Cristais | 29 |
| 3. MATERIAIS E MÉTODOS | |
| 3.1. Métodos Analíticos e caracterizações | 30 |
| 3.2. Materiais | 32 |
| 3.3. Procedimento Experimental | 34 |
| 3.3.1. Preparo do Alúmen de Amônio | 34 |
| 3.3.2. Obtenção da Alumina | 37 |

| | Página |
|---|--------|
| 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO | |
| 4.1 Estudo da obtenção do alúmen de amônio | 45 |
| 4.1.1 Rendimento das cristalizações | 49 |
| 4.1.2 Análise química das soluções de alúmen | 52 |
| 4.1.3 Estudo da decomposição térmica e gravimétrica do alúmen de amônio | 53 |
| 4.2 Características das aluminas sintetizadas a partir do alúmen de amônio | 61 |
| 4.2.1 Análise química das aluminas | 61 |
| 4.2.2 Morfologia das aluminas obtidas a partir da calcinação do alúmen de amônio | 68 |
| 4.2.2.1 Influência do alúmen de amônio, nas características físicas da alumina | 69 |
| 4.2.2.2 Análise das variáveis estudadas no processo de calcinação | 71 |
| 4.2.2.2.1 Estudo das aluminas calcinadas com taxa de aquecimento de 5°C/min | 71 |
| a) Variação da temperatura de patamar | 71 |
| b) Variação do tempo no patamar | 73 |
| b.1) Patamar de 1150°C | 73 |
| b.2) Patamar de 1200°C | 73 |
| 4.2.2.2.2 Estudo das aluminas calcinadas com taxa de aquecimento de 10°C/min | 74 |
| a) Influência do tempo de patamar | 74 |
| b) influência da temperatura de patamar | 74 |
| c) Influência da procedência dos sais de partida | 76 |
| 4.2.2.2.3 Estudo das aluminas calcinadas com taxa de aquecimento de 20°C/min | 77 |
| a) influência da procedência dos sais | 77 |
| b) influência do tempo de calcinação | 78 |
| 4.2.2.2.4 Influência da taxa de aquecimento | 78 |

| | Página |
|-----------------------------------|---------------|
| 5. CONCLUSÕES | 111 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 115 |

1. INTRODUÇÃO

Comercialmente, o uso de cerâmica com alto teor de alumina iniciou-se na década de 30, e a partir daí muitos estudos têm contribuído para ampliar os conhecimentos sobre este material, melhorando suas propriedades e ampliando seu campo de aplicações. Por existir em formas variadas, que lhe conferem características físicas e químicas diversas, a alumina apresenta uma versatilidade muito grande, e tem como propriedades; alta resistência mecânica, refratariedade e estabilidade química. Com estas características, o óxido de alumínio é um material presente em um número muito grande de aplicações em diversos setores, tais como: na indústria química, têxtil, farmacêutica, mecânica, automotiva, eletrônica, na área biológica e muitos outros ⁽¹⁻²⁾.

A alumina pode ser sintetizada através dos seguintes processos: Processo Bayer, Síntese Sol-gel ou Método dos Alcóxidos, Síntese Hidrotérmica, Decomposição de Sais de Alumínio, Calcinação de Hidróxidos de Alumínio e Oxidação de Alumínio Metálico. 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 empregados ⁽³⁾.

Em 1997, a produção mundial de alumina foi de aproximadamente 47 milhões de toneladas, tendo Austrália e América Latina como os principais produtores. A demanda de alumina está aumentando em ~4% ao ano com a indústria de refratários, cerâmicas e abrasivos liderando este crescimento ⁽⁴⁻⁵⁾.

Na Figura 1, que apresenta a proporção com que os materiais que tem aplicação em cerâmica avançada são utilizados no mercado mundial (dados de 1997)⁽⁶⁾, podemos ver a importância da alumina, que abrange 42% no total de aplicações. Na Figura 2 é apresentado, no mercado de cerâmica avançada, a importância de diversas áreas de aplicação, onde o setor eletrônico abrange aproximadamente 65% do total.

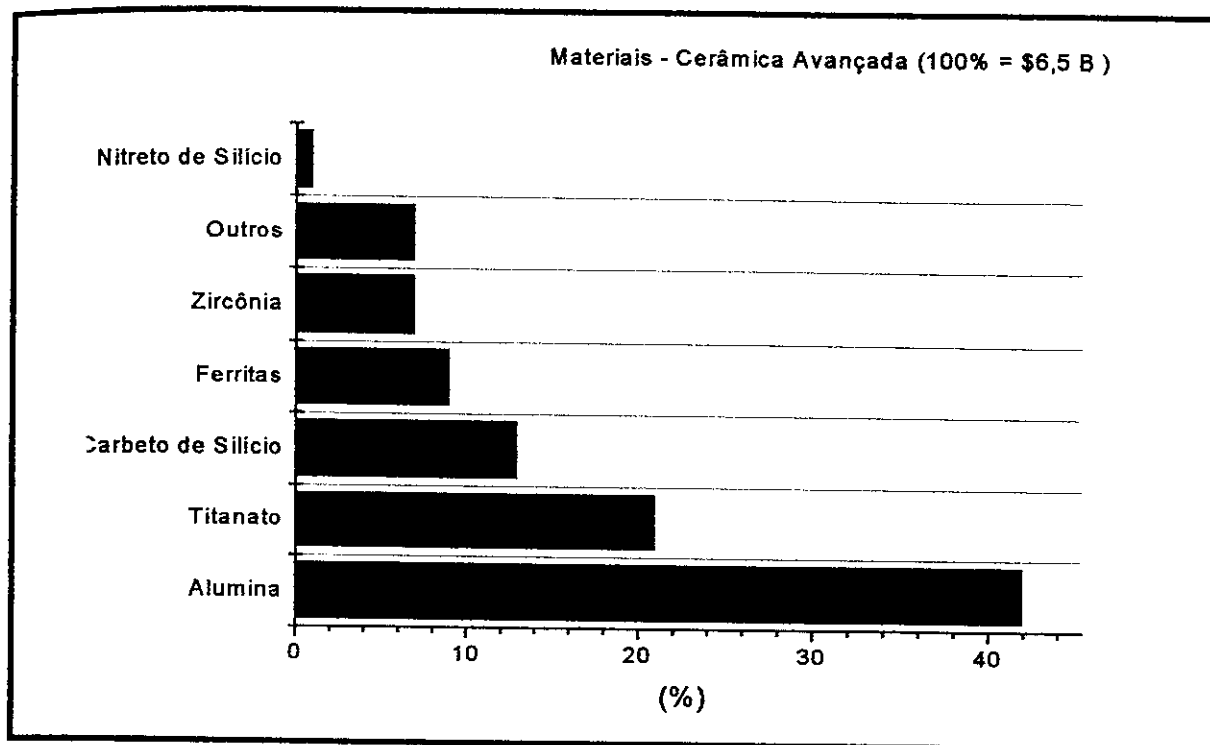


Figura 1 : Mercado mundial em cerâmica avançada – por tipo de material (1997)⁽⁶⁾

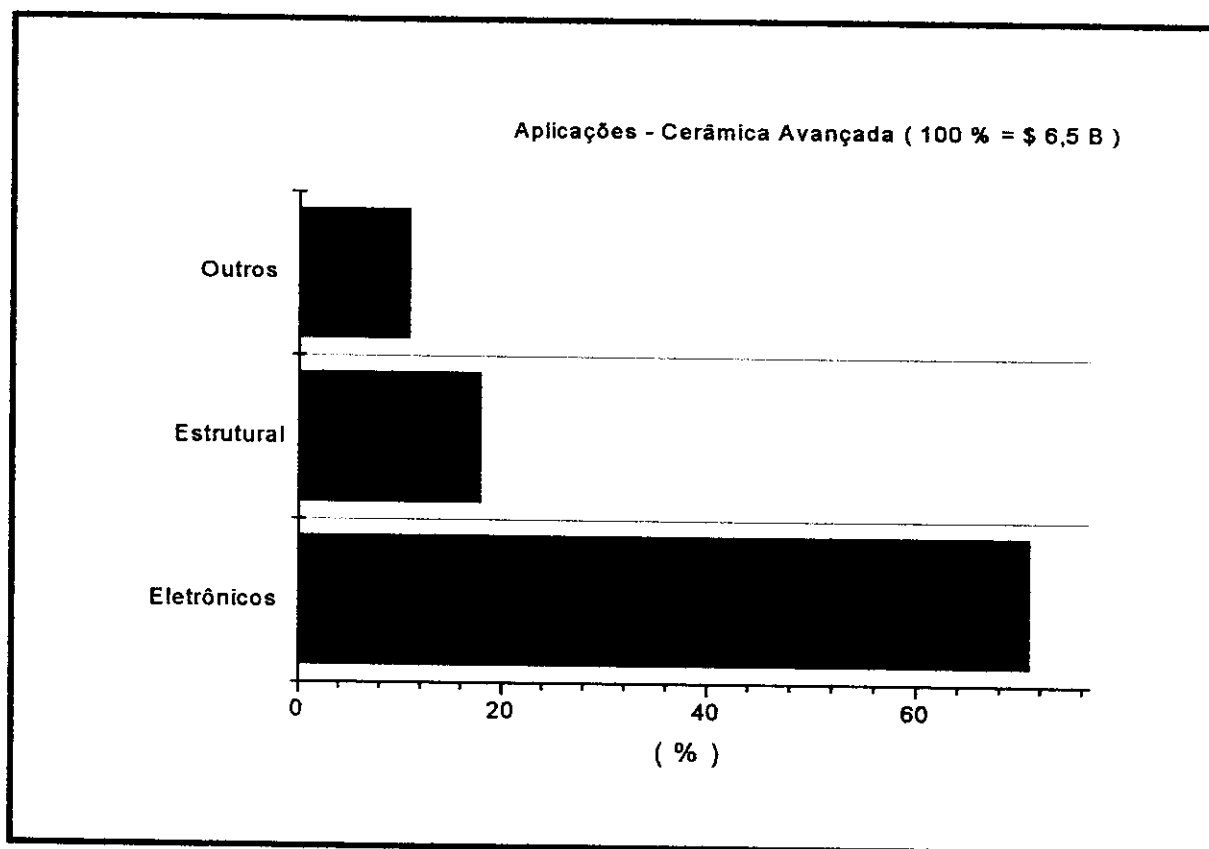


Figura 2 : Mercado mundial em cerâmica avançada - por aplicação (1997)⁽⁶⁾

Para que um produto de cerâmica avançada venha desempenhar adequadamente as suas funções, as características do pó são de fundamental importância ⁽⁷⁾. Em geral, são exigidas alta pureza e uniformidade química, além de partículas finas, com distribuição granulométrica não muito ampla e com controle das fases presentes ⁽⁸⁾. A grande maioria dos pós, utilizados em cerâmica avançada, é preparada por métodos químicos, que permitem um maior controle das características químicas do pó cerâmico. As características do pó podem ser controladas pelas condições de processo do método utilizado ⁽⁹⁾.

Neste trabalho, tem-se como objetivo o estudo da obtenção de alumina, pela rota de decomposição de sais de alumínio, tendo o alúmen de amônio como precursor, onde foi verificada a influência de algumas variáveis de processo sobre o pó de alumina resultante. No preparo do alúmen de amônio foram estudadas as seguintes variáveis: sais de diferentes procedências (PA e sem controle de pureza), taxa de resfriamento da solução de **alúmen de amônio** e número de cristalizações; na etapa de calcinação do alúmen de amônio foram estudados a taxa de aquecimento, o tempo, a temperatura de calcinação e o tamanho dos cristais de alúmen. Os pós obtidos foram caracterizados quanto a composição química (impurezas presentes), fases existentes, superfície específica, distribuição granulométrica e formato das partículas. As variáveis de processamento estudadas foram relacionadas com a pureza e características físicas do pó sintetizado.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. A Alumina

Alumina é um termo genérico, utilizado para o óxido de alumínio, Al_2O_3 , que pode existir na fase estável (alumina- α) ou nas fases metaestáveis (aluminas δ , γ , η , κ , θ , χ), cujas características físicas e químicas estão associadas ao método de obtenção e variáveis do processo.

Além da dureza, que lhe proporciona grande resistência ao desgaste, a alumina apresenta no conjunto de suas propriedades, alta refratariedade, resistência a corrosão e estabilidade química ⁽²⁾.

A alumina pode ser sintetizada por métodos químicos, que possibilitam um maior controle das características físicas e químicas do pó cerâmico, pelo ajuste das condições do processo. O método utilizado e o ajuste das condições de processo podem fornecer pós de alumina com as mais variadas características físicas (fase e distribuição granulométrica do pó, tamanho e forma das partículas), e químicas (pureza). A literatura registra a existência de outras fases da alumina, além da alfa, que ocorrem durante a decomposição térmica de um sal ou hidróxido de alumínio, e que podem ser: gama (γ), eta (η), teta (θ), delta (δ), kappa (κ) e chi (χ)-alumina.

À alumina é dado um grande número de aplicações, e é como cerâmica avançada ou cerâmica de alta tecnologia que se exige um grande conhecimento das características do pó. Seu valor comercial varia em função da pureza química, principalmente com relação ao conteúdo de Na_2O , distribuição granulométrica, superfície específica e forma do pó.

As impurezas, presentes em um pó cerâmico, podem afetar significativamente as propriedades do produto final ⁽¹⁰⁻¹²⁾, modificando as

propriedades mecânicas, elétricas, magnéticas e ópticas⁽¹³⁾ de um corpo. Daí a importância em se conhecer a procedência da matéria prima e sua constituição, diante da aplicação que será dada ao pó de partida e, portanto, ao produto final.

De acordo com o processo de obtenção utilizado, a alumina pode apresentar diferentes graus de pureza. Carbone⁽¹⁴⁾, classificou as aluminas calcinadas em três grupos, baseando-se na quantidade de Na_2O e impurezas totais presentes:

Grupo 1) A este grupo pertencem as aluminas com mais de 0,1 % de Na_2O e com pureza de 99,0 a 99,5 %;

Grupo 2) Agrega as aluminas de baixa-soda e/ou termicamente reativas, com menos de 0,1% de Na_2O e com pureza de ~99,7%

Grupo 3) Neste grupo estão as aluminas calcinadas de alta pureza, que exibem pureza mínima de 99,9%.

2.1.1. Aplicações

Existe uma grande variedade de produtos e aplicações de alumina, no mercado mundial.

Na **Indústria Química**, a alumina é empregada como catalisadores ou suporte de catalisadores, conforme o tipo de processo ou reação. Com esta finalidade a alumina é utilizada na síntese de amônia, hidrogenação de óleos comestíveis e não comestíveis, em desidratação para produção de enxofre a partir de gases sulfurosos e em conversores catalíticos de automóveis. Alumina com alto grau de pureza é empregada em reações de isomerização, alquilação e polimerização. Além destas, é utilizada também no tratamento de água e esgoto, na manufatura de papel, pigmentos, no curtimento do couro e ainda na **Indústria farmacêutica**, na fabricação de desodorantes, pasta de dente, cosméticos e etc⁽¹⁾.

Por tratar-se de um material que apresenta boa resistência mecânica e biocompatibilidade, a alumina tem grande utilidade na **área biológica**, na confecção de próteses, pinos e implantes dentário⁽²⁾.

Na **área nuclear**, sua utilização como isolante térmico em varetas de elemento combustível e como matriz de veneno queimável, deve-se à alta resistência aos efeitos da irradiação.

Na **área eletroeletrônica**, pode ser citada a utilização da alumina como substratos de circuitos integrados, velas de ignição, isolante elétrico e outros; no **setor óptico**, as propriedades de translucidez do material são utilizadas para obtenção de tubos encamisantes para lâmpadas de vapor de sódio.

Características como, alta estabilidade física e química e grande resistência a abrasão tornam a alumina interessante para aplicações com *fins estruturais* (**setor mecânico**), como ferramentas de corte, selos mecânicos, componentes automotivos e guia-fios na **indústria têxtil**⁽²⁾.

2.1.2. Métodos de obtenção

2.1.2.1. Método Bayer

A bauxita constitui-se na principal matéria-prima para a obtenção de alumina através do método Bayer. Em termos mundiais, as reservas conhecidas desse minério, mantidos os níveis atuais de consumo, são suficientes para mais 200 anos^(4,15).

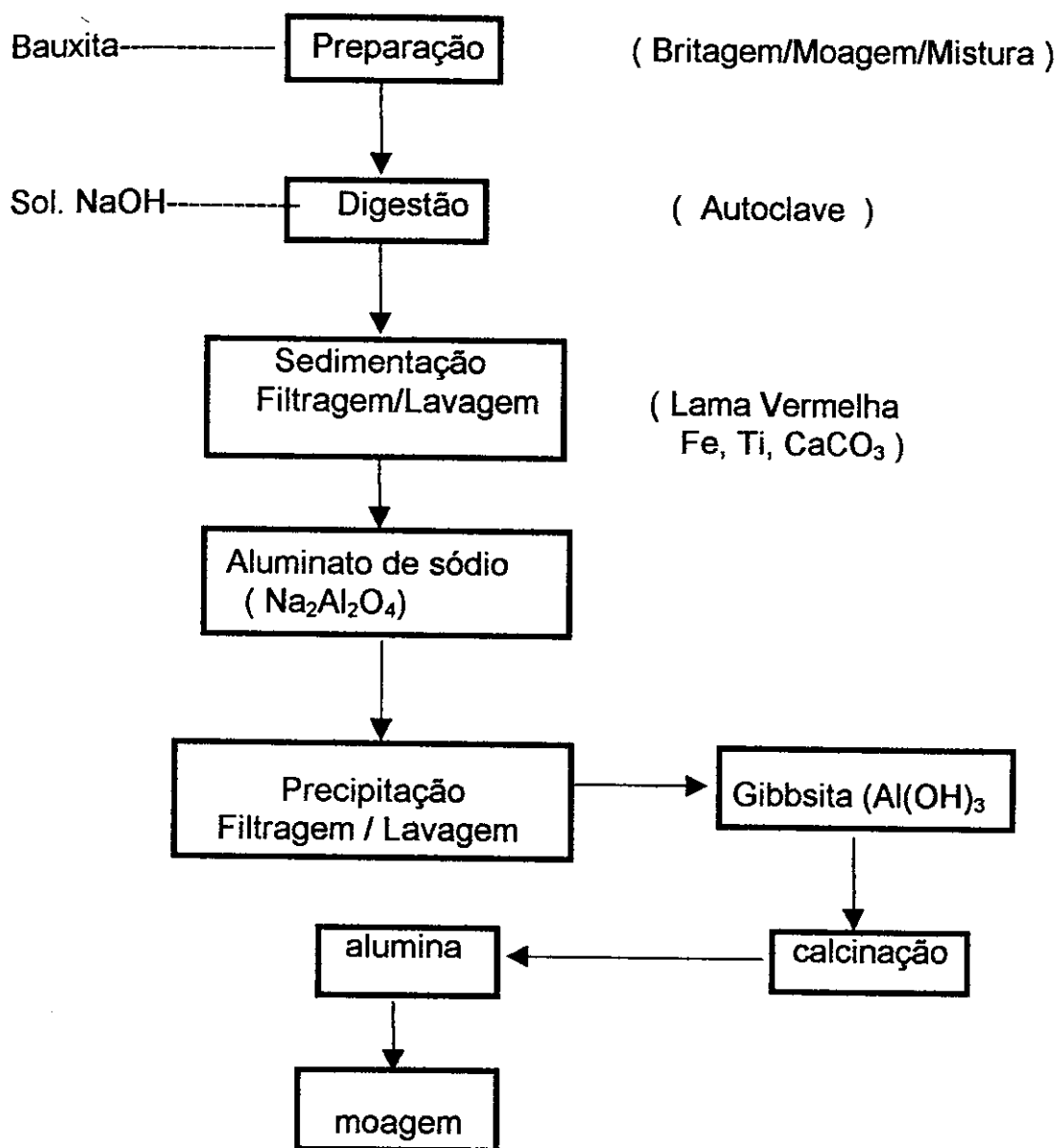
Na bauxita, entre outros componentes, estão presentes vários tipos de hidróxidos de alumínio, óxidos de ferro, titânio e silício, quartzo e argilas. Entre os hidróxidos de alumínio, pode-se citar⁽¹⁶⁻¹⁷⁾: Diáspora ($\alpha\text{-AlOOH}$),

Boemita (γ -AlOOH), Baierita (α -Al(OH)₃), Gibbsita (γ -Al(OH)₃) e Nordstrandita (Al(OH)₃).

O processo Bayer constitui-se na rota mais econômica para produção de alumina a partir da bauxita ^(15, 18), e tem como finalidade remover impurezas do minério no estado bruto. Por este método, a bauxita, que contém alto teor de gibbsita ⁽¹⁶⁾, na forma bruta, é digerida com NaOH sob determinadas condições de processo, levando a obtenção de alumina com 99,5% de pureza ^(15, 19). A Figura 3, apresenta o fluxograma de obtenção da alumina, pelo método Bayer.

As características da alumina dependem do tipo de bauxita, da operação de digestão, das condições de precipitação da gibbsita (nucleação, tempo, temperatura e agitação), da temperatura de calcinação e das condições de moagem ^(15,1).

De acordo com o modo como é realizada a precipitação de hidróxidos, durante o processo Bayer, as aluminas resultantes podem apresentar alto teor de sódio, cuja presença tende a produzir um crescimento exagerado dos grãos de alumina durante a sinterização, além de proporcionar a formação de fase vítrea a temperaturas relativamente baixas. O teor de Na₂O nas aluminas pode ser reduzido por repetidas lavagens do precipitado, por tratamento com resinas de troca catiônica e pelo processo de redução carbotérmica, possibilitando a obtenção de aluminas com 99,9% de pureza, o que torna o processo extremamente oneroso ⁽¹⁴⁾.

Figura 3 : Fluxograma de obtenção da alumina, pelo Processo Bayer ⁽¹⁵⁾

2.1.2.2. Síntese Sol-Gel ou Método dos Alcóxidos

Normalmente o processo sol-gel é utilizado na obtenção de óxidos e consiste no método de sintetizar pós cerâmicos muito finos e de alta pureza a partir de alcóxidos de metais ($M(OR)_x$) ⁽²⁰⁾.

Os passos para se preparar um pó através do método sol-gel são os seguintes ^(9, 18):

- 1) Formar uma suspensão estável (sol) de partículas com diâmetro menor do que 0,1 μm , em um líquido;
- 2) Induzir a policondensação através da adição de um eletrólito conveniente ou pela mudança de concentração da solução (evaporação de líquido), até formar um gel;
- 3) Evaporação do líquido que permanece no gel;
- 4) Calcinação, para converter o gel desidratado em óxido.

A rigidez do gel previne migrações ou segregações de átomos durante a secagem, assegurando a homogeneidade. O pó resultante tem alta superfície específica e pequeno tamanho de partículas. A homogeneidade, pequeno tamanho de partículas e alta área superficial fazem com que estes pós densifiquem a temperaturas mais baixas do que os pós preparados por métodos convencionais, e apresentam, como aspectos positivos, o controle da homogeneidade, microestrutura, pureza, porosidade e fases cristalinas, e ainda a diminuição da temperatura de sinterização. Entretanto, os altos custos e a toxicidade dos reagentes são pontos que tornam discutível a sua aplicação ⁽⁹⁾.

A obtenção do gel é influenciada pelo PH ⁽²¹⁾, razão água/alcóxido e natureza química dos alcóxidos, e o processo de formação do gel influencia a estrutura, o volume de poros e o tamanho de poro do gel ⁽⁹⁾.

As características do óxido dependem das condições da calcinação e do precursor ^(21, 22). O método propicia a obtenção de aglomerados esféricos e partículas muito finas ^(3, 9).

2.1.2.3. Síntese hidrotérmica

A reação de síntese hidrotérmica consiste em um processo químico para preparação de pós anidro e cristalinos, que substitui a etapa de calcinação, que é essencial em outros métodos. Os materiais precursores podem ser os mesmos utilizados no processo sol-gel, uma vez que são empregadas as mesmas etapas daquele processo, permitindo a utilização de materiais de menor custo ⁽⁹⁾.

Os pós são formados diretamente das soluções, através das reações envolvidas no processo em água pressurizada a altas temperaturas. O controle dessas reações permite a obtenção de pós cristalinos com controle do tamanho de partículas e, em muitos casos, controle na forma das partículas. Os pós produzidos por síntese hidrotérmica são, geralmente, muito reativos auxiliando no processo de sinterização.

Outras vantagens do processo são o uso de matérias-primas relativamente baratas, e a eliminação de impurezas e defeitos estruturais associados a moagem.

2.1.2.4. Decomposição de sais de alumínio

Outro método de obtenção de alumina é o da decomposição térmica de sais de alumínio (cloretos, nitratos, sulfatos, carbonatos, oxalatos e outros) ⁽²³⁻²⁵⁾, que é apontada como um meio de síntese de alumina de alta pureza, que permite o controle da fase cristalina e da superfície específica ⁽¹⁴⁾, pelo ajuste das variáveis de processo de calcinação, levando a obtenção de pós extremamente finos.

A grande desvantagem do método está na geração de gases altamente tóxicos e corrosivos, que são liberados durante a decomposição do sal, tornando

necessária a elaboração de sistemas que os adsorvam, para evitar a contaminação do ambiente.

Partindo de soluções de sais de alumínio, a alumina pode ser sintetizada a partir da calcinação e através de técnicas como: freeze-drying, spray-drying, spray-pyrolysis e outros ^(9, 25, 26), que permitem a obtenção de pós extremamente puros, finos e homogêneos ^(25, 27-29), pelo controle dos parâmetros de processo ^(26, 30).

Entre os vários sais de alumínio, que podem ser utilizados na síntese de alumina, o alúmen de amônio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$) 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 ⁽³¹⁾ e com aglomerados frágeis, que são facilmente desagregáveis ⁽¹⁴⁾.

Henry e Kelly ⁽³¹⁾ sintetizaram alumina pela calcinação de cristais de alúmen de amônio. Os cristais de alúmen calcinados, apresentavam entre 2 e 5 cm, resultantes de duas cristalizações sucessivas de uma solução de sulfato de alumínio e sulfato de amônio. A calcinação foi realizada com taxa de aquecimento de aproximadamente 4 °C/min, por 2 horas a 1200 °C, e resultou em α -alumina, com partículas com diâmetro (maior dimensão das partículas) maior do que 0,1 μm . Descontando os compostos de enxofre (SO_3), a pureza alcançada para a alumina foi de 99,99 %.

Genova e Bressiani ⁽³²⁻³³⁾, utilizando o método adotado por Henry e Kelly, mostraram a possibilidade de se utilizar alumina, sintetizada pela

Com alúmen de amônio produzido a partir do rejeito do beneficiamento do caulim e calcinado por 1 hora a 1200 °C, Flores et al.⁽³⁴⁾ sintetizaram α -alumina isenta de sódio, com superfície específica de 34,5 m²/g.

A caracterização de aluminas resultantes da calcinação do alúmen de amônio (1 hora a 1200 °C) foi realizada por Martelli et al.⁽³⁵⁾, com alúmen de amônio precipitado a partir de uma solução de sulfato de alumínio, hidróxido de amônio e água, seguindo procedimento diferente do adotado por Henry e Kelly⁽³¹⁾. A alumina sintetizada, na fase alfa, apresentou pureza de 99,87 % .

Partindo de alumina hidratada em solução de ácido sulfúrico e sulfato de amônio, Horita e Goulart⁽³⁶⁾, concluíram que a utilização de alúmen de amônio, como precursor para a obtenção de alumina apresenta viabilidade técnica.

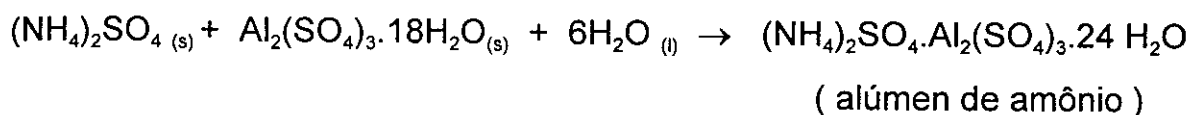
Horita et al.⁽³⁷⁾ estudaram a obtenção de alumina a partir da calcinação de alúmen de amônio, realizando calcinações em diversas condições de tempo e temperatura, para estudar a cinética de transformação de fases.

Com o intuito de analisar as aluminas obtidas pela calcinação do alúmen de amônio, um estudo minucioso foi realizado por pesquisadores do IPT⁽³⁸⁾, onde foram abordadas metodologias para a determinação de impurezas por espectrometria de plasma – ICP e espectrofotometria de absorção atômica. Neste estudo, as aluminas analisadas apresentaram 99,97% de pureza e mostra o quanto é difícil evitar contaminações durante as etapas de processamento e a importância do estabelecimento de metodologias para as análises.

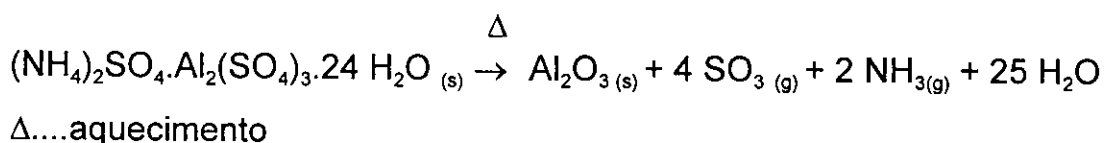
2.1.2.4.1. O alúmen de amônio

Alúmen de amônio é o nome dado a um sal duplo, sulfato de alumínio e amônio, $(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O})$, que tem estrutura cristalina octaédrica e coloração branca.

Obtidos a partir do resfriamento de uma solução de sulfato de alumínio hidratado e sulfato de amônio, em água destilada a 90°C , aproximadamente, que corresponde ao procedimento adotado por Henry e Kelly ⁽³¹⁾, os cristais se formam de acordo com a reação:



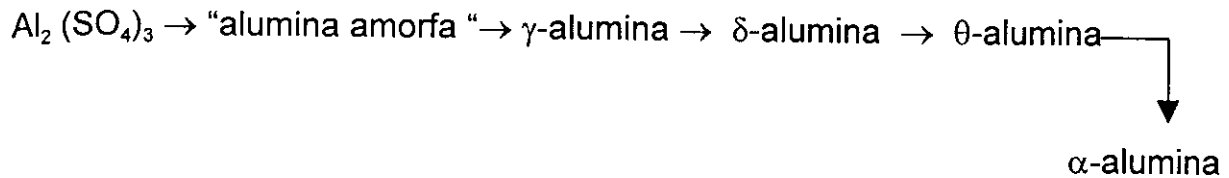
Conforme dito anteriormente, a alumina é obtida pela calcinação do alúmen de amônio. Durante a decomposição térmica deste material, ocorre evolução de gases, acompanhada pela formação da alumina, de acordo com a reação:



Sato, Ozawa e Ikoma ⁽³⁹⁾, com auxílio de análise térmica diferencial e gravimétrica, identificaram cinco picos exotérmicos, durante a calcinação de cristais de alúmen, nas seguintes temperaturas:

- (1) $115^\circ\text{C} \Rightarrow$ dissolução do alúmen na água de cristalização
- (2) $145^\circ\text{C} \Rightarrow \text{Al NH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al NH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- (3) $220^\circ\text{C} \Rightarrow \text{Al NH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al NH}_4(\text{SO}_4)_2$
- (4) $560^\circ\text{C} \Rightarrow \text{Al NH}_4(\text{SO}_4)_2 \rightarrow \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$
- (5) $880^\circ\text{C} \Rightarrow \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow$ aluminas

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



Neste mesmo trabalho, as fases de decomposição térmica do alúmen de amônio, foram estudadas a partir de análises de difração de raios X. A Tabela 1 mostra os resultados deste estudo.

Tabela 1: Estudo das fases da alumina, realizado por decomposição térmica do alúmen de amônio ⁽³⁹⁾

| Temperatura (°C) | Fase detectada durante a decomposição térmica |
|----------------------|---|
| 200 | $\text{Al NH}_4(\text{SO}_4)_2 + \text{Al NH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ |
| 250 | $\text{Al NH}_4(\text{SO}_4)_2$ |
| 300 | $\text{Al NH}_4(\text{SO}_4)_2$ |
| 400 | $\text{Al NH}_4(\text{SO}_4)_2$ |
| 500 | $\text{Al NH}_4(\text{SO}_4)_2 + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ |
| 600 | $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ |
| 700 | $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ |
| 800 | $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{"amorfa"}$ |
| 900 | γ |
| 1000 | γ |
| 1050 | $\theta + \delta$ |
| 1100 | $\theta + \alpha$ |
| 1200 | α |

2.1.2.5 Calcinação de hidróxidos de alumínio

Além de existir naturalmente em minérios de alumínio, os hidróxidos de alumínio podem ser sintetizados ^(2, 14) e calcinados, levando à obtenção de pó de alumina, cujas características estão relacionadas às variáveis do processo. Entre os trabalhos que estudaram a decomposição de hidróxidos de alumínio ⁽⁴⁰⁻⁴³⁾, Santos e Toledo ⁽⁴²⁾ analisaram a evolução da transformação de fases nos hidróxidos, até a obtenção de α -alumina, com auxílio de análises realizadas por MEV e MET, variando as condições de calcinação. Foram observados a evolução da mudança de fases e características do pó obtido, com a variação da temperatura de calcinação.

2.1.2.6. Oxidação do alumínio

A oxidação direta do alumínio metálico é um outro método para obtenção de alumina de alta pureza, que só é possível com alumínio em pó e finamente dividido ($< 74 \mu\text{m}$ ou 200 mesh (Tyler)) ⁽¹⁹⁾. A reação do pó de alumínio com o oxigênio ou agentes oxidantes é extremamente rápida e energética, causando inclusive, a fusão da alumina formada. Esta grande reatividade torna o controle desta reação muito difícil.

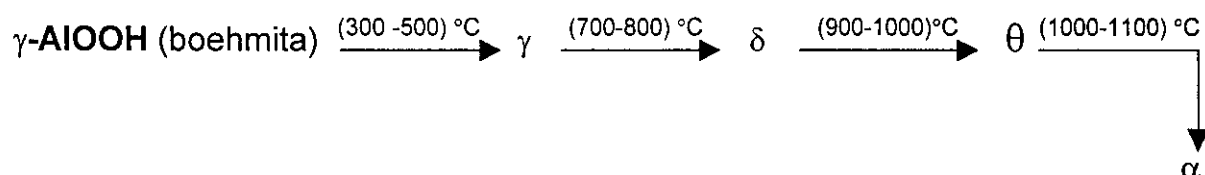
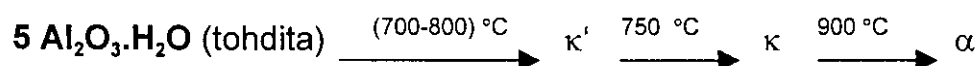
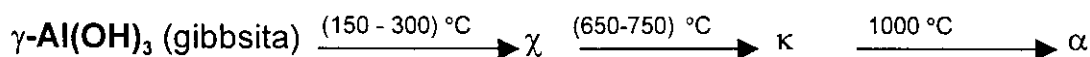
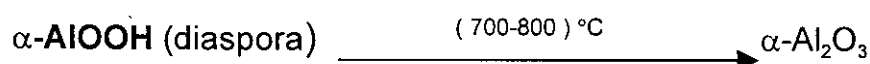
Existe também a oxidação indireta, que permite um melhor controle da reação. Exemplo de reação indireta se dá no encontro do alumínio com uma solução ácida ($\text{PH} < 2,0$), para formar um sal hidratado. A calcinação deste sal leva a obtenção de óxido de alumínio, água e ácidos (gases). O grande problema deste método está na contaminação e corrosão, causadas pelos gases que são liberados durante a calcinação.

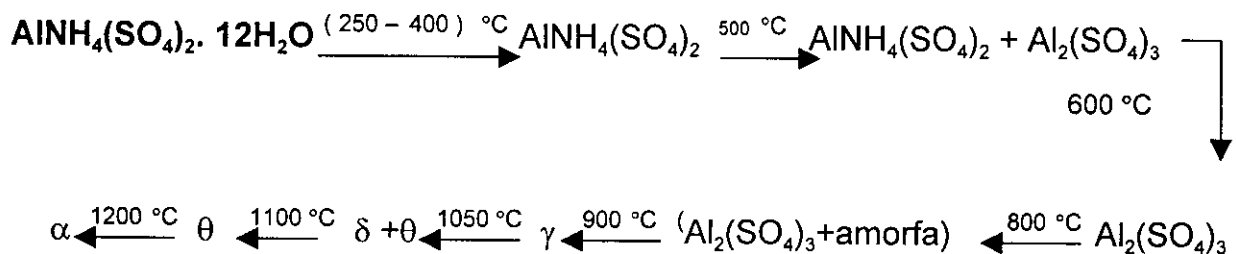
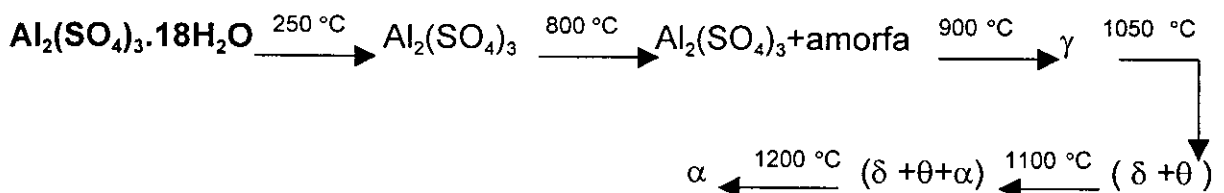
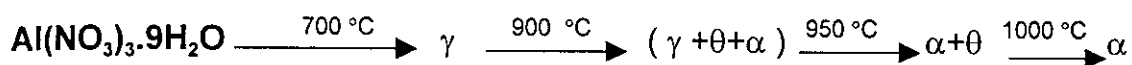
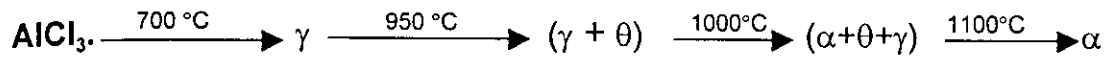
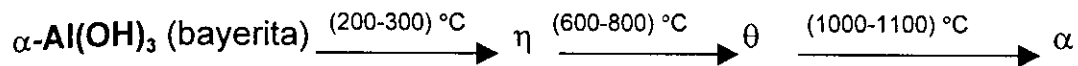
2.1.3 Transformação de fases durante a calcinação

A alumina também pode ser obtida pela decomposição térmica de sais e hidróxidos de alumínio. Durante a decomposição térmica ocorre uma seqüência de transformações do precursor, onde observa-se a existência de um certo número de variações da alumina, chamadas de fases de transição. Esta transformação tem sido muito estudada ⁽⁴⁴⁻⁵⁰⁾, tendo sido demonstrado que a seqüência de aparecimento de fases é influenciada pelo material de partida ⁽⁴⁴⁾ pela atmosfera ⁽⁵²⁾ e pela existência de impurezas e dopantes ⁽⁵²⁾.

Juntamente com a α -alumina, que é a forma termodinamicamente estável a qual corresponde a última fase obtida durante a decomposição do sal ou hidróxido de alumínio, existem as estruturas metaestáveis, que são as seguintes ⁽⁴⁸⁾: gama (γ), eta (η), theta (θ), delta (δ), kappa (κ) e chi (χ). Recentemente foram identificadas novas fases, que são : θ' , θ'' e λ .

As seqüências de transformação conhecidas são as seguintes ^(39, 48):





As aluminas de transição são compostas por partículas extremamente finas, com alta superfície específica e grande atividade catalítica da superfície do pó, e por isso são utilizadas como adsorventes, catalisadores, suporte de catalisadores e abrasivos leves ⁽⁴⁸⁾.

A transformação para α -alumina é acompanhada por um coalescimento das partículas, com diminuição da superfície específica do pó, que afeta a sinterabilidade e a atividade catalítica da alumina ^(49, 53). Este processo leva a formação de aglomerados, que são apontados como a origem

de falhas, que limitam a resistência dos corpos sinterizados ⁽⁵⁴⁾. Dynys e Halloran ⁽⁵³⁾ estudaram a transformação de fases, durante a calcinação do alúmen de amônio, e concluíram que ela ocorre por nucleação e crescimento de partículas de alumina, a partir de uma matriz de aluminas em fases de transição, formando colônias porosas, que constitui um único cristal de α -alumina, com a forma de partículas interconectadas, e que é conhecida como estrutura vermicular. Neste mesmo trabalho os pesquisadores concluíram que o tratamento mecânico, ou seja, a moagem, antes da calcinação de alumina nas fases de transição, acelera a transformação de fases, o que também foi estudado por Beauchamp e Carr ⁽⁵⁵⁾.

Todas as fases de transição observadas nas aluminas de transição, são estáveis a temperatura ambiente e a seqüência de transição não é reversível com a diminuição da temperatura. A faixa de temperatura de estabilidade para cada alumina de transição é aproximada, e depende, entre outras coisas, do precursor, da presença de impurezas e aditivos no material de partida e do modo como a calcinação é realizada ⁽⁴⁶⁾.

Estudos sobre a influência de aditivos na temperatura de transformação de γ -alumina para a α -alumina, mostram que a presença de alguns aditivos pode acelerar ou retardar a transformação, e isto depende do tipo de aditivo e da sua concentração ⁽⁵²⁾.

2.2. CRISTALIZAÇÃO

A cristalização consiste em um processo de obtenção de cristais, a partir de técnicas de preparação ^(56, 57), que têm como instrumento básico o controle da transição de fases e que pode ser classificada como ⁽⁵⁸⁾:

- a) **solidificação:** - vapor \longrightarrow sólido
 - líquido \longrightarrow sólido
 - solução \longrightarrow sólido
- b) **transição:** - sólido \longrightarrow sólido

A formação de cristais é resultante da interação de processos de transferência de calor e massa com o movimento do fluido e das partículas presentes em um sistema, cuja variação da composição com o tempo acarreta a formação de uma nova fase. Assim, a cristalização envolve uma mudança de fases que consiste na troca de átomos, íons ou moléculas entre um nutriente ou fase-mãe, instável, e a fase cristalina que se forma, com energia livre mais baixa e, portanto, mais estável ⁽⁵⁸⁾.

Conforme o tipo de aplicação, a cristalização pode ser conduzida por diferentes técnicas, que permitem obter cristais de tamanhos, formas e quantidade diferentes. Quando utilizada na indústria farmacêutica, alimentícia ou de fertilizantes, por exemplo, a cristalização é realizada em grandes cristalizadores, onde milhões de cristais desenvolvem-se ao mesmo tempo, formando o produto desejado que, neste caso, não exige características definidas dos cristais ^(57, 60). Em outros casos, como quando se quer obter monocristais, que são elementos fundamentais em dispositivos opto-eletrônicos deseja-se que os mesmos tenham características definidas e, portanto, é necessário um grande controle das variáveis envolvidas no processo ^(61, 62). A seleção do processo, ou do modo como deve ocorrer a cristalização está relacionada às propriedades físicas e químicas do material, que se quer obter, e às características desejadas para os cristais em estudo, que envolvem a pureza, perfeição estrutural, forma e tamanho ^(59, 63). Os processos de crescimento de cristais podem ser classificados como ⁽⁵⁷⁾:

- crescimento a partir de soluções;
- crescimento a partir da fase vapor;
- crescimento a partir da fusão.

Também são chamados de cristalização os processos de transição de fases, onde um mesmo material sofre transformações de fases, ocasionadas por alterações nas condições de equilíbrio termodinâmico, como o que ocorre na transformação de fases da alumina ⁽³⁹⁾.

A cristalização também é bastante difundida como meio de purificação de líquidos, onde, quando possível, é preferida à destilação, pois a entalpia de cristalização, normalmente, é muito menor do que a entalpia de vaporização, e as operações de cristalização geralmente são realizadas a temperatura ambiente, requerendo um consumo menor de energia ⁽⁶⁴⁾.

A nucleação e a cinética de crescimento dos cristais correspondem a fases do processo de cristalização, que são influenciadas pela supersaturação da solução, pelas impurezas ou partículas estranhas presentes no sistema e pela agitação, que são variáveis que interferem significativamente nas características da fase cristalina formada, em termos de tamanho, quantidade, qualidade e forma dos cristais ⁽⁵⁷⁾.

2.2.1. Conceito de solubilidade

A solubilidade de um soluto em determinado solvente é caracterizada pela sua concentração de saturação, que varia com a pressão e com a temperatura. A temperatura em que uma solução, de determinada concentração torna-se saturada, corresponde a temperatura de saturação, e esta solução contém a quantidade máxima possível de soluto que pode ser dissolvida, e a sua concentração é chamada concentração de saturação, expressa em gramas de soluto por 100 gramas de solvente ⁽⁶⁰⁾.

Normalmente, a solubilidade aumenta com o aumento da temperatura, embora haja materiais cuja solubilidade permanece constante, ou até decresce com o aumento da mesma. A solubilidade pode ser influenciada pela presença de impurezas e pelo valor do PH do solvente.

De acordo com estes conceitos, em condições determinadas de pressão e temperatura uma solução pode estar *insaturada*, onde a quantidade de soluto presente na solução, é inferior a que poderia ser dissolvida, ou *supersaturada*, condição em que a solução contém, dissolvida, uma quantidade de soluto maior do que a presente na solução *saturada*. Ao atingir a situação de supersaturação, o soluto tende a precipitar ou cristalizar, levando a solução a situação de saturação. Entretanto, em determinadas condições o soluto permanece em solução, deixando-a em uma situação de metaestabilidade, que pode deixar de existir diante de qualquer agitação ou ruído ^(60, 64).

2.2.2 Nucleação

A formação de núcleos é o estágio inicial da cristalização, que começa logo que sejam vencidas as barreiras de energia para a aglomeração de íons, átomos ou moléculas, para a formação do núcleo cristalino sólido, que é uma fase mais estável do que a fase-mãe ⁽⁵⁷⁾. Para que, em um sistema, aconteça uma transição de fases, é necessário que o equilíbrio seja rompido. A exemplo da cristalização, deve-se fazer com que a fase desejada possua potencial químico menor do que o da fase original. Pela equação de Gibbs-Duhem ^(65, 66), a variação do potencial químico com a pressão e a temperatura é dada por: $d\mu = -s dT + v dp$,

onde : μpotencial químico

sentropia molar

Ttemperatura

ppressão

vvolume molar

Para os processos de cristalização, a partir de solução, onde a pressão é constante, a variação dos potenciais químicos para cada uma das fases α e β , de um composto puro, podem ser:

$$d\mu^\alpha = -s^\alpha dT \quad (\text{a})$$

$$d\mu^\beta = -s^\beta dT \quad (\text{b})$$

As equações a e b, citadas anteriormente, integradas em relação a temperatura, proporcionam a obtenção das equações c e d:

$$\mu^\alpha = -s^\alpha \cdot T + C \quad (c)$$

$$\mu^\beta = -s^\beta \cdot T + C \quad (d), \quad \text{onde: } \mu^\alpha, \mu^\beta \dots \text{potencial químico das fases } \alpha \text{ e } \beta$$

$s^\alpha, s^\beta \dots$ entropia molar das fases α e β

$T \dots$ temperatura

$C \dots$ constante de integração

A Figura 4, mostra a variação do potencial químico (μ) com a temperatura (T), durante o processo de cristalização, onde T_f corresponde a temperatura de fusão em que o sólido e o líquido têm o mesmo potencial químico, μ . Por este gráfico esquemático vê-se que a formação da fase sólida, a partir da fase líquida, deve-se a diminuição da energia livre do sistema⁽⁶⁵⁾, abaixo de T_f .

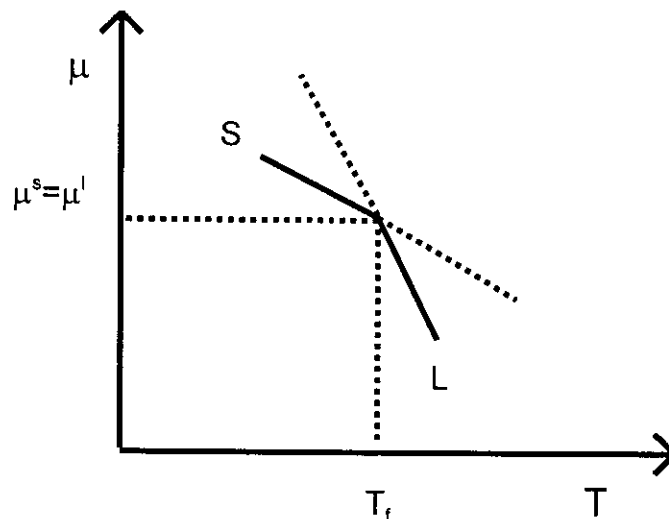


Figura 4 : Variação do potencial químico, com a temperatura (onde μ^s e μ^l são os potenciais químicos do sólido e do líquido, respectivamente)⁽⁶⁵⁾

Uma curva de solubilidade, de concentração em função da temperatura, caracteriza o equilíbrio entre um sólido e uma solução por diversos equilíbrios possíveis no sistema, e que podem ser: estável, metaestável e instável. A Figura 5 mostra uma curva de solubilidade e as diversas possibilidades de equilíbrios, durante a transição de fases.

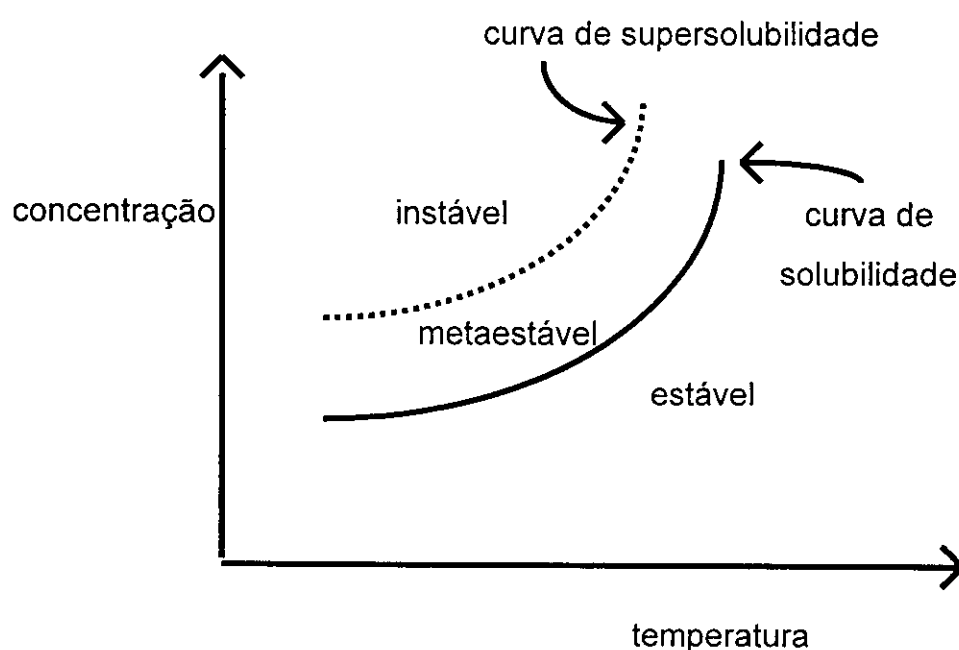


Figura 5 : Curva de solubilidade, caracterizando os equilíbrios possíveis, durante a cristalização⁽⁵⁹⁾.

O aparecimento de núcleos cristalinos só é possível em sistemas supersaturados, na região que engloba o equilíbrio metaestável e instável, e portanto, acima da curva de solubilidade e em condições energéticas muito bem definidas. Assim, a nucleação é uma questão de probabilidade e não de certeza absoluta ^(58, 59).

A região metaestável existe devido ao consumo de energia durante a formação de núcleos de tamanho crítico, que corresponde ao tamanho mínimo para que os núcleos cristalinos passem a crescer e não sejam redissolvidos. Os

limites, pouco definidos, de separação das zonas metaestável e instável, devem-se à influência de fatores como: agitação, porcentagem de supersaturação, presença de impurezas ou qualquer obstáculo estranho a solução, e caracteriza uma faixa em que o soluto não cristaliza espontaneamente. Já na região instável, os núcleos formam-se rapidamente devido às flutuações na concentração da solução.

A supersaturação de um sistema pode ser obtida por evaporação do solvente, por resfriamento ou por vácuo. Quanto maior a supersaturação mais rápido ocorre a nucleação e mais finos os núcleos formados. Em supersaturação abaixo de 10%, a nucleação ocorre muito lentamente, favorecendo o crescimento de cristais já existentes em solução, desde que haja boa agitação. Isto se explica pela diferença de energia de ativação (E_{ativ}) para a formação de novos núcleos, e para o crescimento de núcleos já formados.

A formação da nova fase ou nucleação pode ocorrer em qualquer ponto da solução é chamado de nucleação homogênea, ou a partir de interfaces já existentes, como paredes do vaso que contém o líquido ou partículas de impurezas presentes, o que é conhecido por nucleação heterogênea ⁽⁵⁷⁾.

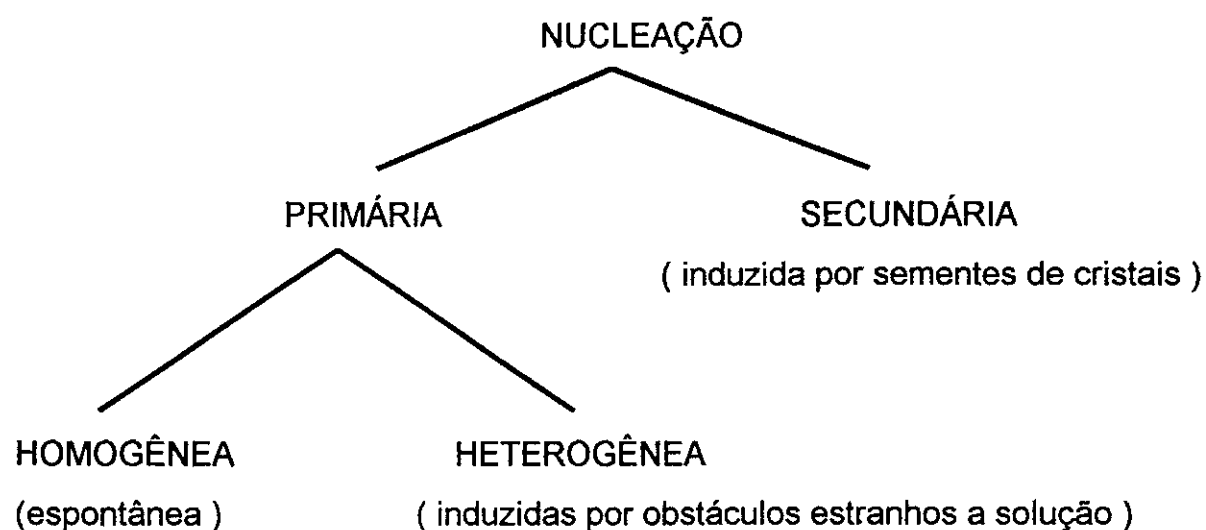


Figura 6 : Descrição dos possíveis tipos de nucleação, a partir de uma solução ⁽⁵⁷⁾.

Para que a fase sólida se forme a partir da fase líquida, deve ser formada uma interface de separação entre as duas. A existência de partículas de poeira ou cristais de impureza pode funcionar como âncoras favorecendo a nucleação, por exigir menor dispêndio de energia.

2.2.2.1) Nucleação Homogênea

Supondo-se que a energia livre da interface γ_{SL} seja isotrópica e que o núcleo a ser formado tenha forma esférica, é possível calcular a variação da energia livre relativa a nucleação, onde:

$$\Delta G = \Delta G_{SL} + \Delta G_V \quad (1)$$

$$\Delta G = \gamma_{SL} \cdot S_{SL} - \Delta G_V \cdot V \quad (2)$$

ΔG_{SL} ...variação de energia por unidade de volume na interface

ΔG_V ... variação de energia por unidade de volume para formação do sólido

V..... volume do núcleo sólido

S_{SL} área da interface

γ_{SL} energia associada a criação de interface.

$$\Delta G = \gamma_{SL} \cdot 4\pi r^2 - \Delta G_V \cdot 4\pi r^3 / 3 \quad (3)$$

A Figura 7, mostra a relação entre a variação de energia para a formação de núcleos e seu raio.

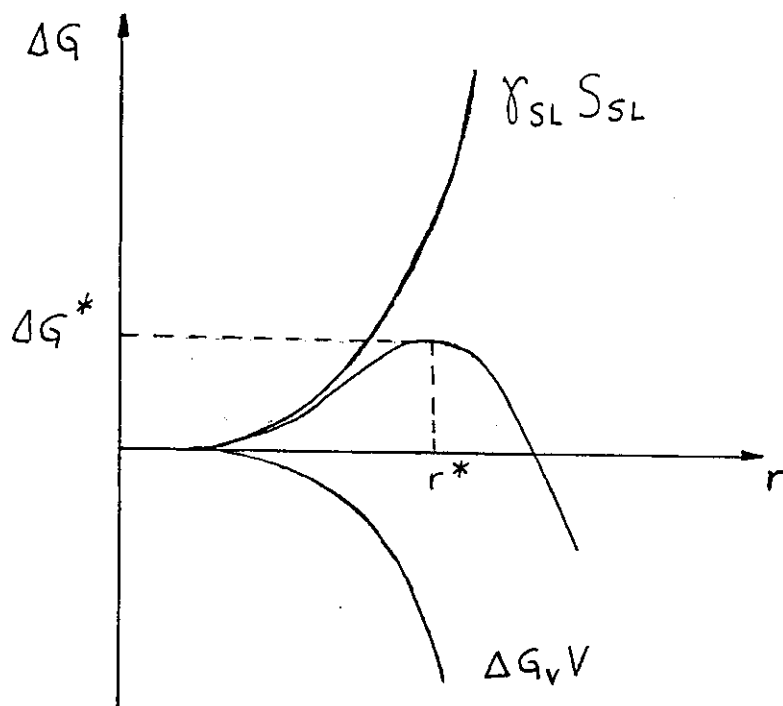


Figura 7: Relação entre o tamanho dos núcleos formados e a energia necessária para seu crescimento⁽⁶⁵⁾

Pela Figura 7, vê-se que existe um tamanho crítico, r^* , para o qual o ΔG , ou variação de energia livre apresenta valor máximo, e este valor é de:

$$r^* = 2 \cdot \gamma_{SL} / \Delta G_V \quad (4)$$

O raio crítico, r^* , corresponde ao tamanho mínimo que os núcleos devem ter para que o crescimento possa ocorrer, caso contrário ele se extingue. Este valor de raio crítico é menor para soluções fortemente supersaturadas do que para soluções com saturação mais baixa.

Aplicando a equação (4) na equação (3), tem-se :

$$\Delta G^*_{\text{hom}} = 16 \pi \gamma_{SL}^3 / 3 \Delta G_V^2 \quad (5)$$

ΔG^*_{hom} corresponde a energia dispendida na formação de núcleos, que se formam na solução mãe, não utilizando sementes do cristal, cristais de impurezas ou pontos no recipiente como âncora.

2.2.2.2. Nucleação Heterogênea

A nucleação heterogênea acontece de forma mais fácil do que a homogênea, porque as paredes do recipiente e as partículas estranhas presentes, atuando como ponto de nucleação, reduzem a energia associada a nucleação⁽⁶⁵⁾.

Sendo o substrato, o sítio de nucleação, para que a nucleação ocorra a partir do mesmo, é necessário que o ângulo de contato do sólido formado com este substrato, seja maior do que com o líquido. Assim, a energia livre da interface substrato-núcleo (γ_{SN}) deve ser menor do que a energia livre da interface substrato-líquido (γ_{SL}). Serão considerados núcleos com simetria esférica e energia livre de interface isotrópica.

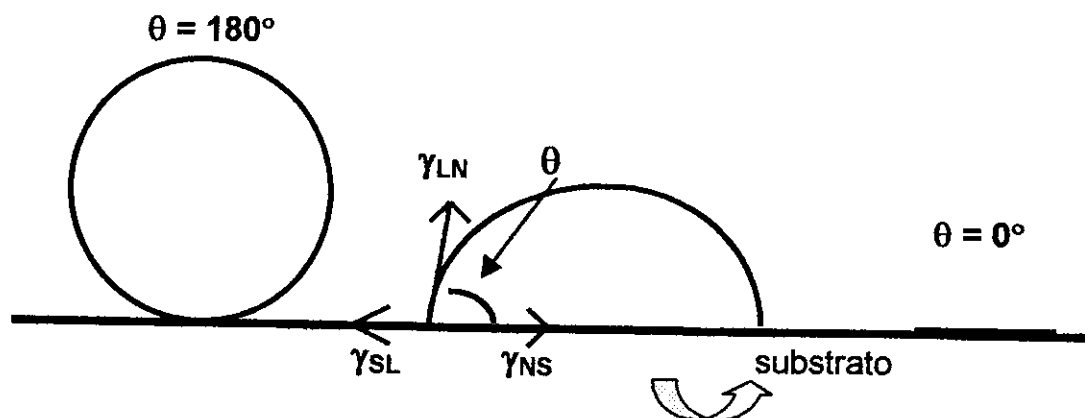


Figura 8 : Relação entre a formação de núcleos com o substrato⁽⁶⁵⁾

Tomando-se o exemplo do segundo núcleo, na situação de equilíbrio mecânico, tem-se:

$$\gamma_{SL} = \gamma_{NS} + \gamma_{LN} \cos \theta \quad (6)$$

Aplicando-se a equação (6) na (5), é possível escrever nucleação heterogênea em função da homogênea:

$$\Delta G^*_{het} = \Delta G^*_{hom} \left(\frac{2 + \cos \theta}{4} (1 - \cos \theta) \right) \quad (7)$$

$$\Delta G^*_{het} / \Delta G^*_{hom} \equiv f(\theta) \quad (8)$$

A Figura 9 expressa a relação entre o ângulo de molhamento, θ , e a função $f(\theta)$.

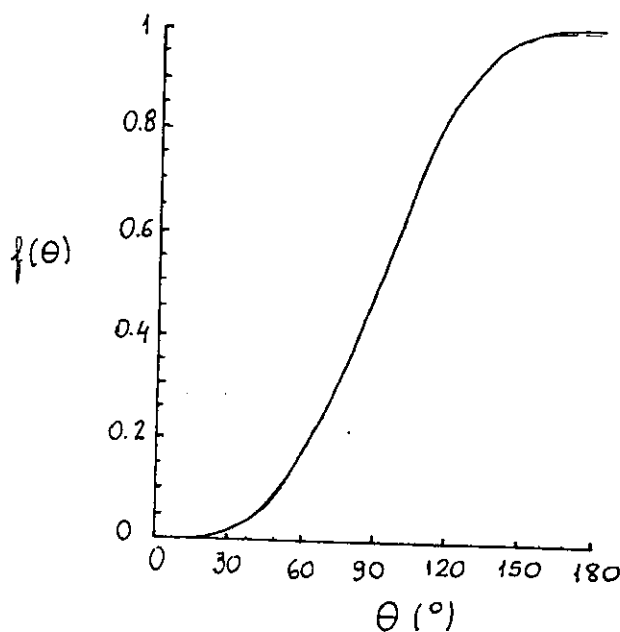


Figura 9 : Gráfico que mostra a variação do ângulo, θ , com a função $f(\theta)$ ⁽⁶⁵⁾.

Pela Figura 9, vê-se que para $\theta = 180^\circ$, $f(\theta)=1$ e, portanto, $\Delta G^*_{het} = \Delta G^*_{hom}$, que corresponde a situação em que o núcleo sólido não molha o substrato. Para todos os outros casos $\Delta G^*_{het} < \Delta G^*_{hom}$, como era de se esperar.

2.2.3 O Crescimento de cristais

O crescimento de um cristal é metódico e dá-se pela anexação de unidades de crescimento (íons, moléculas e etc.), presentes na solução, a sítios de crescimento, de acordo com a rede cristalina. Esta anexação de unidades de crescimento ocorre devido a forças elétricas existentes entre partículas da superfície do cristal e as presentes na solução, que são atraídas e adsorvidas, podendo migrar através da superfície, ou retornar à solução ^(57, 59).

A velocidade com que se dá o crescimento de um cristal é proporcional a supersaturação da solução e depende da probabilidade das partículas , que são adsorvidas, encontrarem a posição de menor energia na superfície do cristal (KINK), pois o crescimento se dá com o intuito de diminuir a energia livre do sistema.

O crescimento de cristais, a partir de uma solução, que não contém sementes do cristal, pode ser acompanhado pelos seguintes estágios: nucleação, crescimento dendrítico, crescimento de camadas nucleadas em cantos ou extremidades da face do cristal e crescimento em camada ou em espiral, originada por discordâncias em hélice. Caso exista uma semente do elemento, a anexação das unidades é feita sobre as suas faces ⁽⁵⁷⁾.

Para os cristais, que crescem em solução, um dos principais fatores que controlam a velocidade de crescimento, é a quantidade de material disponível em solução, que vai determinar o formato e o tamanho do mesmo. Sua forma está condicionada ao modo como ocorre o suprimento do material, apesar de a estrutura interna de um mesmo material ser a mesma ^(59, 63).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Métodos Analíticos e Caracterizações

Análise Química : De acordo com o tipo de amostra e de análise desejada, foram utilizados os seguintes métodos de análise:

- **Espectrografia de Emissão**: as análises realizadas por espectrografia de emissão foram realizadas em espectrógrafo de emissão óptica, modelo ATOM COMP SERIES 800;
- **Fluorescência de Raios X**: foi utilizado espectrômetro de raios X, modelo RIX 300, pelo Método dos Parâmetros Fundamentais;
- **Absorção Atômica**: para as análises foi utilizado um espectrofotômetro de Absorção Atômica, modelo Perkin Elmer 500.

Tamanho médio de partículas : Para a determinação de tamanho médio e distribuição granulométrica dos pós de Al_2O_3 obtidos, foram realizadas análises de suspensões do material, por espalhamento de laser, em um aparelho da marca CILAS. As suspensões foram preparadas em meio aquoso, onde pirofosfato de sódio foi utilizado como dispersante permanecendo por dez minutos em agitação por ultrassom (Vibracell da SONICS & MATERIALS) a 50 % da potência, para melhorar a dispersão do pó.

Determinação da superfície específica : A determinação da superfície específica das amostras de alumina foi realizada por meio de um equipamento QUANTACHROME (NOVA 1000), que utiliza o método BET .

Análise Térmica (ATD / ATG) : O equipamento utilizado para as análises foi o Thermal Analysis Netzsch (STA 409 C / 7/ E), onde as amostras foram analisadas em diversas condições de atmosfera, taxa de aquecimento e temperatura de patamar.

Microscopia Eletrônica de Transmissão: As amostras de alumina foram observadas em microscópio da marca JEOL, modelo JEM 200C, tendo sido preparadas pela técnica de deposição de uma dispersão do pó de alumina sobre lâmina de vidro com grades de cobre.

Microscopia Eletrônica de Varredura: Para estudar a forma e tamanho das partículas do pó, os materiais foram analisados em microscópio de varredura PHILIPS XL30. O preparo das amostras foi realizado pela deposição do pó de alumina em acetona e pirofosfato de sódio tendo permanecido ultrassom durante dez minutos, aproximadamente, e depositada sobre o porta amostra por evaporação.

Difratometria de Raios X : A técnica de difração de raios X foi utilizada com a finalidade de verificar as fases existentes nos pós de alumina, após o tratamento térmico. As amostras foram analisadas em um difratômetro da marca Philips X'PERT MP D, 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 $0,02^\circ \cdot \text{s}^{-1}$.

3.2. Materiais

Para a realização deste trabalho foram utilizados basicamente $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ e $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (14 \text{ a } 18\text{H}_2\text{O})$, P.A.; e $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ e $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ comerciais.

Nas dissoluções dos sais e dos cristais e lavagem dos utensílios de laboratório foi utilizado água destilada. Esta água foi analisada por absorção atômica, para determinação do Si, Mg, Ca, Fe e Cu, e por espectrografia de emissão, para quantificação de Na e K. O resultado das análises é apresentado na Tabela 2.

Tabela 2 : Análise química da água destilada

| elemento | Na | K | Si | Mg | Ca | Fe | Cu |
|------------------------|-----|------|-----|------|------|-------|------|
| teor de impureza (ppm) | 0,1 | <0,1 | <10 | 0,09 | 0,23 | < 0,1 | <0,2 |

A Tabela 3 exibe o resultado da análise química (Espectrografia de Emissão) dos sais $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (P.A.), $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (14 \text{ a } 18 \text{ H}_2\text{O})$ (P.A.), $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ e $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, comerciais.

Tabela 3: Análise química de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ e $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14.18\text{H}_2\text{O}$ PA e comercial.

| ELEMENTO | $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (impuro) (ppm) | $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (impuro) (ppm) | $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ P.A (ppm) | $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ P.A (ppm) |
|----------|---|---|--|--|
| B | < 30 | < 30 | < 30 | < 30 |
| P | < 1500 | < 1500 | < 1500 | < 1500 |
| Fe | < 75 | < 75 | < 75 | < 75 |
| Cr | < 45 | < 45 | < 45 | < 45 |
| Ni | < 45 | < 45 | < 45 | < 45 |
| Zn | < 1500 | < 1500 | < 1500 | < 1500 |
| Si | < 60 | 60 | 100 | 100 |
| Al | > 40000 | - | 60 | - |
| Mn | 20 | 20 | < 15 | < 15 |
| Mg | 45 | 45 | < 45 | < 45 |
| Pb | < 45 | < 45 | < 45 | < 45 |
| Sn | 70 | 70 | < 30 | < 30 |
| Bi | < 15 | < 15 | < 15 | < 15 |
| V | < 30 | < 30 | < 30 | < 30 |
| Cu | 15 | 15 | < 45 | < 45 |
| Ba | < 150 | < 150 | < 150 | < 150 |
| Co | < 45 | < 45 | < 45 | < 45 |
| Ca | < 75 | 300 | < 75 | < 75 |
| Sb | < 45 | < 45 | < 45 | < 45 |

3.3. Procedimento Experimental

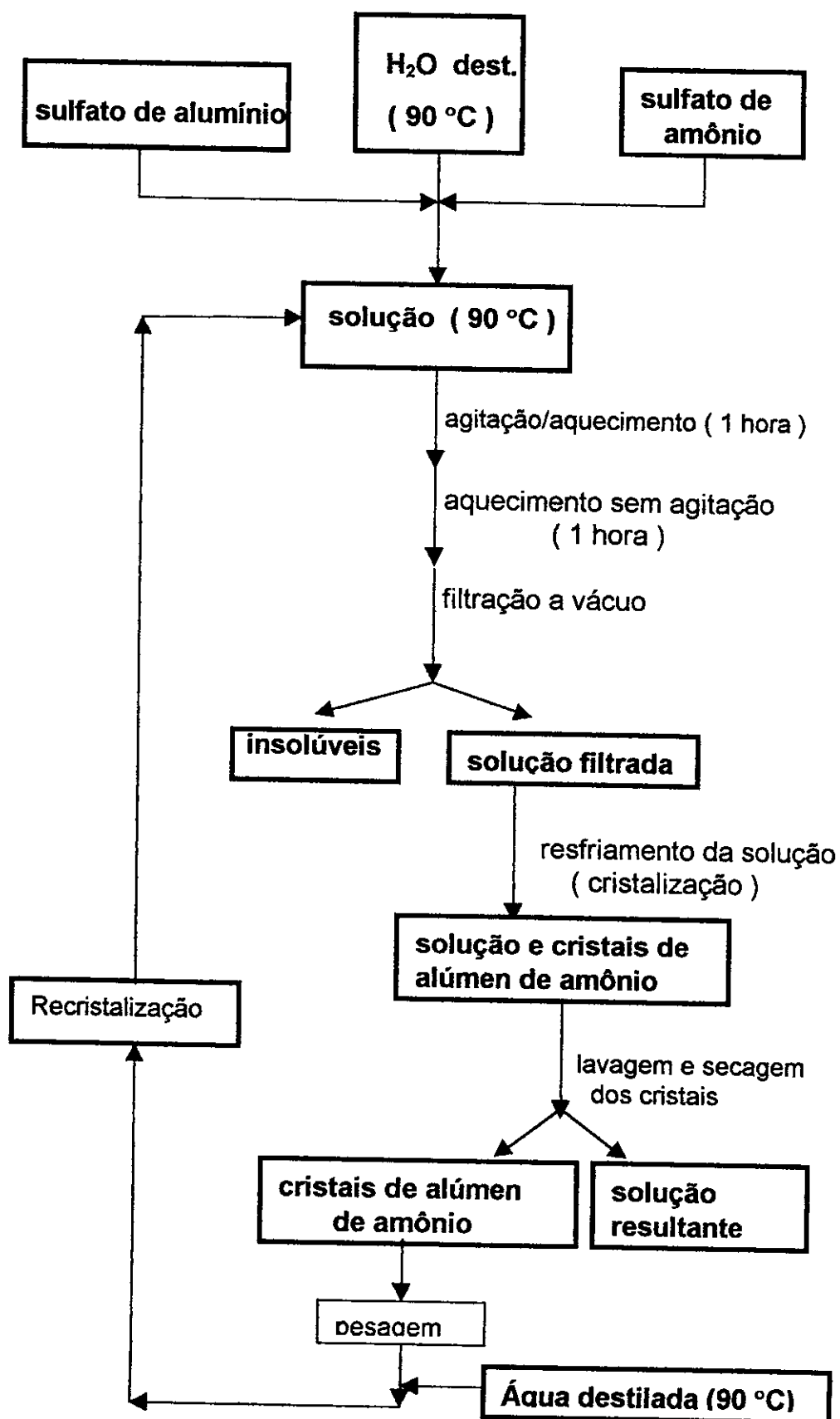
A parte experimental deste trabalho é composta por duas etapas: 1) preparo e análise do alúmen de amônio e 2) obtenção e caracterização física e química da alumina, obtida pela calcinação do alúmen de amônio.

3.3.1. Preparo do alúmen de amônio

Procedimento:

De acordo com a quantidade de alúmen de amônio desejada e obedecendo sua solubilidade em água ⁽⁶⁷⁾, 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. As soluções foram agitadas (com agitador magnético) e mantidas a temperatura de 90°C , por 1 hora, e posteriormente, para sedimentação de compostos insolúveis, mantendo a temperatura em 90°C e sem agitação, por mais 1 hora. Posteriormente, as soluções foram filtradas a vácuo, para separação do material sedimentado e separada em recipiente de polipropileno (para evitar maiores contaminações provenientes do vidro), para a cristalização. Após 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. A Figura 10 apresenta o fluxograma do processo de obtenção do alúmen de amônio, conforme descrito acima.

Figura 10 : Fluxograma do processo de obtenção do alúmen de amônio



Com base no procedimento descrito, foram preparados alúmens de amônio em diferentes condições, utilizando as seguintes variáveis:

- 1) taxa de resfriamento da solução: **lento** (resfriamento a temperatura ambiente)
rápido (resfriamento com banho de gelo e dentro do refrigerador);
- 2) número de cristalizações (foram realizadas de uma a quatro cristalizações);
- 3) natureza dos sais utilizados: **sais P. A**
sais comerciais

A Tabela 4 exhibe as condições de preparo dos alúmens.

Tabela 4 : 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 | impuros | lenta |
| L-2i | 2 | impuros | lenta |
| L-3i | 3 | impuros | lenta |

3.3.2. Obtenção da alumina

A alumina foi sintetizada pela calcinação dos cristais de alúmen de amônio obtidos conforme condições apresentadas na Tabela 4, em cadinhos de alumina. As calcinações foram realizadas em forno tubular com resistência de di-siliceto de molibdênio, no interior de um tubo de alumina, ao qual foi acoplado um sistema de exaustão e lavagem de gases.

Antes de iniciar as calcinações, o forno foi previamente calibrado com um termopar do tipo "S" (Pt - Pt 10% Rh), o que foi repetido outras duas vezes durante as calcinações. Nesta etapa, as variáveis controladas foram:

1. tempo de calcinação (t);
2. temperatura de calcinação (T);
3. taxa de aquecimento do forno (t a);
4. tamanho inicial dos cristais de alúmen de amônio. Com a cristalização foram obtidos cristais de tamanhos bem variados (faixa de aproximadamente 1 mm a 5 cm). Assim para verificar se o tamanho dos cristais calcinados poderia interferir no resultados, foram criadas duas classes de tamanho de cristais, com as seguintes denominações:

pequenos: cristais moídos, inferiores a 1mm;

grandes: maiores do que 3 cm.

Após a calcinação, a alumina, apresentava a forma de um bloco esponjoso, de fácil desaglomeração. Para evitar a contaminação de peneira, almofariz ou qualquer outro tipo de instrumento, optou-se por realizar a desaglomeração dos pós, no interior de sacos de polipropileno (indicados para guardar alimentos), com movimentos de fricção. O procedimento de desaglomeração foi realizado do mesmo modo para todas as amostras, que foram friccionadas durante dez minutos, aproximadamente.

A Tabela 5 mostra as condições de calcinação para cada amostra de alumina sintetizada.

Tabela 5 : Condições de calcinação do alúmen de amônio para obtenção de alumina

| ALUMINA | Alúmen de partida (ver Tabela 4) | Tamanho dos cristais | Condições de realização da calcinação |
|---------|---------------------------------------|----------------------|--|
| | | | $T_{amb} \xrightarrow{t_a} T_i(t_i) \xrightarrow{t_a} T_j(t_j)$ (*) |
| A-1 | L-2 | pequenos | $T_{amb} \xrightarrow{5} 800(0) \xrightarrow{10} 1200(2)$ |
| A-2 | R-3 | grandes | $T_{amb} \xrightarrow{5} 800(0) \xrightarrow{10} 1200(2)$ |
| A-3 | L-3 | grandes | $T_{amb} \xrightarrow{5} 800(0) \xrightarrow{10} 1200(1)$ |
| A-4 | L-3 | grandes | $T_{amb} \xrightarrow{10} 1200(2)$ |
| A-5 | L-2 | grandes | $T_{amb} \xrightarrow{10} 800(1) \xrightarrow{10} 1200(1)$ |
| A-6 | L-3 | pequenos | $T_{amb} \xrightarrow{10} 800(1) \xrightarrow{10} 1200(1)$ |

(*) T_{amb} ... temperatura inicial do forno (temperatura ambiente) (°C)

T_i, T_j temperaturas de patamar (°C)

t_i, t_j tempos nas temperaturas de patamar (horas)

ta_i, ta_j ... taxas de aquecimento (°C/min)

(continuação) Tabela 5 : Condições de calcinação do alúmen de amônio para obtenção de alumina

| ALUMINA | Alúmen de partida (ver Tabela 4) | Tamanho dos cristais | Condições em que foi realizada a calcinação |
|---------|--------------------------------------|----------------------|--|
| A-7 | R-3 | pequenos | $T_{amb} \xrightarrow{t_a} T_i(t_i) \xrightarrow{t_a} T_j(t_j)$ (*) |
| A-8 | R-3 | pequenos | $T_{amb} \xrightarrow{10} 1200(1)$ |
| A-9 | R-3 | pequenos | $T_{amb} \xrightarrow{10} 1200(2)$ |
| A-10 | L-3 | pequenos | $T_{amb} \xrightarrow{10} 800(1) \xrightarrow{10} 1200(1)$ |
| A-11 | L-3 | pequenos | $T_{amb} \xrightarrow{5} 1200(2)$ |
| A-12 | L-3 | pequenos | $T_{amb} \xrightarrow{5} 800(1) \xrightarrow{5} 1200(1)$ |
| | | | $T_{amb} \xrightarrow{5} 1000(2) \xrightarrow{5} 1200(0)$ |

(*) T_{amb} temperatura inicial do forno (temperatura ambiente) (°C) T_i, T_j temperaturas de patamar (°C) t_i, t_j tempos nas temperaturas de patamar (horas) t_a, t_{aj} taxas de aquecimento (°C/min)

(continuação) Tabela 5: Condições de calcinação do alúmen de amônio para obtenção de alumina

| ALUMINA | Alúmen de partida (ver Tabela 4) | Tamanho dos cristais | Condições em que foi realizada a calcinação |
|---------|--------------------------------------|----------------------|--|
| A-13 | L-3 | pequenos | $T_{amb} \xrightarrow{t_a} T_i(t_i) \xrightarrow{t_a} T_j(t_j)$ (*) |
| A-14 | L-2 | pequenos | $T_{amb} \xrightarrow{5} 1200(0)$ |
| A-15 | R-3 | pequenos | $T_{amb} \xrightarrow{5} 1000(1) \xrightarrow{5} 1200(1)$ |
| A-16 | L-2i | grandes | $T_{amb} \xrightarrow{5} 1000(1) \xrightarrow{5} 1200(1)$ |
| A-17 | L-3i | pequenos | $T_{amb} \xrightarrow{20} 1200(2)$ |
| A-18 | R-2 | pequenos | $T_{amb} \xrightarrow{5} 1000(1) \xrightarrow{5} 1100(1)$ |

(*) T_{amb} temperatura inicial do forno (temperatura ambiente) (°C)

T_i, T_j temperaturas de patamar (°C)

t_i, t_j tempos nas temperaturas de patamar (horas)

t_a, t_{a_j} ... taxas de aquecimento (°C/min)

(continuação) Tabela 5: Condições de calcinação do alúmen de amônio para obtenção de alumina

| ALUMINA | Alúmen de partida (ver Tabela 4) | Tamanho dos cristais | Condições em que foi realizada a calcinação |
|---------|---------------------------------------|----------------------|---|
| A-19 | R-3 | pequenos | $T_{amb} \xrightarrow{t_a} T_i(t_i) \xrightarrow{t_j} T_j(t_j)$ (*) |
| A-20 | R-1 | pequenos | $T_{amb} \xrightarrow{5} 1000(1) \xrightarrow{5} 1150(1)$ |
| A-21 | L-2i | pequenos | $T_{amb} \xrightarrow{5} 1200(1)$ |
| A-22 | L-4 | pequenos | $T_{amb} \xrightarrow{10} 1000(1) \xrightarrow{10} 1200(2)$ |
| A-23 | L-1 | pequenos | $T_{amb} \xrightarrow{10} 1000(2) \xrightarrow{10} 1200(1)$ |
| A-24 | L-2 | pequenos | $T_{amb} \xrightarrow{5} 1200(0)$ |
| | | | $T_{amb} \xrightarrow{5} 1000(0) \xrightarrow{20} 1200(1)$ |

(*) T_{amb} ... temperatura inicial do forno (temperatura ambiente) (°C)

T_i, T_j ... temperaturas de patamar (°C)

t_i, t_j ... tempos nas temperaturas de patamar (horas)

t_a, t_j ... taxas de aquecimento (°C/min)

(continuação) Tabela 5: Condições de calcinação do alúmen de amônio para obtenção de alumina

| ALUMINA | Alúmen de partida (ver Tabela 4) | Tamanho dos cristais | Condições em que foi realizada a calcinação | |
|---------|---------------------------------------|----------------------------|--|------------------------------|
| | | | $T_{amb} \xrightarrow{t_a} T_i(t_i)$ | $\xrightarrow{t_a} T_j(t_j)$ |
| A-25 | L-1i | pequenos | 1) $T_{amb} \xrightarrow{10} 1000$ | (1) |
| | | | 2) $T_{amb} \xrightarrow{10} 1150$ | (1) |
| A-26 | L-2 | pequenos | $T_{amb} \xrightarrow{20} 1200$ | (2) |
| A-27 | R-4 | pequenos | $T_{amb} \xrightarrow{10} 1180$ | (1) |

(*) T_{amb} ... temperatura inicial do forno (temperatura ambiente) (°C)

T_i, T_j ... temperaturas de patamar (°C)

t_i, t_j ... tempos nas temperaturas de patamar (horas)

t_{a_i}, t_{a_j} ... taxas de aquecimento (°C/min)

(continuação) Tabela 5: Condições de calcinação do alúmen de amônio para obtenção de alumina

| ALUMINA | Alúmen de partida (ver Tabela 4) | Tamanho dos cristais | Condições em que foi realizada a calcinação |
|---------|---------------------------------------|----------------------|---|
| A-28 | A-19 desaglomerada | - | $T_{amb} \xrightarrow{t_a} T_i(t_i) \xrightarrow{t_a} T_j(t_j)$ (*) |
| A-29 | L-1i | pequenos | $T_{amb} \xrightarrow{5} 1000(1) \xrightarrow{5} 1150(1,5)$ |
| A-30 | R-3 | pequenos | $1) T_{amb} \xrightarrow{10} 1000(1)$ $2) T_{amb} \xrightarrow{10} 1200(1)$ |
| A-31 | A-18 desaglomerada | - | $T_{amb} \xrightarrow{5} 1000(1) \xrightarrow{10} 1150(3,5)$ $T_{amb} \xrightarrow{10} 1200(2)$ |

(*) T_{amb} temperatura inicial do forno (temperatura ambiente) (°C)

T_i, T_j temperatura de patamar (°C)

t_i, t_j tempo na temperatura de patamar (horas)

t_a, t_a ... taxa de aquecimento (°C/min)

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Estudo da obtenção do alúmen de amônio

Para estudar as características dos cristais de alúmen de amônio a partir da cristalização de uma solução de sulfato de alumínio e sulfato de amônio, foram variados o número de recristalizações, a taxa de resfriamento da solução e a natureza dos sais (P.A e comerciais).

Durante o preparo das soluções e obtenção dos cristais, observou-se que a primeira solução, preparada pela dissolução de sais PA em água, apresentou um aspecto leitoso e, com a filtração, uma lama branca foi separada da solução de alúmen de amônio. Com as recristalizações, a solução de alúmen de amônio tornou-se cada vez mais límpida, de forma que na terceira cristalização ou segunda recristalização, ficou totalmente transparente. Nas soluções preparadas com sais comerciais, não foi observado o aspecto leitoso da solução, mas a formação de um pó grosso e denso, parecido com areia, no fundo do recipiente. Com a filtração, a solução ficou transparente e amarelada. Com as recristalizações, a coloração amarelada da solução manteve-se, assim como a transparência.

Nas cristalizações das soluções resfriadas lentamente, os cristais de alúmen de amônio apresentaram formato piramidal, conforme mostrado na Figura 11, ou em bloco hexagonal (Figura 12), que variaram em tamanho e quantidade. Esta diferença de formas deve-se a fatores como; modo com que ocorre a nutrição dos núcleos, a partir da solução, e quantidade de material existente no meio. No início da cristalização, a abundância de material tende a fazer com que se formem pirâmides, resultantes da estrutura octaédrica dos cristais de alúmen (Figura 13 (a)). Com o tempo, devido ao esgotamento de alúmen em solução, as estruturas, que deveriam se transformar em pirâmides,

adquirem a forma de blocos, formados por camadas hexagonais, que correspondem a pirâmides não finalizadas. A Figura 13 (b), mostra uma semente ou núcleo de cristal de alúmen de amônio.

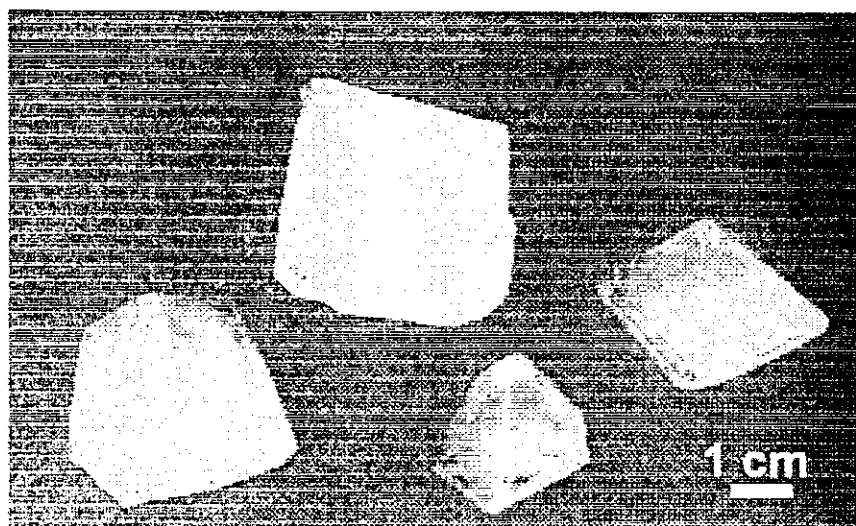


Figura 11 : Cristais de alúmen de amônio (forma piramidal)

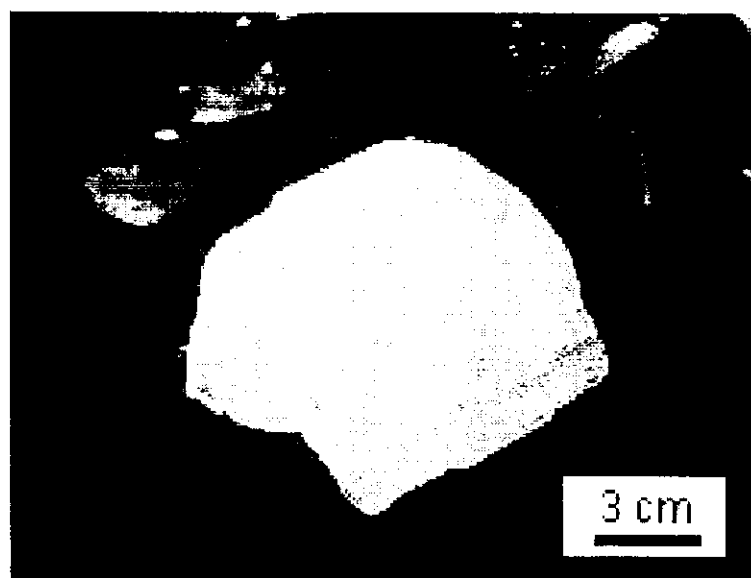


Figura 12 : Cristal de alúmen de amônio – bloco hexagonal

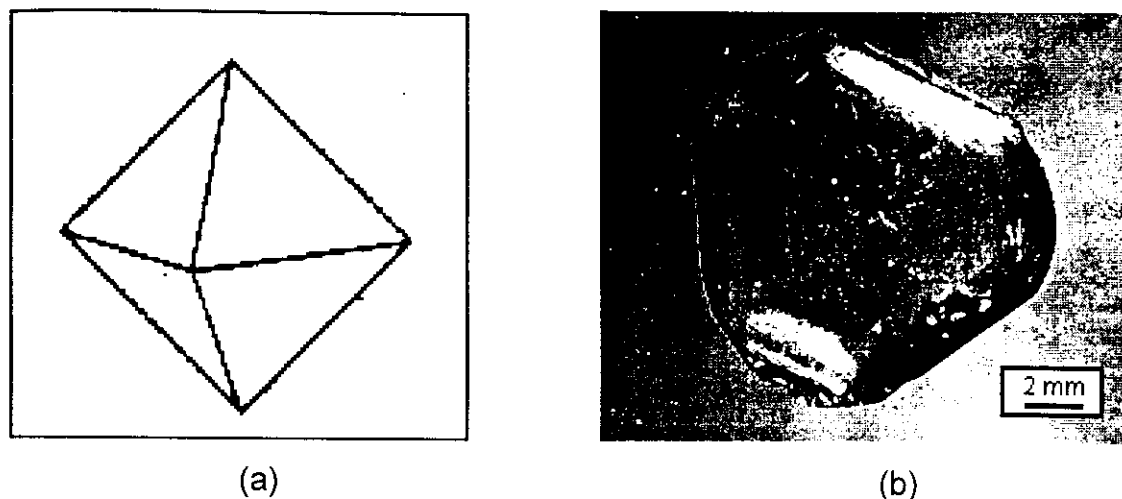


Figura 13 : (a). estrutura cristalina do alúmen de amônio
(b) semente de um cristal de alúmen de amônio

Quanto ao tipo de resfriamento, foi observado que o resfriamento rápido levou à formação de uma grande quantidade de cristais extremamente pequenos (inferiores a 1 mm), formando um aglomerado, como pode ser visto na Figura 14, onde é identificado como R-2. Já o resfriamento lento provocou a formação de cristais maiores, com tamanho variando entre 2 e 6 cm, aproximadamente, conforme pode ser observado na Figura 14, indicados por L-2, e nas Figuras 11 e 12. Isto mostra que a quantidade e tamanho dos cristais formados variam com o tipo de resfriamento da solução de alúmen, em função da estabilidade do sistema em que eles se formam. No resfriamento rápido, ao contrário do que ocorre com o resfriamento lento, a solução passa mais rápido pelo ponto de máxima solubilidade, formando-se vários núcleos ao mesmo tempo, que precipitam na forma de muitos cristais minúsculos. Este resultado também foi observado quando uma solução, resfriada lentamente, foi agitada, fazendo com que o sistema saísse do equilíbrio e muitos cristais pequenos se formassem. No resfriamento lento, a passagem pelo ponto de máxima solubilidade é mais lenta, dando tempo para o crescimento dos núcleos formados.

Trabalhando-se com soluções de mesma concentração, foi possível observar que os sistemas se comportaram de modo diferente, cristalizando algumas vezes, não cristalizando outras, e formando cristais de tamanhos e quantidades diferentes. A formação e o crescimento de núcleos cristalinos, são processos em que a energia dispendida, para formação destes núcleos, é a principal responsável pela formação dos mesmos, e depende do método utilizado para a cristalização, da existência de sementes ou núcleos impostos ao sistema, da presença de partículas de impurezas ou partículas de pó e existência de qualquer tipo de ruído, que possa interferir no processo. Portanto, sem o devido controle das variáveis do processo, é muito difícil prever o que vai acontecer durante a cristalização, por se tratar de um sistema extremamente sensível.

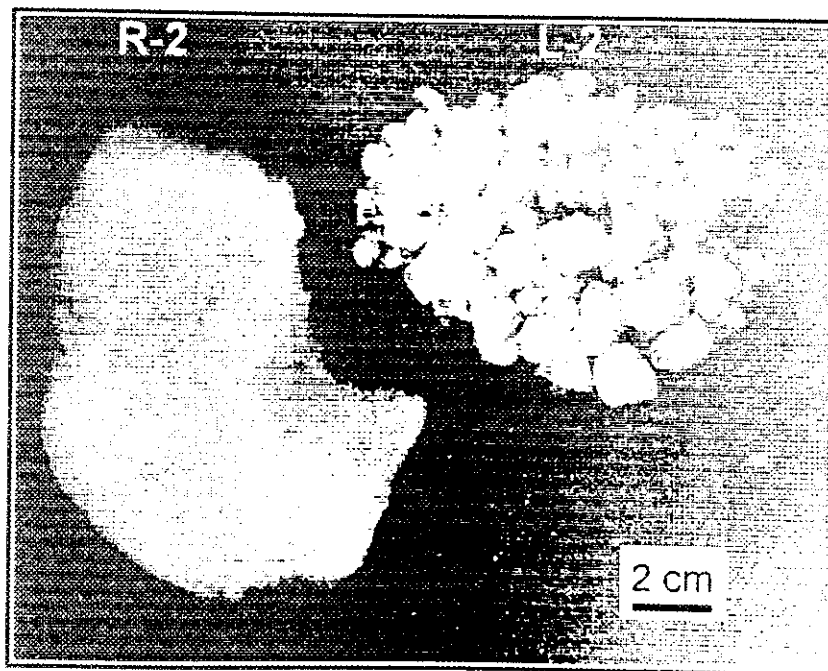


Figura 14 : Cristais de alúmen de amônio - comparação entre os tipos de resfriamento, rápido (R) e lento (L).

4.1.1. Rendimento das cristalizações

Com o intuito de estudar o rendimento do processo de cristalização, foram obtidos cristais de alúmen a partir de soluções resfriadas lenta e rapidamente, e soluções obtidas com sais de diferentes procedências ou níveis de pureza. Foram preparadas quatro soluções, para cada variável estudada. Os cristais foram pesados, após terem permanecido em mufla, durante um dia. A Tabela 6 apresenta os resultados da pesagem dos cristais de alúmen, sintetizados por resfriamento lento (L) e rápido (R). Os resultados das quatro pesagens estão compreendidos nas faixas apresentadas. Na Tabela 7 estão os rendimentos das cristalizações, obtidos com os resultados mostrados na Tabela 6. Estes rendimentos foram calculados em relação a massa de alúmen esperada, a partir de uma média das quatro pesagens realizadas.

Tabela 6: Resultados das quatro pesagens dos cristais de alúmen de amônio, obtidos por resfriamento lento (L) e por resfriamento rápido (R).

| alúmen | Concentração da solução ($\text{gr}_{\text{alúmen}} / \text{L}_{\text{solvente}}$) | massa de alúmen esperada (gramas) | massa de alúmen (gr) (1ª cristalização) | massa de alúmen (gr) (2ª cristalização) |
|--------|--|--|---|---|
| R | (416-418) | (416-418) | (269-271) | (194-199) |
| L | (416-418) | (416-418) | (315-332) | (247-260) |

Tabela 7: Cálculo do rendimento das cristalizações, segundo dados da Tabela 6.

| alúmen | massa de alúmen esperada (gramas) | Rendimento (1 ^a cristalização) (%) | Rendimento (2 ^a cristalização) (%) |
|--------|--|---|---|
| R | 417 | 64 | 47 |
| L | 417 | 77 | 60 |

Pelos resultados apresentados na Tabela 7, vê-se que com o resfriamento rápido, o rendimento das cristalizações, em relação a massa de alúmen esperada, foi aproximadamente 64%, para a primeira cristalização e 47%, para a segunda. No resfriamento lento, o rendimento, também em relação a massa de alúmen esperada, foi de 77%, para a primeira cristalização, e 60%, para a segunda. Portanto, o resfriamento lento o rendimento foi superior ao da cristalização com resfriamento rápido. No resfriamento rápido, a instabilidade gerada pela rápida mudança de temperatura, pode ter prejudicado o rendimento da cristalização, dificultando a anexação de material pelos cristais que se formam, devido a rapidez com que passa pelo ponto de máxima solubilidade.

A Tabela 8 mostra os resultados das pesagens dos cristais de alúmen sintetizados com sais PA e sais comerciais, obtidos de quatro soluções. Os rendimentos das cristalizações, em relação à massa de alúmen esperada, foram calculados pela média dos resultados da Tabela 8 e estão apresentados na Tabela 9.

Os resultados da Tabela 9 mostram que, em relação a massa de alúmen esperada, a primeira cristalização de soluções preparadas com sais PA e comerciais apresentaram praticamente o mesmo rendimento, 78% e 79%, respectivamente. Na segunda cristalização este rendimento abaixou para 60%,

em soluções obtidas com sais PA, e 65%, em soluções preparadas com sais comerciais. Portanto, a utilização de sais comerciais na obtenção do alúmen de amônio, não prejudica o rendimento do processo de cristalização.

Tabela 8 : Resultados das quatro pesagens dos cristais de alúmen de amônio obtidos com sais P A (L-p) e com sais comerciais (L-imp)

| alúmen | Concentração da solução (gr _{alúmen} / L _{solvente}) | massa de alúmen esperada (gramas) | massa de alúmen (gr) (1 ^a cristalização) | massa de alúmen (gr) (2 ^a cristalização) |
|--------------|---|--------------------------------------|---|---|
| L-p | (416-418) | (416-418) | (315-332) | (247-260) |
| L-imp | (416-418) | (416-418) | (327-338) | (265-282) |

Tabela 9: Cálculo do rendimento das cristalizações, segundo dados da Tabela 8.

| alúmen | massa de alúmen esperada (gramas) | Rendimento (1 ^a cristalização) (%) | Rendimento (2 ^a cristalização) (%) |
|--------------|--------------------------------------|---|---|
| L-p | 417 | 78 | 61 |
| L-imp | 417 | 79 | 65 |

4.1.2. Análise química das soluções de alumínio de amônio

Para estudar a influência do número de cristalizações na purificação do alumínio de amônio, foram preparadas soluções nas seguintes condições:

- com sais P A , por resfriamento lento, com 1, 2, 3 e 4 cristalizações sucessivas (L-1, L-2, L-3 e L-4, respectivamente);
- com sais comerciais, por resfriamento lento, com 1, 2 e 3 cristalizações sucessivas (L-1i, L-2i, L-3i);
- com sais P A , por resfriamento rápido, com 1, 2, 3 e 4 cristalizações sucessivas (R-1, R-2, R-3 e R-4), respectivamente.

Estas soluções foram analisadas pela técnica de absorção atômica, e os resultados estão apresentados na Tabela 10. Na preparação das amostras, todas as soluções de alumínio foram obtidas na concentração de 420 gramas de alumínio por litro de solução, com diluição de 1:100 em balão volumétrico de 100 mL.

A análise elementar das impurezas encontradas nas soluções de alumínio, que está apresentada na Tabela 10, mostra que o aumento do número de cristalizações levou à purificação das soluções de alumínio de amônio, conforme pode ser observado pelo abaixamento do teor de ferro (Fe), sódio (Na), potássio (K), e zinco (Zn), nas amostras, confirmando a eficiência da cristalização como meio de purificação de soluções. A possibilidade de contaminação, durante etapas de preparação do alumínio, foi constatada com o sódio, Na, na obtenção da solução L-2, onde o teor do elemento aumentou de 0,151% (solução L-1) para 0,390 %, que foi o teor de sódio (Na), obtido na solução L-2.

Os resultados das amostras, apresentados na Tabela 10, mostram que a absorção atômica não é o método de análise ideal para determinação de silício (Si), cálcio (Ca), magnésio (Mg), níquel (Ni), cromo (Cr), cobre (Cu) e manganês (Mn), pois seu limite de detecção, para estes elementos, é superior ao teor dos elementos existente nas amostras.

A solução L-1i apresentou teores de ferro (Fe), sódio (Na) e potássio (K), superiores aos encontrados nas soluções L-1 e R-1. Com as recristalizações observou-se a diminuição da quantidade daqueles elementos nas soluções, entretanto os teores de sódio (Na) e potássio (K) da solução L-3i, mantiveram-se superiores aos obtidos nas soluções L-3 e R-3. A grande quantidade de potássio pode ser proveniente do sulfato de amônio comercial utilizado, que tem aplicação na agricultura, onde o potássio é importante na fertilização do solo. Portanto, alúmen obtido com sais comerciais, apresenta um teor de impurezas superior ao observado em alúmen preparado com sais PA.

4.1.3. Estudo da decomposição térmica e gravimétrica do alúmen de amônio

A síntese de alumina, pela calcinação do alúmen de amônio, é acompanhada pela liberação de gases extremamente nocivos, que se constituem na principal dificuldade do método. O procedimento adotado neste trabalho, para tratamento dos gases, foi o da lavagem de gases, (onde com uso de bombas de vácuo eram guiados para o lavador), que não se constituiu em um bom método, pois freqüentemente ocorriam vazamentos e danificação de peças e aparelhos utilizados. Talvez a substituição de bombas de vácuo por trompas d'água ou mesmo a utilização de um outro método de adsorção dos gases facilitasse o processo.

Para estudo da decomposição térmica e gravimétrica dos alúmens, foram realizadas análises térmicas diferencial (ATD) e gravimétrica (ATG), em diferentes taxas de aquecimento e atmosfera, com taxa de resfriamento de 10 °C/min. As condições em que foram realizadas as análises ATD e ATG, são descritas na Tabela 11.

Tabela 10 : Análise química (Absorção Atômica) de soluções de alumínio de amônio

| Solução | elementos analisados (%) | | | | | | | | | | |
|---------|--------------------------|-------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|
| | Fe | Na | K | Si | Ca | Mg | Ni | Cr | Cu | Mn | Zn |
| L-1 | 0,051 | 0,151 | 0,058 | <1,168 | <0,023 | <0,002 | <0,058 | <0,023 | <0,023 | <0,023 | 0,058 |
| L-2 | 0,048 | 0,390 | 0,026 | <1,315 | <0,026 | <0,002 | <0,066 | <0,026 | <0,026 | <0,026 | 0,012 |
| L-3 | 0,030 | 0,036 | 0,024 | <1,218 | <0,024 | <0,002 | <0,061 | <0,024 | <0,024 | <0,024 | 0,011 |
| L-4 | 0,022 | 0,033 | 0,022 | <1,123 | <0,022 | <0,002 | <0,056 | <0,022 | <0,022 | <0,022 | 0,010 |
| R-1 | 0,080 | 0,148 | 0,011 | <1,144 | <0,023 | <0,002 | <0,057 | <0,023 | <0,023 | <0,023 | 0,010 |
| R-2 | 0,062 | 0,043 | 0,013 | <1,099 | <0,022 | <0,002 | <0,055 | <0,022 | <0,022 | <0,022 | 0,010 |
| R-3 | 0,044 | 0,039 | 0,010 | <1,301 | <0,026 | <0,002 | <0,065 | <0,026 | <0,026 | <0,026 | 0,009 |
| R-4 | 0,035 | 0,027 | 0,010 | <1,364 | <0,028 | <0,002 | <0,068 | <0,027 | <0,027 | <0,027 | 0,008 |
| L-1i | 0,283 | 0,280 | 0,415 | <1,122 | <0,022 | <0,002 | <0,056 | <0,022 | <0,022 | <0,022 | 0,016 |
| L-2i | 0,038 | 0,112 | 0,280 | <1,222 | <0,022 | <0,002 | <0,056 | <0,022 | <0,022 | <0,022 | 0,008 |
| L-3i | 0,025 | 0,063 | 0,241 | <1,127 | <0,025 | <0,002 | <0,063 | <0,025 | <0,025 | <0,025 | 0,005 |

Tabela 11 : Condições em que as análises ATD e ATG foram realizadas

| identificação da amostra | Alúmen (*) | atmosfera | taxa de aquecimento (°C/min) |
|-----------------------------|----------------|--------------|-------------------------------------|
| L-3 | L-3 | ar sintético | 30 |
| L-2i | L-2i | ar sintético | 5 |
| X-1 | L-3 | argônio | 5 |
| X-2 | L-3 | ar sintético | 5 |
| R-2 | R-2 | ar sintético | 5 |
| 4-3p1 | L-2 | ar sintético | 20 |

(*):

L-3.....obtido com sais PA, resfriamento lento e três cristalizações

L-2i.....obtido com sais comerciais , resfriamento lento e com duas
cristalizações

R-2.....obtido com sais PA, resfriamento rápido e duas cristalizações

L-2.....obtido com sais PA, resfriamento lento e duas cristalizações

As Figuras 15, 16, 17 e 18 mostram os resultados da análise térmica diferencial e gravimétrica de diferentes amostras de alúmen de amônio, conforme descrito na Tabela 11. As setas coloridas, aos pares, existentes nas figuras ou resultados das análises, indicam os pontos em que houve a mesma transformação, nas condições da análise.

A literatura ⁽³⁹⁾ apresenta resultados de análise ATD e ATG de alúmen de amônio, realizada com taxa de aquecimento de 5°C/min, onde foram observadas as seguintes transformações:

- (1) 115 °C ⇒ dissolução do alúmen na água de cristalização
- (2) 145 °C ⇒ $\text{Al NH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ → $\text{Al NH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (desidratação)
- (3) 220 °C ⇒ $\text{Al NH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ → $\text{Al NH}_4(\text{SO}_4)_2$ (desidratação)
- (4) 560 °C ⇒ $\text{Al NH}_4(\text{SO}_4)_2$ → $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (liberação de NH_3 e SO_3)
- (5) 880 °C ⇒ $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ → aluminas (liberação de SO_3)

A Figura 15 mostra os resultados das análises de ATD e ATG dos alúmens X-2 e 4-3p1, calcinados com diferentes taxas de aquecimento, a 5 e 20 °C/min, respectivamente. As setas de mesma cor indicam os pontos em que houve a mesma transformação, para cada uma das amostras, durante o aquecimento. A análise dos resultados obtidos para o alúmen X-2, mostra que a decomposição da amostra ocorreu de acordo com dados da literatura ⁽³⁹⁾. Tomando por exemplo, a última transformação das amostras analisadas na Figura 15, vê-se que, para a amostra X-2, calcinada na taxa de 5 °C/min, a transformação de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ para alumina ocorre a aproximadamente 880°C, estando de acordo com a literatura ⁽³⁹⁾. Entretanto, para a amostra 4-3p1, calcinada na taxa de 20 °C/min, a mesma transformação ocorreu a aproximadamente 950°C. Em todas as outras transformações observou-se o mesmo comportamento, ou seja, uma certa diferença entre as temperaturas de transformação. Portanto a calcinação, realizada com taxa de aquecimento maior, apresentou transformação de fases em temperaturas maiores do que o observado com menor taxa de aquecimento. Isto pode ter ocorrido por que com taxa de aquecimento maior, a amostra atingiu altas temperaturas rapidamente e há necessidade de um tempo para que a transição ocorra.

Observa-se nas análises gravimétricas dos alúmens X-2 e 4-3p1, da Figura 15, uma pequena diferença entre as perdas de massa ocorridas. Para a amostra X-2, calcinada com taxa de 5°C/min, o rendimento foi 11%, aproximadamente, enquanto para a 4-3p1 foi de 13%. Provavelmente isto

deve-se a existência de compostos, como SO_3 , que pela alta taxa de aquecimento, não foram eliminados na decomposição.

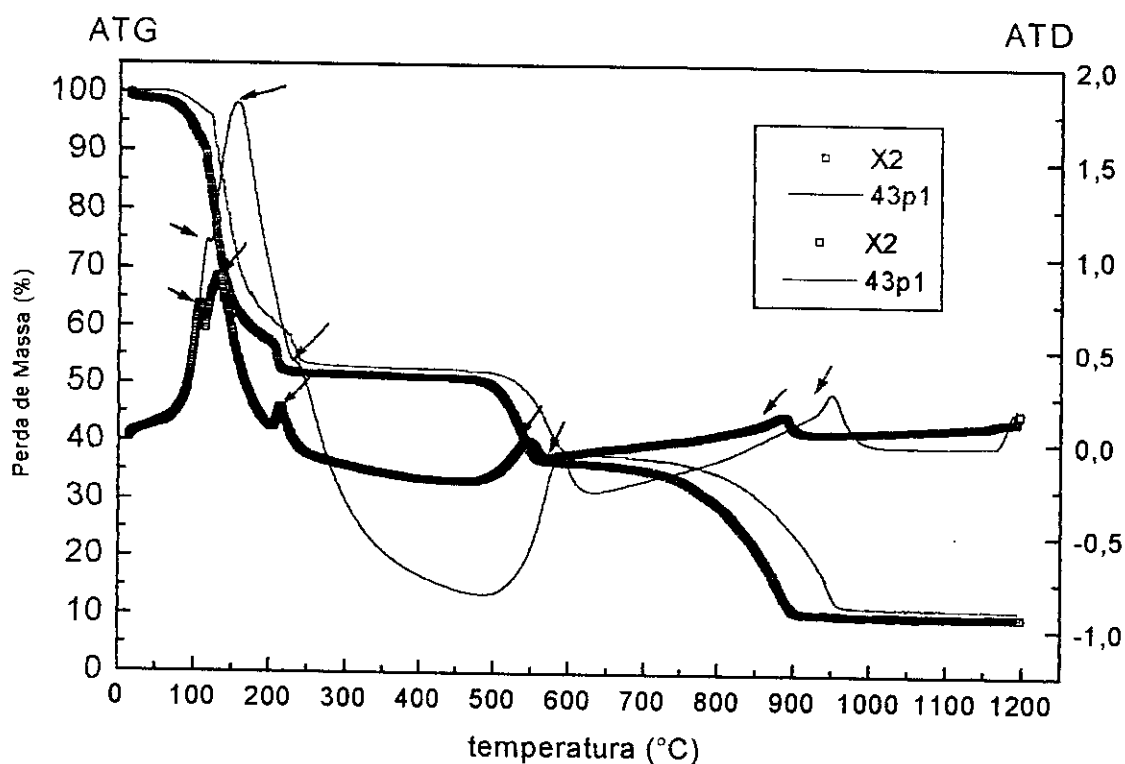


Figura 15: ATD e ATG dos alúmens X-2 e 4-3p1 (ver Tabela 11)

Para confirmar o comportamento, observado na Figura 15, outras amostras foram comparadas, conforme pode ser acompanhado na Figura 16.

Conforme pode-se ver na Figura 16, os resultados das análises das amostras X-2 e L-3, calcinadas a 5 e 30 °C/min, respectivamente, confirmam o que foi discutido para as amostras X-2 e 4-3p1, na Figura 15, mostrando que taxas de aquecimento mais altas provocam um aumento nas temperaturas de decomposição térmica e perda de massa ligeiramente menor.

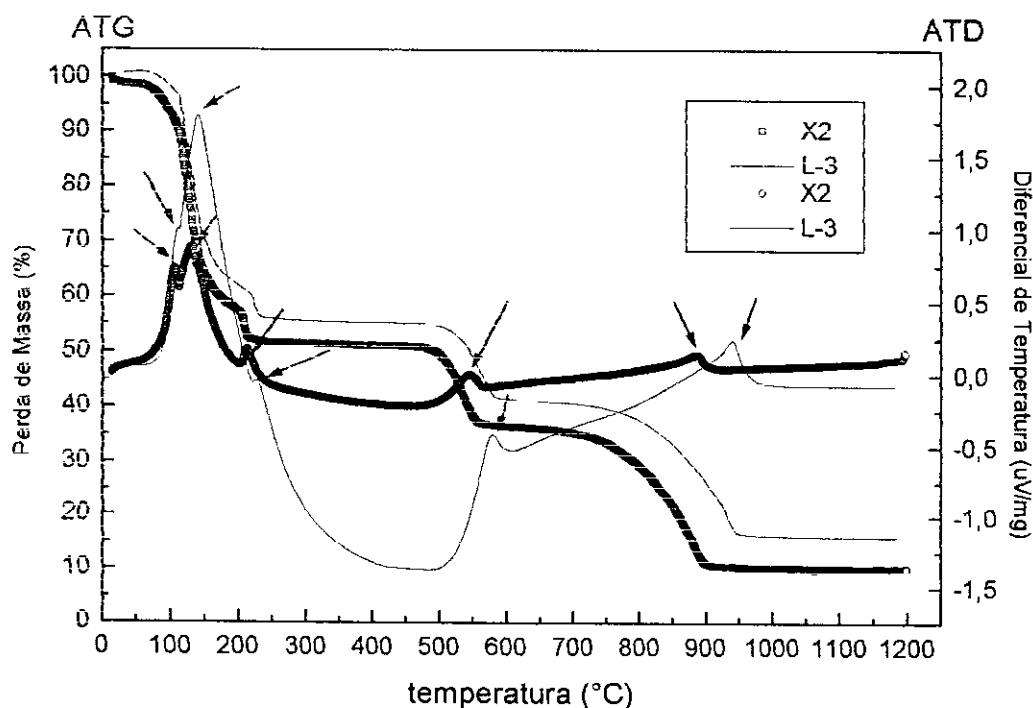


Figura 16: ATD e ATG dos alúmens X-2 e L-3 (ver Tabela 11)

Os alúmens L-2i e R-2, sintetizados com sais de procedências diferentes, foram analisados nas mesmas condições (ar sintético e taxa de aquecimento de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$) para verificar a influência desta variável (sais de procedências diferentes) na transformação térmica. A Figura 17 mostra os resultados destas análises. Pode-se ver que as quatro primeiras transformações aconteceram na mesma temperatura, praticamente, confirmando dados da literatura. Entretanto, na quinta transformação, que corresponde a transformação de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ para alumina de transição, a diferença nas temperaturas de transformação é de aproximadamente 40°C . Para a amostra R-2 a última transformação ocorreu a aproximadamente 900°C , enquanto com a amostra L-2i, a mesma transformação ocorreu próximo a 860°C . A literatura ⁽³⁹⁾ mostra que esta temperatura de transformação, nas mesmas condições aqui realizadas, foi 880°C , e portanto, os dois resultados estão diferindo em 20°C , mais ou menos. Uma vez que a diferença foi verificada apenas na última transformação,

não é possível dizer que alguma impureza possa ter interferido no processo. Portanto, não foi possível explicar o ocorrido com os resultados obtidos.

Com relação a perda de massa, vê-se que as duas análises apresentaram diferentes rendimentos. A decomposição do alúmen sintetizado com sais comerciais, L-2i, levou a uma perda de massa de aproximadamente 15%, enquanto para o alúmen preparado com sais PA, R-2, foi de mais ou menos 11%. Uma vez que a taxa de aquecimento empregada foi a mesma nas duas análises, a menor perda de massa da amostra L-2i, provavelmente deva-se ao maior teor de impurezas contido no alúmen calcinado ou a gases que não foram liberados na decomposição, como pode ser o caso do SO_3 .

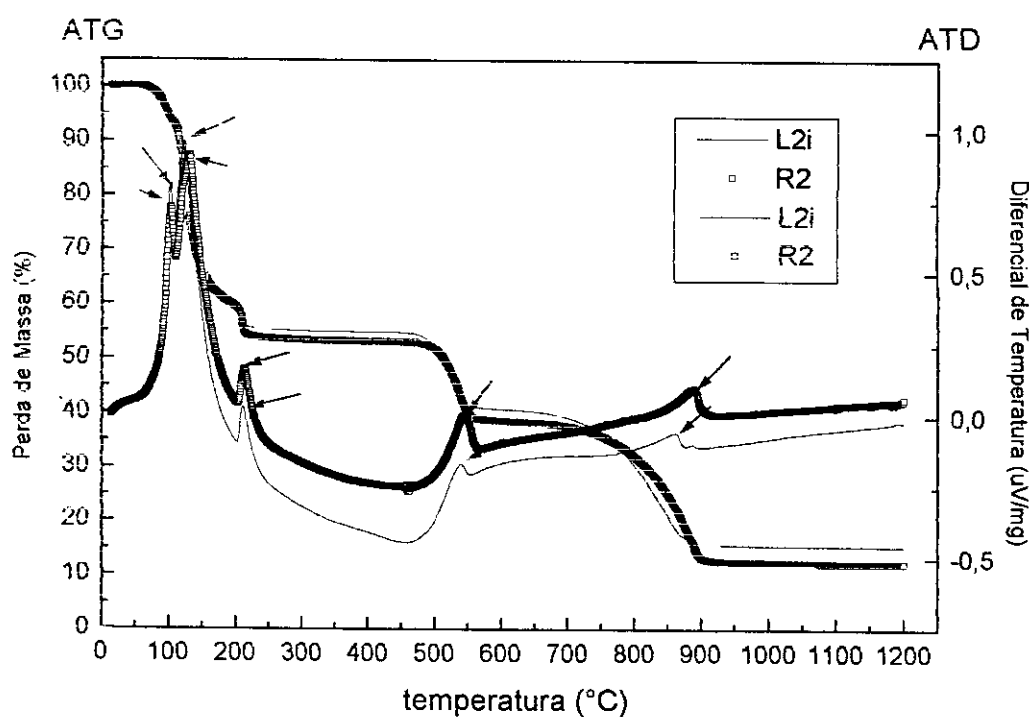


Figura 17: ATD e ATG dos alúmens R-2 e L-2i (ver Tabela 11)

Com o intuito de investigar a influência da atmosfera nas transformações, para definição da atmosfera a ser imposta na calcinação, as amostras X-1 e X-2 foram estudadas por ATD e ATG nas mesmas condições de aquecimento, com atmosfera de argônio e ar sintético, que eram duas condições

possíveis de ser utilizadas. Os resultados destas análises são apresentados na Figura 18.

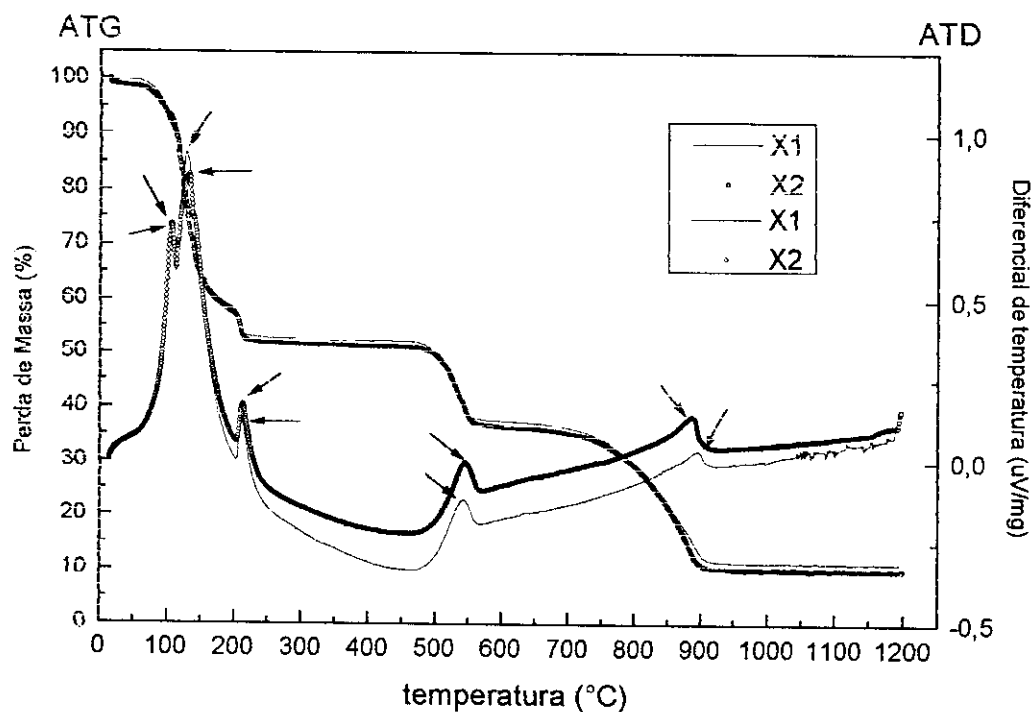


Figura 18: ATD e ATG dos alúmens X-1 e X-2 (ver Tabela 11)

Os resultados da Figura 18 mostram que as quatro primeiras transformações ocorreram na mesma temperatura de transformação, que estão de acordo com a literatura ⁽³⁹⁾. Entretanto, na quinta transformação a decomposição, em cada amostra, ocorreu em temperaturas diferentes, o que é difícil de explicar, considerando que as outras quatro coincidiram. Quanto a perda de massa, vê-se uma pequena diferença de aproximadamente 1%, em todo o processo de decomposição. Portanto os resultados não permitem dizer que as atmosferas utilizadas podem interferir no processo de calcinação. Logo, para facilitar a montagem experimental optou-se por não variar a atmosfera.

4.2. Características das aluminas sintetizadas a partir do alúmen de amônio

4.2.1. Análise Química das aluminas

A determinação do teor de impurezas das aluminas, obtidas pela calcinação do alúmen de amônio, foi realizada por fluorescência de raio X. Foram sintetizados trinta e um pós de alumina, cujas condições de calcinação estão descritas na Tabela 5, onde também está especificado o alúmen que lhe deu origem. As condições de preparo do alúmen estão apresentadas na Tabela 4. A Tabela 12 relaciona o alúmen com a alumina que originou.

Tabela 12: Correlação da amostra de alumina sintetizada com os alúmen que lhe deu origem

| | | | | | | | | | | | |
|---------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| alumina | A-1 | A-2 | A-3 | A-4 | A-5 | A-6 | A-7 | A-8 | A-9 | A-10 | A-11 |
| alúmen | L-2 | R-3 | L-3 | L-3 | L-2 | L-3 | R-3 | R-3 | R-3 | L-3 | L-3 |
| alumina | A-12 | A-13 | A-14 | A-15 | A-16 | A-17 | A-18 | A-19 | A-20 | A-21 | A-22 |
| alúmen | L-3 | L-3 | L-2 | R-3 | L-2i | L-3i | R-2 | R-3 | R-1 | L-2i | L-4 |
| alumina | A-23 | A-24 | A-25 | A-26 | A-27 | A-28 | A-29 | A-30 | A-31 | | |
| alúmen | L-1 | L-2 | L-1i | L-2 | R-4 | R-3 | L-1i | R-30 | R-2 | | |

As Tabelas 13, 14, 15, 16, 17 e 18 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 (Tabelas 13 e 14); com sais PA, resfriamento rápido e 1, 2, 3 e 4 cristalizações (Tabelas 15 e 16); com sais comerciais, resfriamento lento e 1, 2 e 3 cristalizações (Tabelas 17 e 18). As Tabelas 13, 15 e 17 mostram as purezas totais obtidas para cada alumina analisada e as tabelas 14, 16 e 18 os resultados obtidos por elemento ou impureza encontrada.

Desconsiderando-se o teor de SO_3 das amostras, pois sua existência varia com as condições de calcinação e geralmente não é contabilizado na pureza de uma amostra, vê-se que as três primeiras aluminas, A-23, A-5 e A-6, obtidas a partir dos alúmens L-1, L-2 e L-3, apresentaram praticamente o mesmo teor de pureza (Tabela 13), isto é, aproximadamente 99,85 %. Na alumina A-22, obtida com alúmen L-4, observa-se uma pureza de 99,90 %, mostrando que aumentando o número de cristalizações é possível continuar aumentando a pureza do material, demonstrando o valor das cristalizações como meio de purificação, apesar de ocorrer contaminação durante etapas de manipulação. Portanto, mesmo não trabalhando em "sala limpa", foi possível obter alumina de alta pureza.

Pelos resultados apresentados na Tabela 14 vê-se que, CaO , Na_2O , SiO_2 , Fe_2O_3 e SO_3 , são os contaminantes presentes em maior quantidade. O SO_3 , existente na amostra corresponde ao resíduo da calcinação do alúmen de amônio, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, que tende a ser eliminado com a calcinação. Foi observado que o teor de alguns elementos sofre aumento de uma cristalização para outra, como é o caso do Na_2O , entre as aluminas L-2 e L-3, ou do 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 cuidados extremos durante a obtenção e manipulação dos materiais, cuidado este que está relacionado à utilização de uma "sala limpa" e cuidados na manipulação.

Tabela 13: Pureza das aluminas sintetizadas pela calcinação de alúmens obtidos com resfriamento lento, sais P.A. , com 1, 2, 3 e 4 cristalizações

| Pureza total | A-23 (%) | A-5(%) | A-6 (%) | A-22 (%) |
|---|----------|--------|---------|----------|
| Al_2O_3 | 99,629 | 99,828 | 99,780 | 99,801 |
| Al_2O_3 (s/ SO_3) | 99,847 | 99,850 | 99,866 | 99,901 |

Tabela 14: 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 | A-23 (ppm) | A-5 (ppm) | A-6 (ppm) | A-22 (ppm) |
|--------------------------------|-----------------|----------------|----------------|-----------------|
| Na ₂ O | 440 | 140 | 360 | 71 |
| SO ₃ | 2180 | 220 | 860 | 1000 |
| CaO | 82 | 71 | 64 | 45 |
| SiO ₂ | 340 | 220 | 630 | 290 |
| Fe ₂ O ₃ | 210 | 110 | 110 | 81 |
| P ₂ O ₅ | 770 | 65 | 32 | 67 |
| K ₂ O | 75 | 150 | 92 | 110 |
| MgO | 70 | 140 | <10 | <10 |
| Cr ₂ O ₃ | 53 | 42 | 29 | 61 |
| Ga ₂ O ₃ | 51 | 29 | <10 | <10 |
| NiO | 48 | 48 | <10 | 44 |
| MnO | 37 | <10 | <10 | 12 |
| ZrO ₂ | 21 | 81 | <10 | 12 |
| ZnO | 18 | <10 | <10 | <10 |
| CuO | <10 | 27 | 20 | 24 |
| Rb ₂ O ₃ | <10 | <10 | <10 | <10 |
| Y ₂ O ₃ | <10 | <10 | <10 | <10 |
| MoO ₃ | <10 | <10 | <10 | <10 |
| TiO ₂ | <10 | 77 | <10 | 150 |
| V ₂ O ₅ | <10 | 67 | <10 | <1 |
| Co ₂ O ₃ | <10 | 10 | <10 | 19 |
| SrO | <10 | <10 | <10 | <10 |

Os resultados da análise da pureza total das aluminas sintetizadas pela calcinação de alúmen de amônio, obtido por resfriamento rápido de soluções de sais PA, com 1, 2, 3 e 4 cristalizações (Tabela 15), mostram que 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 de aproximadamente 99,75%. Com a alumina R-4, também repetindo o comportamento observado com a amostra L-4, a pureza aumentou para 99,86%, mostrando que a purificação aumentou com as recristalizações. Os resultados da análise elementar (Tabela 16), mostram que os maiores contaminantes das amostras são o CaO, Na₂O, SiO₂, Fe₂O₃ e SO₃. A comparação entre as purezas dos pós, apresentadas nas Tabelas 14 e 16, 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 porque o resfriamento rápido favorece o arraste de impurezas, que passam a fazer parte dos cristais de alúmen e, portanto, da alumina, após a calcinação, conforme foi discutido na seção 4.1.1.

Tabela 15: Pureza das aluminas sintetizadas pela calcinação de alúmens obtidos com resfriamento rápido, sais P.A. , com 1, 2, 3 e 4 cristalizações

| Pureza total | A-20 (%) | A-18 (%) | A-8 (%) | A-27 (%) |
|--|----------|----------|---------|----------|
| Al ₂ O ₃ | 99,219 | 99,097 | 99,0925 | 99,654 |
| Al ₂ O ₃ (s/ SO ₃) | 99,749 | 99,717 | 99,783 | 99,864 |

Tabela 16: Análise química (FRX) das aluminas provenientes da calcinação de alúmens, obtidos por resfriamento rápido, sais P.A. , com 1, 2, 3 e 4 cristalizações

| IMPUREZA | A-20 (ppm) | A-18 (ppm) | A-8 (ppm) | A-27 (ppm) |
|--------------------------------|-----------------|-----------------|----------------|-----------------|
| Na ₂ O | 290 | 293 | 382 | 322 |
| SO ₃ | 5300 | 6200 | 6900 | 2100 |
| CaO | 770 | 770 | 580 | 59 |
| SiO ₂ | 240 | 236 | 228 | 360 |
| Fe ₂ O ₃ | 140 | 160 | 149 | 140 |
| P ₂ O ₅ | 100 | 96 | 75 | 38 |
| K ₂ O | 110 | 110 | 177 | 54 |
| MgO | 57 | 62 | 115 | 68 |
| Cr ₂ O ₃ | 72 | 74 | 27 | 83 |
| Ga ₂ O ₃ | 38 | 38 | 35 | 33 |
| NiO | 58 | 52 | 47 | 47 |
| MnO | 44 | 23 | 15 | 24 |
| ZrO ₂ | 10 | 10 | 39 | 46 |
| ZnO | <10 | <10 | <10 | <10 |
| CuO | 23 | 28 | 27 | 29 |
| Rb ₂ O ₃ | <10 | <10 | <10 | <10 |
| Y ₂ O ₃ | <10 | <10 | <10 | <10 |
| MoO ₃ | <10 | <10 | <10 | <10 |
| TiO ₂ | 19 | 18 | 188 | 56 |
| V ₂ O ₅ | <10 | <10 | 66 | <10 |
| Co ₂ O ₃ | <10 | <10 | 25 | <10 |
| SrO | <10 | <10 | <10 | <10 |

As Tabelas 17 e 18 apresentam os resultados das análises de alumina sintetizadas a partir de sais comerciais. Assim como no caso das aluminas sintetizadas com alúmen preparado com sais PA, estas aluminas têm como maiores contaminantes: CaO, Na₂O, SiO₂, Fe₂O₃ e SO₃. Além destes, nestas aluminas também foi encontrado K₂O, em quantidade muito superior a observada nas aluminas sintetizadas com alúmen preparado com sais PA.

Os resultados das análises químicas das aluminas A-25, A-16 e A-17, sintetizadas a partir de alúmens L-1i, L-2i e L-3i, respectivamente, mostram que para elementos como por exemplo: Fe₂O₃, P₂O₅, K₂O, MgO, Cr₂O₃, CuO e TiO₂, houve contaminação durante a manipulação do alúmen ou da alumina, pois em algumas aluminas verificou-se aumento no teor daqueles óxidos, mesmo tendo passado por outra recristalização.

Não considerando o teor de SO₃, o nível de pureza da alumina proveniente da calcinação de alúmen de amônio obtido a partir de sais comerciais variou de 99,11 % (primeira cristalização), para 99,46 % (segunda cristalização) e 99,42% (terceira cristalização), sendo que o K₂O foi o principal responsável pela baixa pureza destas aluminas.

Portanto, a utilização de sais PA e resfriamento lento proporcionam a síntese de aluminas com maior teor de pureza.

Segundo a literatura⁽³¹⁾, o método de síntese de alumina pela decomposição do alúmen de amônio possibilita a obtenção de pós com 99,99% de pureza, utilizando-se alúmens cristalizados duas vezes. Neste trabalho, não são fornecidos detalhes da análise química realizada e impurezas encontradas, dificultando a comparação dos resultados.

Tabela 17: Pureza das aluminas sintetizadas pela calcinação de alúmens obtidos com resfriamento lento, sais comerciais. com 1, 2 e 3 cristalizações.

| Pureza total | A-25 (%) | A-16 (%) | A-17 (%) |
|--|----------|----------|----------|
| Al ₂ O ₃ | 98,262 | 99,214 | 99,073 |
| Al ₂ O ₃ (s/ SO ₃) | 99,112 | 99,464 | 99,423 |

Tabela 18: Análise química (FRX) das aluminas sintetizadas pela calcinação de alúmens obtidos com resfriamento lento, sais comerciais. com 1, 2 e 3 cristalizações.

| IMPUREZA | A-25 (ppm) | A-16 (ppm) | A-17 (ppm) |
|--------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Na ₂ O | 440 | 440 | 120 |
| SO ₃ | 8500 | 2500 | 3500 |
| CaO | 195 | 64 | 69 |
| SiO ₂ | 420 | 430 | 214 |
| Fe ₂ O ₃ | 550 | 111 | 198 |
| P ₂ O ₅ | 74 | 49 | 59 |
| K ₂ O | 6700 | 3900 | 4800 |
| MgO | 98 | <10 | 33 |
| Cr ₂ O ₃ | 84 | 61 | 86 |
| Ga ₂ O ₃ | 33 | <10 | <10 |
| NiO | 61 | 90 | 34 |
| MnO | 17 | 17 | <10 |
| ZrO ₂ | 19 | <1 | <10 |
| ZnO | <10 | <10 | <10 |
| CuO | 29 | 18 | 22 |
| Rb ₂ O ₃ | <10 | <10 | <10 |
| Y ₂ O ₃ | <10 | <10 | <10 |
| MoO ₃ | <10 | <10 | <10 |
| TiO ₂ | 86 | 147 | 100 |
| V ₂ O ₅ | 76 | 38 | 36 |
| Co ₂ O ₃ | <10 | <10 | <10 |
| SrO | <10 | <10 | <10 |

4.2.2 Morfologia das aluminas obtidas a partir da calcinação do alúmen de amônio

As aluminas sintetizadas foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET), distribuição granulométrica, superfície específica e difração de raios X (DRX). Estes resultados são apresentados no final desta sessão, com início na página 80, na forma de fichas, que identificam as aluminas, nomeadas por A-i, onde $i = 1, 2, 3, \dots, 31$, e apresentam as condições em que cada calcinação foi realizada.

Como consideração geral sobre as partículas dos pós de alumina sintetizados, pode-se dizer que a α -alumina se forma, a partir de uma matriz composta por aluminas de transição, como partículas arredondadas, que se unem formando aglomerados. Com auxílio de micrografias obtidas por MEV, das amostras de pó das aluminas, observou-se a existência de estruturas interconectadas, onde as partículas que formam os aglomerados estão unidas, como pode ser visto nas fichas das aluminas A-11, A-26 e A-27. As amostras de alúmen foram calcinadas estaticamente, portanto a decomposição é desigual durante o tratamento térmico. Em algumas posições, dentro da amostra, pode ocorrer maior transporte de calor, favorecendo o início de sinterização, que causa a formação destas estruturas interconectadas. O fato de estas estruturas não terem sido encontradas nas outras amostras de alumina sintetizadas, não quer dizer que elas não existam, podendo ser apenas uma questão de amostragem. Nas micrografias obtidas por MET das aluminas A-23 e A-30, percebe-se que a nucleação da α -alumina ocorre em pontos isolados, onde as partículas iniciam o processo de união, para formação dos aglomerados e possíveis estruturas interconectadas.

A existência de estruturas interconectadas e aglomerados, formados pela união das partículas de α -alumina, são características prejudiciais às propriedades do pó, atrapalhando o estudo das partículas do pó pela análise de distribuição granulométrica e superfície específica. Portanto as características das partículas do pó, que formam os aglomerados, podem ser melhor analisadas

por MEV e MET.

4.2.2.1 Influência do alúmen de amônio nas características físicas da alumina

Para verificar a influência do alúmen de amônio nas características do pó de alumina sintetizado, calcinou-se cristais de alúmens de diferentes tamanhos e obtidos com vários número de cristalizações, tipo de resfriamento e procedência dos sais, para analisar de que forma estas variáveis interferem no produto final, a alumina.

A calcinação de cristais de alúmen de amônio é acompanhada pela evolução de gases, que levam a formação de um bloco com textura esponjosa (Figura 19). Durante a decomposição, o alúmen aumenta em volume, por causa da eliminação dos gases, retraindo posteriormente, com o resfriamento. Conforme discutido anteriormente (seção 4.1.3), o rendimento das calcinações é de aproximadamente 11%, em relação a massa inicial de alúmen de amônio, sendo que 89% da massa inicial é liberada na forma de gases (NH_3 , SO_3) e vapor de água. A Figura 19 apresenta o aspecto geral da alumina, após a calcinação. Neste caso específico, antes da calcinação, a navícula estava cheia com cristais de alúmen pequenos (inferiores a 1mm, aproximadamente).

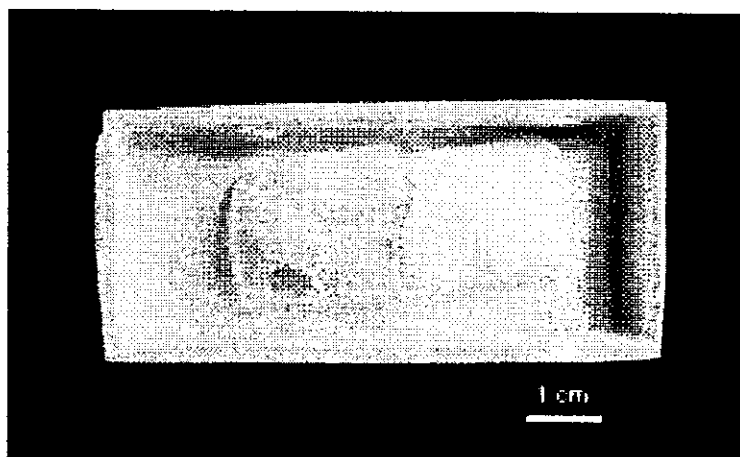


Figura 19: Alumina após a calcinação, antes da desaglomeração

Conforme já foi comentado anteriormente, durante a calcinação do alúmen de amônio ocorre liberação de gases e vapor de água. Para verificar de que forma o tamanho dos cristais calcinados pode interferir na evolução dos gases e características do pó de alumina resultante, decidiu-se calcinar cristais de alúmen com tamanhos diferentes. Desta forma, trabalhou-se com o que se chamou de **cristais grandes**, com aproximadamente 2 cm de lado, e **cristais pequenos**, moídos e na forma de pó, com cristais inferiores a 1mm de diâmetro.

Com o intuito de se estudar a influência do alúmen, nas características físicas dos pós de alumina, foram sintetizadas aluminas nas mesmas condições de calcinação, aos pares, variando-se apenas os alúmens, que diferiam com relação ao método de preparo, que está descrito na Tabela 4. Assim, podem ser comparados os resultados das aluminas A-6 e A-9, calcinadas com alúmens L-3 e R-3, e as aluminas A-14 e A-15, sintetizadas com alúmens L-2 e R-3, respectivamente. Os resultados de análises de MEV e MET das aluminas (A-6 e A-9) e (A-14 e A-15) mostram que a utilização de diferentes alúmens não interfere na forma e tamanho das partículas do pó sintetizado. Com relação aos resultados de superfície específica e distribuição granulométrica, a comparação é dificultada pela presença de aglomerados.

Para estudar a influência do tamanho dos cristais calcinados, foram sintetizadas as aluminas A-1 e A-2, resultantes da calcinação de cristais pequenos e cristais grandes, respectivamente e A-4 e A-8, cristais grandes e pequenos, nesta ordem. Analisando-se os resultados das análises de MEV e MET destas aluminas, não são observadas diferenças nas características das partículas dos pós. As aluminas A-16 e A-17 foram sintetizadas nas mesmas condições de calcinação, com alúmens L-2i e L-3j, e tamanhos de cristais diferentes, grandes e pequenos, respectivamente. Os resultados das análises confirmam o que foi observado com os outros pares de aluminas, mostrando que a variação do alúmen não interfere nas características do pó.

4.2.2.2 Análise das variáveis estudadas no processo de calcinação

As variáveis estudadas na calcinação foram: taxa de aquecimento do forno, temperatura de patamar e tempo na temperatura de patamar. Cada uma delas foi variada com base nas condições de trabalho do sistema de lavagem de gases e do forno (5 a 20 °C/min) e dados da literatura.

Uma comparação entre os resultados de tamanho médio das análises de distribuição granulométrica e os apresentados nas micrografias de MEV e MET, dos pós das aluminas sintetizadas, mostra uma discrepância, quanto ao tamanho de partículas. Isso pode ser explicado pela presença de aglomerados e estruturas interconectadas, que não são quebrados durante a moagem e dispersão das suspensões, na análise granulométrica. Apesar disso, as fichas exibem os dados de diâmetro médio, obtidos na distribuição granulométrica dos pós.

Nos difratogramas de raio X das aluminas A-1 a A-11 percebe-se a existência de uma banda com 2θ entre 15 e 20°, proveniente, possivelmente, da fita adesiva utilizada com o suporte de amostras do pó de alumina analisado. As outras amostras foram preparadas sem a fita, deixando de apresentar este pico nas análises. Nos difratogramas das aluminas que continham fases de transição (θ , δ e γ), alguns picos não puderam ser identificados de forma clara, sendo apresentadas nos difratogramas, as fases possíveis.

4.2.2.2.1 Estudo das aluminas calcinadas com taxa de aquecimento de 5 °C/min

a) Variação da temperatura de patamar

As calcinações que deram origem às aluminas A-15, A-18 e A-19, foram realizadas com duas temperaturas de patamar, sendo 1 hora na temperatura de 1000 °C e 1 hora a 1200, 1100 e 1150 °C, para cada alumina, respectivamente. Com o aumento da segunda temperatura de patamar,

observou-se mudança nas fases presentes nas amostras, que a 1100 e 1150 °C, apresentaram somente aluminas de transição, γ , δ , e θ , e a 1200 °C, somente a fase α . Este fato é constatado pela diminuição gradativa da superfície específica, acarretada pelo aumento do tamanho de núcleos de α -alumina e pela diminuição da porosidade, que é maior quanto maior a presença de aluminas de transição, caracterizadas por pós extremamente finos e alta porosidade (alta superfície específica). Na análise de MET da alumina A-19 nota-se que as partículas do pó de alumina de transição estão iniciando a formação de colônias, que possivelmente virão a formar as partículas de alumina na fase alfa, o que ainda não é observado na A-18, onde as partículas estão distribuídas homogeneamente. Na alumina A-15 foi detectada apenas a fase α , cujo formato arredondado e tamanho de partículas de 0,30 μm , aproximadamente, podem ser vistos nas micrografias de MEV e MET.

As aluminas A-11 e A-15 foram obtidas com duas temperaturas de patamar. A alumina A-11 foi sintetizada com uma hora na temperatura de patamar de 800°C e uma hora a 1200°C. A A-15, com uma hora no patamar de 1000°C e uma hora a 1200°C. Nas duas aluminas, as análises de MET mostram que as partículas do pó, que formam os aglomerados, têm em média 0,30 μm . Na micrografia de MEV da alumina A-11 pode ser vista a estrutura interconectada ou "estrutura vermicular", característica da alumina sintetizada pela calcinação do alúmen, e que dificultam a desaglomeração. Nas duas aluminas detectou-se apenas a fase α . Portanto a variação da primeira temperatura de patamar, 800 ou 1000°C, não interfere na forma e dimensão das partículas do pó.

Os resultados das análises das aluminas A-14 e A-20, também permitem o estudo da influência de temperatura de patamar intermediária, nas características do pó sintetizado. A alumina A-20 foi sintetizada com taxa de aquecimento de 5 °C/min e 1 hora na temperatura de 1200 °C, e a A-14, além do tratamento dado a A-20, a amostra permaneceu no patamar de 1000°C, por uma hora. Com auxílio das micrografias de MEV e MET, vê-se que, apesar das diferentes condições de síntese, as partículas do pó, que formam os aglomerados

têm, em média 0,30 μm e formato arredondado. Na alumina A-20, além de α -alumina, foi detectada a existência da fase θ , em pequena quantidade. Já a A-14 é composta unicamente, por α -alumina, mostrando que uma hora no patamar de 1000°C não alterou o tamanho de partículas, mas contribuiu para a transformação de fases.

b) Variação do tempo, na temperatura de patamar

b.1) Temperatura de patamar de 1150 °C

A influência desta variável, nas características das aluminas sintetizadas, foi estudada com as aluminas A-19, A-28 e A-30, onde o tempo de calcinação na temperatura de 1150 °C foi aumentado gradativamente. Na alumina A-19 foram encontradas as fases θ , γ e δ . Na alumina A-28 foram identificadas as mesmas fases da A-19, tendo aumentado a porcentagem de alumina na fase θ , com meia hora a mais de calcinação a 1150 °C. Na micrografia de MET da alumina A-30 é possível observar a formação de partículas arredondadas, na matriz de aluminas de transição, caracterizando a formação de α -alumina. A existência da fase alfa pode ser vista no difratograma de raios X da alumina A-30, onde também foram identificadas as fases γ , δ e θ . A diminuição da superfície específica é explicada pela diminuição da porosidade e formação da α -alumina. Portanto, com temperaturas mais baixas é possível obter alumina na fase alfa, mas é necessário tempo maior de calcinação.

b.2) Temperatura de patamar de 1200 °C

As aluminas A-10, A-13 e A-20 foram calcinadas a 2, 0 e 1 hora, respectivamente, na temperatura de 1200°C. Com o aumento do tempo de calcinação verificou-se a diminuição da superfície específica dos pós, acarretado pela diminuição de porosidade e aumento no tamanho das partículas. Na alumina A-13 foram identificadas as fases de transição γ , δ e θ , e na A-20, calcinada por 1 hora na temperatura de patamar, foi detectada a presença das

fases α e θ (em pequena quantidade). Apesar de o DRX da alumina A-13 detectar somente a existência de aluminas de transição, a micrografia de MET mostra a presença de uma partícula de aproximadamente $0,20 \mu\text{m}$, que pode ser de α -alumina, e que não foi detectada no DRX, pela pequena quantidade existente. Já na alumina A-10 encontrou-se apenas a fase α . A partir das micrografias de MEV e MET pode-se acompanhar o formato e tamanho das partículas do pó nos aglomerados, que na alumina A-20 têm em média $0,30 \mu\text{m}$ e na A-10, $0,40 \mu\text{m}$, mostrando que o aumento no tempo de calcinação é responsável pelo aumento no tamanho das partículas do pó.

Na alumina A-13, calcinada com taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ até 1200°C , foram encontradas somente aluminas de transição. Para estudar a influência do tempo de calcinação na transformação de fases, sintetizou-se a alumina A-12, obtida com duas horas no patamar de 1000°C , taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$, além do tratamento que foi dado a A-13. Os resultados da análise de DRX e micrografia de MET da alumina A-12, detectaram α -alumina na amostra, mostrando que o tempo de calcinação a 1000°C , foi importante para a nucleação da α -alumina. Portanto, em temperaturas mais baixas, necessita-se de um tempo maior para transformação total da alumina em fase α .

4.2.2.2.2 Estudo das aluminas calcinadas com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$

a) Influência do tempo na temperatura de patamar

Os resultados das análises das aluminas A-7 e A-8, sintetizadas no patamar de 1200°C por 1 e 2 horas, respectivamente, mostram que o aumento no tempo de calcinação, assim como ocorreu para a taxa de $5^\circ\text{C}/\text{min}$, acarretou aumento do tamanho das partículas que formam os aglomerados, de $0,30 \mu\text{m}$ para $0,40 \mu\text{m}$, aproximadamente. Nas duas aluminas, as análises de DRX mostram a existência da fase α .

b) Influência da temperatura de patamar

Para analisar a influência da existência de patamares intermediários nas condições de calcinação, foram comparados os resultados de análises das aluminas, A-7, sintetizada com 1 hora no patamar de 1200 °C, e A-22, obtida com 2 horas no patamar de 1000°C e 1 hora em 1200°C. Os dois pós são compostos pela alumina na fase α e as partículas têm, em média, 0,30 μm . Apesar de os dois pós serem compostos pela mesma fase, α , e suas partículas apresentarem tamanho aproximado, a alumina A-7 tem superfície específica de 12,35 m^2/g , inferior a da alumina A-22, que foi 19,34 m^2/g .

O pó da alumina A-7, obtida com taxa de aquecimento de 10°C/min e uma hora no patamar de 1200°C é constituído unicamente por α -alumina. Com o intuito de verificar a possibilidade do abaixamento da temperatura de patamar, de forma a se ter somente α -alumina, sintetizou-se a alumina A-27, nas mesmas condições da A-7, abaixando a temperatura de patamar para 1180°C. Nesta condição, a alumina apresentou pequena quantidade de alumina na fase θ , e portanto, a temperatura de patamar utilizada não foi suficiente para a transformação total das aluminas de transição, para a fase α .

Na tentativa de diminuir o tamanho dos aglomerados ou facilitar a desaglomeração, a alumina A-25, foi obtida em duas etapas. Na primeira etapa, a calcinação foi realizada com temperatura de patamar de 1000°C por 1 hora, e após a primeira calcinação, o pó foi desaglomerado e novamente calcinado, por uma hora a 1150 °C. Este procedimento resultou em um pó com partículas de aproximadamente 0,4 μm (MEV e MET), onde detectou-se a presença das fases θ e α , e a distribuição granulométrica mostrou um pó mais fino, do que os observados até então, com outras aluminas. A alumina A-29 foi sintetizada nas mesmas condições da A-25, mas com a segunda calcinação realizada na temperatura de patamar de 1200 °C. Após a desaglomeração, o pó apresentou partículas nas mesmas dimensões da A-25 (MEV e MET), com fases α e θ , com menor quantidade de alumina na fase θ , do que foi detectado na A-25, por se ter utilizado temperatura de patamar maior. A diminuição da superfície específica deve-se a existência de maior quantidade de α -alumina. A distribuição

granulométrica da alumina A-29 é semelhante a da alumina A-25, com aglomerados mais finos do que os obtidos nas análises granulométricas de outras aluminas. Como os dois pós foram obtidos a partir de alúmens preparados com sais comerciais e as calcinações foram feitas em duas etapas, diferente das outras calcinações, que foram realizadas em uma única etapa, sintetizou-se a alumina A-31, pela calcinação da A-18. A alumina A-18 foi obtida pela calcinação de alúmen preparado com sais PA e o pó constituiu-se de fases θ , δ e γ . As partículas do pó da alumina A-31, obtido com taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e duas horas no patamar de 1200°C têm, em média, dimensão de $0,30\ \mu\text{m}$. A nova alumina, composta pela fase α , não reproduziu o resultado observado nas análises granulométricas das aluminas A-25 e A-29 e, portanto, não é possível afirmar que a calcinação em duas etapas proporciona a obtenção de aglomerados mais frágeis. Em calcinação realizada com uma única etapa e nas mesmas condições de obtenção da alumina A-31, como é o caso da A-8, obteve-se pó cujas partículas tinham dimensão de $0,40\ \mu\text{m}$, aproximadamente. Portanto, a calcinação em duas etapas possibilitou a síntese de pó com partículas menores do que as sintetizadas em uma única etapa.

c) Influência da Procedência dos Sais

A alumina A-21 foi sintetizada a partir do alúmen L-2i, preparado com sais comerciais. A calcinação foi realizada com uma hora na temperatura de patamar de 1000°C e duas horas a 1200°C . Conforme resultados de DRX, foi detectada a existência da fase θ (de acordo com as condições de calcinação deveria existir apenas a fase α), o que não foi observado na alumina A-9, obtida com alúmen R-3 (preparado com sais PA) com a mesma taxa de aquecimento por uma hora na temperatura de 800°C e uma hora a 1200°C , onde existe somente a fase α . Uma vez que a diferença entre as aluminas está na procedência do alúmen, a explicação para a demora na transição total de fases pode ser justificada pela existência de algum elemento no alúmen L-2i, que retardou a transformação de fases.

4.2.2.2.3 Taxa de aquecimento de 20 °C/min

As aluminas A-16 e A-17, foram sintetizadas com alúmens preparados com sais PA, taxa de aquecimento de 20°C/min e duas horas no patamar de 1200°C. Conforme pode-se observar nas micrografias de MEV e MET dos dois pós, as partículas são semelhantes em forma e tamanho, com aproximadamente 0,4 μm de dimensão e apresentaram superfície específica de 9 e 11 m^2/g (aproximadamente), respectivamente e são compostas por α -alumina. Estes resultados foram apresentados para mostrar que do modo como foram realizadas as calcinações (estaticamente), pós obtidos nas mesmas condições de calcinação, podem apresentar uma pequena diferença nos resultados, por causa dos aglomerados.

a) influência da Procedência dos Sais

A alumina A-29, foi sintetizada a partir de alúmen obtido com sais comerciais, em duas etapas; a primeira com taxa de aquecimento de 10°C/min e uma hora no patamar de 1000° e após desaglomeração do pó, este foi novamente calcinado na mesma taxa de aquecimento por uma hora no patamar de 1200°. A distribuição granulométrica do pó resultante assemelhou-se bastante a apresentada pelas aluminas A-16 e A-17, que apesar de terem sido sintetizadas em diferentes condições, têm em comum com a A-29, o fato de serem sintetizadas a partir de alúmens obtidos com sais comerciais. Não é possível dizer que este comportamento na distribuição granulométrica tenha ocorrido devido a calcinação em duas etapas porque, a alumina A-31, também é resultado de calcinação em duas fases e a distribuição granulométrica comportou-se de forma diferente, com a existência de aglomerados mais grossos (o alúmen que originou a alumina A-31, foi preparado com sais PA).

Assim, observou-se que as aluminas que apresentaram aglomerados mais finos, segundo resultado da distribuição granulométrica, foram obtidas pela calcinação de alúmen preparado com sais comerciais, mas não se tem dados para explicar o ocorrido.

b) Influência do tempo de calcinação nas características do pó

Neste caso, comparou-se aluminas sintetizadas com mesma taxa de aquecimento ($20^{\circ}\text{C}/\text{min}$), temperatura de patamar (1200°C) e diferentes tempos de calcinação no patamar, como é o caso das aluminas A-23 e A-26. Na alumina A-23, calcinada até 1200°C , foi detectada a presença de aluminas de transição nas fases α , θ e δ . Nas micrografias de MEV e MET observa-se a formação de partículas de α -alumina, com aproximadamente $0,40\ \mu\text{m}$ de diâmetro e $75\ \text{m}^2/\text{g}$ de superfície específica, na matriz de aluminas de transição. Na alumina A-26, calcinada por 2 horas a 1200°C , detectou-se a existência da fase α , partículas com diâmetro aproximado de $0,4\ \mu\text{m}$ e superfície específica de $6\ \text{m}^2/\text{g}$. O aumento do tempo de calcinação acarretou a total transformação de fases e levou a um ligeiro aumento no tamanho de partículas, com a diminuição da superfície específica, devido a extinção das fases de transição e aumento do tamanho de partículas.

4.2.2.2.4 Influência da taxa de aquecimento

Os resultados da alumina A-20, calcinada na temperatura de patamar de 1200°C por uma hora, e taxa de aquecimento de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, mostrou que estas condições não são suficientes para que se verifique a transformação total para α -alumina. Já com a alumina A-7, obtida nas mesmas condições, mas com taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, verificou-se a transformação total.

As aluminas A-13 e A-23 foram calcinadas a 1200°C , com taxas de aquecimento de 5 e $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Os resultados de MEV, MET e DRX mostram que na A-23, sintetizada com maior taxa de aquecimento, ocorreu a formação da α -alumina, ao contrário do que aconteceu com a A-13, onde foram encontradas somente aluminas de transição. Isto mostra que a taxa de aquecimento favoreceu a cinética da reação de transformação de fases. Na alumina A-23 a superfície específica foi de $74,57\ \text{m}^2/\text{g}$ enquanto na A-13 este resultado foi $131,71\ \text{m}^2/\text{g}$. Esta diferença deve-se a diminuição de porosidade, que ocorre com

o desaparecimento das aluminas de transição e aumento do tamanho de partículas causado pelo aparecimento da α -alumina.

Nos dois casos citados anteriormente, ocorreu favorecimento da transformação de fases pelo emprego de taxas de aquecimento maiores, portanto a cinética de reação é favorecida, nesta situação.

Na micrografia de MET da alumina A-13, nota-se a presença de uma partícula, com diâmetro aproximado de $0,30 \mu\text{m}$, que pode ser de α -alumina, uma vez que nas proximidades há pontos indicando a união de partículas. A quantidade de α -alumina existente pode ser insuficiente para ser detectada na análise de DRX.

As aluminas A-10, A-8 e A-26 foram sintetizadas com taxa de aquecimento de 5, 10 e $20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, respectivamente, por duas horas a $1200 \text{ }^\circ\text{C}$. As micrografias de MEV e MET destas amostras, que estão apresentados nas respectivas fichas de resultados, pode-se ver que as partículas do pó têm, em média, $0,40 \mu\text{m}$, não se verificando mudança no tamanho em função da taxa de aquecimento. A superfície específica destas aluminas diminuiu com o aumento da taxa de aquecimento e variou entre 11,87 e $5,91 \text{ m}^2/\text{g}$. Assim, o tempo na temperatura de patamar de 1200°C é decisivo para o tamanho final das partículas do pó, que independe da taxa de aquecimento usada.

Com as aluminas A-1 e A-8 foi analisada a influência da aplicação de diferentes taxas de aquecimento, durante uma calcinação. A alumina A-1 foi sintetizada com taxa de aquecimento de $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ até 800°C e $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ até $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ durante duas horas e a A-8 com taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ por duas horas na temperatura de $1200 \text{ }^\circ\text{C}$. Nas duas amostras foram detectadas a existência de α -alumina, somente, com aproximadamente $0,4 \mu\text{m}$ de diâmetro e a superfície específica variou entre $9,49 \mu\text{m}$ (A-1) e $8,12 \mu\text{m}$ (A-8).

A partir da página seguinte, são exibidas as fichas das aluminas, sintetizadas neste trabalho, onde estão nomeadas como A-i, onde $i=1,2,3,\dots,31$. As fichas apresentam os resultados de análises realizadas em cada pó de alumina. São mostrados os seguintes resultados:

MEV...microscopia eletrônica de varredura

MET...microscopia eletrônica de transmissão

DRX...difração de raio X

distribuição granulométrica

S_psuperfície específica

ϕ_mdiâmetro médio dos aglomerados

Nas fichas também estão citados:

o alúmen que deu origem a alumina

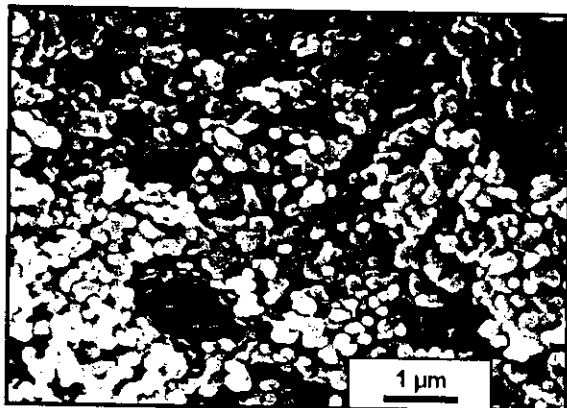
o tamanho dos cristais calcinados: c. peq. (cristais pequenos)

c. grandes (cristais grandes)

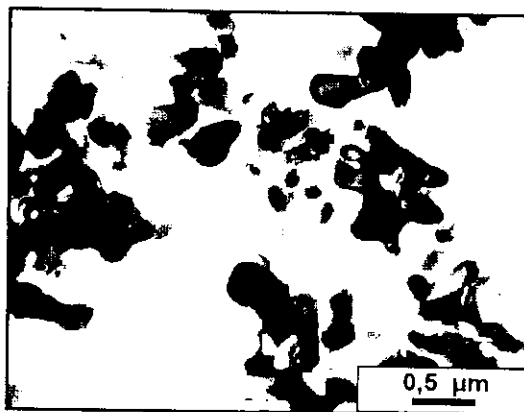
condições de calcinação.

A-1L-2 , c. peq, $T_{amb} \xrightarrow{5} 800(0) \xrightarrow{10} 1200(2)$

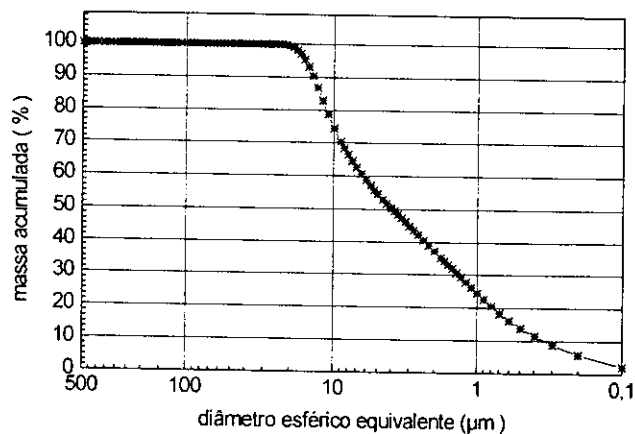
MEV



MET



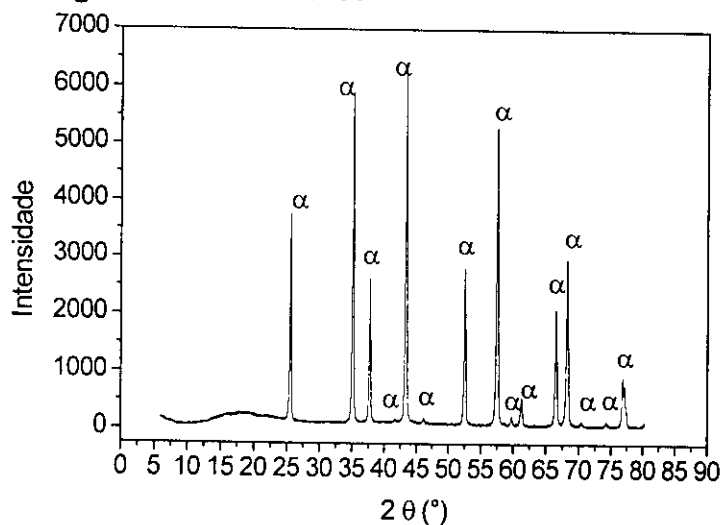
Distribuição Granulométrica



$$S_p = 9,49 \text{ m}^2/\text{g}$$

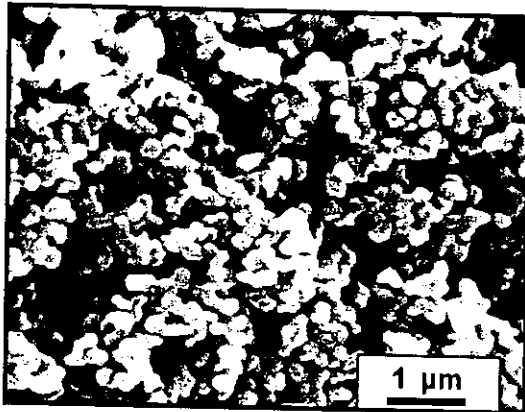
$$\phi_m = 3,90 \text{ μm}$$

Difratograma de Raios X

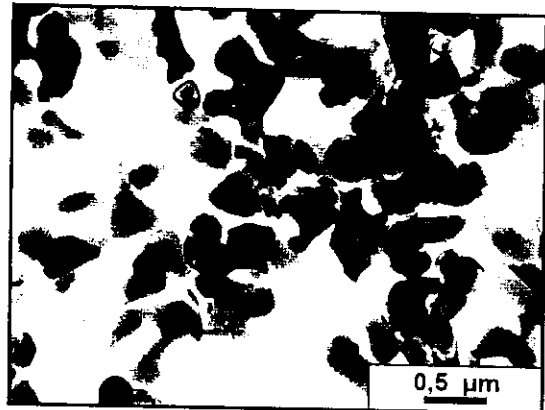
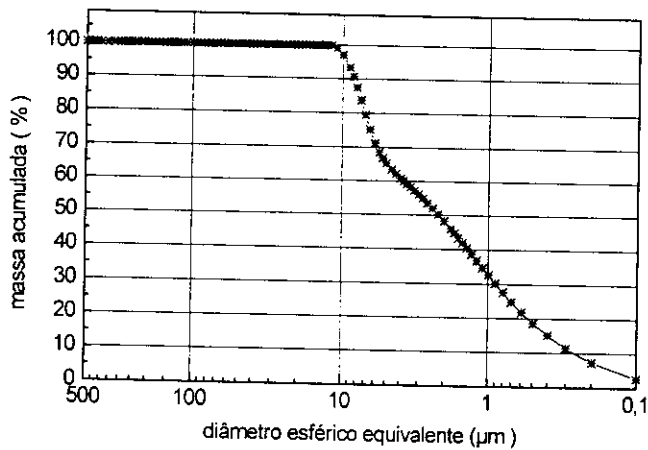


A-2**R-3 , c. grandes, $T_{amb} \xrightarrow{5} 800(0) \xrightarrow{10} 1200(2)$**

MEV

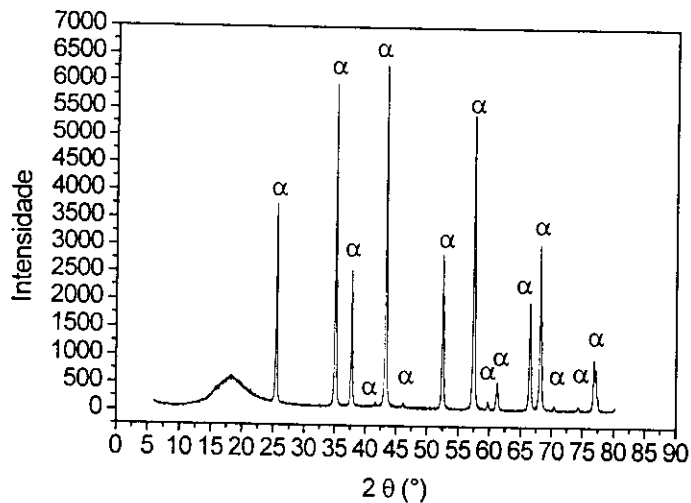


MET

**Distribuição Granulométrica**

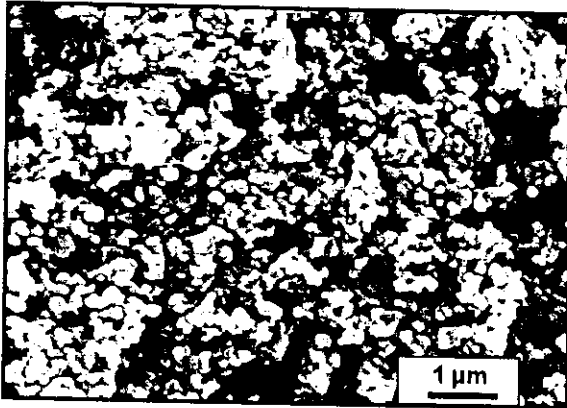
$$S_p = 9,80 \text{ m}^2/\text{g}$$

$$\phi_m = 2,17 \text{ } \mu\text{m}$$

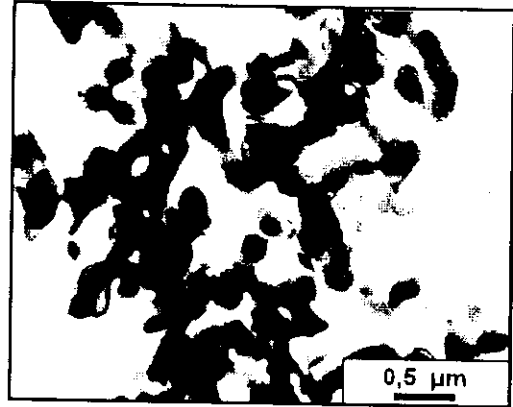
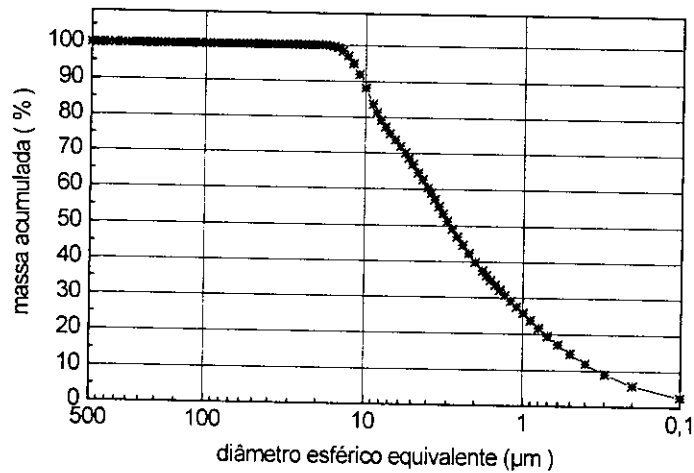
Difratograma de Raios X

A-3**L-3 , c. grandes, $T_{amb} \xrightarrow{5} 800(0) \xrightarrow{10} 1200(1)$**

MEV

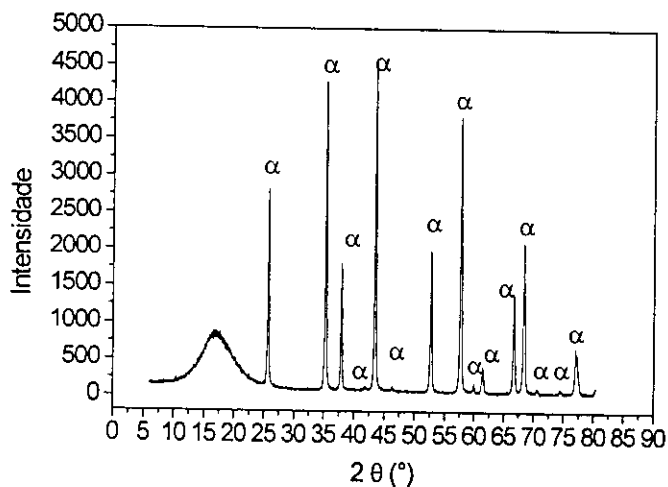


MET

**Distribuição Granulométrica**

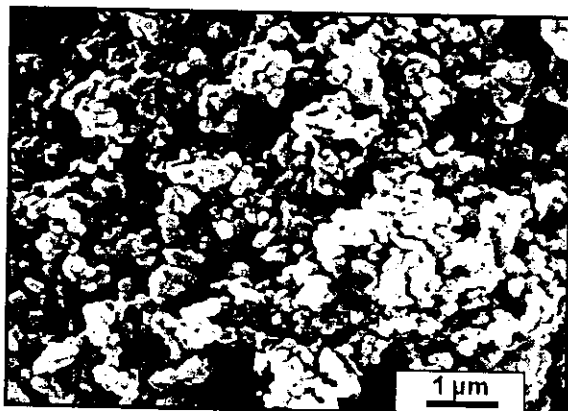
$$S_p = 10,45 \text{ m}^2/\text{g}$$

$$\phi = 2,87 \mu\text{m}$$

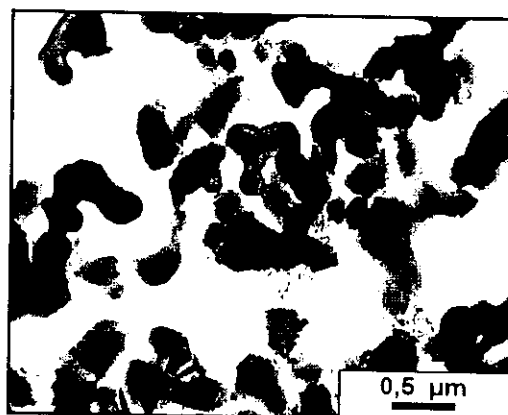
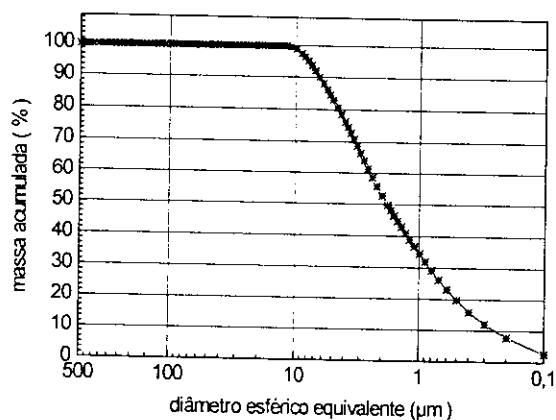
Difratograma de Raios X

A-4**L-3 , c. grandes, $T_{amb} \xrightarrow{10} 1200(2)$**

MEV

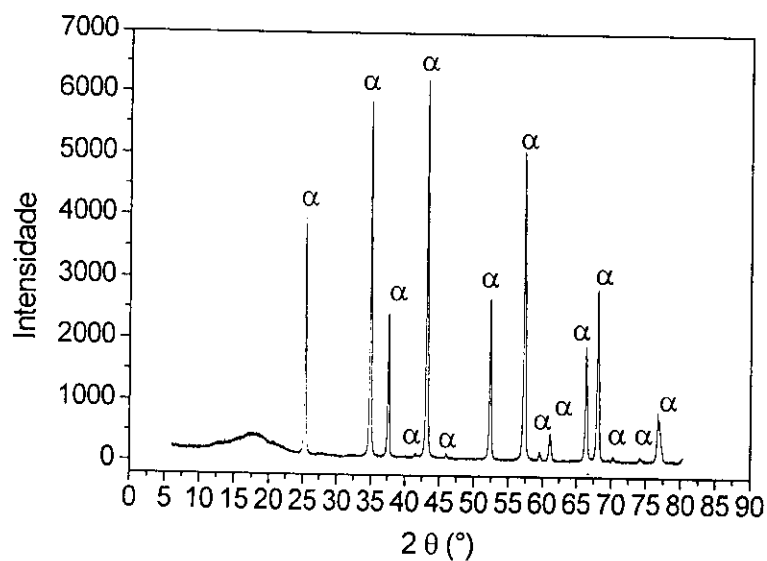


MET

**Distribuição Granulométrica**

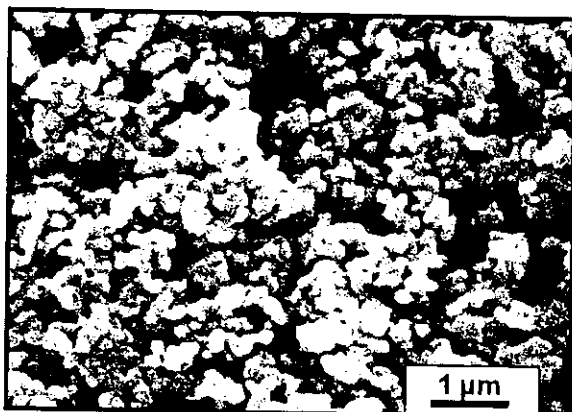
$$S_p = 8,08 \text{ m}^2/\text{g}$$

$$\phi_m = 1,82 \text{ } \mu\text{m}$$

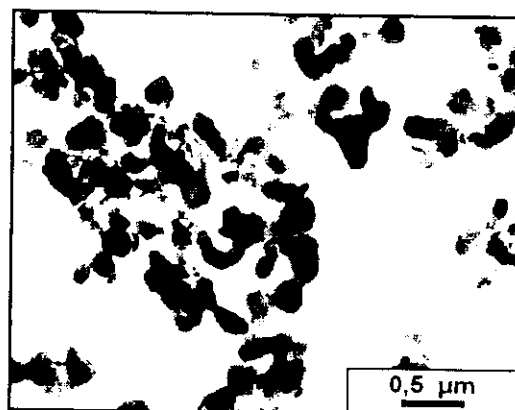
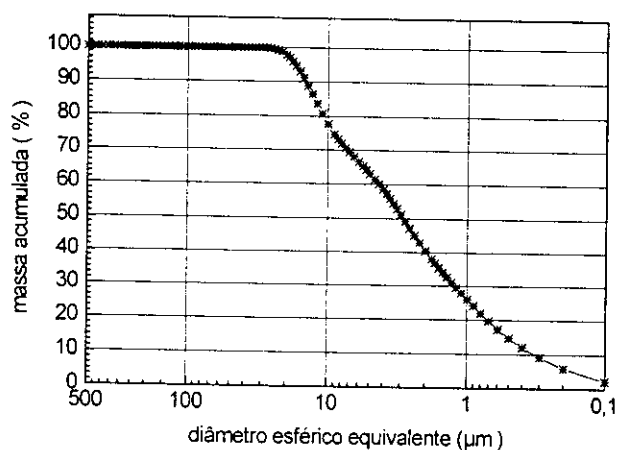
Difratograma de Raios X

A-5**L-2 , c. grandes, $T_{amb} \xrightarrow{10} 800(1) \xrightarrow{10} 1200(1)$**

MEV

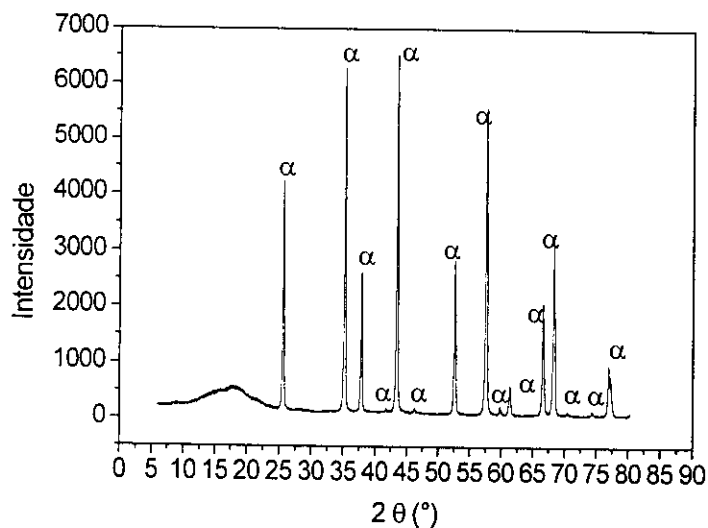


MET

**Distribuição Granulométrica**

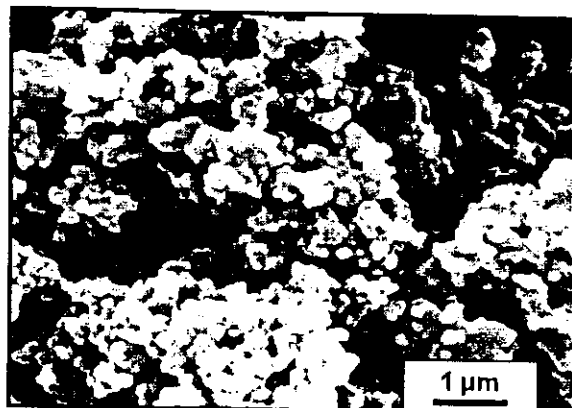
$$S_p = 8,56 \text{ m}^2/\text{g}$$

$$\phi_m = 2,88 \text{ } \mu\text{m}$$

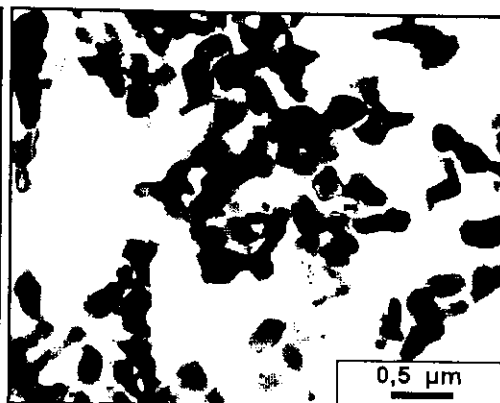
Difratograma de Raios X

A-6L-3 , c. peq, $T_{amb} \xrightarrow{10} 800(1) \xrightarrow{10} 1200(1)$

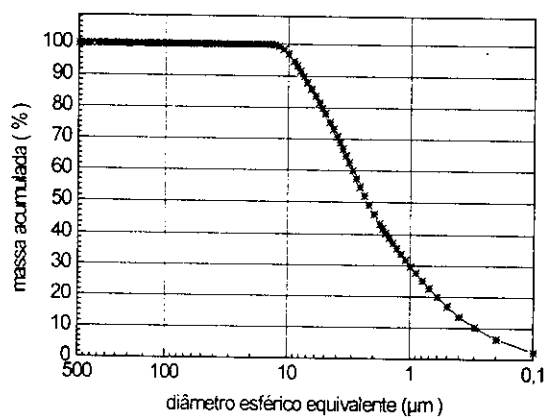
MEV



MET



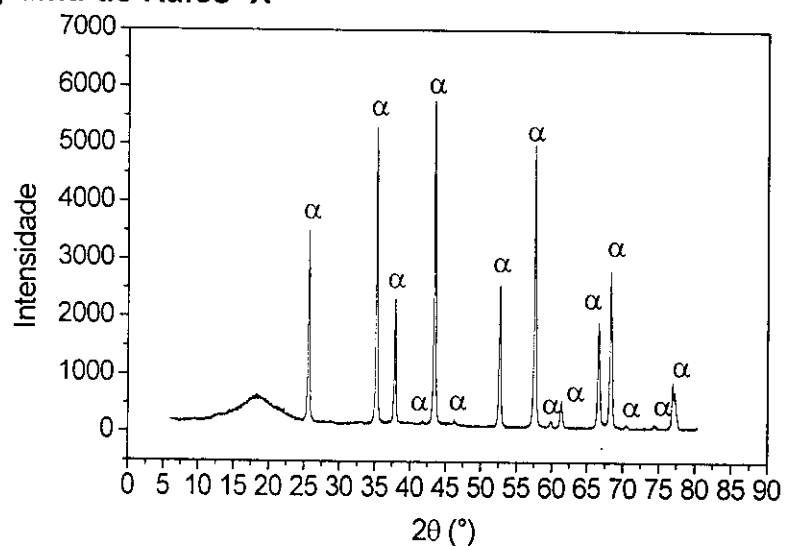
Distribuição Granulométrica



$$S_p = 10,45 \text{ m}^2/\text{g}$$

$$\phi_m = 2,25 \text{ μm}$$

Difratograma de Raios X

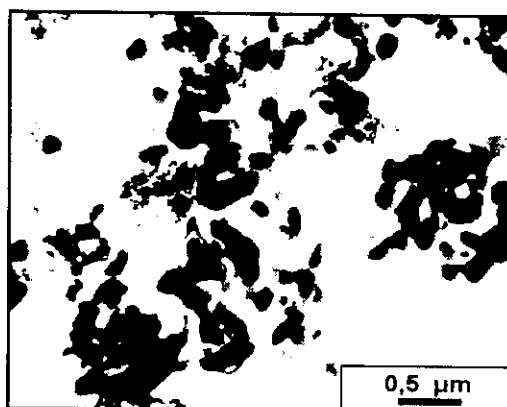
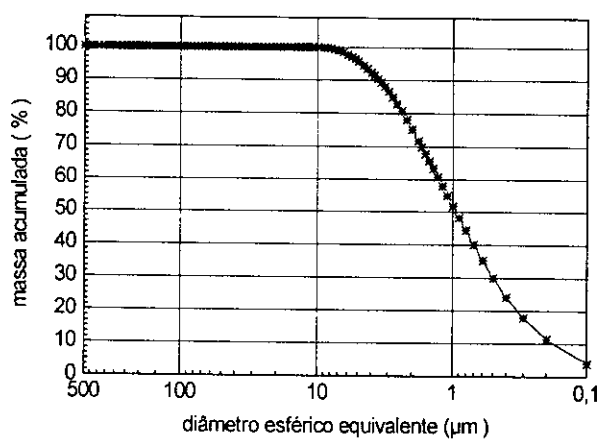


A-7**R-3 , c. pequenos, $T_{amb} \xrightarrow{10} 1200(1)$**

MEV

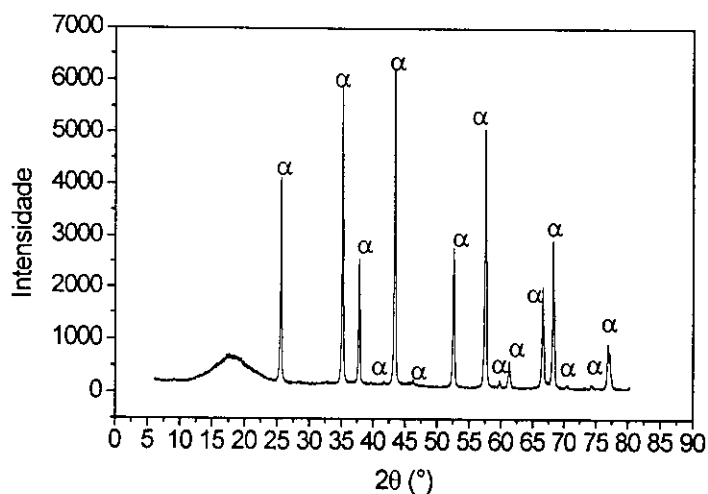


MET

**Distribuição Granulométrica**

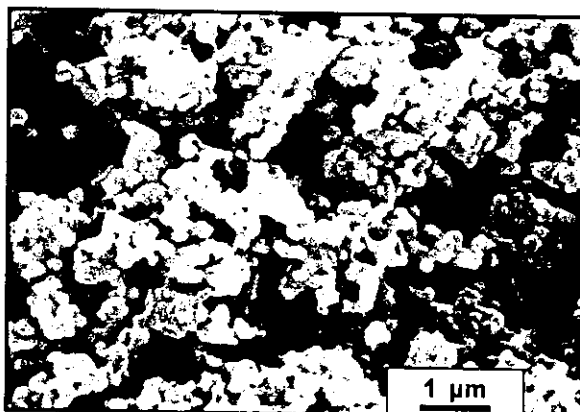
$$S_p = 12,35 \text{ m}^2/\text{g}$$

$$\phi_m = 0,95 \text{ μm}$$

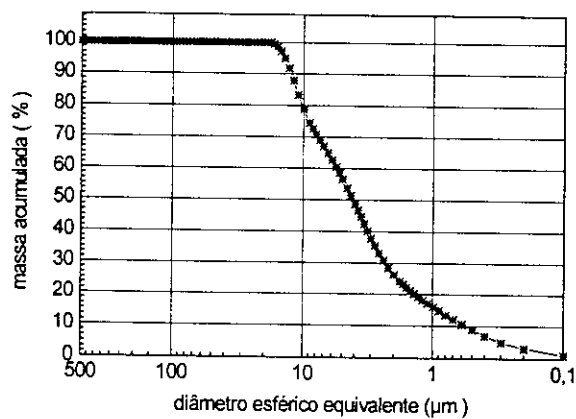
Difratograma de Raios X

A-8**R-3 , c. pequenos, $T_{amb} \xrightarrow{10} 1200 (2)$**

MEV

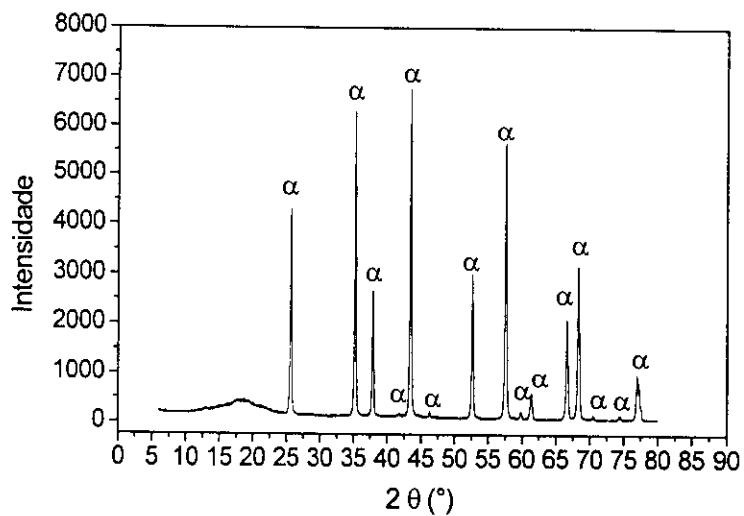


MET

**Distribuição Granulométrica**

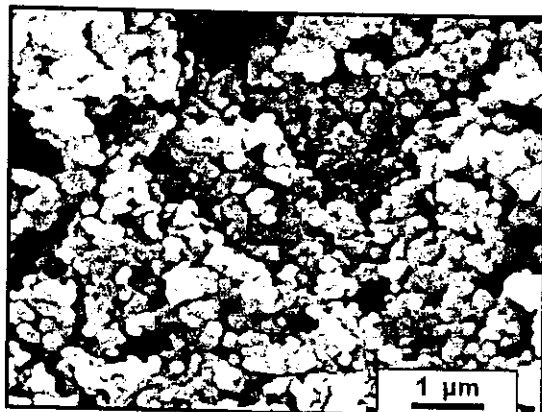
$$S_p = 8,12 \text{ m}^2/\text{g}$$

$$\phi_m = 3,91 \text{ μm}$$

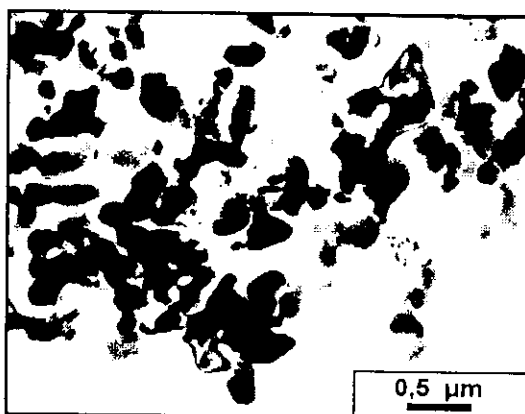
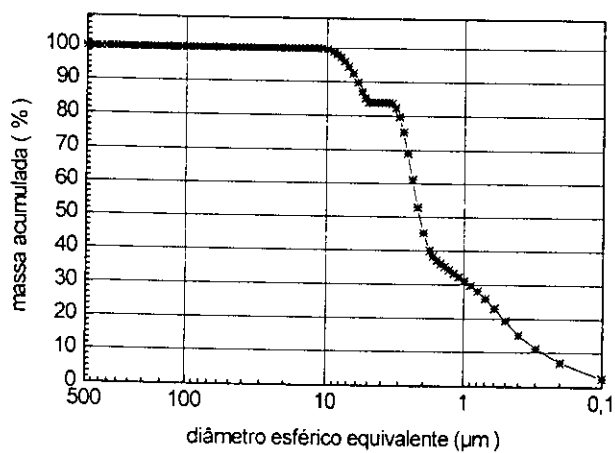
Difratograma de Raios X

A-9**R-3 , c. peq., $T_{amb} \xrightarrow{10} 800(1) \xrightarrow{10} 1200(1)$**

MEV

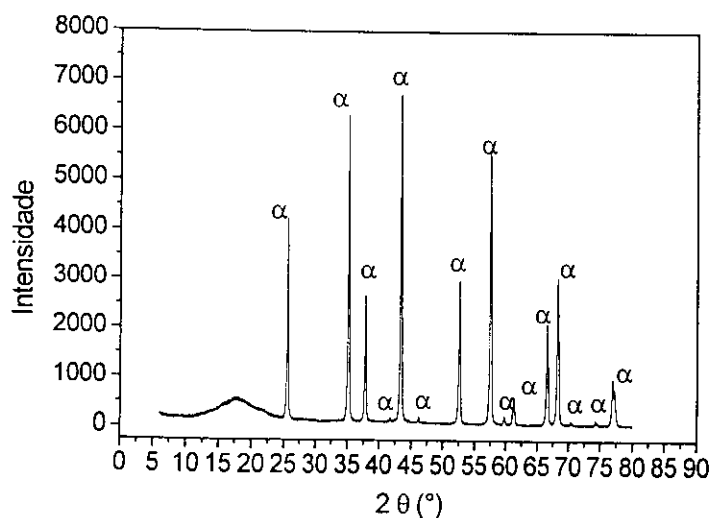


MET

**Distribuição Granulométrica**

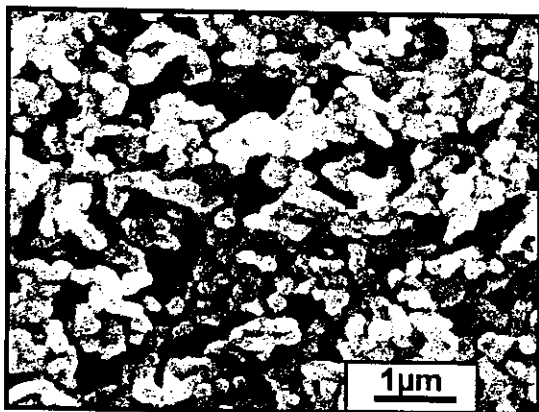
$$S_p = 11,55 \text{ m}^2/\text{g}$$

$$\phi_m = 2,12 \text{ μm}$$

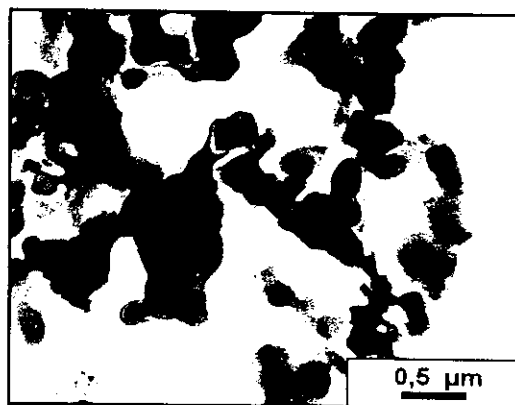
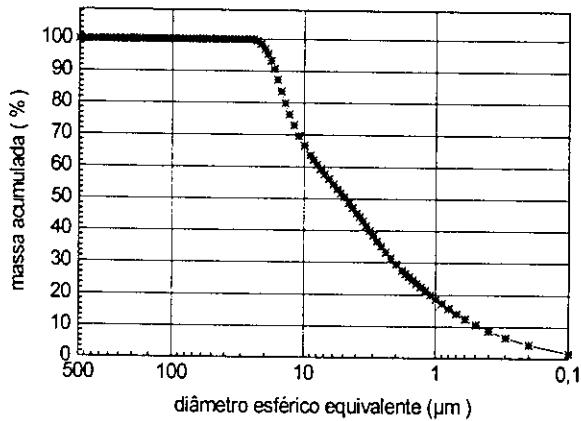
Difratograma de Raios X

A-10**L-3 , c. pequenos, $T_{amb} \xrightarrow{5} 1200(2)$**

MEV

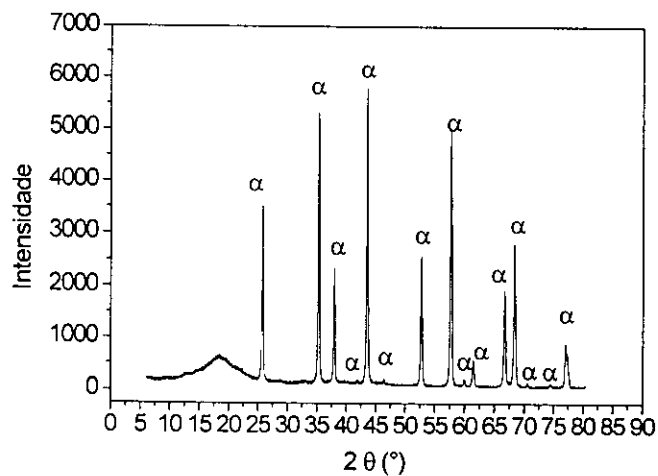


MET

**Distribuição Granulométrica**

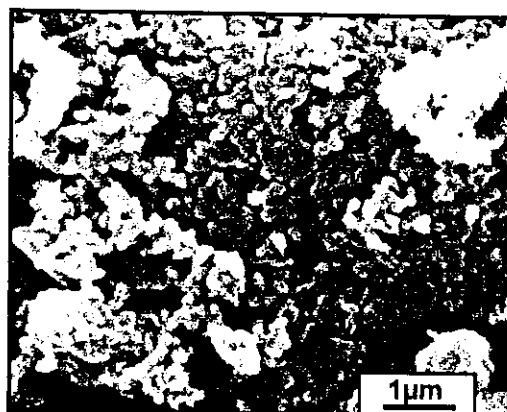
$$S_p = 11,87 \text{ m}^2/\text{g}$$

$$\phi_m = 4,87 \text{ μm}$$

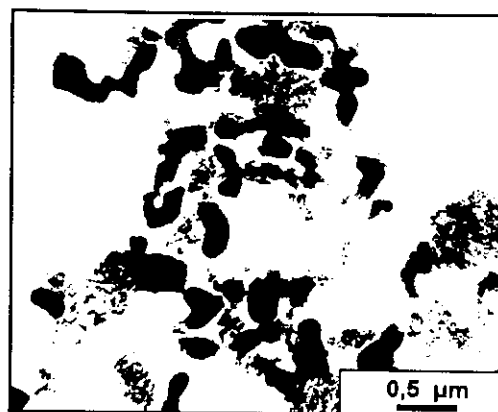
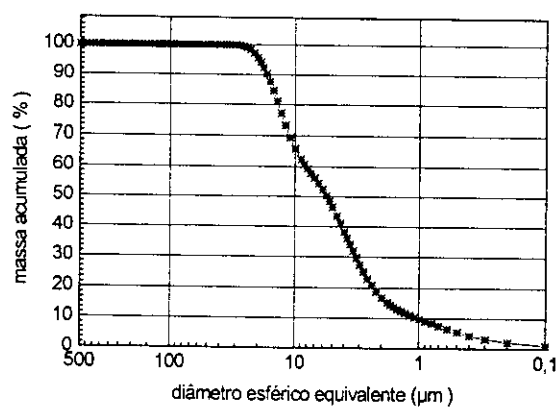
Difratograma de Raios X

A-11L-3 , c. peq., $T_{amb} \xrightarrow{5} 800(1) \xrightarrow{5} 1200(1)$

MEV

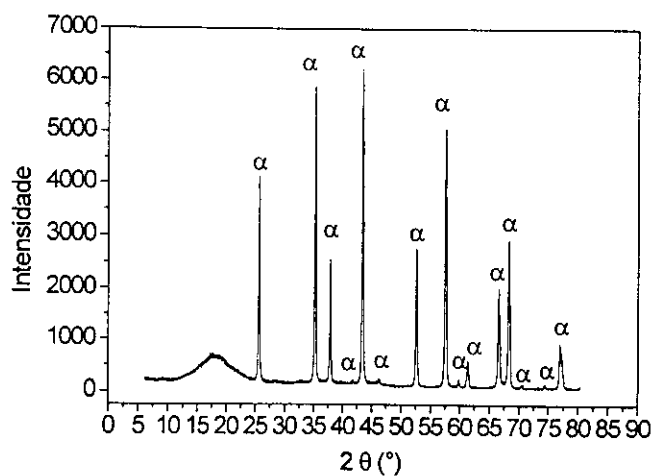


MET

**Distribuição Granulométrica**

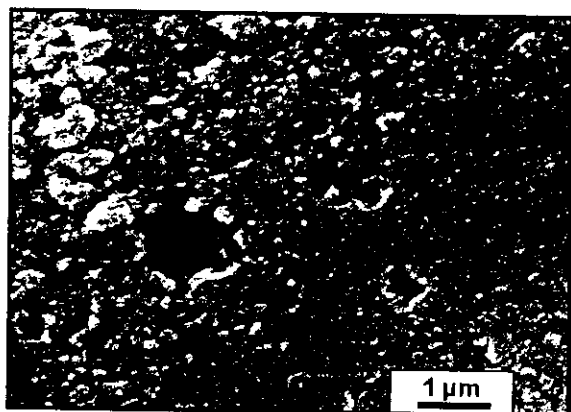
$$S_p = 10,52 \text{ m}^2/\text{g}$$

$$\phi_m = 5,54 \text{ μm}$$

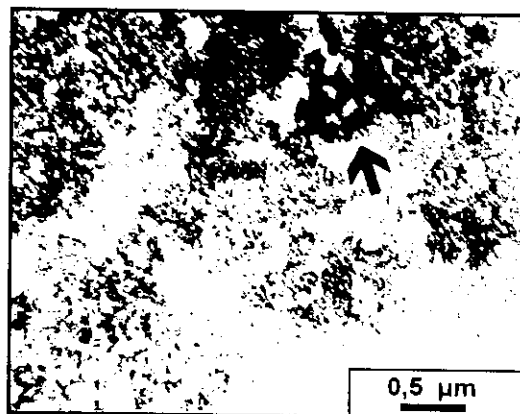
Difratograma de Raios X

A-12L-3, c. peq., $T_{amb} \xrightarrow{5} 1000(2) \xrightarrow{5} 1200(0)$

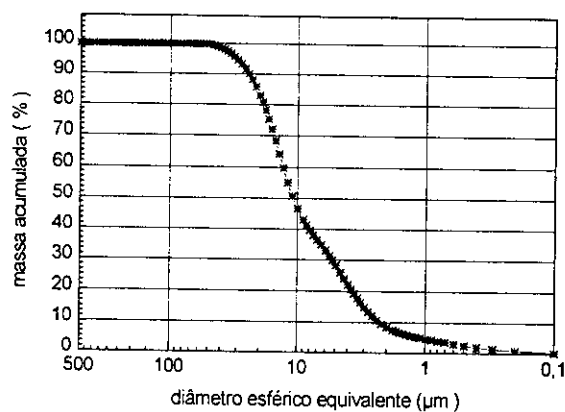
MEV



MET



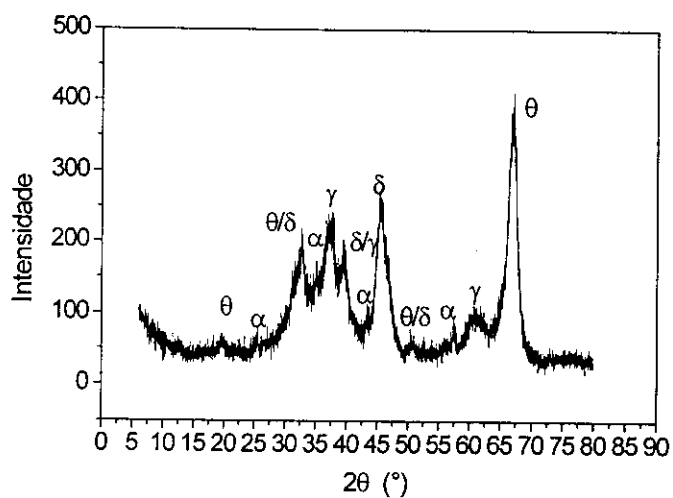
Distribuição Granulométrica



$$S_p = 115,11 \text{ m}^2/\text{g}$$

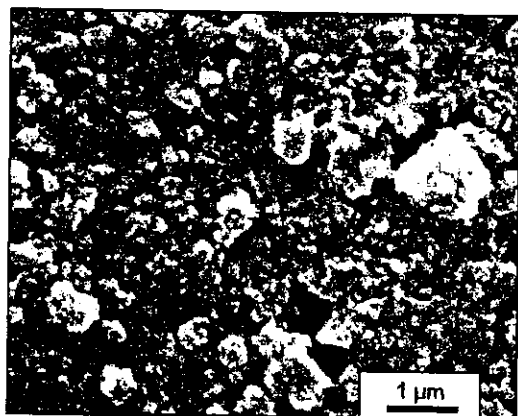
$$\phi_m = 10,78 \text{ } \mu\text{m}$$

Difratograma de Raios X

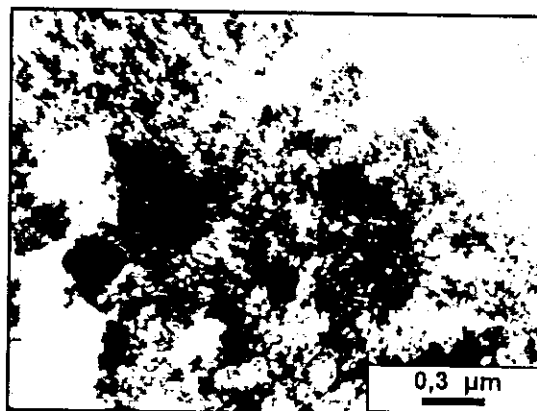
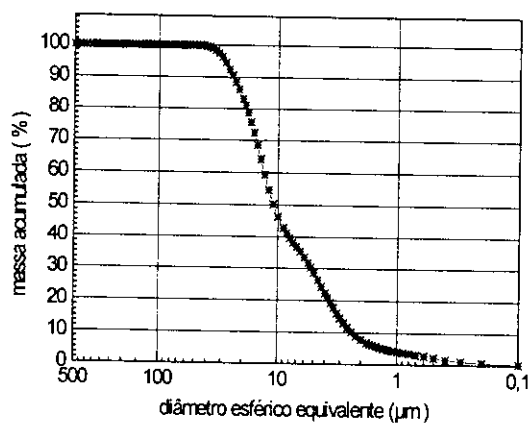


A-13**L-3 , c. peq., $T_{amb} \xrightarrow{5} 1200(0)$**

MEV

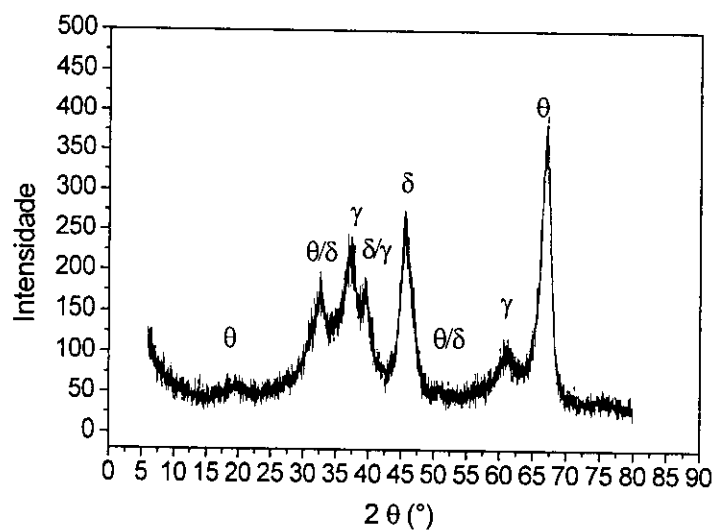


MET

**Distribuição Granulométrica**

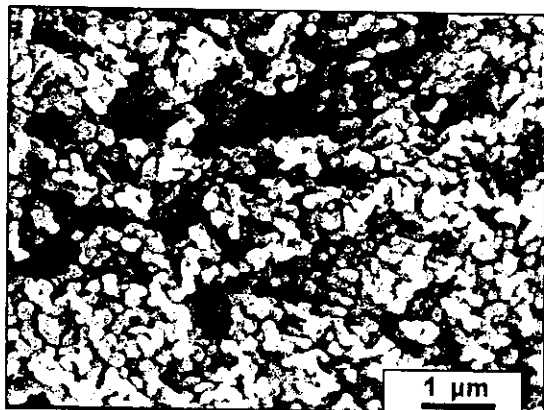
$$S_p = 131,71 \text{ m}^2/\text{g}$$

$$\phi_m = 10,91 \text{ } \mu\text{m}$$

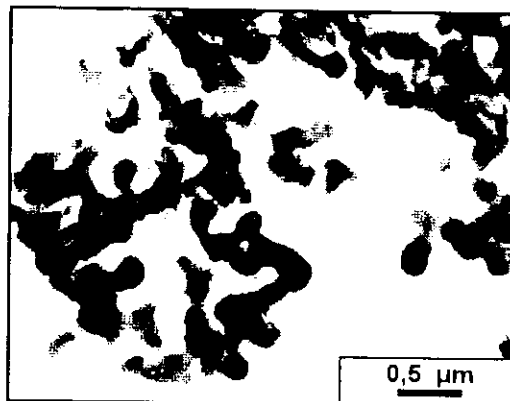
Difratograma de Raios X

A-14L-2, c. peq., $T_{amb} \xrightarrow{5} 1000(1) \xrightarrow{5} 1200(1)$

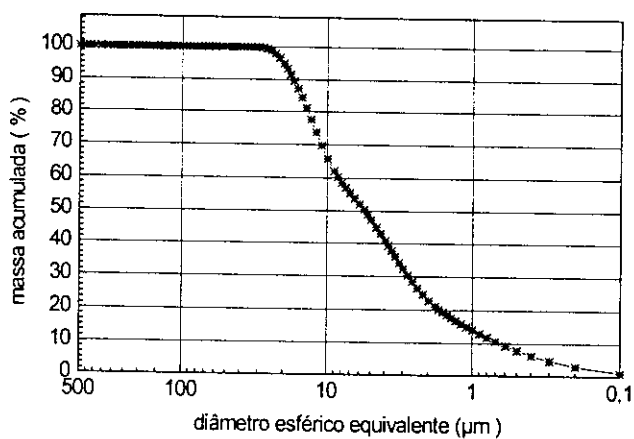
MEV



MET



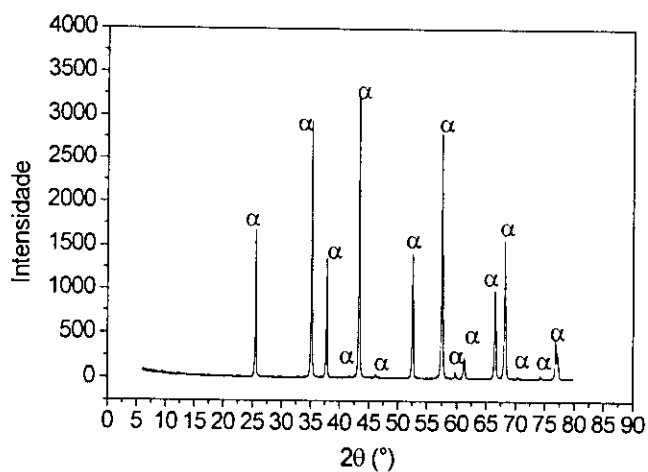
Distribuição Granulométrica



$$S_p = 10,12 \text{ m}^2/\text{g}$$

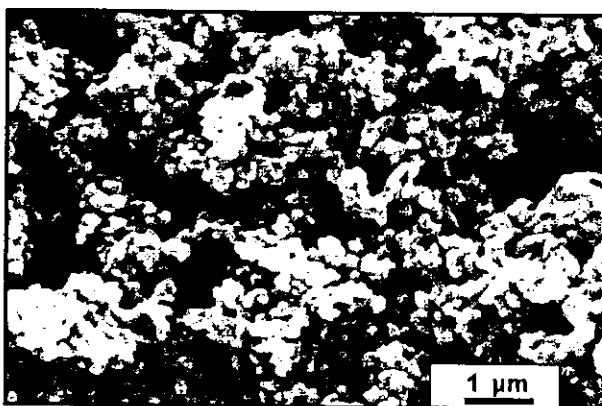
$$\phi_m = 5,52 \text{ μm}$$

Difratograma de Raios X

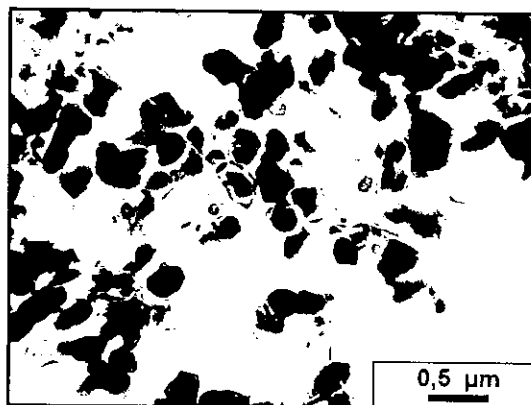


A-15R-3 , c. peq., $T_{amb} \xrightarrow{5} 1000(1) \xrightarrow{5} 1200(1)$

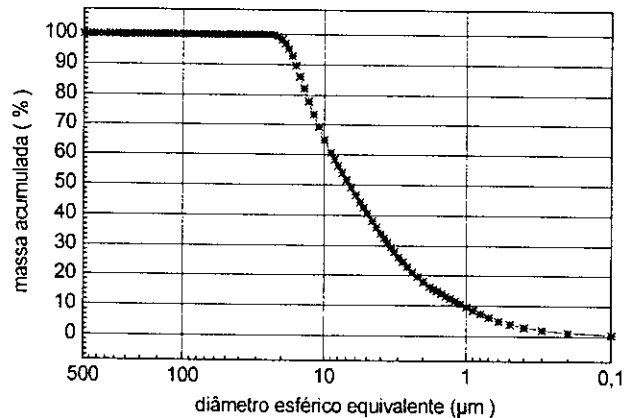
MEV



MET



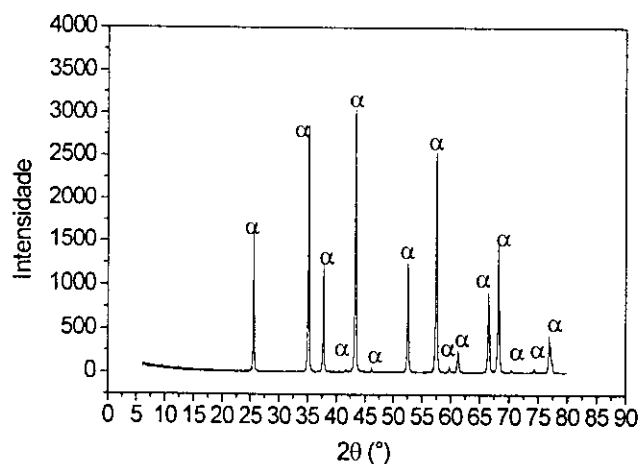
Distribuição Granulométrica



$$S_p = 8,52 \text{ m}^2/\text{g}$$

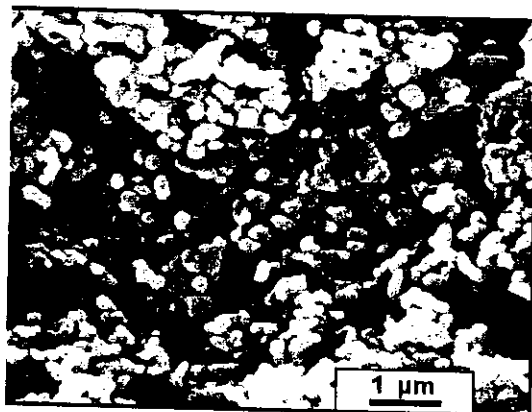
$$\phi_m = 6,65 \text{ μm}$$

Difratograma de Raios X

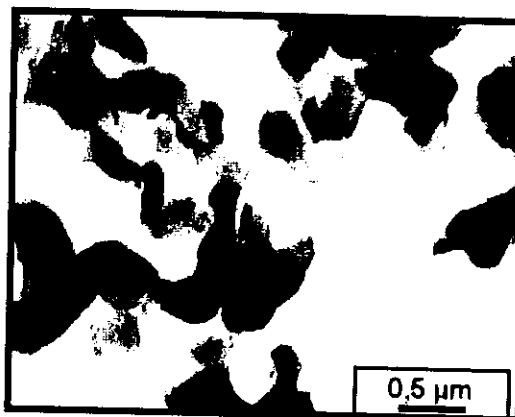


A-16L-2i , c. grandes, $T_{amb} \xrightarrow{20} 1200 (2)$

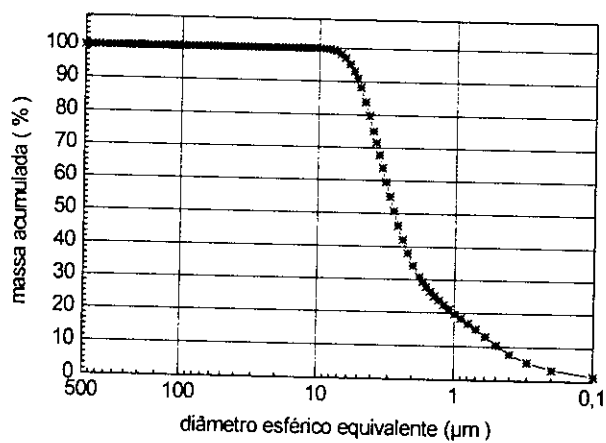
MEV



MET



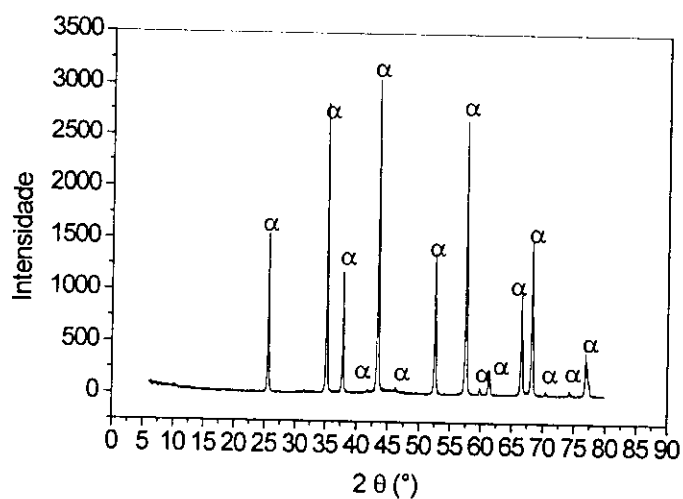
Distribuição Granulométrica



$$S_p = 9,11 \text{ m}^2/\text{g}$$

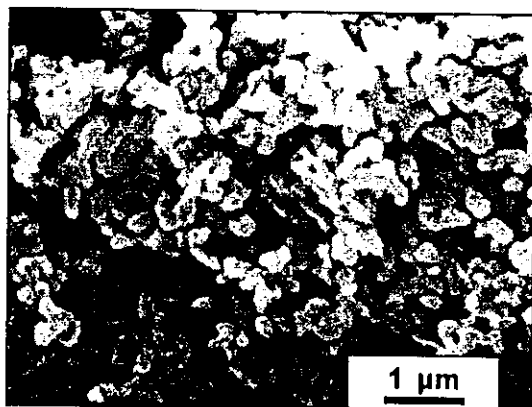
$$\phi_m = 2,26 \text{ } \mu\text{m}$$

Difratograma de Raios X

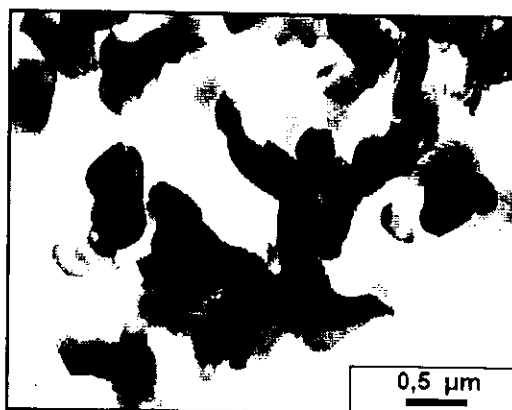
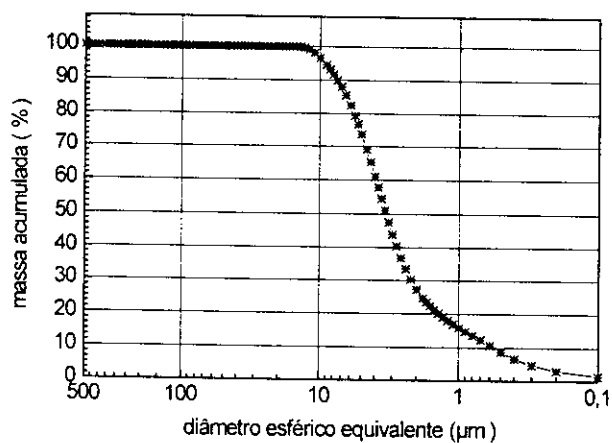


A-17**L-3i , c. peq., $T_{amb} \xrightarrow{20} 1200(2)$**

MEV

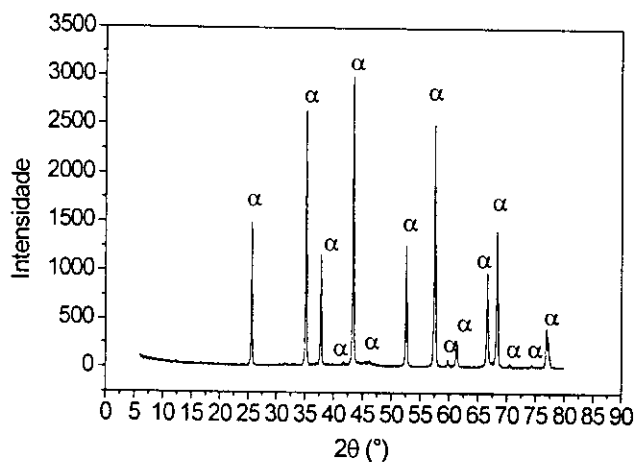


MET

**Distribuição Granulométrica**

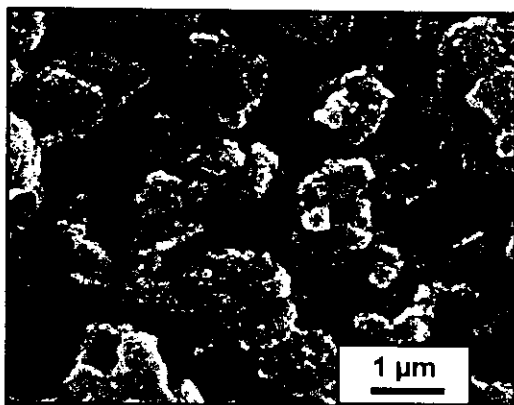
$$S_p = 11,24 \text{ m}^2/\text{g}$$

$$\phi_m = 3,05 \text{ μm}$$

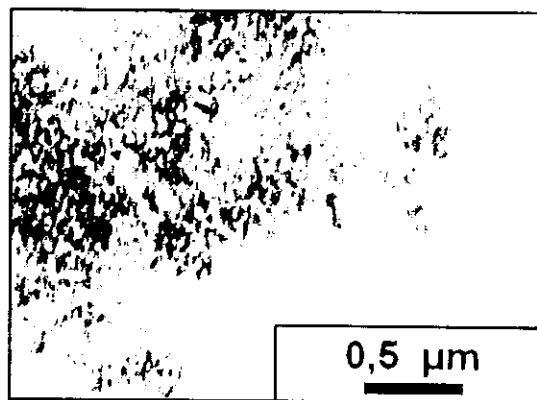
Difratograma de Raios X

A-18R-2, c. peq., $T_{amb} \xrightarrow{5} 1000(1) \xrightarrow{5} 1100(1)$

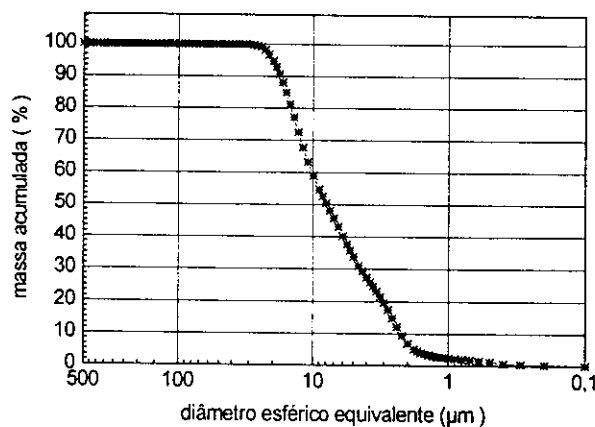
MEV



MET



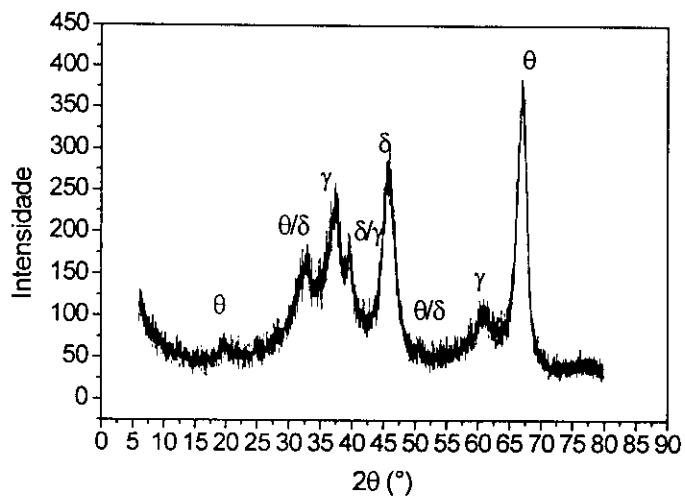
Distribuição Granulométrica



$$S_p = 170,14 \text{ m}^2/\text{g}$$

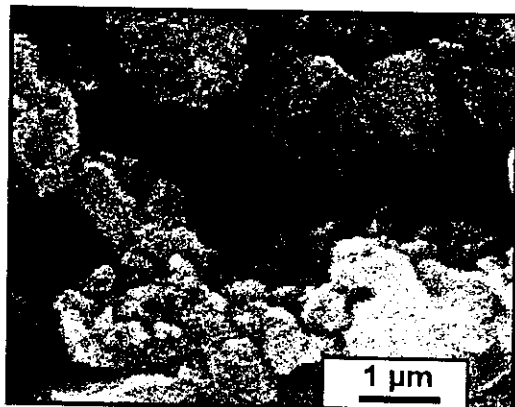
$$\phi_m = 7,89 \text{ μm}$$

Difratograma de Raios X

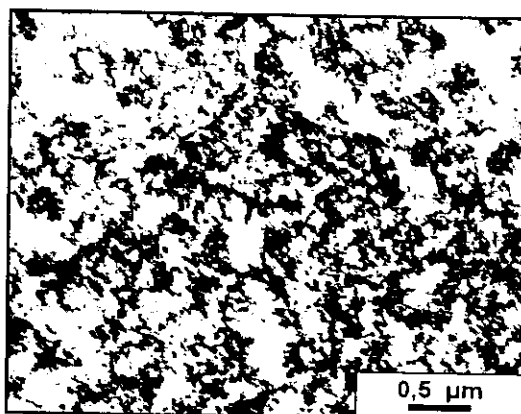


A-19R-3, c. peq., $T_{amb} \xrightarrow{5} 1000(1) \xrightarrow{5} 1150(1)$

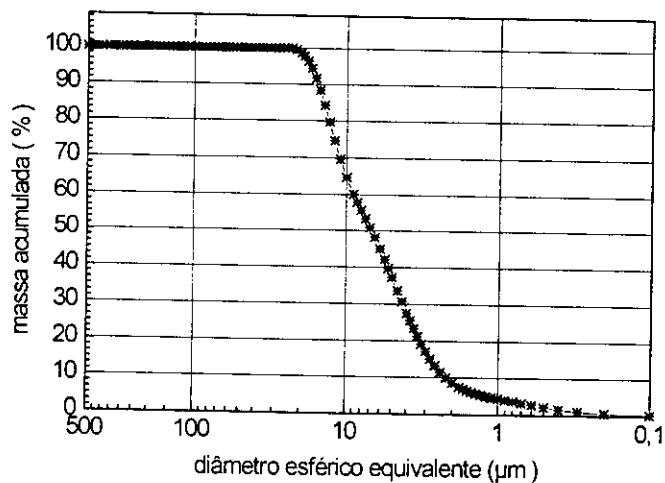
MEV



MET



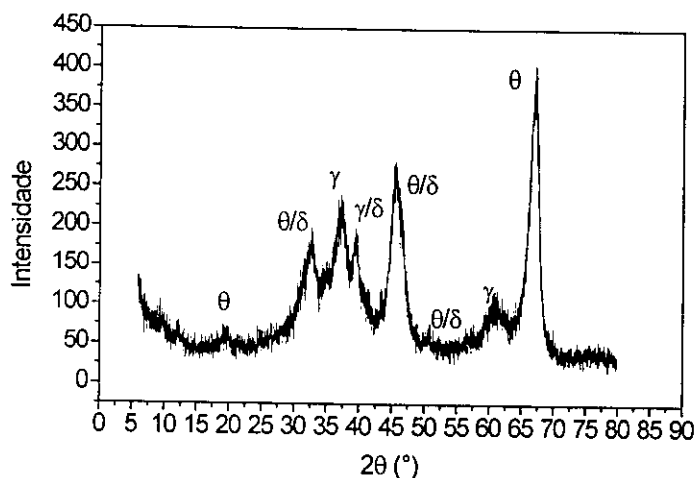
Distribuição Granulométrica



$$S_p = 127,89 \text{ m}^2/\text{g}$$

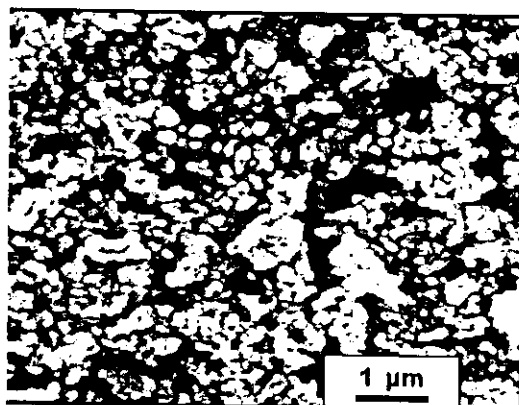
$$\phi_m = 6,84 \text{ } \mu\text{m}$$

Difratograma de Raios X

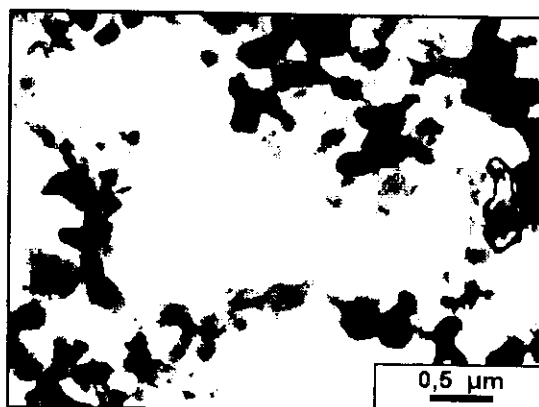
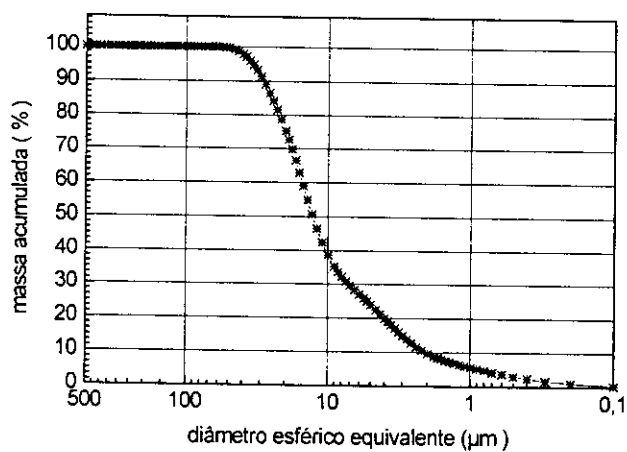


A-20**R-1 , c. pequenos, $T_{amb} \xrightarrow{5} 1200(1)$**

MEV

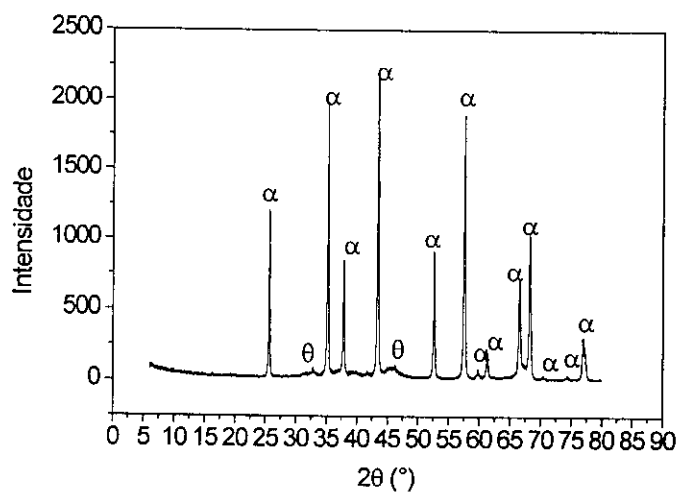


MET

**Distribuição Granulométrica**

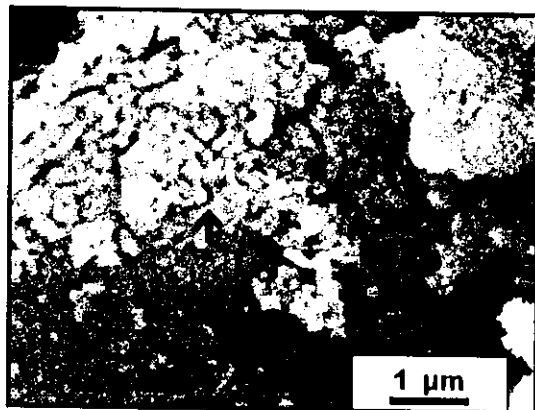
$$S_p = 33,64 \text{ m}^2/\text{g}$$

$$\phi_m = 12,83 \text{ μm}$$

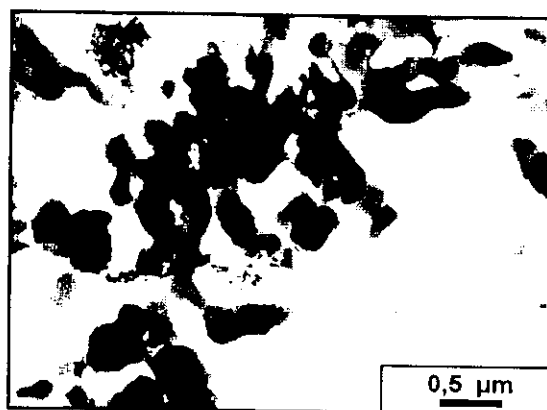
Difratograma de Raios X

A-21L-2i, c. peq., $T_{amb} \xrightarrow{10} 1000(1) \xrightarrow{10} 1200(2)$

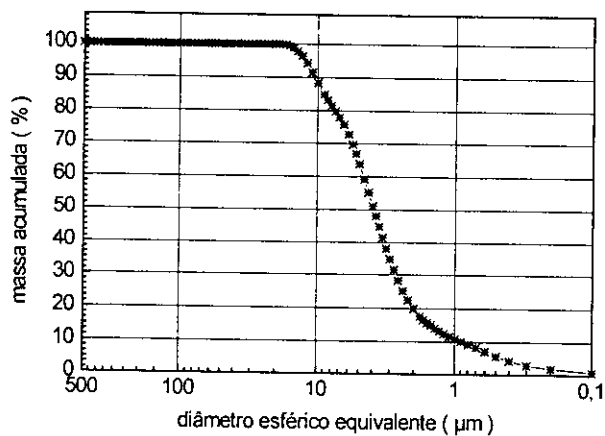
MEV



MET



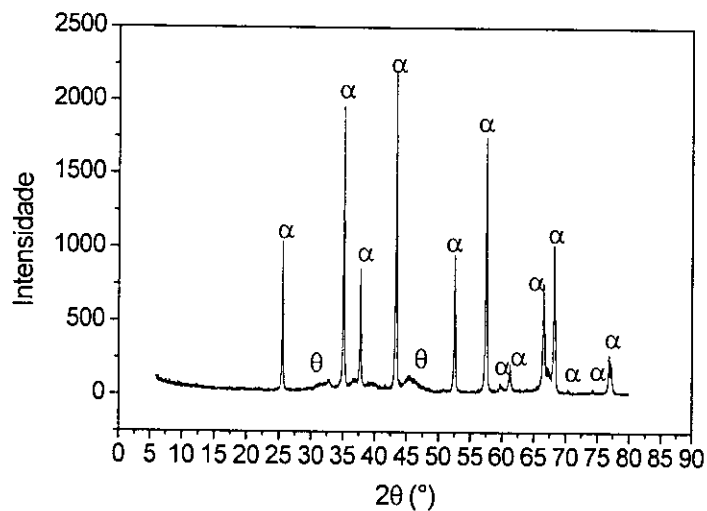
Distribuição Granulométrica



$$S_p = 37,45 \text{ m}^2/\text{g}$$

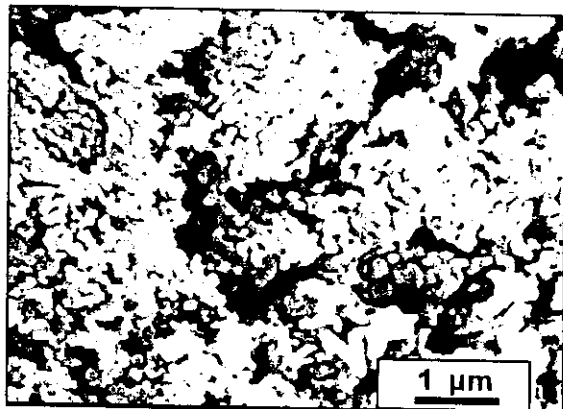
$$\phi_m = 3,93 \text{ }\mu\text{m}$$

Difratograma de Raios X

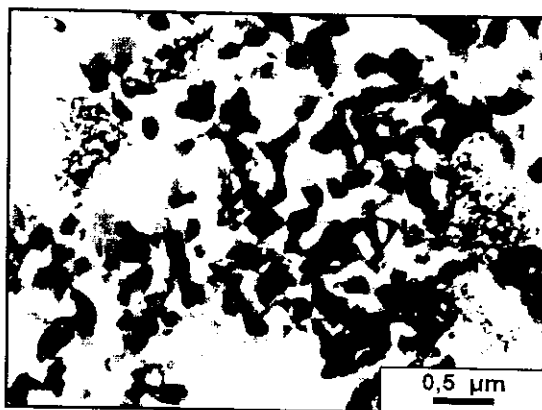


A-22L-4 , c. peq., $T_{amb} \xrightarrow{10} 1000(2) \xrightarrow{10} 1200(1)$

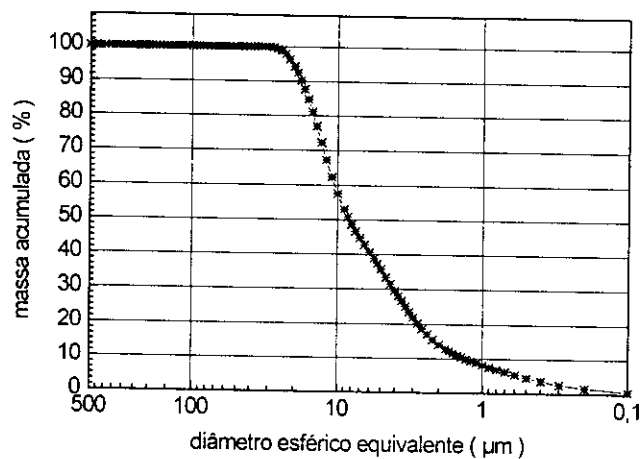
MEV



MET



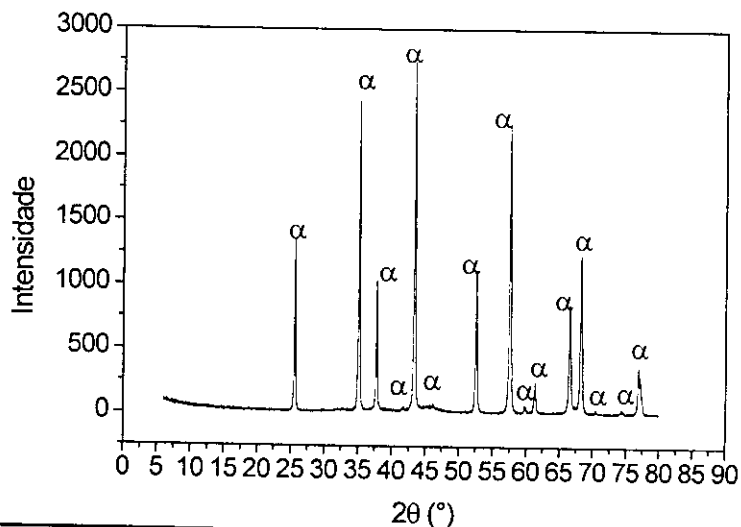
Distribuição Granulométrica



$$S_p = 19,34 \text{ m}^2/\text{g}$$

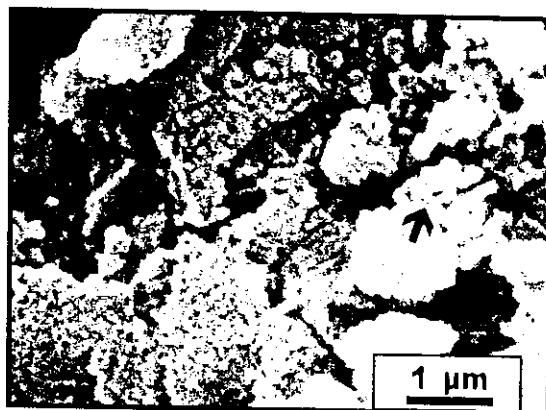
$$\phi_m = 8,29 \text{ μm}$$

Difratograma de Raios X

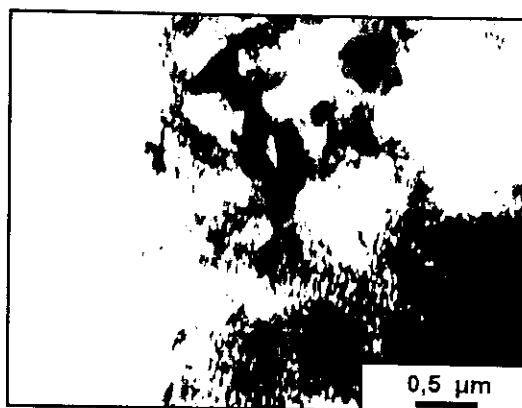
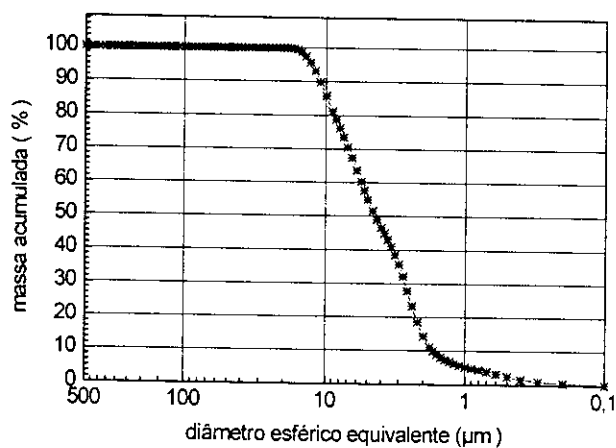


A-23**L-1 , c. peq., $T_{amb} \xrightarrow{20}$ 1200(0)**

MEV

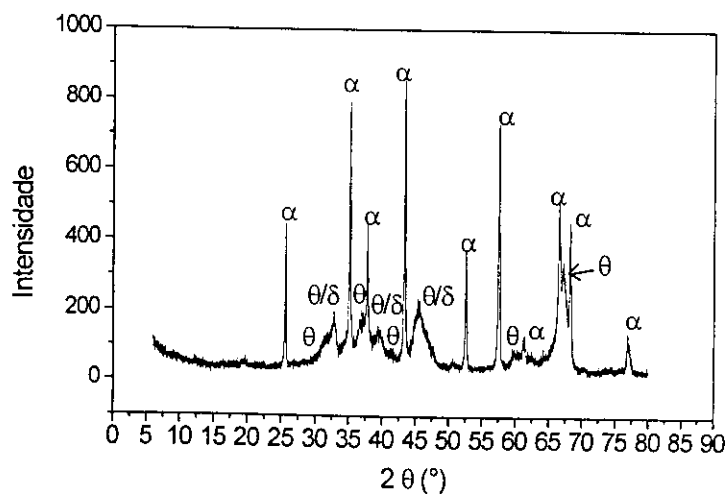


MET

**Distribuição Granulométrica**

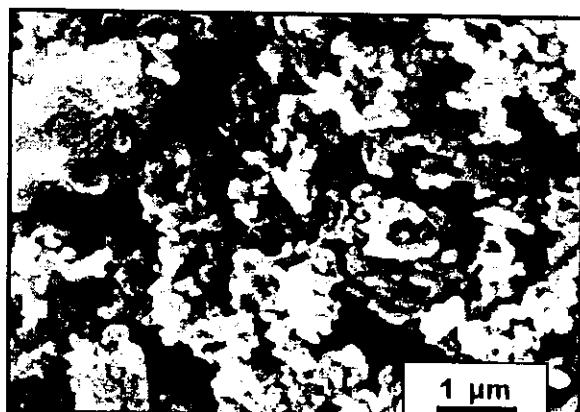
$$S_p = 74,57 \text{ m/g}$$

$$\phi_m = 4,42 \text{ μm}$$

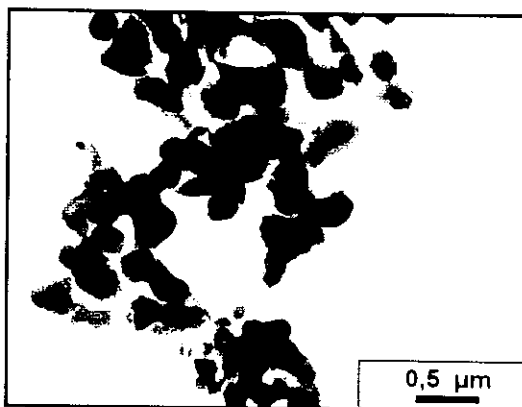
Difratograma de Raios X

A-24L-2, c. peq., $T_{amb} \xrightarrow{5} 1000(0) \xrightarrow{20} 1200(1)$

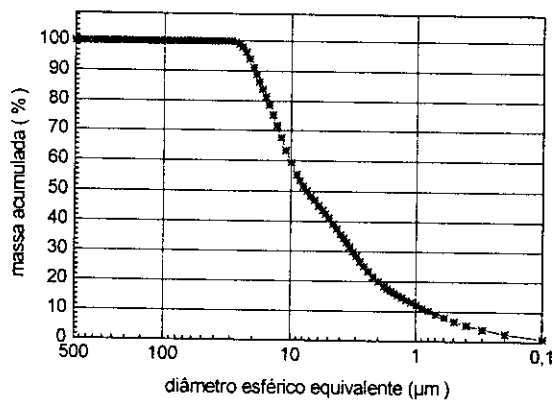
MEV



MET



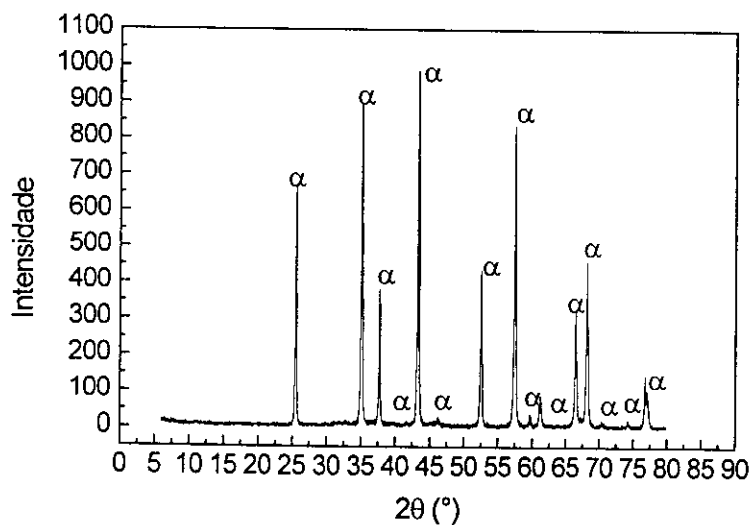
Distribuição Granulométrica



$$S_p = 10,67 \text{ m}^2/\text{g}$$

$$\phi_m = 7,47 \text{ μm}$$

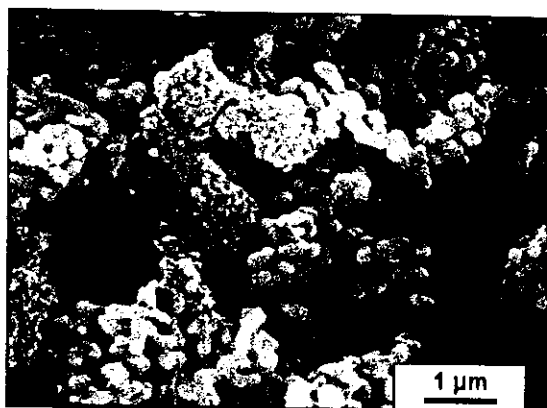
Difratograma de Raios X



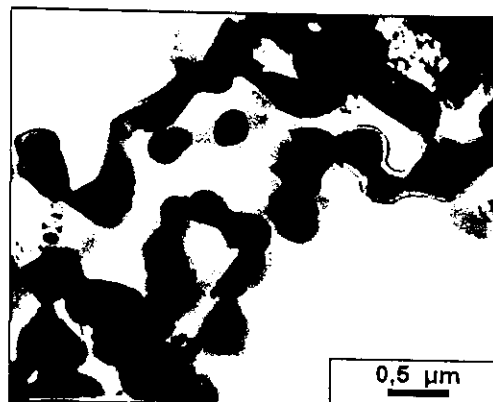
A-25

L-1i, c. peq., 1) $T_{amb} \xrightarrow{10} 1000(1)$
 2) $T_{amb} \xrightarrow{10} 1150(1)$

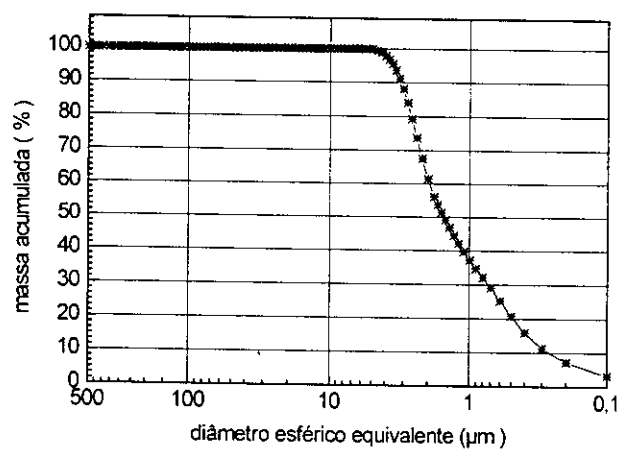
MEV



MET



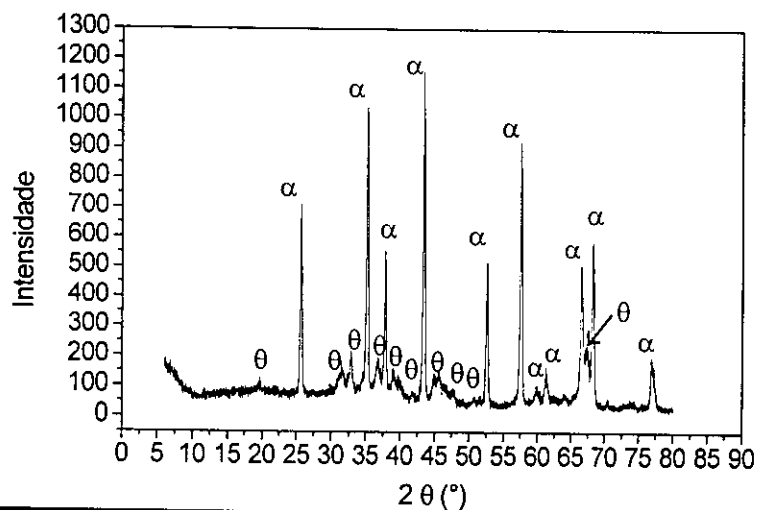
Distribuição Granulométrica



$$S_p = 32,50 \text{ m}^2/\text{g}$$

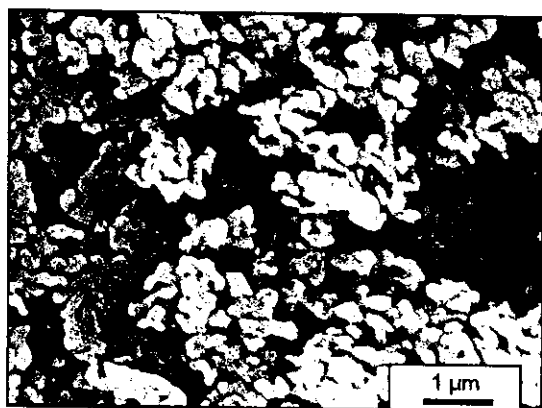
$$\phi_m = 1,54 \text{ μm}$$

Difratograma de Raios X

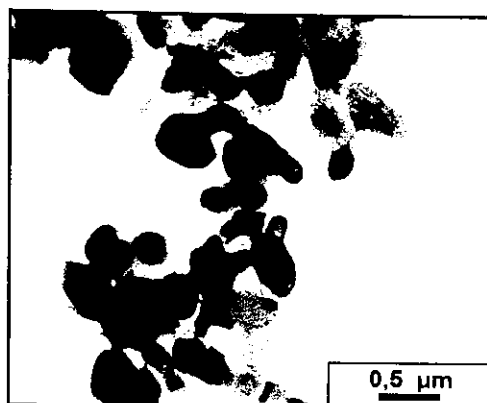
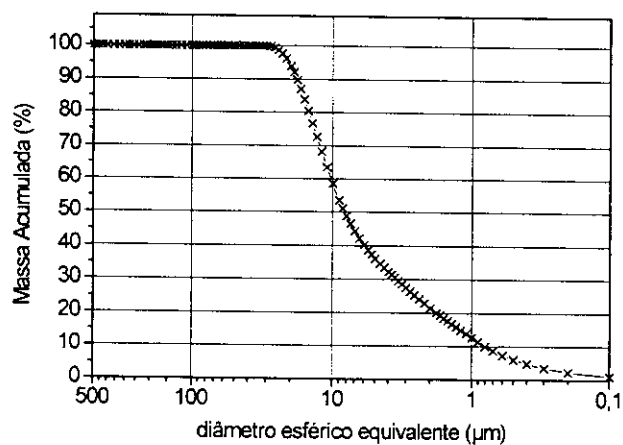


A-26**L-2, c. pequenos, $T_{amb} \xrightarrow{20} 1200(2)$**

MEV

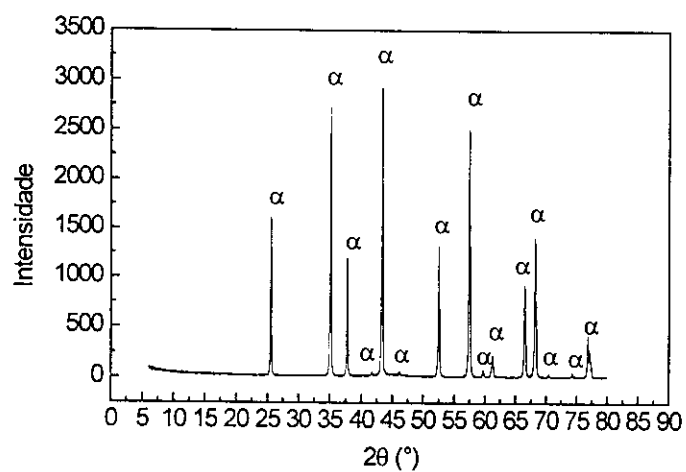


MET

**Distribuição Granulométrica**

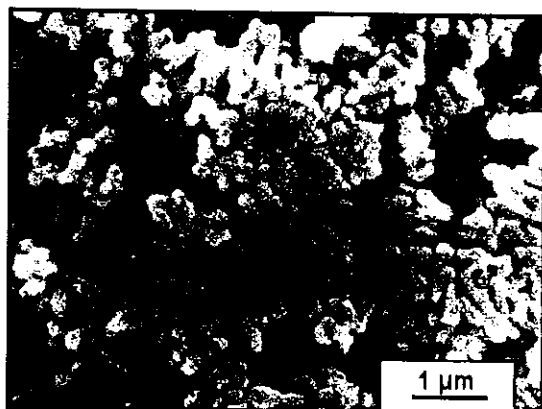
$$S_p = 5,91 \text{ m}^2/\text{g}$$

$$\phi_m = 8,25 \text{ μm}$$

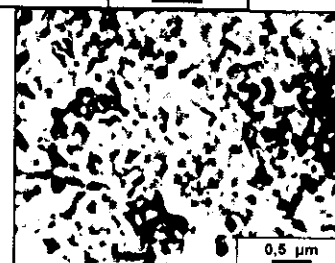
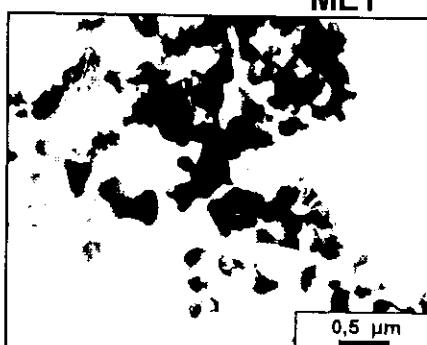
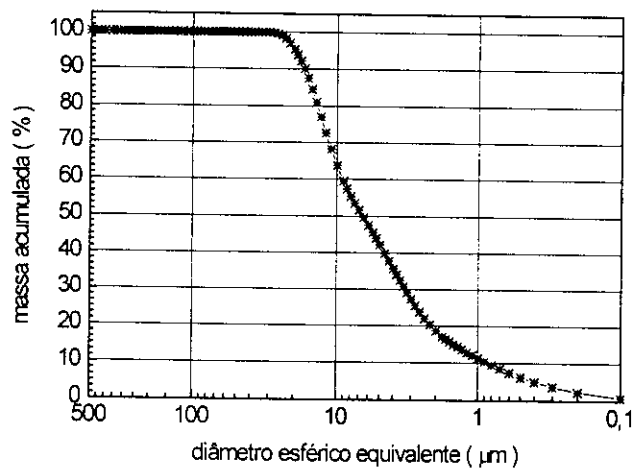
Difratograma de Raios X

A-27**R-4 , c. pequenos, $T_{amb} \xrightarrow{10} 1180(1)$**

MEV

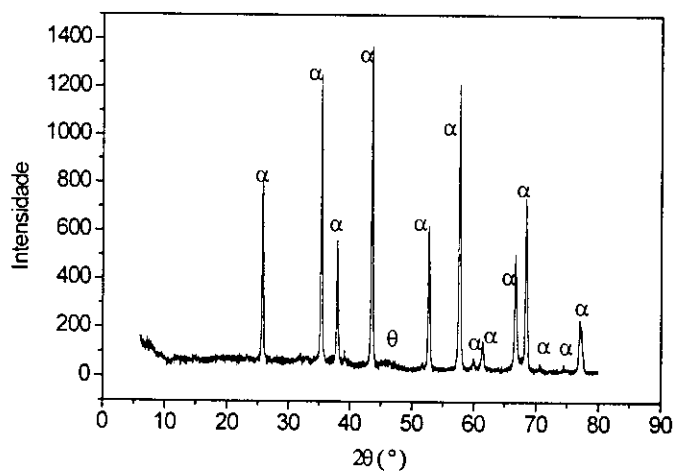


MET

**Distribuição Granulométrica**

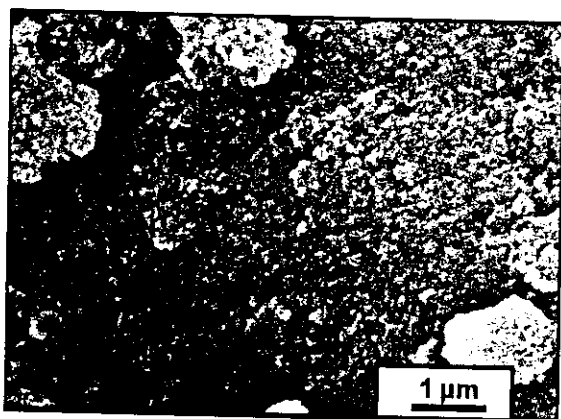
$$S_p = 29,40 \text{ m}^2/\text{g}$$

$$\phi_m = 4,67 \text{ } \mu\text{m}$$

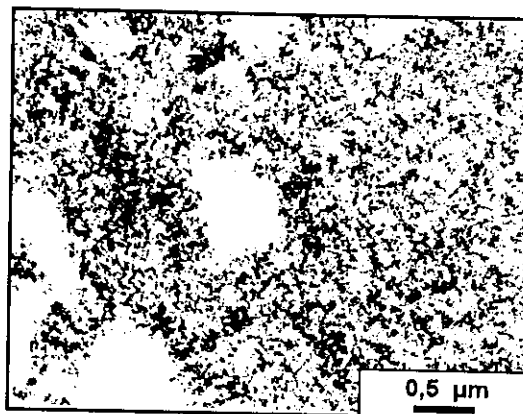
Difratograma de Raios X

A-28R-3, c. peq., $T_{amb} \xrightarrow{5} 1000(1) \xrightarrow{5} 1150(1,5)$

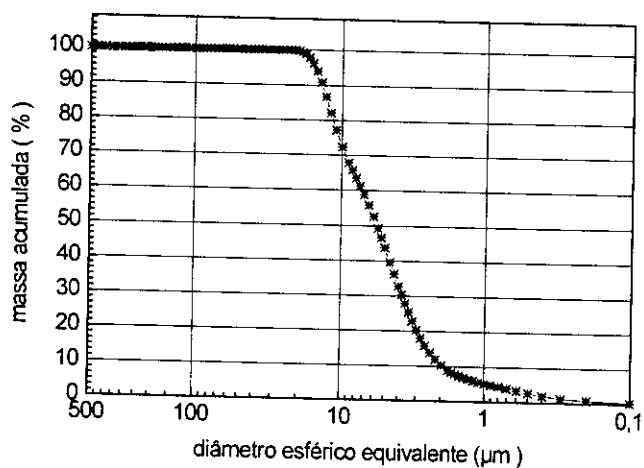
MEV



MET



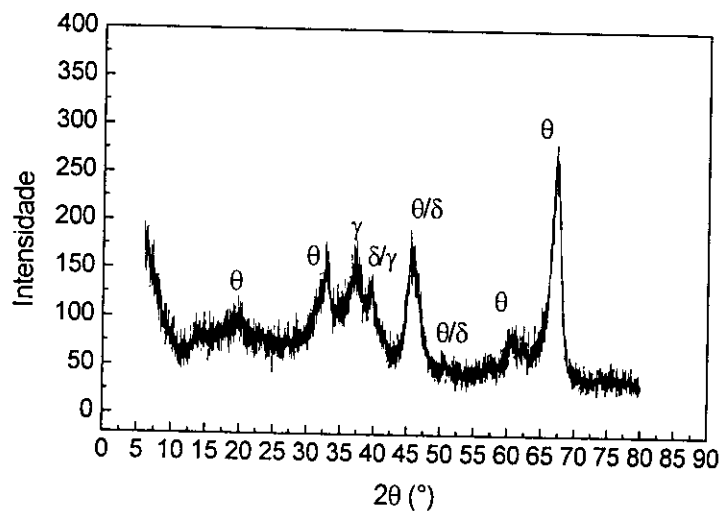
Distribuição Granulométrica



$$S_p = 117,57 \text{ m}^2/\text{g}$$

$$\phi_m = 5,67 \text{ μm}$$

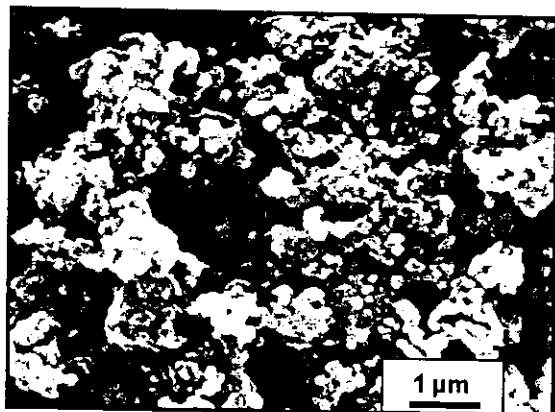
Difratograma de Raios X



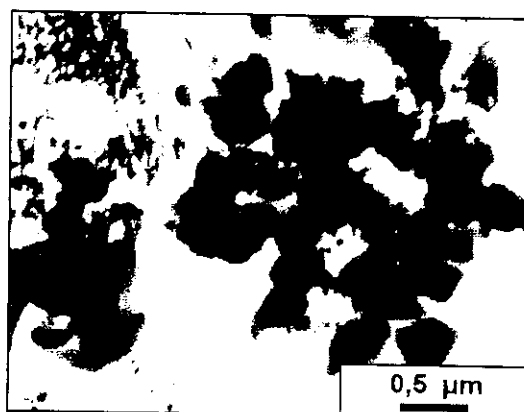
A-29

L-1i, c. peq., 1) $T_{amb} \xrightarrow{10} 1000(1)$
 2) $T_{amb} \xrightarrow{10} 1200(1)$

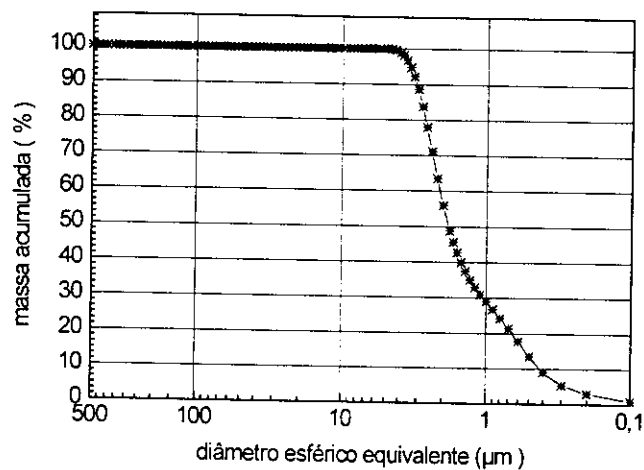
MEV



MET



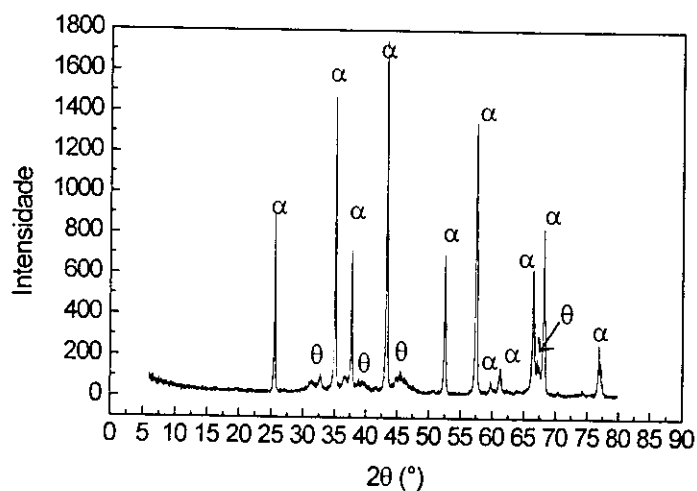
Distribuição Granulométrica



$$S_p = 27,22 \text{ m}^2/\text{g}$$

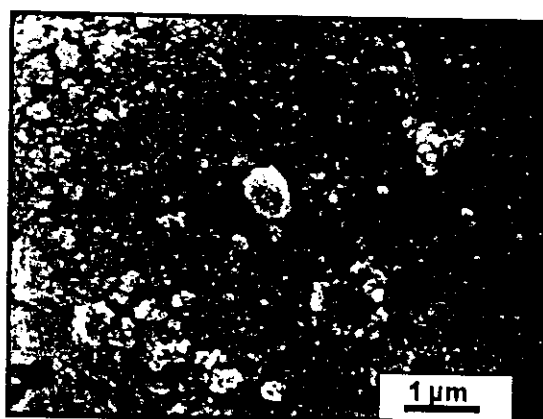
$$\phi_m = 1,83 \text{ μm}$$

Difratograma de Raios X

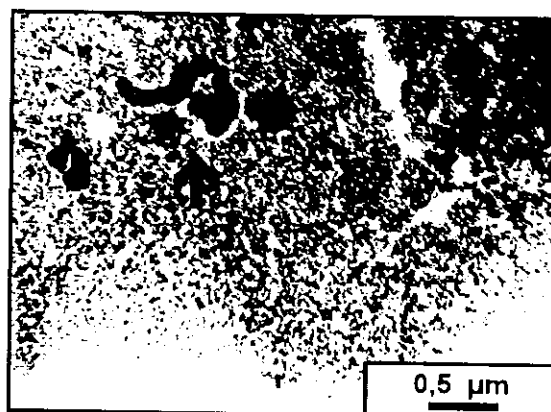
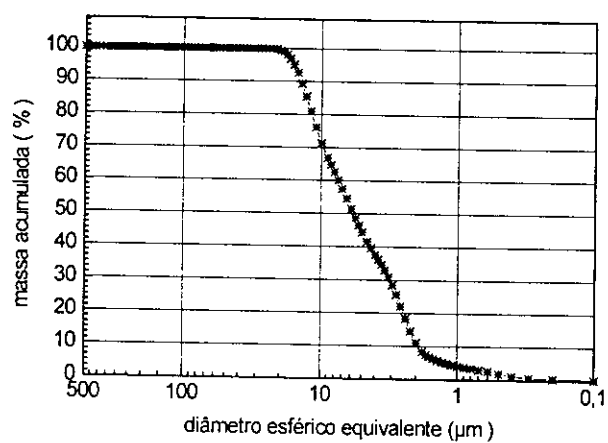


A-30**R-3, c. peq., $T_{amb} \xrightarrow{5} 1000(1) \xrightarrow{5} 1150(3,5)$**

MEV

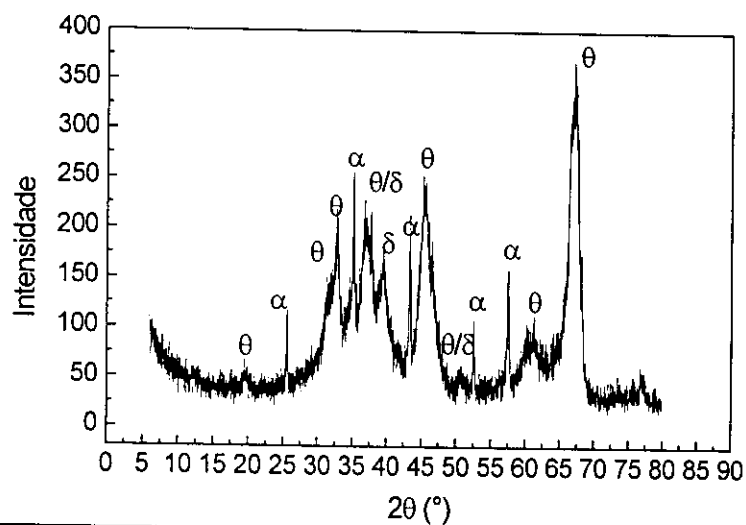


MET

**Distribuição Granulométrica**

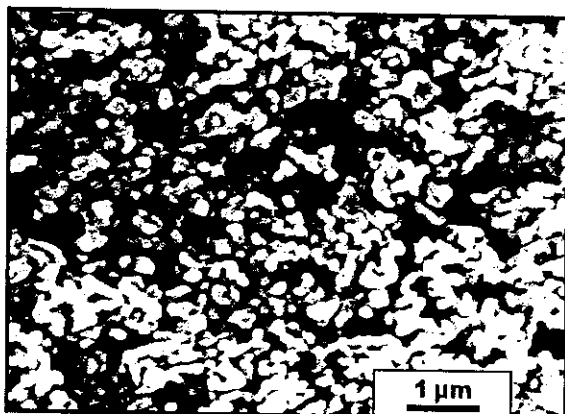
$$S_p = 91,25 \text{ m}^2/\text{g}$$

$$\phi_m = 5,80 \text{ μm}$$

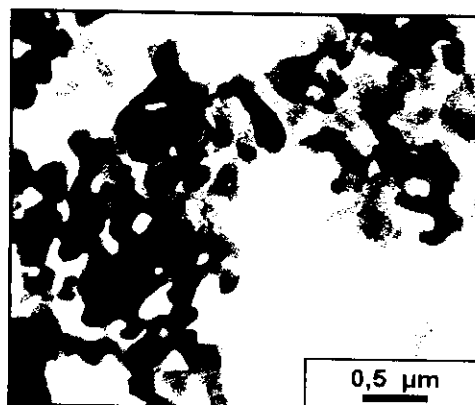
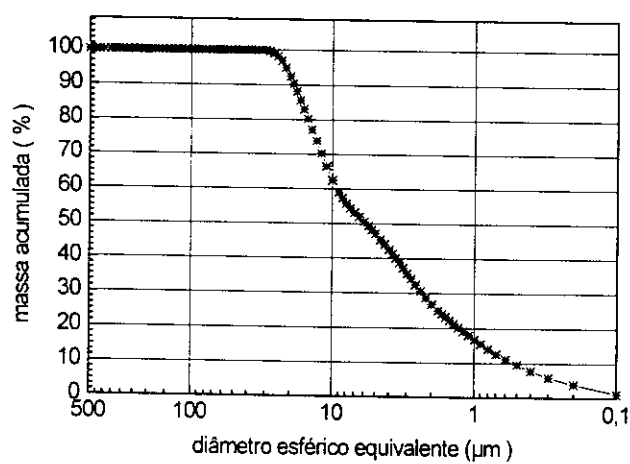
Difratograma de Raios X

A-31**A-18, moída, $T_{amb} \xrightarrow{10}$ 1200(2)**

MEV

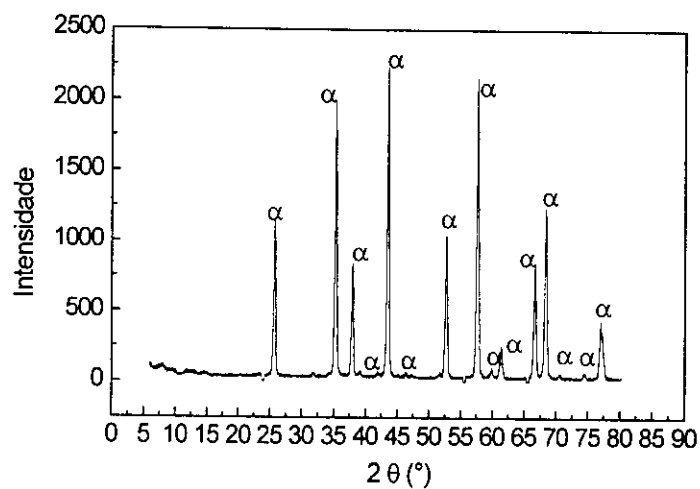


MET

**Distribuição Granulométrica**

$$S_p = 8,51 \text{ m}^2/\text{g}$$

$$\phi_m = 5,80 \text{ } \mu\text{m}$$

Difratograma de Raios X

5. CONCLUSÕES

As conclusões são apresentadas em dois itens, mostrando separadamente as conclusões resultantes do estudo do alúmen de amônio (item a) e da alumina (item b).

a) Conclusões do estudo do alúmen de amônio

- No processo de cristalização, o tipo de resfriamento, rápido ou lento utilizado, interfere significativamente na forma, quantidade e tamanho dos cristais de alúmen de amônio;
- O resfriamento rápido leva a obtenção de uma grande quantidade de cristais extremamente pequenos, que formam um aglomerado sem formato definido; no resfriamento lento, formam-se cristais maiores e em menor quantidade, no formato de pirâmides ou blocos hexagonais, que correspondem a pirâmides não finalizadas;
- Com resfriamento lento, o rendimento das cristalizações é maior do que no resfriamento rápido;
- No processo de cristalização de alúmen de amônio com sais de diferentes procedências, PA e comerciais, verificou-se que utilizando-se sais PA, o rendimento não é maior do que o obtido com o uso de sais comerciais;
- A análise química elementar, realizada pelo método de absorção atômica, das impurezas presentes nas soluções de alúmen de amônio, obtidas com diferentes taxas de resfriamento, número de cristalizações e sais de diferentes procedências, mostrou que:
 - O método não é eficiente para a determinação de Si, Ca, Mg, Ni, Cr, Mn e Cu, porque o limite de detecção é superior ao teor do elemento na amostra;

- Aumentando o número de cristalizações, é possível aumentar a pureza da solução;
 - o alúmen obtido com sais comerciais, apresenta teor de potássio muito superior ao observado em alúmen preparado com sais comerciais;
 - a utilização de sais comerciais, no preparo do alúmen, proporciona a síntese de cristais com maior teor de impureza, do que o verificado com o uso de sais PA.
- A análise térmica gravimétrica e diferencial do alúmen mostrou que:
 - a taxa de aquecimento interfere na temperatura de transformação de fase, onde a utilização de taxa mais alta, 20 ou 30 °C/min (de acordo com dados experimentais), provoca retardamento na transição, que ocorre a temperaturas mais altas do que quando se trabalha com taxa de 5 °C/min;
 - o rendimento do processo de calcinação é de aproximadamente 11%, em relação a massa de alúmen calcinado;
 - de acordo com dados experimentais, onde se utilizou como atmosfera, argônio e ar sintético, a mudança de atmosfera não interfere significativamente na decomposição do alúmen.

b) Conclusões do estudo da alumina

- A partir das análises químicas, realizadas por FRX, das aluminas sintetizadas, concluiu-se que:
 - Desprezando o teor de SO_3 , o CaO , Na_2O , SiO_2 e Fe_2O_3 , são os maiores contaminantes das aluminas obtidas pela calcinação de alúmen, preparado com sais PA;

- O K_2O é o contaminante encontrado em maior quantidade, nas aluminas sintetizadas com alúmen obtido com sais comerciais, além de CaO , Na_2O , SiO_2 e Fe_2O_3 , desprezando o SO_3 ;
 - As aluminas sintetizadas com alúmen preparado por resfriamento lento apresentam níveis de pureza superiores aos observados com alúmen sintetizado por resfriamento rápido;
 - Mesmo não utilizando salas especiais na manipulação das amostras foi possível obter aluminas com alta pureza, 99,90%;
-
- O tipo de resfriamento das soluções de alúmen, o número de cristalizações e o tamanho dos cristais calcinados, não interferem na forma e tamanho das partículas do pó de alumina;
 - As partículas de α -alumina formam-se a partir das aluminas de transição, como partículas arredondadas, em posições favorecidas energeticamente, que passam a crescer com a continuidade da calcinação;
 - A utilização de taxas de aquecimento mais altas, favorece a cinética de transição de fases da alumina;
 - Quanto menor a temperatura de patamar de calcinação utilizada, maior é o tempo necessário, para que ocorra total transformação para α -alumina;
 - quanto maior o tempo de calcinação, no patamar de $1200\text{ }^\circ\text{C}$, maior é o tamanho de partículas;

- Independentemente das condições de calcinação, os pós de alumina apresentam estruturas interconectadas, resultantes da união de partículas do pó, que prejudicam a determinação da distribuição granulométrica, superfície específica e diâmetro médio de partículas;
- Para temperatura de patamar final de 1200 °C, a utilização de diferentes taxas de aquecimento, ou de temperaturas de patamar intermediárias, durante uma mesma calcinação, não interferem nas características do pó, em termos de forma e tamanho de partículas;
- Em condições de calcinação semelhantes às impostas ao alúmen, preparado com sais PA, as aluminas sintetizadas com alúmen de amônio, obtido com sais comerciais, tiveram uma cinética de transformação de fases mais lenta;
- A calcinação de alúmen de amônio é um método de síntese de alumina, que possibilita a obtenção de pós com tamanho médio de partículas de aproximadamente 0,3 μm .
- Entre as condições de calcinação estudadas, a que proporcionou síntese de alumina de alta pureza, com menor tamanho de partículas possível e na fase α , foi aquela em que se obteve alumina pela calcinação de alúmen sintetizado com sais PA e resfriamento lento, com uma hora na temperatura de patamar de 1200°C e taxa de aquecimento de 10°C/min.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. DORRE, E.; HUBNER, H. **Alumina: Processing, Properties and Applications**. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 1984.
2. GITZEN, W.H. **Alumina as a Ceramic Material**. Columbus : The American Ceramic Society, Inc., 1970.
3. PAGE, C.H.; CHATTERJEE, A K. Comparative Evaluation of Alumina Powders Obtained from Different Routes for Engineering Applications. **Key Engineering Materials**, v. 56-57, p. 151-164, 1991.
4. Minerals Review. **Am. Ceram. Soc. Bull.**, p.82-92, Junho/1998.
5. MACZURA, G.; MOODY, K. J.; ANDERSON, E. M.; KUNKA, M. K. Alumina. **Am. Ceram. Soc. Bull.**, v.74, n.6, p.91-97, Jun.1995.
6. SAVITZ, M. Commercialization of Advanced Structural Ceramics, Patience is a Necessity. **Am. Ceram. Soc. Bull.**, v.77, n.1, p.53-56, 1998.
7. COSTA, B.J. A Importância das Características do Pó no Processamento das Cerâmicas Avançadas. **Anais do 38º Congresso Brasileiro de Cerâmica**, v.1, p. 416-421, 1994.
8. BOSCHI, A O. Fabricação de Cerâmicas Avançadas. **Informativo INT**, v.20, n.41, jan./abr.1988.
9. RICHERSON, D.W. **Modern Ceramic Engineering: properties, processing and use in design**. 2. ed. Marcel Dekker: New York, N.Y., 1990.
10. PARK, S. Y. Influence of a liquid phase on the microstructure development of Al_2O_3 . **J. Mater. Sci. Lett.**, v.15, p. 878-880, 1996.

11. KOYAMA, T.; NISHIYAMA, A. Effect of a small amount of liquid-forming additives on the microstructure of Al_2O_3 ceramics. *J. Mater. Sci.*, v.28, p. 5953-5956, 1993.
12. HANDWERKER, C. A.; MORRIS, P. A. ; COBLE, R. L. Effects of Chemical Inhomogeneities on Grain Growth and Microstructure in Al_2O_3 . *J. Am. Ceram. Soc.*, v.72, n.1, p.130-136, 1989.
13. BURKE, J.E. Lucalox* Alumina: The Ceramic That Revolutionized Outdoor Lighting. *MRS Bull.*, v.21, n. 6, p.61-68, 1996.
14. CARBONE, T.J. Production process, properties and applications for calcined and High-purity aluminas. In: Hart, L.D.'ed. ***Alumina Chemicals: Science and Technology Handbook***. Ohio: The American Ceramic Society, p. 99-108, 1990.
15. DUALIBI, J., F°.; ROCHA, J.C. Cerâmicas de Alta Alumina. *Informativo INT*, v.20, n.41, jan./abr., 1988.
16. WEFERS, K. Nomenclature, Preparation and Properties of Aluminum Oxides, Oxide Hydroxides, and Trihydroxides. In: Hart, L.D.'ed. ***Alumina Chemicals: Science and Technology Handbook***. Ohio: The American Ceramic Society, p. 13-22, 1990.
17. SANTOS, P.S. ***Ciência e Tecnologia de Argilas***. v.1, Ed. Edgard Blücher Ltda, São Paulo, 1992,
18. MARTIN, E. S.; WEAVER, M.L. High-Purity Alumina. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, v.73, n.7, p.71-77, 1993.
19. LAMBERT, T. Aluminium Oxide / Al_2O_3 . Anais do 37° Congresso Brasileiro de Cerâmica, v.2, p.1248-1255, 1993.
20. MAZDIYASNI, K.S., LYNCH, C.T.; SMITH, J.S. Preparation of Ultra-High-Purity Submicron Refractory Oxides. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.48, n.7, p.372-375, 1965.

21. YU, Z.; ZHAO, Q.; ZHANG, Q. Effect of Hydrochloric acid on the preparation and characteristics of ultrafine alumina powder. *J. Mater. Sci. Lett.*, v.14, p.531-532, 1995.
22. RAY, J.; CHATTERJEE, M.; GANGULI, D. Sol-gel-derived alumina Microspheres. *J. Mater. Sci. Lett.*, v.12, p.1755-1757, 1993.
23. 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.
24. BERRIN, L.; JOHNSON, D.W.; NITTI, D.J. High Purity Reactive Alumina Powders: I, Chemical and Powder Density. *Cer. Bull.*, v.51, n.11, p.840-844, 1972.
25. JOHNSON Jr., D.W. Nonconventional Powder Preparation Techniques. *Cer. Bull.*, v.60, n.2, p.221-225, 1981.
26. GRECA, M.C.; DWECK, J. Síntese de Alumina Porosa por "Spray-Pyrolysis: Estado da Arte". *Cerâmica*, v.42, n.276, p.468-471, 1996.
27. LLOYD, I.K.; KOVEL, R. J. Pore morphology in cryochemically prepared alumina powders and their sulphate precursors. *J. Mat. Sci.*, v.23, p.185-188, 1988.
28. JOHNSON, D.W.; GALLAGHER, P..K. Kinetics of the Decomposition of Freeze-Dried Aluminum Sulfate and Ammonium Aluminum Sulfate. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.54, n.9, p.461-465, 1971.
29. JOHNSON, D.W.; SCHNETTLER, F.J. Characterization of Freeze-Dried Al_2O_3 and Fe_2O_3 . *J. Am. Ceram. Soc.*, v.53, n.8, p.440-444, 1970.
30. SARKAR, S. K.; SHARMA, L. S.; BHASKAR, H. L.; DEBNATH, D. K. Effect of Processing Parameters on the Surface Area of Freeze-Dried and Spray-Dried Alumina. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.67, n.9, p. C- 172_C-173, 1984. (Communications of the Am. Ceram. Soc.).

31. HENRY, J.L.; KELLY, H.J. Preparation of Ultrafine High-Purity Alumina. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.48, n.4, p.217-218, 1965.
32. GENOVA, L.A.; BRESSIANI, J.C. Obtenção de Alumina de Elevada pureza a partir da Síntese do Alúmen de Amônio. *Anais do 38º Congresso Brasileiro de Cerâmica*, p.446-451, 1994.
33. GENOVA, L. A. *Efeito de aditivos nas características microestruturais e ópticas da alumina*. São Paulo: 1993. Dissertação (Mestrado)- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.
34. FLORES, S.M.P.; CASTRO, M.N.S.; SOUZA SANTOS, P.; NEVES, R.F. Obtenção de Alumina a partir do Rejeito de beneficiamento de Caulim. *Cerâmica*, v.43, p.283-284, 1997.
35. MARTELLI, M. *Obtenção de Alumina para Cerâmica Avançada através da Síntese de Alúmen de Amônio*. Belém do Pará: 1997. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Pará.
36. HORITA, G.I.; GOULART, E.P. Síntese do Alúmen de Amônio a partir de Matérias-Primas de Grau Comercial . *Cerâmica*, v.42, n.27, 1996.
37. HORITA, G.I.; THOMÁZ, O.; YOSHIMURA, H.N. Calcination Study of Ammonium Alum for Synthesis of High Purity alpha alumina Powder. In: *2nd International Latin-American Conference on Powder Technology* , Foz do Iguazu, Brazil,1999.
38. NAGAMINE, R.; BULHÕES, E.O.; SAKAYA, S.Y.; HORITA, G.; YOSHIMURA, H.N. Análise Química Aplicada no Desenvolvimento de Alumina de Elevada Pureza. *Anais do 43º Congresso Brasileiro de Cerâmica*, 1999. (CDRom, *referência 407*).
39. 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.

40. HRABĚ, Z.; SPALDON, O M.; PACH, L.; KOZÁNKOVÁ, J. Thermal Transformations of Boehmite gel in Controlled Furnace Atmospheres. *Mater. Res. Bull.*, v.27, p.397-404, 1992.
41. SATO, T. Thermal Transformation of Alumina Trihydrate, Bayerite. *J. Appl. Chem.*, v.12, p.553-556, 1962.
42. SANTOS, H.S.; TOLEDO, S.P. Aluminas formadas a partir de Boemita ripiforme. Contribuição da Microscopia Eletrônica de Varredura. *Cerâmica*, v.40, n.267, 1994.
43. MERCURY, J.M.R.; NEVES, R.F. Caracterização de Aluminas obtidas a partir da Síntese de Precipitados Gelatinosos de Hidróxido de Alumínio obtidos pela Reação de Sulfato de Alumínio e Hidróxido de Amônio em diferentes Temperaturas. *Cerâmica*, São Paulo, v.42, n.276, p.419-422, 1996.
44. STUMPF, H.C.; RUSSEL, S.; NEWSOME, J.W.; TUCKER, C.M. Thermal Transformations of Aluminas and Alumina Hydrates. *Ind. Eng. Chem.*, v.42, n.7 p.1398-1403, 1950.
45. TUCKER, D. S. Gamma-to-Alpha Transformation in Spherical Aluminum Oxide Powders. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.68, n. 7, p.163-164, 1985.
46. 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.
47. DEXPERT, H.; LARUE, J.F.; MUTIN, I.; MORAWECK, B.; BERTAUD, Y.; RENOUPREZ, A. Thermal Transformation of Transition Aluminas. *J. Met.*, p. 17-21, November/1985.
48. LEVIN, I.; BRANDON, D. Metastable Alumina Polymorphs: Crystal Structures and transition Sequences. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.81, n. 8, p.1995-2012, 1998.

49. SIMPSON, T.W.; WEN, Q.; YU, N.; CLARKE, D. R. Kinetics of the Amorphous $\rightarrow \gamma \rightarrow \alpha$ Transformation in Aluminum Oxide: Effect of Crystallographic Orientation. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.81, n.1, p.61-66, 1998.
50. TANEV, P.; KORUDERLIEVA, S.; LEACH, C.; RUSSEVA, B. Kinetics of sintering of α -aluminium oxide derived from aluminium-ammonium alum. *J. Mater. Sci. Lett.*, v.14, p.668-669, 1995.
51. LOPASSO, E.M.; GAMBOA, J.J.A; ASTIGUETA, J. M.; PASQUEVICH, D.M. Enhancing effect of Cl_2 atmosphere on transition aluminas Transformation. *J. Mater. Sci.*, v.32, p.3299-3304, 1997.
52. XUE, L.A ; CHEN,W.I. Influence of additives on the γ -to- α transformation of alumina. *J. Mater. Sci. Lett.*, v.11, p.443-445, 1992.
53. DYNYS, F. W.; HALLORAN, J.W. Alpha Alumina Formation in Alum-Derived Gamma Alumina. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.65, n.9, p.442-449, 1982.
54. KITAYAMA, M.; PASK,J. A . Formation and Control of Agglomerates in Alumina Powder. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.79, n.8, p.2003-2011, 1996.
55. BEAUCHAMP, E.K.; CARR, M.J. Kinetics of Phase Change in Explosively Shock-Treated Alumina. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 73, n.1, p. 49-53, 1990.
56. BUNN, C. *Cristais: seu papel na natureza e na ciência*. Editora da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1972.
57. PAMPLIN, B.R. *Crystal Growth* . 1st ed. Pergamon, N.Y.,1975.

-
58. ANDREETA, J.P. Diagramas de Fases – Princípios e Aplicações em Crescimento de Cristais. In: **I ESCOLA DE VERÃO EM CRESCIMENTO DE CRISTAIS -SBCC-** Sociedade Brasileira de Crescimento de Cristais), 25-28 fevereiro, 1997, São Paulo, Brasil. p. 1-23. (cursos e palestras .)
59. TARJÁN, I.; MATRAI, M., (Ed) **Laboratory Manual on Crystal Growth**. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1972.
60. QUAGLIANO, J.V.; VALLARINO, L.M. **Química**. Editora Guanabara Dois S. A, RJ, 1979.
61. BALDOCHI, S.L. **Síntese e Crescimento de Cristais de $BaLiF_3$ Puros e dopados com Pb** . São Paulo: 1993. Tese (Doutorado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares .
62. FREY, B. Y. **Crescimento de Cristais de KH_2PO_4 por métodos a partir de solução aquosa**. São Paulo : 1991. Dissertação (Mestrado)- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares).
63. VERE, A W. **Crystal Growth Principles and Progress**. Plenum Press, N. Y., 1987.
64. HARDWICK, E.R. **Química**. Editora Edgard Blücher Ltda, S.P., Brasil, 1965.
65. COUTO, M.S. Aspectos fundamentais do crescimento de cristais. . In: **I ESCOLA DE VERÃO EM CRESCIMENTO DE CRISTAIS – SBCC-** Sociedade Brasileira de Crescimento de Cristais. 25-28 Fevereiro, 1997, São Paulo, Brasil. p. 141-147. (cursos e palestras)
66. WOODRUFF, D.P. **The Solid-Liquide Interface**. Cambridge University Press, London, 1973.

67. 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.



M22017

ipen



**GOVERNO
FEDERAL**

instituto de pesquisas energéticas e nucleares

Travessa "R", nº 400 - Cidade Universitária - Butantã

São Paulo - CEP.: 05508-900

Tel.: (011) 3816-9000 - Fax.: (011) 212-3546

<http://www.ipen.br>

O Ipen é uma autarquia vinculada à Secretaria de Ciência, Tecnologia e Desenvolvimento Econômico do Estado de São Paulo, gerida técnica, administrativa e financeiramente pela Comissão Nacional de Energia Nuclear e associada à Universidade de São Paulo para fins de ensino de Pós-Graduação.