



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE  
DE SÃO PAULO

**OBTENÇÃO DE LIGAS DE ALUMÍNIO-MANGANÊS A PARTIR  
DA REDUÇÃO DE CLORETO DE MANGANÊS**

**PAULO AMARAL GONÇALVES BIANCO**

Dissertação apresentada como parte  
dos requisitos para obtenção do Grau  
de Mestre em Ciências na Área de  
Reatores Nucleares de Potência e  
Tecnologia do Combustível Nuclear.

Orientador:  
Dr. José Roberto Martinelli

**São Paulo  
2000**

# INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

Obtenção de ligas de alumínio-manganês a partir da redução de  
cloreto de manganês.

Paulo Amaral Gonçalves Bianco



Dissertação apresentada como parte  
dos requisitos para obtenção do Grau  
de Mestre em Ciências na Área de  
Reatores Nucleares de Potência e  
Tecnologia do Combustível Nuclear.

Orientador: Dr. José Roberto Martinelli

São Paulo

2000

A toda a minha família.

Aos meus professores.

## Agradecimentos

Ao Dr. José Roberto Martinelli pela permanente orientação, colaboração e dedicação no desenvolvimento e execução deste trabalho.

Ao IPEN-CNEN/SP e à USP pelo suporte técnico e financeiro.

Ao CNPq pela bolsa de estudos.

Aos amigos Carlos Renato Rambo, Frank Ferrer Sene, José Mário Prison, Luciana Ghussn, Signo Tadeu dos Reis pelas proveitosas discussões e colaborações durante as realizações experimentais.

Ao Dr. Reginaldo Muccillo pela manutenção do espírito científico na Divisão de Materiais Cerâmicos e pelos proveitosos comentários.

Aos Professores Dr. Nivaldo Crespo e Dr. Biagio F. Giannetti pelo estímulo do espírito científico e pelas proveitosas discussões.

Ao Dr. Sílvio B. Alvarinho pelas proveitosas discussões e sugestões.

Aos colegas Daniela Moraes, Donis Perini, Dra. Eliana N. S. Muccillo, Dra. Ana Helena de Almeida Bressiani, Dra. Ivana C. Consentino, Jorge Marcelino, Dr. Keva Makuntuala, Luis A. Gênova, Dr. Luis Filipe C. P. Lima, Rosa M. Pasotti, Vanderlei Ferreira e Yone V. França, da Divisão de Materiais Cerâmicos.

Obtenção de ligas de alumínio-manganês a partir da redução  
de cloreto de manganês.

Paulo Amaral Gonçalves Bianco

RESUMO

O presente trabalho apresenta um processo para obter ligas de alumínio e manganês a partir da reação de alumínio com cristais de cloreto de manganês. Essa reação ocorre a partir da fusão dos reagentes, formando cloreto de alumínio e liberando manganês que junto com o alumínio produzirá a liga. As ligas produzidas a partir desse processo podem apresentar concentrações aproximadas de 50% em peso de manganês, enquanto que os processos atualmente conhecidos limitam-se a ligas homogêneas com até 15% em peso de manganês. Além da liga alumínio-manganês, o presente processo possibilita também a obtenção de cloreto de alumínio anidro como subproduto, que pode ser convertido em hidróxido de alumínio ou alumina. O processo permite a produção de cloreto de alumínio na forma de gás, e a obtenção de alumina extremamente fina (partículas nanométricas).

Production of aluminum-manganese alloys by reduction  
of manganese chloride.

Paulo Amaral Gonçalves Bianco

ABSTRACT

In the present work aluminum manganese alloys were produced by reacting aluminum and manganese chloride crystals. This reaction occurs after melting aluminum and manganese chloride, releasing  $\text{AlCl}_3$  and manganese that will form with aluminum the required alloy. Alloys with up to 50-weight% of manganese were produced, compared with the most common production processes limited to 15-weight% of manganese. As a byproduct of this process, aluminum chloride is released and it is further converted to aluminum hydroxide and alumina. This process allows the production of pure aluminum chloride as a gas phase, and consequently, alumina can be produced as pure fine particles (nanoscale particles).

## ÍNDICE

	página
<b>1 - Introdução.....</b>	<b>01</b>
<b>Alumínio.....</b>	<b>01</b>
<b>Obtenção de Alumínio e Alumina a partir da Bauxita.....</b>	<b>02</b>
<b>Propriedades Físicas do Alumínio.....</b>	<b>02</b>
<b>Propriedades Químicas do Alumínio.....</b>	<b>05</b>
<b>Propriedades Mecânicas do Alumínio.....</b>	<b>06</b>
<b>Outras Propriedades do Alumínio.....</b>	<b>07</b>
<b>Manganês.....</b>	<b>08</b>
<b>Propriedades Químicas e Físicas do Manganês.....</b>	<b>09</b>
<b>Cloreto de Manganês.....</b>	<b>10</b>
<b>Propriedades Químicas e Físicas do Cloreto de Manganês.....</b>	<b>10</b>
<b>Ligas Alumínio-Manganês.....</b>	<b>11</b>
<b>Cloreto de Alumínio.....</b>	<b>21</b>
<b>Propriedades Químicas e Físicas do Cloreto de Alumínio.....</b>	<b>22</b>
<b>Materiais Cerâmicos.....</b>	<b>23</b>
<b>Campos de Aplicação das Cerâmicas Avançadas.....</b>	<b>24</b>

<b>Pós Cerâmicos</b> .....	26
<b>Alumina</b> .....	30
<b>Propriedades da Alumina</b> .....	31
<b>Obtenção de Pós de Alumina</b> .....	31
<b>Mercado Mundial e Aplicações das Cerâmicas Avançadas</b> .....	32
<b>Mercado no Brasil</b> .....	34
<b>Objetivos</b> .....	36
<b>2 - Parte Experimental</b> .....	38
<b>2.1 - Caracterização dos Reagentes e Reações Químicas</b> .....	38
<b>2.2 - Obtenção das Ligas de Al-Mn</b> .....	38
<b>2.3 - Caracterização das Ligas Al-Mn</b> .....	43
<b>2.4 - Coleta do Subproduto</b> .....	44
<b>2.5 - Caracterização do Subproduto</b> .....	44
<b>2.6 - Obtenção de <math>\alpha</math>-alumina</b> .....	45
<b>2.7 - Caracterização da <math>\alpha</math>-alumina</b> .....	45
<b>2.8 - Rendimento do Processo</b> .....	45



<b>3 - Resultados e Discussão</b> .....	46
<b>3.1 - Caracterização Química e Física dos Reagentes</b> .....	46
<b>3.2 - 3.2 - Cálculo Termodinâmico da Reação</b> .....	51
<b>3.3 - Ligas e Subprodutos</b> .....	57
<b>3.4 - Cálculo dos Rendimentos</b> .....	70
<b>3.4.1 - Rendimento na Produção da Liga Al-Mn</b> .....	70
<b>3.4.2 - Rendimento na Produção de Cloreto de Alumínio</b> .....	71
<b>3.4.3 - Rendimento na Produção de <math>\alpha</math>-alumina</b> .....	72
<b>3.5 - Processo Industrial</b> .....	72
<b>4 – Conclusões</b> .....	75
<b>5 - Sugestões para Futuros Trabalhos</b> .....	76
<b>Referências Bibliográficas</b> .....	76

## 1 - Introdução

### Alumínio

O alumínio é um dos metais mais abundantes em nosso planeta, constitui 8,8% do peso da crosta terrestre e sua grande utilização comercial só é superada pelo ferro. O alumínio não é encontrado como substância elementar, mas em formas combinadas, como óxidos ou silicatos, devido a sua elevada afinidade por oxigênio.

No presente, são muitas as utilizações do alumínio, sendo um material essencial para a indústria e o mercado mundial. Sua importância está na fabricação de automóveis e caminhões, embalagens para alimentos e bebidas, construção de edifícios, cabos para transmissão de eletricidade, equipamentos aeroespaciais e militares, na manufatura de máquinas e ferramentas, em ligas dentárias, utensílios diversos e na produção de produtos de consumo duráveis, na produção de flashes fotográficos, explosivos e na obtenção de gás hidrogênio pela reação com outras substâncias (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, KOH e NaOH).<sup>(1)</sup>

A demanda por novas tecnologias e por produtos ecologicamente aceitáveis, garante ao alumínio a expansão de suas aplicações.<sup>(2,3)</sup>

## **Obtenção de Alumínio e Alumina a partir da Bauxita**

O alumínio foi obtido pela primeira vez na forma impura em 1825 por Oersted e preparado na forma de pó em 1827 por Wöhler<sup>(4,5)</sup>. A maior parte das indústrias começou a utilizar o método descoberto em 1886 pelo norte-americano Charles Martin Hall e pelo francês Paul Heroult para a produção de alumínio. Mas a desvantagem desse método era a necessidade do processamento de grandes quantidades de alumina pura para a fabricação de alumínio metálico. Isso inspirou o Dr. Karl Joseph Bayer a desenvolver, em 1888, um processo de baixo custo para a extração da alumina a partir da bauxita. Esse processo é usado ainda hoje pela indústria, para a obtenção de alumínio. As várias etapas para obtenção desses produtos são mostradas na Figura 1.1.

A partir desse processo, surgiram entre 1888 e 1889, em Pittsburgh (Inglaterra) e Nenhausen (Suiça)<sup>(6)</sup>, as primeiras fundições industriais de alumínio baseadas na eletrólise ígnea.

## **Propriedades Físicas do Alumínio**

Dotado de notáveis propriedades, o alumínio substitui com vantagens metais tradicionais, como aço e cobre, em várias aplicações, possibilitando a fabricação de novos produtos.<sup>(7)</sup>

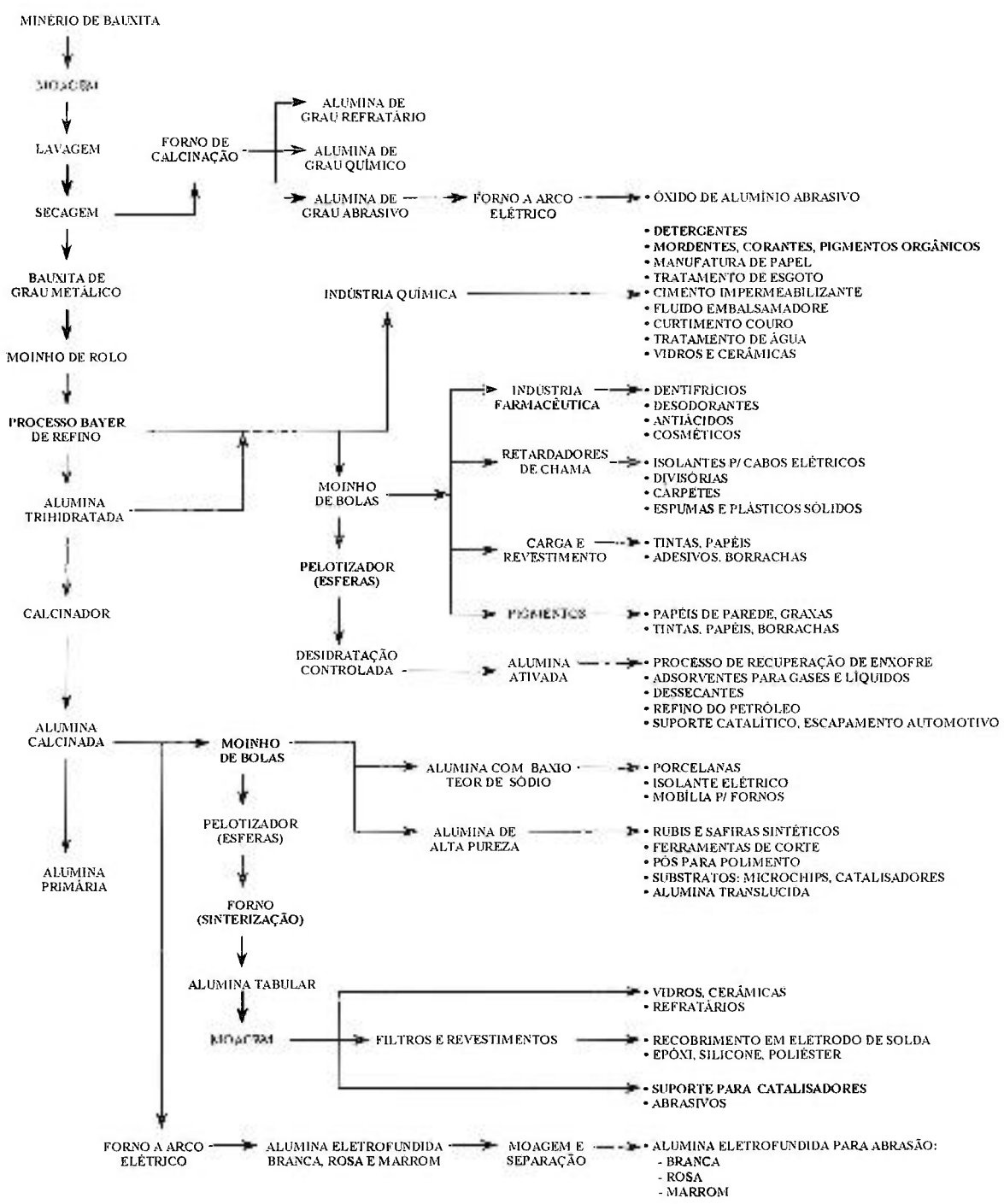


Fig. 1.1 - Processamento da Bauxita<sup>(8)</sup>

Muitas das propriedades físicas do alumínio estão relacionadas a sua estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC). Seus átomos são unidos através de ligações metálicas<sup>(9)</sup>. Segundo a Teoria da Nuvem Eletrônica, alguns átomos do metal perdem elétrons de suas últimas camadas; esses elétrons permanecem entre os átomos do metal e produzem uma força que mantém os átomos unidos.<sup>(10,11)</sup>

Dentre as principais propriedades do alumínio destaca-se sua densidade, que é cerca de um terço da densidade do ferro, resultando em um material com elevada relação entre resistência e peso quando na forma de liga, indicado portanto para uso em diversas áreas, principalmente na indústria aeronáutica, reduzindo o peso das aeronaves.

A condutividade elétrica do alumínio é relativamente alta, sendo cada vez mais empregado para cabos de transmissão devido ao custo mais baixo (a condutividade elétrica do alumínio de alta pureza é cerca de 65% em relação ao cobre e a do alumínio com pureza comercial é cerca de 60% da condutividade elétrica do cobre).

A condutividade térmica do alumínio é cerca da metade da condutividade do cobre e três vezes maior que a do ferro, tornando-o um material adequado para trocadores de calor.

O alumínio apresenta o dobro do coeficiente de dilatação linear do ferro, resultando em maiores níveis de tensões e distorções, quando aquecido.

A baixa temperatura de fusão do alumínio permite fundi-lo em fornos simples e por isso, é muito empregado como material de fundição.

### **Propriedades Químicas do Alumínio**

O alumínio em contato com o ar une dois de seus átomos, íons trivalentes, a três átomos de oxigênio, íons bivalentes, por meio de ligações iônicas<sup>(12,13)</sup>, formando óxido de alumínio<sup>(14)</sup>. O  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , à temperatura ambiente, é encontrado no estado sólido devido às forças elétricas de atração entre seus cátions e ânions<sup>(15,16)</sup>. O  $\text{Al}_2\text{O}_3$  propicia uma resistente película protetora que impede a continuação da oxidação. A película formada à temperatura ambiente geralmente tem espessura entre 25Å e 50Å e é suficiente para resistir à corrosão. A estabilidade dessa película também está relacionada à alta temperatura de fusão do  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , que é superior a 2000°C<sup>(17)</sup>.

Devido à elevada resistência ao ataque de produtos químicos, o alumínio é empregado na indústria de embalagens de alimentos, remédios, tintas e tanques para estoque de produtos químicos.

Um uso interessante do alumínio é nos produtos "cladeados", isto é, chapas de alumínio e aço são laminadas simultaneamente visando obter um

produto de elevada resistência mecânica, conferida pelo aço, com elevada resistência ao ataque químico, conferida pelo alumínio.

A reação entre alumínio e oxigênio é fortemente exotérmica, mesmo à temperatura ambiente, sendo aproveitada em reações de aluminotermia (soldagem). A elevada estabilidade do  $\text{Al}_2\text{O}_3$  também torna o alumínio um metal adequado para a redução de óxidos e cloretos pouco estáveis, como na redução aluminotérmica.

### **Propriedades Mecânicas do Alumínio**

Alumínio de elevada pureza, refinado por fusão zonal, apresenta limite de resistência (L.R.) entre 26MPa e 28MPa; dureza vickers entre  $6\text{kg/mm}^2$  e  $7\text{kg/mm}^2$  e alongamento entre 72% e 74%. Nos níveis de pureza acima de 99,99%, os baixos valores de resistência devem-se não só à ausência de mecanismos de endurecimento como também à possibilidade de ocorrer recristalização durante o ensaio, uma vez que a temperatura de recristalização pode se situar abaixo da temperatura ambiente.

O alumínio comercialmente puro (99,9%) apresenta baixo L.R. (entre 40MPa e 80MPa) sendo insuficiente para aplicações estruturais. Quando encruado, a resistência aumenta para um limite em torno de 300MPa, e para

fins estruturais, utiliza-se elementos de liga e tratamentos térmicos atingindo elevada resistência (600MPa).

Com elevada ductilidade (25% a 60%), o alumínio torna-se atrativo para a indústria de conformação mecânica, visando a fabricação de chapas, perfis e cantoneiras através de processos de extrusão e laminação. A alta ductilidade do alumínio deve-se, como já foi dito, à estrutura cúbica de face centrada, que possui elevado número de sistemas de escorregamento, possibilitando grande mobilidade das discordâncias. O módulo de elasticidade do alumínio é de 70GPa, cerca de 1/3 em relação ao aço.

### **Outras Propriedades do Alumínio**

O alumínio não ligado é não magnético, sendo adequado para componentes de navegação, como bússolas, por não induzir a campos residuais. Já o alumínio ligado ao manganês pode ser utilizado na fabricação de materiais com propriedades magnéticas.<sup>(18)</sup>

O fato de não produzir faíscas por impacto com outros metais, faz com que o alumínio seja um dos metais mais indicados para a fabricação de tanques de produtos inflamáveis e explosivos.

O pó de alumínio é extremamente pirofórico, isto é, entra facilmente em combustão, devido à sua elevada afinidade com o oxigênio. A reação de



ovulação é muito exotérmica. O emprego de pós de alumínio é feito em reações aluminotérmicas para fins de soldagem, para a produção de óxidos metálicos menos estáveis que a alumina ou mesmo na fabricação de fogos de artifício.

Devido à sua capacidade de polimento, resultando em uma superfície espelhada, o alumínio reflete cerca de 90% da luz incidente, sendo empregado em refletores de luz, espelhos, refletores de calor e telhas para edifícios.

Na natureza o alumínio é encontrado em abundância na forma do isótopo  $^{27}\text{Al}$ , mas ainda são conhecidos seis isótopos radioativos e um isômero. O mais importante é o  $^{26}\text{Al}$ , encontrado em meteoros, que decai com emissão  $\beta^+$  e radiação  $\gamma$ , com meia vida de  $7,4 \cdot 10^5$  anos.

## **Manganês**

Obtido pela primeira vez por Gahn em 1774<sup>(19)</sup>, o manganês é hoje encontrado em abundância na forma dos minérios pirolusita, hausmannita, manganita, manganosita ( $\text{MnO}$ ), braunita ( $3\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnSiO}_3$ ) e em muitos outros, constituindo um total de 0,058% da crosta terrestre. O manganês também é encontrado em baixas quantidades na água, em vegetais e animais.

As principais utilizações desse metal são: fabricação de aço, estradas de ferro<sup>(20)</sup>, ferramentas, eixo de rodas, cofres, arados, acumuladores, vidros, pigmentos preto<sup>(21)</sup>, latas para bebidas, trituradores de pedras.

O manganês participa da composição de diversas ligas metálicas. Junto com o alumínio, o manganês forma a família de ligas com numeração 3XXX.

### **Propriedades Químicas e Físicas do Manganês**

O manganês é o 25º elemento da tabela periódica, possui massa atômica igual a 54,9380 e valências 2, 4, 7, e raramente 1, 3, 5 e 6. Este elemento possui aparência metálica e lustrosa, cor acinzentada e é duro e quebradiço.

O manganês é encontrado em quatro formas alotrópicas:  $\alpha$  (cúbico de corpo centrado, estável abaixo de 710°C e densidade de 7,47g/cm<sup>3</sup>),  $\beta$  (cúbico, estável na faixa de 710-1079°C e densidade de 7,26g/cm<sup>3</sup>),  $\gamma$  ou Mn-eletrolítico (cúbico de face centrada, estável na faixa de 1079-1143°C e densidade de 6,37g/cm<sup>3</sup>),  $\delta$  (cúbico de corpo centrado, estável na faixa de 1143-2150°C e densidade de 6,28g/cm<sup>3</sup>). À temperatura ambiente o manganês apresenta estrutura tetragonal de face centrada e possui densidade de 7,21g/cm<sup>3</sup>. Sua temperatura de fusão está em torno de 1244°C e de ebulição em torno de 2100°C.

O manganês decompõe-se lentamente em água fria e rapidamente em água quente, mas em sua forma pura (eletrolítica) não é atacado pela água à temperatura ambiente.

A intoxicação por esse metal ocorre com a inalação do pó ou fumo. Os sintomas são cansaço, sonolência, fraqueza física, distúrbios emocionais, espasmos e paralisia.<sup>(22)</sup>

### **Cloreto de Manganês**

Este composto possui aparência rochosa e coloração rósea, é ligeiramente frágil e quebradiço. O cloreto de manganês absorve a umidade ambiente e por isso pode ser usado como substância dessecadora, mas também pode ser utilizado na fabricação de desinfetantes, de purificadores de gás natural, de óleo secante para pinturas e de baterias elétricas.

### **Propriedades Químicas e Físicas do Cloreto de Manganês**

Na forma tetrahidratada o cloreto de manganês é constituído por cristais monoclinicos, possui densidade de  $2,010\text{g/cm}^3$ , temperatura de fusão de  $58^\circ\text{C}$ , mas na forma anidra, a temperatura de fusão é de  $650^\circ\text{C}$ . Sua temperatura de ebulição é de  $1190^\circ\text{C}$ , é solúvel em água e álcool<sup>(23)</sup>, e seu grau de toxicidade para dose letal é de  $180\text{-}250\text{mg/kg}$ .<sup>(24)</sup>

## Ligas Alumínio-Manganês

Ligas metálicas são provenientes da união de dois ou mais metais, podendo ainda incluir semimetais ou não-metais, mas sempre com predominância dos elementos metálicos. As ligas possuem um número de aplicações superiores em relação aos próprios metais puros.<sup>(25)</sup>

As ligas de alumínio são utilizadas atualmente em muitas aplicações, pois apresentam propriedades vantajosas tais como boa condução térmica e elétrica, ductilidade, fácil usinagem, baixa densidade, alta resistência à corrosão, ausência de imantação, a maioria pode ser soldada, alta reflexividade e suas superfícies podem ser endurecidas por anodização.<sup>(26,27)</sup>

O alumínio no estado líquido é miscível com muitos metais, mas suas ligas são obtidas geralmente com baixas concentrações desses metais. Geralmente há formação de compostos intermetálicos produzindo uma fase na estrutura da liga. Não existem elementos que formem soluções sólidas completas com o alumínio. Na maioria dos casos, os compostos intermetálicos formados a partir da adição de quantidades elevadas de elementos na liga possuem alta dureza e são frágeis. Frequentemente a adição desses elementos pode provocar um efeito danoso às propriedades mecânicas da liga. A concentração de tais elementos geralmente não excede 15% em peso.

Portanto, é necessário um controle rígido no processo de adição de elementos durante a elaboração das ligas.

Os elementos mais comuns adicionados ao alumínio são manganês, cobre, silício, magnésio e zinco. Os diagramas de fase binários desses elementos com alumínio apresentam algumas similaridades, tais como alta solubilidade a temperaturas elevadas mas baixa solubilidade à temperatura ambiente. Isto possibilita o endurecimento da matriz pelo efeito de precipitação.

A elaboração de uma liga-mãe de Al-Mn é importante para o controle final na fabricação de ligas de alumínio que contenham entre outros metais, manganês. Para manter a atividade de oxigênio nestas ligas introduz-se manganês na forma de um composto químico que reagirá com alumínio. A maior alteração ocorrida na liga de alumínio com a adição de manganês é o aumento da temperatura de fusão da liga.<sup>(28)</sup>

A solubilidade do manganês em alumínio é de 1,8% em peso a 659°C (temperatura de solidificação), e de 0,3% em peso à temperatura ambiente. A adição do manganês ao alumínio melhora a escoabilidade durante o lingotamento, altera a natureza dos compostos intermetálicos reduzindo a retração e melhorando a ductilidade, e aumenta a resistência a choques mecânicos.

Vários compostos intermetálicos são possíveis no sistema Al-Mn com concentrações acima de 0,3 % em peso de manganês à temperatura ambiente. Entre esses compostos destacam-se as fases  $\beta$ -Al<sub>6</sub>Mn,  $\gamma$ -Al<sub>4</sub>Mn,  $\delta$ ,  $\xi_1$ -Al<sub>3</sub>Mn e  $\xi_2$ -Al<sub>11</sub>Mn<sub>4</sub>.

Os compostos de maior interesse tecnológico são Al<sub>6</sub>Mn e Al<sub>4</sub>Mn. A fase Al<sub>6</sub>Mn contém 26,34% de manganês, apresenta uma estrutura ortorrômbica formada com 2% a 4,1% em peso de manganês na faixa de temperatura de 658,5°C a 710°C. A 710°C há uma reação peritética que envolve uma solução sólida complexa. Com o resfriamento ocorre a precipitação da fase Al<sub>6</sub>Mn<sup>(29)</sup>.

O diagrama de fases do sistema alumínio-manganês é mostrado na Figura 1.2. O manganês pode se dissolver no alumínio em até 1,8% em peso e a solubilidade do manganês decresce com a diminuição da temperatura. Portanto, no resfriamento da solução o manganês se precipita. Existe a possibilidade de alteração das propriedades da liga com tratamentos por endurecimento, mas essas alterações são pequenas para justificar o custo de tal processamento.

Como já foi dito, o alumínio sólido possui uma estrutura cristalina cúbica de face centrada, com 4 átomos por célula unitária e parâmetro de rede variando de  $a = 4,0496\text{Å}$  com 0% de manganês, para  $a = 4,03\text{Å}$  no equilíbrio

de solubilidade (1,8% em peso de manganês). A fase em equilíbrio,  $\text{MnAl}_6$  (25,34% em peso de manganês), é ortorrômbica, com 28 átomos por célula unitária, com parâmetros de rede  $a = 6,500\text{Å}$ ,  $b = 7,654\text{Å}$  e  $c = 8,883\text{Å}$ , densidade de  $3,250\text{g/cm}^3$  e dureza Vickers de  $5400\text{--}6500\text{ MN/m}^2$ . Esta fase forma um eutético com o alumínio para a concentração de manganês de 1,9% em peso, a  $657^\circ\text{C}$ . A fase  $\text{MnAl}_6$  tem um intervalo limitado de cristalização primária, acima de 4,1% em peso de manganês, formada pela reação peritética com  $\text{MnAl}_4$ .

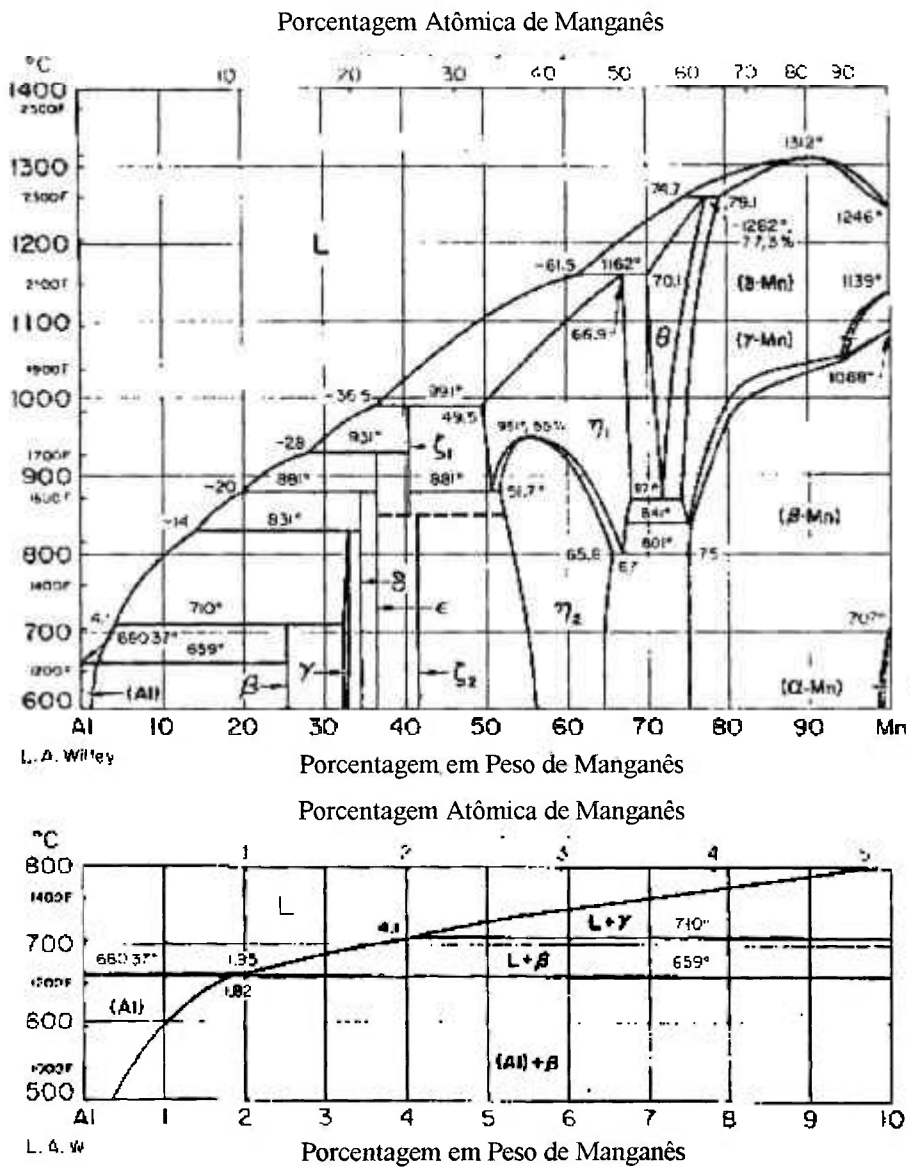


Fig. 1.2 – Diagrama binário de fases Al-Mn<sup>(30)</sup>

A fase cristalina  $MnAl_6$  com composição eutética normalmente se precipita, formando cristais com cantos agudos e cristais primários em forma de agulhas.



A fase  $MnAl_4$  (33,7% em peso de manganês) é ortorrômbica, com parâmetros de rede  $a = 6,795\text{Å}$ ,  $b = 9,343\text{Å}$  e  $c = 13,897\text{Å}$ , possui 60 átomos por célula unitária e densidade de  $3,650\text{g/cm}^3$ . Em ligas contendo um teor mais elevado de manganês podem ser formadas várias outras fases, mas não serão citadas por não serem predominantes.

A maior alteração ocorrida no alumínio com a adição de manganês é o aumento da temperatura de fusão da liga. Tal efeito pode ser observado no diagrama de fases apresentado na Figura 1.2. Por outro lado, a temperatura de ebulição, o calor específico, o calor latente de fusão, o calor latente de vaporização e as correspondentes entropias, são muito pouco alteradas pela adição de manganês. Outras mudanças ocorridas nas ligas de Al-Mn são apresentadas nas Tabelas I e II.

Tabela I – Propriedades mecânicas do alumínio e das ligas Al-Mn

Liga	Velocidade de Resfriamento °C/s	Tensão Máxima de Ruptura (MN/m <sup>2</sup> )	Tensão de Escoamento (MN/m <sup>2</sup> )	% Crescimento Longitudinal	Dureza Vickers (MN/m <sup>2</sup> )
Al 99,99%		45	15	60	120
Al 99%		90	35	40	230
Al 99,99% + 1% Mn		65	24	40	220
Al + 1,25% Mn (comum)	< 1	110	41	35	280
Al + 1,25% Mn (comum)	10 <sup>-2</sup>	160	70	15	-
Al + 1,25% Mn (comum)	10 <sup>-4</sup> - 10 <sup>-5</sup>	180	160	5	-

Tabela II – Resistência a fadiga de algumas ligas

Liga	Tempera	Resistência a fadiga (MN/m <sup>2</sup> )
Al 99%	Recozido	30
	Endurecido	55
Al 1,2% Mn	Recozido	38
	Endurecido	60
Al 0,6% Mg, 0,5% Mn	Recozido	50
	Endurecido	75
Al 3% Mg, 0,3% Mn	Recozido	70
	Endurecido	90
Al 4,5% Cu, 1% Mg	T4*	100
	T6*	130
Al 4,5% Cu, 1% Mg, 0,6% Mn	T4*	120
	T6*	150

\* Tratamentos térmicos aplicados a produtos visando obter estados estáveis. Pode ser feito com encruamentos intermediários:

T4 = solubilizado e envelhecido naturalmente

T6 = envelhecido artificialmente

Para identificar as ligas de alumínio trabalháveis é usado um sistema de designação numérica de quatro dígitos (conforme NBR 6834) - 1991 (Tabela III). O primeiro dígito indica o Grupo de liga, o segundo dígito indica modificações da liga original ou dos limites de impurezas e os dois últimos dígitos identificam a liga de alumínio (para ligas do Grupo 2XXX até 8XXX) ou indicam a pureza do alumínio para o Grupo 1XXX.

Tabela III - Sistema de classificação de ligas

<b>Grupo</b>	<b>Principal Elemento da Liga</b>
1XXX	Alumínio não ligado de pureza mínima = 99,00%
2XXX	Cobre
3XXX	<i>Manganês</i>
4XXX	Silício
5XXX	Magnésio
6XXX	Magnésio e Silício
7XXX	Zinco
8XXX	Outros Elementos
9XXX	Série não utilizada

As ligas de Al-Mn geralmente usadas para a produção dos principais tipos de produtos de alumínio extrudados podem ser vistas na Tabela IV.

Tabela IV - Limites de Composição Química <sup>(a)</sup> <sup>(b)</sup>

Disposição	3002	3102	3003	3103	3203	3303	3004	3005	3105	3006
Si	0,08	0,40	0,6	0,50	0,6	0,6	0,30	0,6	0,6	0,50
Fe	0,10	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
Cu	0,15	0,10	0,05 a 0,20	0,10	0,05	0,05 a 0,20	0,25	0,30	0,30	0,10 a 0,30
Mn	0,10 a 0,25	0,05 a 0,40	1,0 a 1,5	0,9 a 1,5	1,0 a 1,5	1,0 a 1,5	1,0 a 1,5	1,0 a 1,5	0,30 a 0,8	0,50 a 0,8
Mg	0,05 a 0,20	0	0	0,30	0	0	0,8 a 1,3	0,20 a 0,6	0,20 a 0,8	0,30 a 0,6
Cr	0	0	0	0,10	0	0	0	0,10	0,20	0,20
Ni	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Zn	0,05	0,30	0,10	0,20	0,10	0,30	0,25	0,25	0,40	0,15 a 0,40
Ga	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
V	0,05	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Zr + Ti	0	0	0	0	0,10	(d)	0	0	0	0
Tl	0,03	0,10	0	0	0	0	0	0,10	0,10	0,10
Outros (cada)	0,03	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
(c) (total)	0,10	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
Alumínio	Restante									

(a) A composição é dada em porcentagem máxima, a menos que indicada como faixa ou mínimo.

(b) A fim de se determinar se as composições estão dentro dos limites indicados na Tabela IV, os valores obtidos através de análise devem ser arredondados ao mesmo número de casas decimais que têm o limite indicado, conforme estabelecido na norma NBR 5891.

(c) As análises são regulamentadas somente para os elementos cujos limites são indicados, exceto para alumínio não ligado. Se no decorrer das análises de rotina houver suspeita ou indicação da presença em excesso de outros elementos, novas análises devem ser feitas para determinar se o total destes elementos não está acima do indicado.

(d) 0,0008 máx. Be para eletrodos de solda e arame de metal de adição.

As principais aplicações das ligas Al-Mn são em equipamentos usados na indústria química e de refrigeração, e utensílios de cozinha<sup>(31)</sup>. Outras aplicações são na fabricação de latas para a indústria alimentícia e para o uso arquitetônico.

Várias técnicas de processamento podem ser usadas para se obter produtos acabados a partir de ligas metálicas. A escolha do método adequado depende de vários fatores, os mais importantes são as propriedades do metal a ser trabalhado, o tamanho e forma da peça final e o custo do processo. A Figura 1.3 apresenta uma possível classificação desses métodos<sup>(32)</sup>.

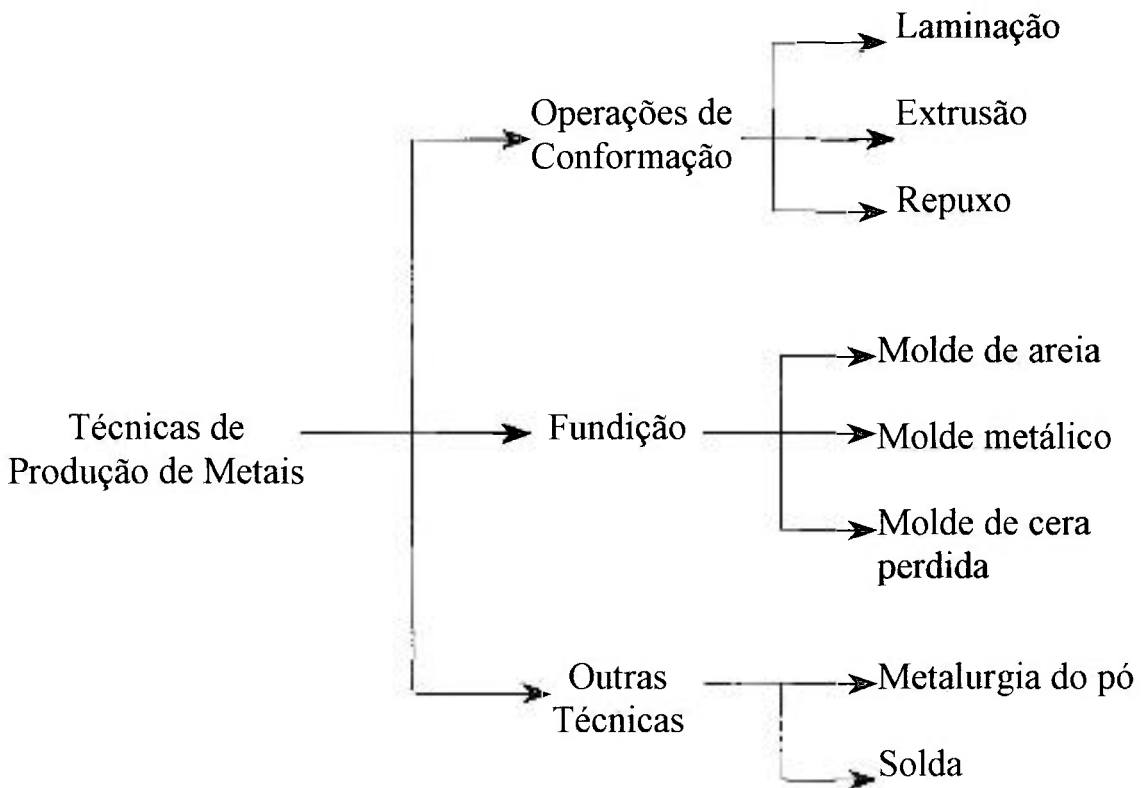


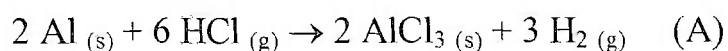
Fig. 1.3 - Classificação dos Principais Métodos de Produção

Geralmente quando um novo processo para a obtenção de um produto se mostra mais eficaz ou de menor custo em relação a um processo já existente, há um interesse em promover uma substituição, dependendo dos investimentos necessários.

O presente trabalho apresenta um processo diferenciado em relação aos processos convencionais para a produção de ligas de Al-Mn por aluminotermia. Esse método possui algumas vantagens que serão abordadas neste trabalho.

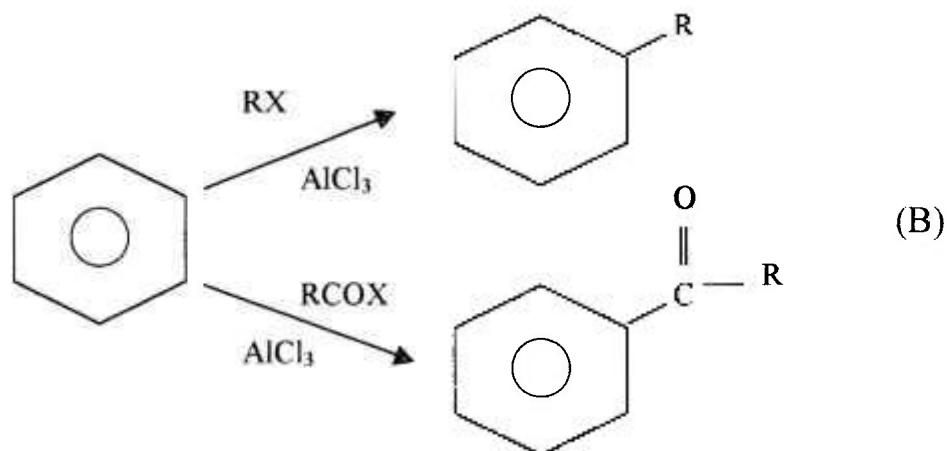
### **Cloreto de Alumínio**

Uma das maneiras de se obter o cloreto de alumínio é pela reação de alumínio metálico com um fluxo aquecido de ácido clorídrico gasoso<sup>(33)</sup>, conforme indica a reação (A). O alumínio desloca o hidrogênio produzindo uma reação de simples troca com o ácido clorídrico<sup>(34)</sup>.



O cloreto de alumínio anidro possui várias aplicações industriais, dentre elas destaca-se sua utilização como catalisador ácido, especialmente em reações do tipo Friedel-Crafts<sup>(35)</sup> (reação B), muito utilizada pela indústria petroquímica para o craqueamento do petróleo e na manufatura de plásticos e

lubrificantes, participando também como catalisador em diversas outras reações químicas.<sup>(36)</sup>



Na forma hexahidratada,  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , é utilizado na preservação de madeiras, como desinfetante para uso veterinário e bactericida na indústria alimentícia, para o refino de petróleo, fabricação de tinturas e papéis. Também é utilizado pela indústria de cosméticos na fabricação de desodorantes, devido à sua capacidade vasoconstritora.<sup>(37)</sup>

### Propriedades Químicas e Físicas do Cloreto de Alumínio

O cloreto de alumínio anidro puro possui coloração branca, sendo amarelo esverdeado quando impurezas estão presentes. O cloreto de alumínio apresenta um forte odor característico de ácido clorídrico, sublima ao ser aquecido em pequenas quantidades, volatilizando-se sem passar pelo estado líquido. Combinado com água, o cloreto de alumínio libera muito calor com

explosiva violência, sendo solúvel em água e praticamente em todos os solventes orgânicos.

O cloreto de alumínio hexahidratado possui aparência de cristais incolores, brancos ou ainda levemente amarelados. É inodoro ou possui um leve odor de ácido clorídrico. É solúvel em água, álcool, éter, glicerina e propilenoglicol.<sup>(37)</sup>

A maioria das substâncias moleculares possui geometria tridimensional. O  $\text{AlCl}_3$  anidro apresenta molécula trigonal, estando o átomo de alumínio no centro da molécula e circundado pelos átomos de cloro.<sup>(38)</sup>

## **Materiais Cerâmicos**

O sinergismo entre o desenvolvimento tecnológico, necessidades econômicas e fatores ambientais vem causando uma grande mudança na utilização de materiais. Esta mudança é no sentido de se substituir materiais tradicionalmente utilizados na indústria, principalmente os metais, por outros que tenham um melhor desempenho a um custo menor. Os materiais candidatos para esta substituição são plásticos, cerâmicas e compósitos. Dentre os materiais estruturais, as cerâmicas avançadas ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{SiC}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ) apresentam os maiores desafios, pois sua natureza frágil e estatística de



comportamento introduz uma alta complexidade nos projetos e no desenvolvimento destes materiais.

### **Campos de Aplicação das Cerâmicas Avançadas**

Embora, em geral, os produtos fabricados a partir de cerâmicas avançadas sejam de dimensões relativamente reduzidas, constituem-se, na maioria das vezes, em componentes fundamentais para a viabilização de produtos e equipamentos de alta tecnologia. Por esta razão, geram um considerável efeito multiplicador na economia, apresentando um índice de alavancagem estimado de 11 por 1. Isto significa que, para cada unidade monetária aplicada aos produtos fabricados a partir de cerâmicas avançadas, viabiliza-se ou exerce-se uma forte influência em um mercado de produtos 11 vezes superior.

Em função das características intrínsecas dos materiais cerâmicos, como baixa densidade, baixa condutividade térmica, alta resistência à corrosão e à abrasão e a capacidade de suportarem altas temperaturas sem se deformarem, além de outras características específicas presentes em alguns desses materiais como supercondutividade, condutividade iônica, propriedades nucleares, entre outras, a utilização desses materiais tem crescido de forma surpreendente em uma infinidade de aplicações nas mais diversas áreas do conhecimento

humano. Este crescimento é fruto dos avanços do conhecimento científico e tecnológico no campo da ciência e engenharia dos materiais ocorridos nas últimas décadas.

Merecem destaque especial as aplicações no campo da energia, como os combustíveis para reatores nucleares, os elementos moderadores e os materiais para reatores a fusão, os componentes de motores automotivos - que aumentam o rendimento e propiciam a utilização de combustíveis menos nobres, palhetas de turbinas, componentes de foguetes, ferramentas para corte de alta velocidade, implantes ósseos e dentários, brackets dentários, materiais de alta resistência à abrasão, como os guia fios na indústria de tecelagem, refratários especiais, componentes eletro-eletrônicos, e ainda, em produtos de consumo popular como facas, tesouras e equipamentos esportivos.

Apesar das dificuldades encontradas, esta família de materiais tem progredido consideravelmente em diversos campos da engenharia, podendo-se citar, por exemplo, que a sua aplicação em motores automotivos e Diesel, turbinas a gás, selos de bombas, ferramentas de corte, abrasivos, membranas, biomateriais, e refratários, vem ganhando forte consideração e expansão no mercado. Exemplos claros desta tendência são apresentados por montadoras de veículos automotivos, que vêm pesquisando materiais cerâmicos para aplicações a altas temperaturas desde os fins da década de 60 e desenvolvendo

processos de fabricação de componentes cerâmicos para motores automotivos desde 1979 e pelos projetistas de turbinas a gás que esperam perfazer uma economia de energia elétrica de US\$500.000/ano/100MW gerados com a utilização de cerâmicas na parte quente das turbinas.

### **Pós Cerâmicos**

Os materiais cerâmicos estão ganhando importância em vários campos tecnológicos, como aplicações estruturais e funcionais. Em cada um desses campos o efeito em corpos cerâmico tem a maior importância com respeito às propriedades dessas cerâmicas. O processo de fabricação ideal de materiais cerâmicos é baseado na existência de pós bem caracterizados em função do tamanho e distribuição de partículas, bem como de alta pureza com superfície específica definida.

Em caso de multicomponentes, é necessária alta homogeneidade dos componentes. Uma tecnologia ideal envolve o processamento de corpos cerâmicos livres de contaminação, com distribuição de poros unimodal na faixa nanométrica e a sinterabilidade das partículas deve ser suficientemente alta para permitir densificações a baixas temperaturas. A microestrutura desejada pode ser obtida por um controle do tratamento térmico.

As matérias-primas usadas quando se utilizam técnicas avançadas de processamento de pós apresentam tamanho de partículas na faixa de  $0,1\mu\text{m}$  a  $10\mu\text{m}$ . Existem poucas fontes comerciais e extrema dificuldade no processamento desses pós ultrafinos. A síntese e processamento de materiais de tamanho nanométrico tem se tornado um assunto interessante de pesquisa. As principais técnicas de preparação de cerâmicas são baseadas em vácuo ou plasma ou mesmo técnicas de precipitação de fases homogêneas. Como muitas dessas técnicas ainda são industrialmente inviáveis, há necessidade de se desenvolver novas técnicas de processamento para produção de matérias-primas finas.

As técnicas tradicionais de preparação de materiais cerâmicos envolvem as operações de mistura das matérias-primas, calcinação e moagem do produto. Os pós, obtidos desta forma, apresentam pouca homogeneidade química, diferentes formas e ampla faixa de distribuição de tamanho de partículas. Estas características influenciam no processamento e nas propriedades do corpo sinterizado, dificultando a reprodutibilidade.

Atualmente o desenvolvimento da indústria de componentes eletrônicos requer a miniaturização dos componentes, alta performance e reprodutibilidade. Estas características podem ser obtidas a partir da

uniformidade de empacotamento no corpo a verde e controle no desenvolvimento da microestrutura durante a sinterização.<sup>(39)</sup>

As propriedades das cerâmicas avançadas, bem como dos demais materiais, são fundamentalmente influenciadas pela qualidade das matérias-primas a partir das quais as mesmas são fabricadas e pela microestrutura final. Assim sendo, qualquer tentativa de controle das propriedades de um produto deve passar pelo entendimento das propriedades básicas dos materiais, bem como pelo processo de fabricação durante o qual a microestrutura final se desenvolve. O processo geral de fabricação das cerâmicas avançadas segue o esquema representado na Figura 1.4.



Fig. 1.4 - Fluxograma Esquemático do Processamento Cerâmico

O papel de cada uma dessas etapas e, principalmente, a relação entre elas no desenvolvimento da microestrutura responsável pelas propriedades finais do material, tem sido objeto de intensos estudos. Neste sentido, novos processos de obtenção de pós, conformação e sinterização, bem como novas técnicas de caracterização das propriedades, vêm sendo bastante estudados tanto sob o ponto de vista científico como tecnológico.

Os produtos classificados como sendo cerâmicas avançadas são elaborados, em sua grande maioria, a partir de insumos que necessitam de um rigoroso controle, tanto no processo de obtenção do pó, para garantir características importantes como pureza e distribuição granulométrica, quanto durante a conformação e tratamento térmico destes insumos em peças e produtos finais. Os materiais são elaborados visando a obtenção de propriedades que atendam a usos específicos.

O sucesso e a comercialização das cerâmicas avançadas de alto desempenho depende basicamente de dois fatores: a qualidade e baixo custo dos insumos, como pós e aditivos, e o aperfeiçoamento dos métodos de processamento. A capacidade de se encontrar formas eficientes de produção de materiais resistentes, especialmente de formas complexas e com seções espessas, é essencial para atender à demanda do mercado e a diversidade de produtos comercializados.

## Alumina

A palavra “*alumen*” era usada pelos romanos para indicar materiais com gosto adstringentes. Isto se deve ao fato de que formas impuras de sulfato de alumínio eram encontradas nas proximidades de regiões vulcânicas. Posteriormente os ingleses<sup>(40)</sup> adotaram o termo “alumina” para designar o composto  $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>(41)</sup>.

Atualmente uma grande variedade de produtos, com diferentes propriedades e aplicações, é produzida e comercializada internacionalmente devido à modernização da indústria da alumina, que existe há cerca de 100 anos, tempo relativamente curto se comparado com outras indústrias.

Sabe-se que a obtenção de alumina é feita por meio de processos que utilizam o alumínio metálico altamente puro. Também pode-se obter alumina pela recristalização e pirólise de sais de alumínio, como sulfatos, nitratos, cloretos e outros, ou ainda por de processos químicos com custos relativamente elevados que produzem alumina de alta pureza a partir da pirólise de cristais de cloreto de alumínio hexahidratado (CAH)<sup>(42)</sup> de acordo com a reação (C):



A alumina, em suas diversas formas, está intimamente ligada a nossa vida, estando presente em dentifrícios, em conversores catalíticos

automotivos, em isolantes térmicos e elétricos, em condensadores e microchips, em papéis e em outros produtos.

### **Propriedades da Alumina**

A alumina tem aparência de cristais brancos, alta temperatura de fusão (2072°C), alta dureza, é um excelente isolante elétrico devido a sua alta resistividade elétrica ( $1,2 \cdot 10^{13} \Omega/\text{cm}$  a 300°C), é praticamente insolúvel em água, solubiliza-se lentamente em soluções alcalinas produzindo hidróxidos e é praticamente insolúvel em solventes orgânicos apolares<sup>(43)</sup>.

### **Obtenção de Pós de Alumina**

A rota química para preparação de pós-cerâmicos ultrafinos na faixa nanométrica tem um potencial industrial muito importante. Para isto é preciso resolver alguns problemas como o baixo rendimento, dificuldade de preparar materiais multicomponentes com dopantes ou aditivos, evitar aglomeração na faixa de partículas nanométricas. Estes aspectos levam à consideração do problema do controle da superfície das partículas sólidas para obtenção de corpos cerâmicos densos. Por exemplo, a estabilização de uma suspensão é obtida através do controle da carga superficial para evitar agregação de partículas (controle do potencial zeta).



O controle da superfície das partículas, que é um problema de química coloidal ou química de superfície, não foi sistematicamente investigado com respeito a partículas cerâmicas muito finas, ou seja, com tamanhos da ordem de nanômetros.

Visando atender tais solicitações, várias rotas para a obtenção de pós ou corpos cerâmicos têm sido reportadas na literatura, sendo que as principais são: precipitação simultânea e coprecipitação, sol-gel<sup>(44)</sup>, síntese hidrotérmica, decomposição evaporativa de soluções e polimerização em meio orgânico<sup>(45)</sup>.

Outra técnica para a obtenção de pós ultra finos será apresentada neste trabalho, como resultado do processamento do subproduto da obtenção de ligas de Al-Mn.

### **Mercado Mundial e Aplicações das Cerâmicas Avançadas**

Japão e Estados Unidos são os dois maiores mercados de cerâmicas avançadas, com valores respectivos de US\$7,71 bilhões e US\$5,53 bilhões, em 1995. A situação da Europa é mais modesta, com mercados nacionais somando aproximadamente US\$1,5 bilhões. Não se dispõe de dados precisos sobre os mercados de outros países, além do Japão e dos Estados Unidos, o que dificulta particularmente a descrição do panorama mundial como um todo. De qualquer maneira, é notório que esses dois países lideram hoje a produção

e o consumo de cerâmicas avançadas e é provável que essa situação se mantenha no futuro.

A indústria de cerâmicas avançadas nos EUA tem aproximadamente 450 empresas. Este mercado, que inclui cerâmicas estruturais, cerâmicas eletrônicas, produtos para o meio ambiente, como catalisadores, substratos, membranas e revestimentos, estava estimado em US\$8,7 bilhões para o ano 2000, com uma taxa de crescimento, prevista, de 9,5% ao ano. Taxas de crescimento similares são esperadas para o mercado japonês e europeu, estimando-se para o ano 2000 US\$12,2 bilhões e US\$2,36 bilhões, respectivamente. Assim, o mercado mundial no ano 2000, deverá atingir aproximadamente US\$24 bilhões. A Tabela V mostra a distribuição, por segmento de aplicações, do mercado mundial de cerâmicas avançadas.

Tabela V - Mercado Mundial de Cerâmicas Avançadas,  
por Segmento de Aplicação.

<b>Segmento</b>	<b>Participação (%)</b>
Eletrônica	75
Revestimento	11
Estrutural	9
Meio Ambiente	5

No campo dos materiais cerâmicos especiais para fins estruturais, as pesquisas mostram que há um mercado expressivo a nível internacional e que,

estima-se ter movimentado em 2000 aproximadamente US\$2,1 bilhões, principalmente em aplicações voltadas para a resistência ao desgaste, membranas cerâmicas, ferramentas de corte, componentes para motores, trocadores de calor, componentes para uso biomédico, aeroespacial e de defesa, super abrasivos e refratários de elevado desempenho. Dentre as aplicações citadas, em ordem decrescente, os componentes voltados para aplicações que requerem elevada resistência à abrasão, refratários de elevado desempenho, membranas e ferramentas de corte respondem por aproximadamente 80% do mercado. Os componentes resistentes à abrasão e os refratários de elevado desempenho respondem por cerca de 60% da demanda.

### **Mercado no Brasil**

No Brasil, os dados disponíveis não são precisos ou estão desatualizados, mas observa-se um crescimento significativo do mercado nacional para os produtos cerâmicos classificados como avançados, seguindo a tendência mundial. Estudo realizado pela ABPTI indicava para o mercado brasileiro de produtos cerâmicos especiais em 1988 valores de cerca de US\$250 milhões, distribuídos por função conforme mostrado na Tabela VI.

Tomando-se como base a taxa de crescimento anual de 9,5% sinalizada para o mercado mundial, poderia ser estimado que, no final da década de 90, o mercado nacional corresponderia a cerca de US\$743 milhões. No entanto, admitindo-se que esse mercado tenha evolução semelhante ao europeu e que, em 2000, seu tamanho seja proporcional à razão entre os PIBs da Europa e do Brasil, é possível estimar, a partir da expectativa do mercado europeu para as cerâmicas avançadas (US\$2,36 bilhões) que o mercado nacional venha a se situar em torno de US\$200 milhões em 2000, o que parece ser um número mais confiável e conservador para aferir-se a potencialidade do mercado.

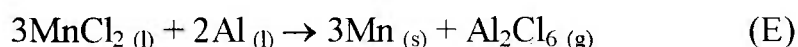
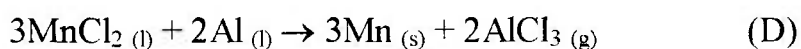
Tabela VI - Visão da Distribuição por Segmento do Mercado de Cerâmicas Avançadas no Brasil.

Área de Segmento	Participação (%)
Eletrônica	46
Estrutural	19
Ótica	17
Magnética	9
Nuclear	1
Outras	8

## Objetivos

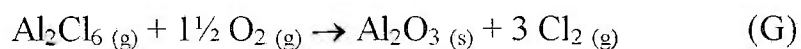
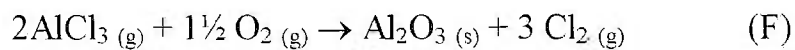
O presente trabalho propõe um novo processo para obtenção de ligas de Al-Mn, e em conseqüência, a síntese de pós de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a partir dos subprodutos, obter a liga Al-Mn a partir da fusão de alumínio com  $\text{MnCl}_2$ , determinar e caracterizar os produtos da reação e estimar a eficiência do processo.

O  $\text{MnCl}_2$  é reduzido permitindo a solubilização de átomos de manganês na matriz de alumínio, liberando cloro. O alumínio, embora sendo um metal, apresenta elevada energia de ionização para seus elétrons de valência, formando ligações covalentes com ametais, neste caso o cloro liberado do  $\text{MnCl}_2$ , produzindo  $\text{AlCl}_3$  e  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$  como subprodutos. A produção de  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$ , além do  $\text{AlCl}_3$ , está relacionada à propriedade dos compostos moleculares de formar macromoléculas<sup>(46)</sup>. Devido à temperatura em que a reação ocorre, a ausência de umidade permite produzir  $\text{AlCl}_3$  e  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$  na forma anidra. Estes compostos são posteriormente convertidos em  $\text{Al}_2\text{O}_3$  por calcinação. As reações (D) e (E) esquematizam os processos de obtenção dos cloretos anidros:



O manganês obtido pelas reações (D) e (E) difunde-se na matriz de alumínio, usado em excesso, formando uma liga metálica com alta concentração de manganês. Um dos motivos para que essa reação ocorra é devido a reatividade química do alumínio com o manganês<sup>(47)</sup>. Isso faz com que o alumínio desloque o manganês da molécula de cloreto de manganês, produzindo cloreto de alumínio e a liga Al-Mn. Essa liga é denominada ligamãe e poderá ser utilizada na produção de novas ligas de alumínio com menores teores de manganês. O presente processo permite a obtenção de ligas de Al-Mn com várias concentrações de manganês.

Os cloretos anidros liberados nas reações (D) e (E) podem ser convertidos em  $\text{Al}_2\text{O}_3$  através de uma reação de oxidação por calcinação conforme indicam as reações (F) e (G).



Tanto os cloretos anidros quanto o pó de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , óxido de características anfóteras<sup>(48)</sup>, possuem várias aplicações industriais.

## **2 - Parte Experimental**

### **2.1 - Caracterização dos Reagentes e Reações Químicas**

Inicialmente foram feitas análises semiquantitativas por fluorescência de raios X (WDXRF) para determinação do grau de pureza do alumínio e cloreto de manganês que serão utilizados como reagentes neste trabalho. Também foram feitas análises térmicas diferenciais (ATD) e termogravimétricas (TG) de amostras de alumínio e cloreto de manganês separadamente e de uma mistura destes compostos, para determinação das temperaturas de fusão dos reagentes, mudanças de fase e possíveis reações químicas envolvidas durante o aquecimento da mistura. Para estas análises utilizou-se o instrumento STA 209C (NETZSCH-Gerätebau GmbH Thermal Analysis). A velocidade de aquecimento foi de 10°C/min a partir da temperatura ambiente, até atingir a temperatura final de 900°C, sob atmosfera de argônio.

### **2.2 - Obtenção das Ligas de Al-Mn**

Foi utilizado alumínio 1100 trefilado, cortado em pequenos pedaços, e cristais de cloreto de manganês triturados. As diversas ligas foram obtidas

variando-se a concentração de cloreto de manganês conforme é indicado na Tabela VII.

Foram produzidas várias ligas, com diferentes concentrações de manganês, no intuito de se verificar as alterações das características dos produtos e a eficiência do processo.

Tabela VII - Relações aproximadas entre as massas utilizadas de cloreto de manganês e alumínio para produção das ligas de Al-Mn

<i>Código da Amostra</i>	<i>Massa de MnCl<sub>2</sub> (g)</i>	<i>Massa de Al (g)</i>	<i>M<sub>MnCl<sub>2</sub></sub> : M<sub>Al</sub></i>
L-01	2,5452	1,3689	2 : 1
L-02	3,0191	1,0134	3 : 1
L-03	3,3616	0,7398	5 : 1
L-04	3,4520	0,4538	7 : 1
L-05	3,5992	0,3728	9 : 1
L-06	1,9662	1,9386	1 : 1
L-07	1,0735	3,9166	1 : 3
L-08	0,6866	3,3766	1 : 5
L-09	0,5019	3,4947	1 : 7
L-12	1,0064	3,1567	1 : 3
L-13	1,3338	3,9718	1 : 3
L-14	1,0280	3,0325	1 : 3
L-15	0,9884	3,3060	1 : 3
L-16	0,9938	3,0909	1 : 3

Essas ligas foram inicialmente produzidas utilizando-se um forno de indução marca HWG, em cadinho de alumina dentro de um cadinho de grafite, posicionadas no interior de um tubo de quartzo e mantidas sob atmosfera de



argônio, que proporcionou tanto a proteção do cadinho de grafite, como o arraste dos produtos voláteis da reação. A temperatura máxima atingida para a produção das ligas variou entre 850°C e 1.000°C. As amostras foram mantidas à temperatura máxima durante três minutos. A velocidade média de aquecimento foi de 70°C/min a partir da temperatura ambiente. Em seguida, as amostras foram resfriadas no forno. A Figura 2.1 mostra o diagrama esquemático do arranjo experimental.

Durante o aquecimento observou-se a liberação de vapores no interior do tubo de quartzo. Esses vapores comprovam a presença de cristais de água no cloreto de manganês, observada previamente através das análises térmicas. Durante a fusão dos reagentes observou-se a formação de uma fumaça esbranquiçada, provavelmente  $\text{AlCl}_3$  e  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$  anidros, que foi condensada e recolhida para análise. O aquecimento ainda foi mantido até um minuto após o término da produção da fumaça branca, sendo o forno desligado a seguir.

As aparências das ligas obtidas variaram desde o aspecto metálico, para amostras com maiores concentrações de alumínio, até uma aparência rochosa rósea, para amostras com maiores concentrações de cloreto de manganês. Nas amostras com concentrações de alumínio e cloreto de manganês na razão de 1:1, as ligas obtidas são frágeis e quebradiças e possuem coloração cinza escura ou preta.

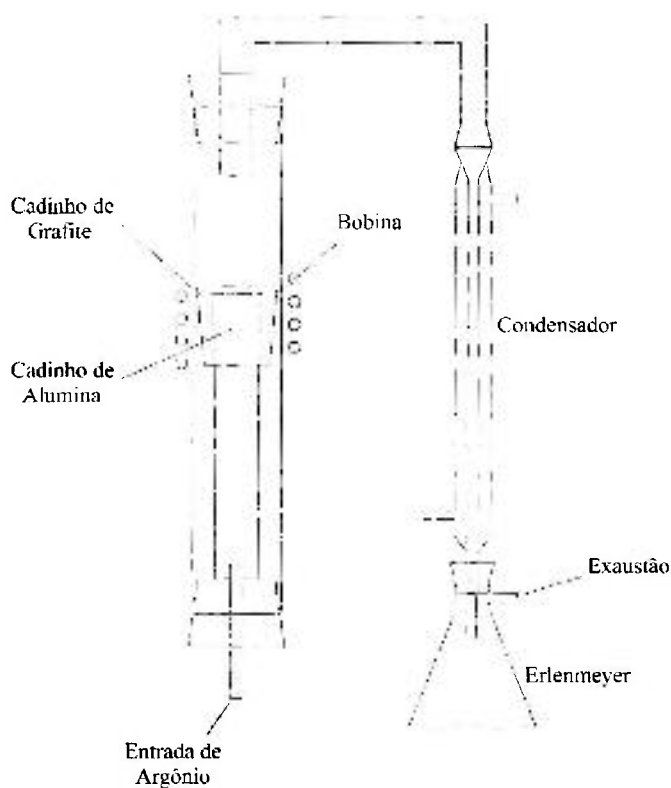


Fig. 2.1 – Arranjo experimental para produção de ligas de Al-Mn em um forno de indução

Posteriormente, para obter-se um controle mais preciso das variáveis do processo, principalmente da temperatura, as ligas de Al-Mn passaram a ser produzidas em um forno tubular resistivo em substituição ao forno de indução. A utilização do forno tubular resistivo mostrou-se mais apropriada para obter amostras em maiores quantidades e um controle de temperatura mais preciso. As amostras produzidas no forno resistivo foram aquecidas até

aproximadamente 800°C, com velocidade de aquecimento de 20°C/min e mantidas nessa temperatura por 20min, até que não se observasse mais a liberação da fumaça branca, provavelmente relacionada à liberação de  $\text{AlCl}_3$  e  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$  anidros. A Figura 2.2 mostra um diagrama esquemático desse arranjo experimental.

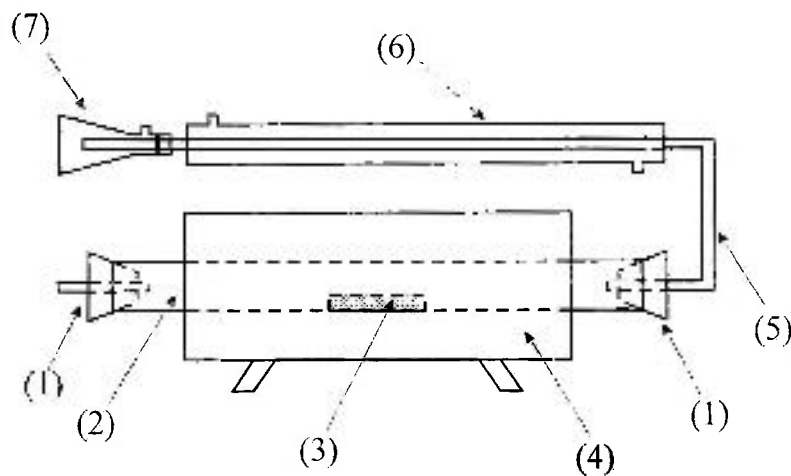


Fig. 2.2 – Arranjo Experimental para produção de ligas de Al-Mn utilizando-se um Forno Tubular Resistivo

- (1)Tubo de vidro e rolha de borracha, entrada de argônio
- (2)Tubo de alumina
- (3)Navícula de alumina, contendo cloreto de manganês e alumínio
- (4)Forno elétrico tubular
- (5)Tubo de vidro em U

(6) Condensador

(7) Erlenmeyer, coleta do subproduto ( $\text{AlCl}_3$  e  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$ ), saída de gás

A reação entre a mistura de alumínio e cloreto de manganês ocorreu sob atmosfera dinâmica de argônio, para impedir a oxidação do alumínio e proporcionar o arraste dos produtos voláteis da reação. O gás argônio entra pelo tubo (1), a reação ocorre na navícula (3), a liga Al-Mn permanece na navícula, os vapores e gases produzidos juntamente com os subprodutos da reação são arrastados pelo tubo em U (5) e passam pelo condensador (6).

### **2.3 - Caracterização das Ligas Al-Mn**

As ligas Al-Mn foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) (Philips modelo XL 30) para a caracterização microestrutural e determinação de homogeneidade, por análise térmica diferencial (ATD) (TA modelo 2100) para determinação da temperatura de fusão e ainda por absorção atômica e titulação com oxalato para a determinação da quantidade de manganês presente.

## 2.4 - Coleta do Subproduto

O subproduto da reação entre alumínio e cloreto de manganês, caracterizado visualmente como uma fumaça branca, trata-se de  $\text{AlCl}_3$  e  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$  anidros produzidos na forma gasosa, condensados e coletados no Erlenmeyer (7) (Figura 2.2). Uma parte do subproduto que fica depositada no tubo em U e no condensador é coletada e misturada ao pó retido no Erlenmeyer (7). Todo esse material é recolhido e deve ser mantido em um ambiente livre de umidade devido a sua alta capacidade higroscópica<sup>(49)</sup>, característica típica dos cloretos. Uma parcela do subproduto é perdida no arraste pelo fluxo de argônio, mesmo reduzindo-se a vazão do gás.

## 2.5 - Caracterização do Subproduto

O subproduto da reação entre alumínio e cloreto de manganês, uma mistura de  $\text{AlCl}_3$  e  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$ , foi analisado por difratometria de raios X (Bruker-AXS modelo D8-Advance) para a determinação das fases cristalinas presentes.

Uma pequena parcela do material foi exposta ao ar para comprovar sua capacidade higroscópica.

## **2.6 - Obtenção de $\alpha$ -alumina**

O subproduto coletado conforme descrito na seção anterior foi calcinado em um forno tubular resistivo, na faixa de temperatura de 1100°C a 1600°C ao ar. Foram escolhidas quatro amostras desse subproduto designadas como C-01, calcinada a 1.100°C, C-02, calcinada a 1.600°C, C-04, calcinada a 1.400°C e C-05, calcinada a 1.200°C. As amostras foram aquecidas a uma velocidade de 15°C/min a partir da temperatura ambiente e mantidas à temperatura máxima por um período de duas horas. O resfriamento durou de 2 a 3 horas no próprio forno desligado.

## **2.7 - Caracterização da $\alpha$ -alumina**

A  $\alpha$ -alumina obtida a partir do subproduto calcinado foi analisada por microscopia eletrônica de varredura para a caracterização microestrutural, por espectrometria de energia dispersiva (EDS), para determinação da composição química e por difratometria de raios X, para a determinação das fases.

## **2.8 - Rendimento do Processo**

Foi efetuado o cálculo do rendimento do processo, levando em consideração as quantidades de liga, cloretos e  $\alpha$ -alumina obtidos ao longo de todo o processo.

### 3 - Resultados e Discussão

#### 3.1 - Caracterização Química e Física dos Reagentes

Os resultados obtidos por meio das análises semiquantitativas por fluorescência de raios X (WDXRF) do alumínio e do cloreto de manganês utilizados neste trabalho são apresentados nas Tabelas VIII e IX.

Tabela VIII - Composição química do alumínio

<i>Elemento</i>	<i>Concentração (% peso)</i>	<i>Elemento</i>	<i>Concentração (% peso)</i>
Al	> 99,824	Cu	0,006
Si	0,062	Zn	0,011
P	0,002	Mn	0,001
S	0,030	Ti	0,001
Fe	0,056	Co	< 0,001
Ni	0,005	Mg	< 0,001

Tabela IX - Composição química do cloreto de manganês

<i>Elemento</i>	<i>Concentração (% peso)</i>	<i>Elemento</i>	<i>Concentração (% peso)</i>
Cl	52,7	Cr	0,133
Mn	39,5	Al	0,127
Ca	0,63	Ni	0,101
K	0,22	Sr	0,098
Mg	0,943	Pb	0,071
Fe	0,744	Br	0,056
S	0,371	Cu	0,044
Si	0,309	As	0,018
Na	0,278	P	< 0,010
Zn	0,244		

A curva ATD obtida para o alumínio mostra um pico correspondente a uma reação endotérmica à temperatura de 676°C. Esse pico indica a fusão do alumínio (Figura 3.1). A massa inicial utilizada foi de 160,3mg e não observou-se variações de massa durante a análise termogravimétrica (Figura 3.2).

A curva ATD característica do cloreto de manganês apresenta picos endotérmicos a 163°C e 247°C (Figura 3.3), com perdas de massa de 9,75% e 10,86% respectivamente (Figura 3.4). Essa perda corresponde a evaporação dos cristais de água presentes no material. Outro pico também endotérmico na curva ATD a 630°C, indica a fusão do material, nesse caso sem perda de massa.

Também foi realizada a análise térmica diferencial da mistura alumínio e cloreto de manganês (Figura 3.5). Os picos correspondentes às reações endotérmicas são observados a 148°C e 224°C, devido à evaporação dos cristais de água presentes no cloreto de manganês. Existem ainda dois picos endotérmicos, aproximadamente a 630°C e 680°C, que correspondem respectivamente as fusões do cloreto de manganês e do alumínio. Observa-se também reações exotérmicas a 652°C e 682°C, que correspondem às reações (D) e (E), citadas anteriormente.



A perda de massa da mistura corresponde à mesma perda ocorrida no cloreto de manganês, devido a evaporação dos cristais de água, que ocorre até aproximadamente 224°C. A massa da mistura permanece inalterada até 620°C. A partir dessa temperatura ocorre uma nova perda, quase contínua, até o término da análise térmica (Figura 3.6).

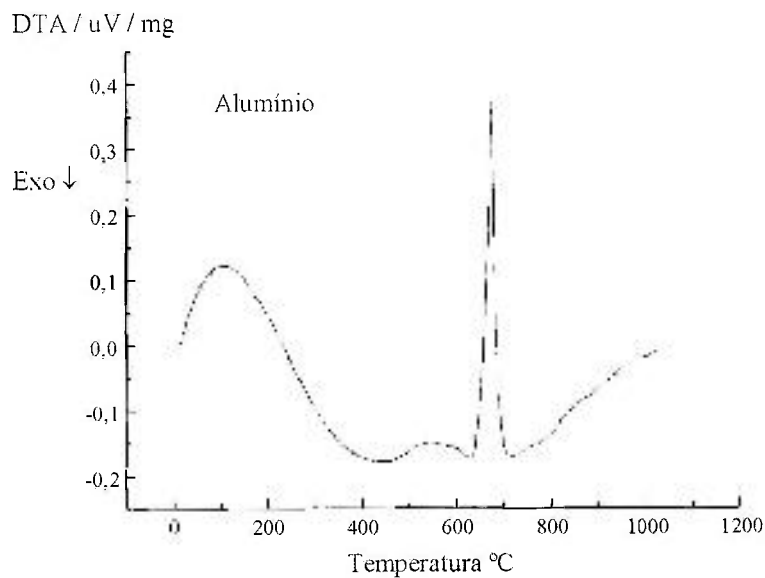


Fig. 3.1 - Curva ATD do alumínio

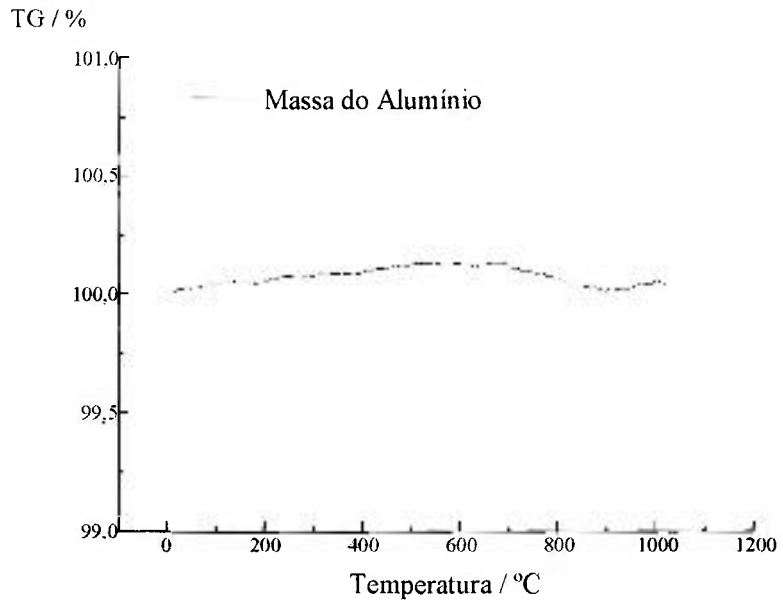


Fig. 3.2 - Curva TG do alumínio.

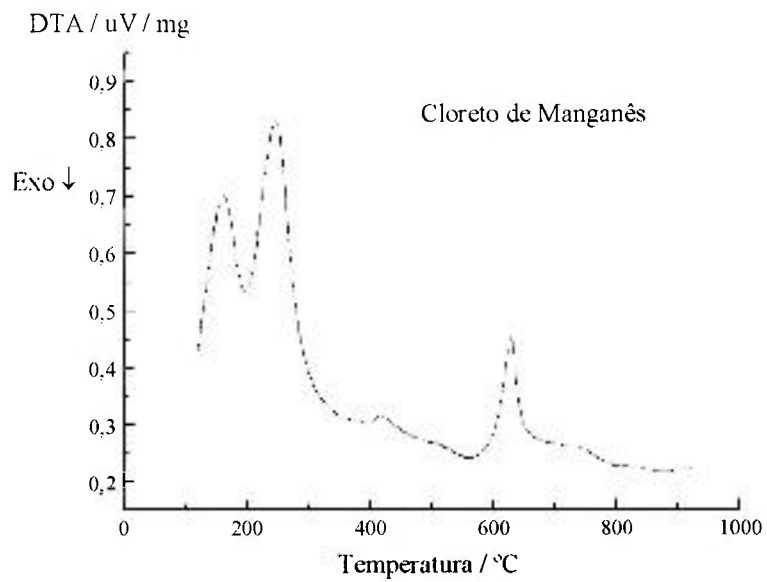


Fig. 3.3 - Curva ATD do cloreto de manganês

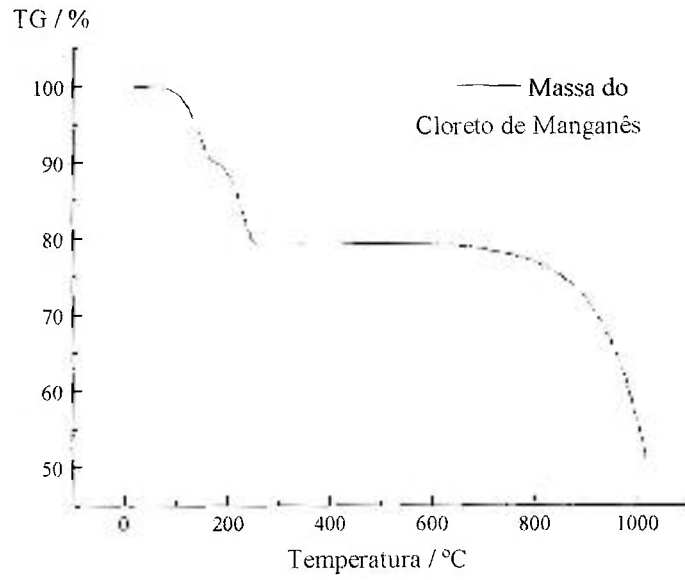


Fig. 3.4 - Curva TG do cloreto de manganês

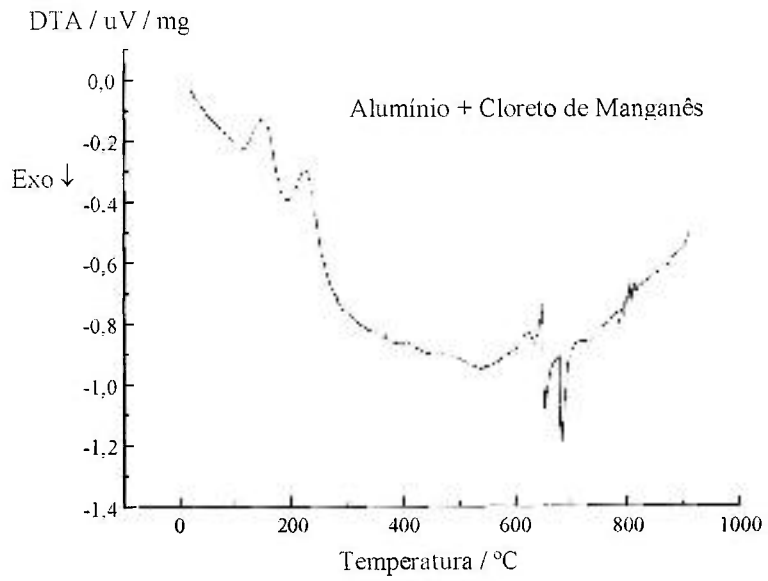


Fig. 3.5 - Curva ATD da mistura alumínio e cloreto de manganês

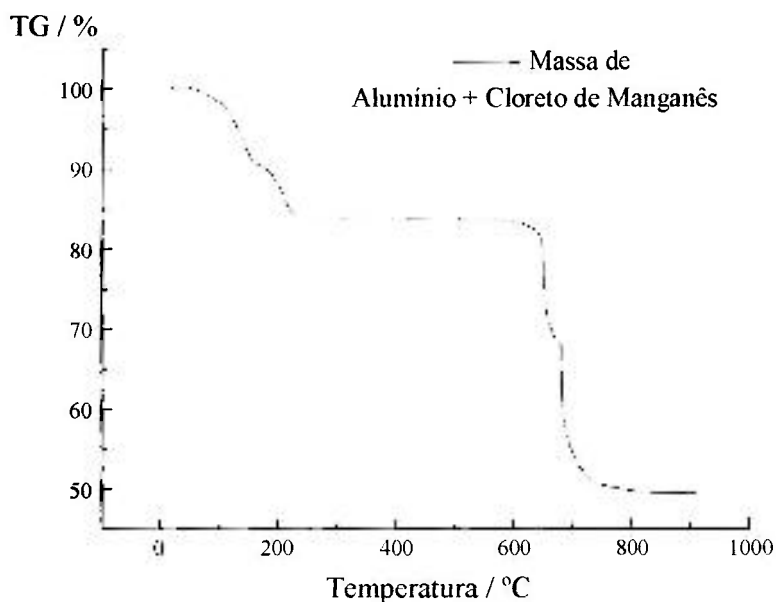
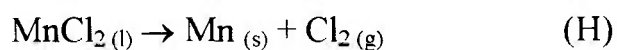


Fig. 3.6 - Curva TG da mistura alumínio e cloreto de manganês

### 3.2 - Cálculo Termodinâmico da Reação

Através do cálculo da Energia Livre de Gibbs<sup>(50)</sup> ( $\Delta G^\circ_T$ ) pode-se estimar a espontaneidade termodinâmica de uma reação. No presente trabalho, investigamos a ocorrência das reações (D) e (E).

Para a reação:



Tem-se:

$$\Delta G^\circ_{298\text{K} < T < 993\text{K}} (\text{cal}) = 116.300 + 8,37 \cdot T \cdot \log T - 56,0 \cdot T \quad (3.1)$$

$$\Delta G^\circ_{993\text{K} < T < 1.373\text{K}} (\text{cal}) = 107.970 + 9,11 \cdot T \cdot \log T - 49,15 \cdot T \quad (3.2)$$

Para a reação:



Tem-se:

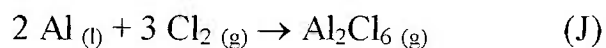
$$\Delta G^{\circ}_{298\text{K} < T < 933\text{K}} (\text{cal}) = - 21.360 + 11,75 \cdot T \cdot \log T - 76,5 \cdot T \quad (3.3)$$

$$\Delta G^{\circ}_{453\text{K} < T < 933\text{K}} (\text{cal}) = - 138.160 + 2,48 \cdot T \cdot \log T + 4,75 \cdot T \quad (3.4)$$

$$\Delta G^{\circ}_{933\text{K} < T < 2.000\text{K}} (\text{cal}) = - 25.860 + 11,8 \cdot T \cdot \log T - 71,9 \cdot T \quad (3.5)$$

$$\Delta G^{\circ}_{993\text{K} < T < 1.373\text{K}} (\text{cal}) = - 140.400 + 2,5 \cdot T \cdot \log T + 7,05 \cdot T \quad (3.6)$$

Para a reação:

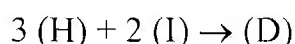


Tem-se:

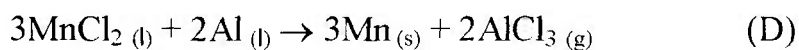
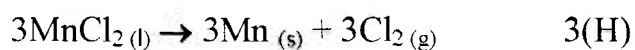
$$\Delta G^{\circ}_{453\text{K} < T < 933\text{K}} (\text{cal}) = - 304.440 + 4,95 \cdot T \cdot \log T + 4,23 \cdot T \quad (3.7)$$

Como já foi dito anteriormente, a reação ocorre a 682°C/955K, portanto as equações (3.2) e (3.6), usadas para cálculos entre 993K e 1.373K, serão desconsideradas no estudo da espontaneidade termodinâmica da reação.

Para a formação de  $\text{AlCl}_3$ , tem-se:



Ou seja:



Para a reação (H):

$$\Delta G^\circ_{298\text{K} < T < 993\text{K}} (\text{cal}) = 116.300 + 8,37 \cdot T \cdot \log T - 56,0 \cdot T \quad (3.1)$$

(erro  $\pm 1.000$  cal)

$$\Delta G^\circ_{933\text{K}} = 86.640,21 \text{ cal}$$

Para a reação (I):

$$\Delta G^\circ_{298\text{K} < T < 933\text{K}} (\text{cal}) = -21.360 + 11,75 \cdot T \cdot \log T - 76,5 \cdot T \quad (3.3)$$

(erro  $\pm 3.000$  cal)

$$\Delta G^\circ_{933\text{K}} = -60.978,14 \text{ cal}$$

ou

$$\Delta G^\circ_{453\text{K} < T < 933\text{K}} (\text{cal}) = -138.160 + 2,48 \cdot T \cdot \log T + 4,75 \cdot T \quad (3.4)$$

(erro  $\pm 5.000$  cal)

$$\Delta G^\circ_{933\text{K}} = -126.565,91 \text{ cal}$$

ou

$$\Delta G^\circ_{933\text{K} < T < 2.000\text{K}} (\text{cal}) = -25.860 + 11,8 \cdot T \cdot \log T - 71,9 \cdot T \quad (3.5)$$

(erro  $\pm 3.000$  cal)

$$\Delta G^{\circ}_{933K} = -60.942,84 \text{ cal}$$

No caso  $3 \text{ (H)} + 2 \text{ (I)} \rightarrow \text{(D)}$  os cálculos da Energia Livre de Gibbs apresentam os seguintes resultados.

$$\Delta G^{\circ}_{933K} = 3 \cdot (86.640,21) + 2 \cdot (-60.978,14) = 137.964,35 \text{ cal}$$

ou

$$\Delta G^{\circ}_{933K} = 3 \cdot (86.640,21) + 2 \cdot (-126.565,91) = 6.788,81 \text{ cal}$$

ou

$$\Delta G^{\circ}_{933K} = 3 \cdot (86.640,21) + 2 \cdot (-60.942,84) = 138.034,95 \text{ cal}$$

Em todos os casos, não importa qual aproximação for adotada para o cálculo,  $\Delta G^{\circ} > 0$ , portanto nesta temperatura a reação (D) *não é termodinamicamente espontânea*.

Mas o erro admitido para a reação (H) é de  $\pm 1.000 \text{ cal}$  na equação (3.1) e para a reação (I) é de  $\pm 3.000 \text{ cal}$  na equação (3.3),  $\pm 5.000 \text{ cal}$  na equação (3.4) e  $\pm 3.000 \text{ cal}$  na equação (3.5). Refazendo os cálculos considerando-se esses erros de maneira a favorecer a reação obtém-se:

$$\Delta G^{\circ}_{933K} = 3 \cdot (86.640,21 - 1.000) + 2 \cdot (-60.978,14 - 3.000)$$

$$\Delta G^{\circ}_{933K} = 128.964,35 \text{ cal} \tag{3.8}$$

ou

$$\Delta G^{\circ}_{933K} = 3 \cdot (86.640,21 - 1.000) + 2 \cdot (-126.565,91 - 5.000)$$

$$\Delta G^{\circ}_{933K} = -6.211,19 \text{ cal} \quad (3.9)$$

ou

$$\Delta G^{\circ}_{933K} = 3 \cdot (86.640,21 - 1.000) + 2 \cdot (-60.942,84 - 3.000)$$

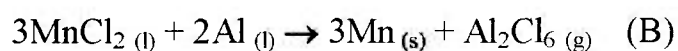
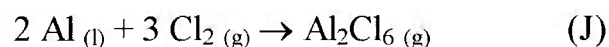
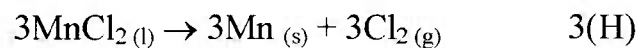
$$\Delta G^{\circ}_{933K} = 129.034,95 \text{ cal} \quad (3.10)$$

Obteve-se  $\Delta G^{\circ} > 0$  para os cálculos das equações (3.8) e (3.10) e, portanto, a reação (D) nestes casos ***não é termodinamicamente espontânea***.

Já, para a equação (3.9), observa-se que  $\Delta G^{\circ} < 0$ , portanto a reação (D) ***é termodinamicamente espontânea***.

Outra possibilidade é a formação de  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$ , como é indicado na reação (E).

Para que isso ocorra, considera-se que  $3(\text{H}) + (\text{J}) \rightarrow (\text{E})$ :



Novamente tem-se para a reação (H), na temperatura de 955K (682°C):



$$\Delta G^{\circ}_{298K < T < 993K} (\text{cal}) = 116.300 + 8,37 \cdot T \cdot \log T - 56,0 \cdot T \quad (3.1)$$

(erro  $\pm 1.000$  cal)

$$\Delta G^{\circ}_{933K} = 86.640,21 \text{ cal}$$

Para a reação (J):

$$\Delta G^{\circ}_{453K < T < 933K} (\text{cal}) = -304.440 + 4,95 \cdot T \cdot \log T + 4,23 \cdot T \quad (3.7)$$

(erro  $\pm 9.000$  cal)

$$\Delta G^{\circ}_{933K} = -286.313,13 \text{ cal}$$

No caso  $3 \text{ (H)} + \text{(J)} \rightarrow \text{(E)}$  o cálculo da Energia livre de Gibbs apresenta o seguinte resultado:

$$\Delta G^{\circ}_{933K} = 3 \cdot (86.640,21) + (-286.313,13) = -26.392,50 \text{ cal}$$

Obtém-se  $\Delta G^{\circ} < 0$ , portanto, nesta temperatura a reação (E) *é termodinamicamente espontânea*.

Mas o erro admitido para a reação (J) é de  $\pm 9.000$  cal – equação (3.7) – e para a reação (H) é de  $\pm 1.000$  cal – equação (3.1). Refazendo-se os cálculos considerando-se a soma desses erros de maneira a desfavorecer a reação tem-se:

$$\Delta G^{\circ}_{933K} = 3 \cdot (86.640,21 + 1.000) + (-286.313,13 + 9.000)$$

$$\Delta G^{\circ}_{933K} = -14.392,50 \text{ cal}$$

Continua-se obtendo  $\Delta G^\circ < 0$ , portanto, para temperatura de 933K, a reação (E) *é termodinamicamente espontânea*.

Os resultados dos cálculos de  $\Delta G^\circ$  indicam que a reação ocorre – fato comprovado experimentalmente. Mas outro importante fator a ser considerado é a cinética da reação, que se mostrou favorável devido à velocidade das reações (D) e (E).

Experimentalmente observou-se que, uma vez atingida a temperatura de fusão dos reagentes, inicia-se no mesmo instante a produção de uma fumaça branca,  $\text{AlCl}_3$  e  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$ . Mantendo-se ou aumentando-se essa temperatura, a reação perpetua durante aproximadamente cinco minutos antes de cessar.

### 3.3 - Ligas e Subprodutos

Observou-se que as ligas com razão entre massas  $\text{MnCl}_2:\text{Al}$  iguais a 1:3 são mais adequadas para a realização do presente estudo, uma vez que as ligas produzidas com massas de cloreto de manganês superiores a um terço da massa de alumínio deterioraram-se em pouco tempo. Para esta concentração de reagentes as ligas obtidas possuem 15% em peso de manganês.

O resultado das análises da concentração de manganês nas ligas obtidas foi determinado por absorção atômica e titulação com oxalato e é apresentado na Tabela X.

Tabela X – Concentração de manganês nas ligas

<b>Código da amostra</b>	<b>Teor de Mn (% peso)</b>	<b>Código da amostra</b>	<b>Teor de Mn (% peso)</b>
L-01	35,03	L-10	5,67
L-02	45,31	L-11	3,97
L-03	46,62	L-17	8,95
L-04	41,16	L-18	8,71
L-05	41,20	L-19	9,26
L-06	14,02	L-20	7,73
L-07	7,83	L-21	7,65

A liberação de fases gasosas provoca nas amostras uma certa porosidade. Observou-se que as amostras produzidas com maior concentração de cloreto de manganês têm maior porosidade, enquanto que as amostras produzidas com maior concentração de alumínio apresentam aspecto metálico sem porosidade visível a olho nu.

As ligas produzidas foram armazenadas ao ar e começaram a deteriorar-se poucos dias após sua obtenção. Observou-se então a formação de um pó com coloração bege recobrendo as ligas.

Como exposto anteriormente, há uma decomposição natural das ligas que contêm concentrações de manganês acima de 15%. Para evitar esta decomposição, foram escolhidas amostras com concentrações de manganês inferiores a 8% para a continuidade do trabalho. As ligas obtidas tiveram sua

homogeneidade confirmada por microscopia eletrônica de varredura e sua composição por fluorescência de raios X.

A amostra L-17 foi analisada por microscopia eletrônica de varredura, e o resultado é apresentado na Figura 3.7.

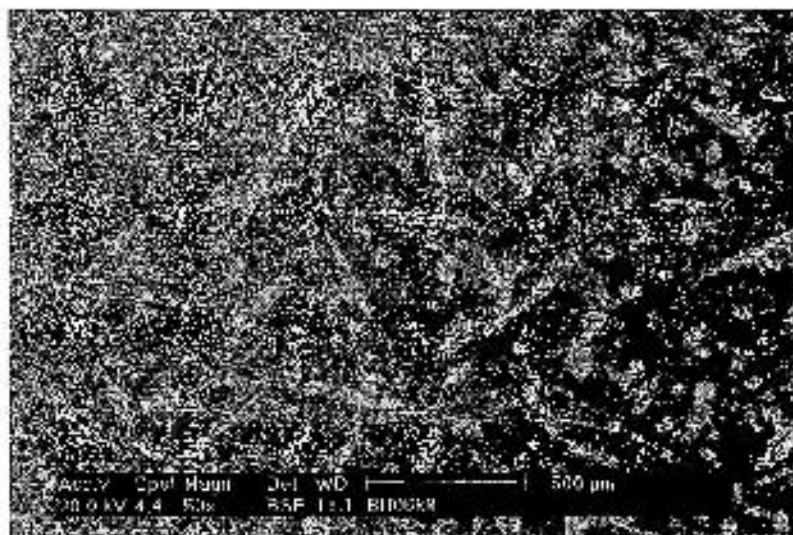


Fig. 3.7 - Microestrutura da amostra L-17  
obtida por microscopia eletrônica de varredura

A Figura 3.7 mostra a presença de alumínio (cor preta) e Al-Mn (cinza). Percebe-se que o manganês está bem distribuído, formando assim uma liga homogênea.

As amostras L-07 e L-09 foram analisadas por análise térmica diferencial para a determinação da temperatura de fusão. Os resultados são apresentados nas Figuras 3.8 e 3.9.

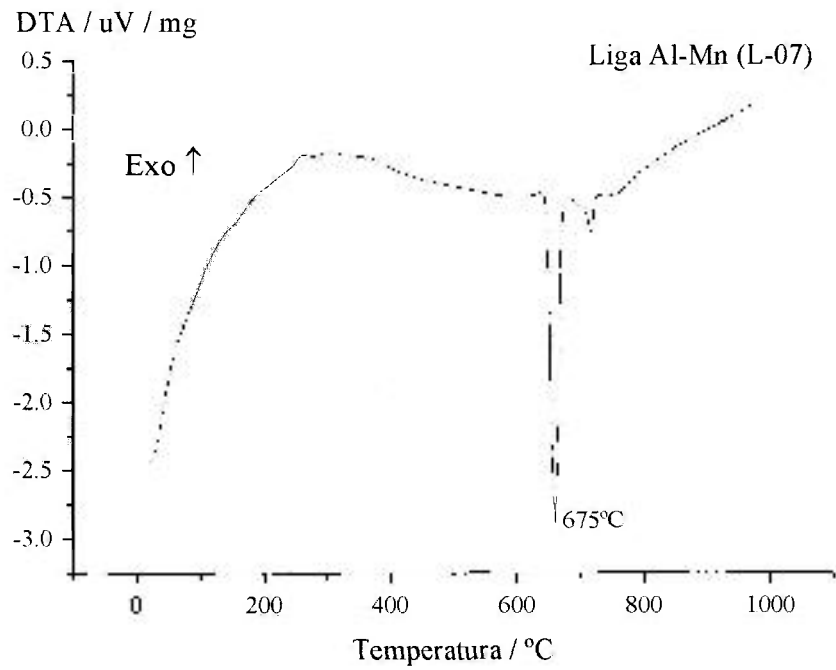


Fig. 3.8 - Curva ATD da liga L-07

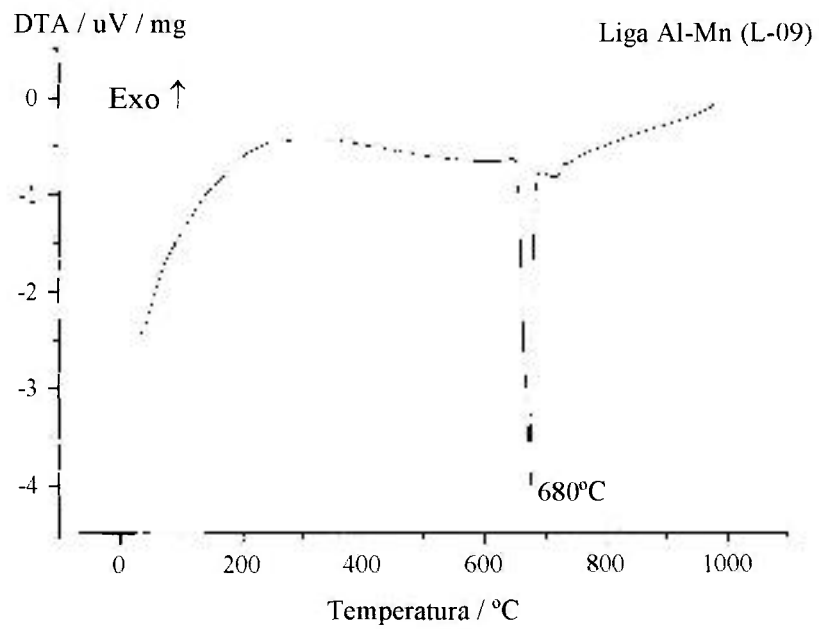


Fig. 3.9 - Curva ATD da liga L-09

A produção de cloretos anidros é diretamente proporcional à massa de alumínio utilizada na reação, portanto, quanto maior a concentração de alumínio na reação, maior a produção de  $\text{AlCl}_3$  e  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$ .

Um dos métodos para a produção de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  é por meio da calcinação dos cloretos, obtidos como subproduto das reações (D) e (E). Os pós de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  obtidos por esse método são muito finos e livres de impurezas, geralmente presentes nos pós de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  obtidos por outros métodos. A principal impureza presente na produção de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  é o sódio, que está presente em um dos processos de obtenção e possui grande afinidade pelo  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .<sup>(51)</sup>

A amostra C-01 não apresentou fases cristalinas em seu difratograma de raios X, por isso os mesmos não foram apresentados neste trabalho. Já as amostras C-02, C-04 e C-05, calcinadas por 2h a  $1.600^\circ\text{C}$ ,  $1.400^\circ\text{C}$  e  $1.200^\circ\text{C}$ , respectivamente, apresentaram difratogramas com picos correspondentes ao da fase  $\alpha$ -alumina (Figuras 3.10, 3.11 e 3.12).

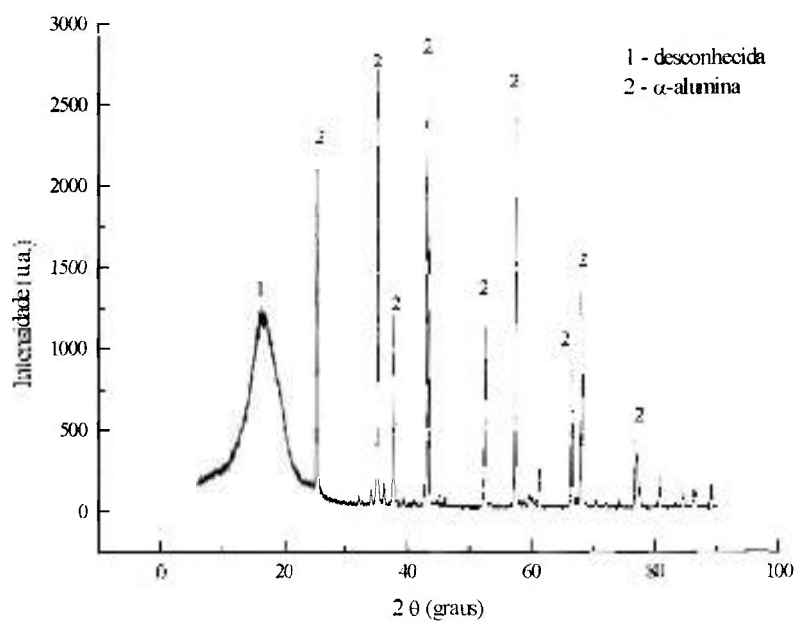


Fig. 3.10 - DRX da amostra C-02

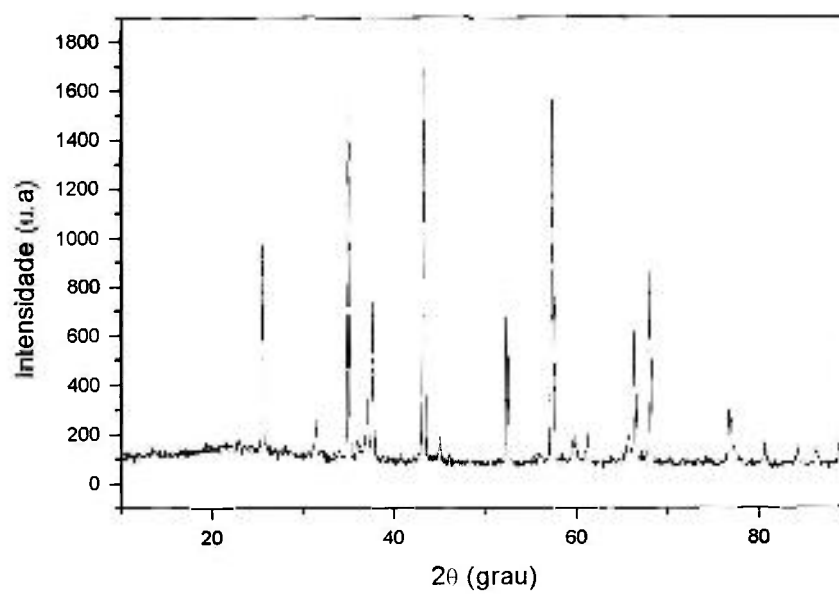


Fig. 3.11 - DRX da amostra C-04



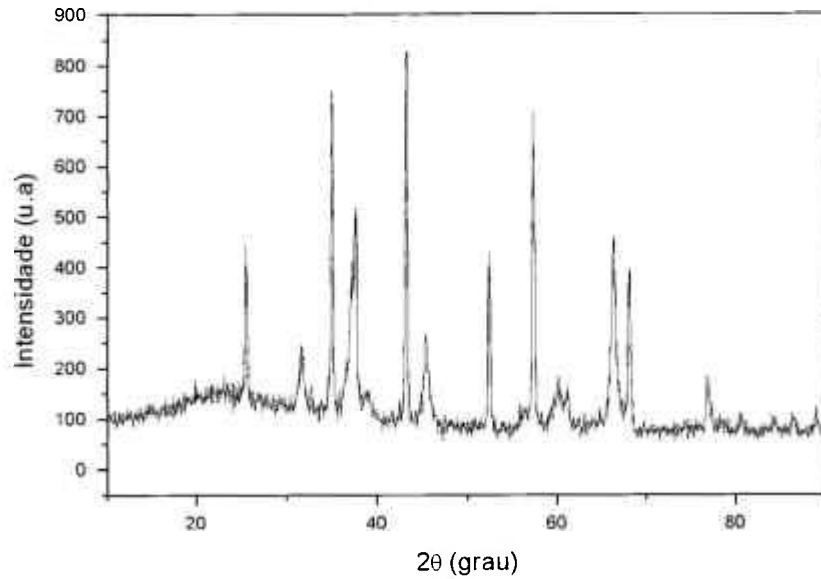


Fig.3.12- DRX da amostra C-05

As análises EDS realizadas nas amostras C-04 e C-05 confirmaram a presença de manganês. Os resultados são apresentados na Tabela XI.

Tabela XI – Concentração de alumínio, oxigênio e manganês nas amostras de  $Al_2O_3$

<b>Código da Amostra</b>	<b>C-04</b>	<b>C-05</b>
<b>Teor de Al (% peso)</b>	52	42
<b>Teor de O (% peso)</b>	41	53
<b>Teor de Mn (% peso)</b>	7	5

As análises por microscopia eletrônica de varredura nas amostras C-04 e C-05 mostram que o tamanho de partícula de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  é da ordem nanométrica, apesar de também estarem presentes partículas com dimensões superiores. As partículas encontram-se aglomeradas em ambas as amostras. Os resultados são apresentados nas Figuras 3.13 a 3.19.



Fig. 3.13 - Microestrutura da amostra C-04  
obtida por microscopia eletrônica de varredura

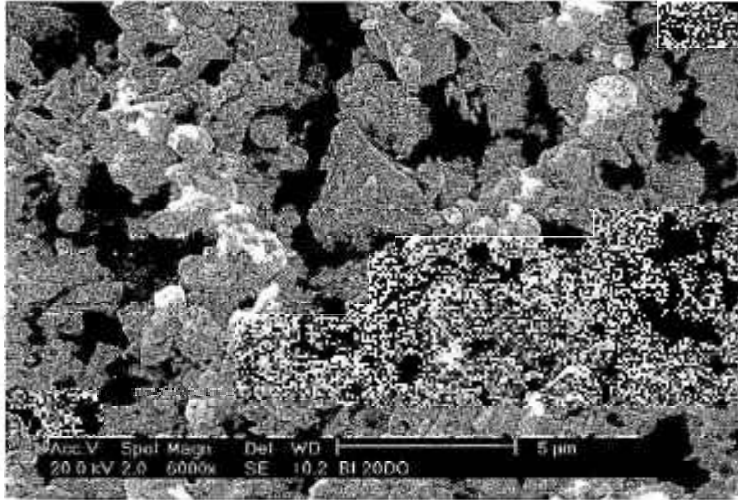


Fig. 3.14 - Microestrutura da amostra C-04 obtida por microscopia eletrônica de varredura

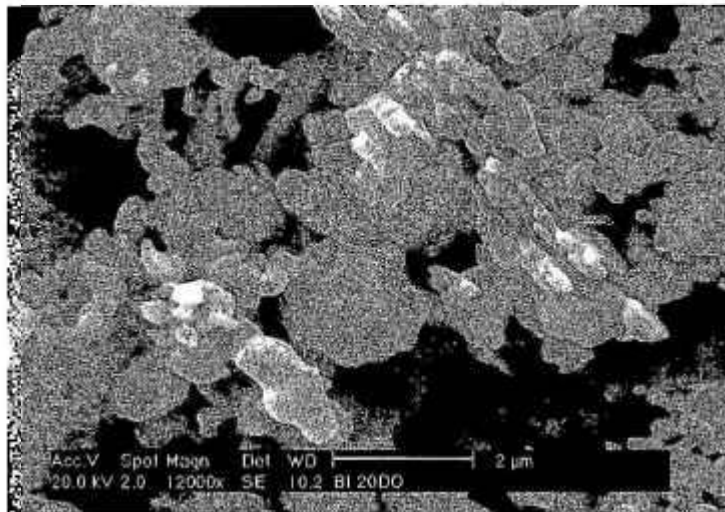


Fig. 3.15 - Microestrutura da amostra C-04 obtida por microscopia eletrônica de varredura

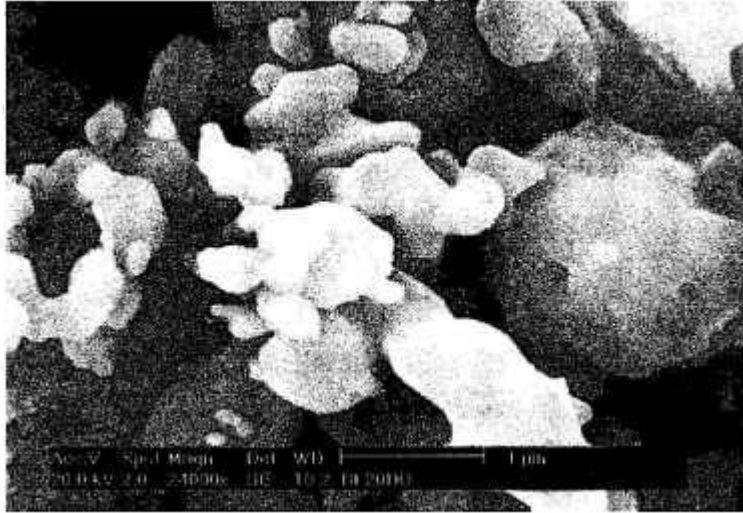


Fig. 3.16 - Microestrutura da amostra C-04  
obtida por microscopia eletrônica de varredura

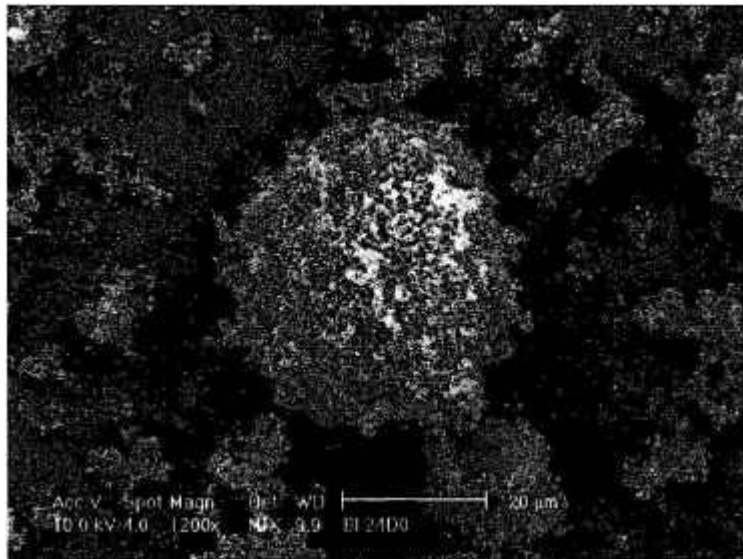


Fig. 3.17 - Microestrutura da amostra C-05  
obtida por microscopia eletrônica de varredura

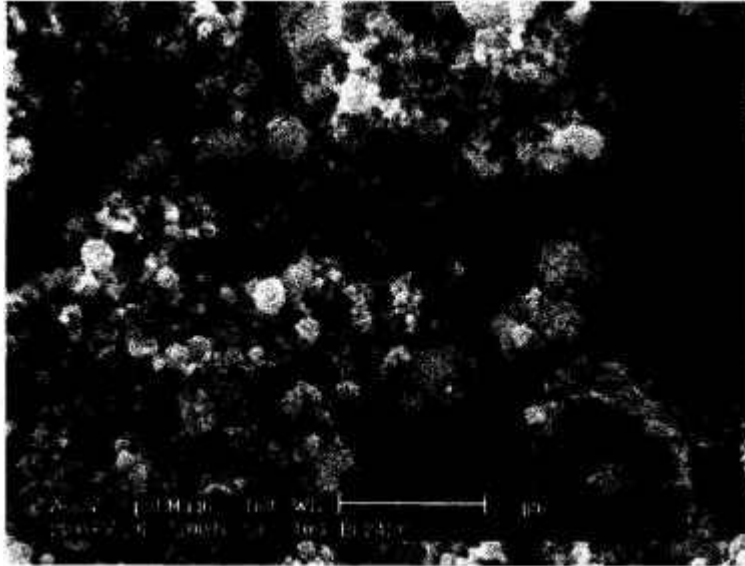


Fig. 3.18 - Microestrutura da amostra C-05  
obtida por microscopia eletrônica de varredura

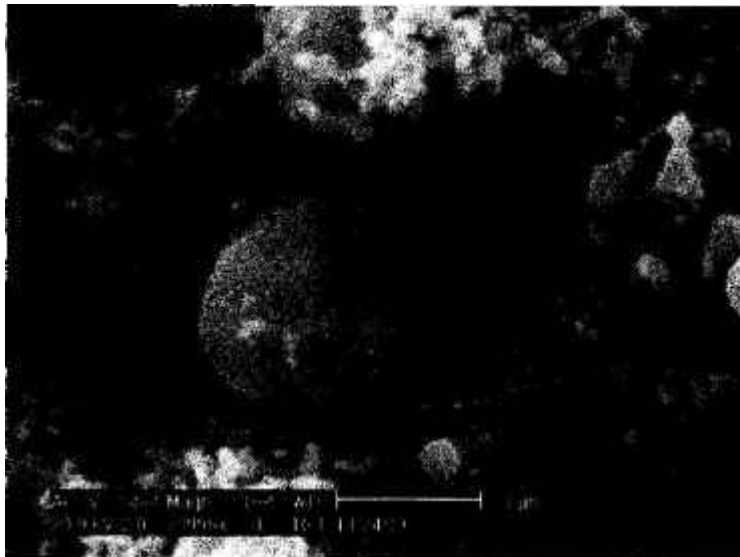


Fig. 3.19 - Microestrutura da amostra C-05  
obtida por microscopia eletrônica de varredura

Essas amostras possuem coloração rosada, devido à presença de manganês. A origem do manganês é o arraste causado pelo fluxo de argônio juntamente com os cloretos coletados durante a produção das ligas. Uma maneira de reduzir essa contaminação será citada posteriormente.

Foram também realizadas tentativas de aumentar o rendimento da coleta de  $\text{AlCl}_3$  e  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$ . Para isso, foram colocados condensadores de bolas contendo primeiramente cacos de vidro e posteriormente sílica-gel, no lugar do condensador mostrado na Figura 2.2, no intuito de proporcionar uma barreira mecânica mais eficaz, mas o sistema entupia devido ao acúmulo de pó na entrada do condensador. Em consequência desses resultados, esse procedimento foi abandonado.

Notou-se que, o posicionamento dos reagentes para a produção da liga, influenciava a liberação dos subprodutos. Quando a configuração da carga inicial era cloreto de manganês sob alumínio, a produção dos cloretos aumentava. Isso ocorre devido à densidade do alumínio ser maior do que a densidade do cloreto de manganês. Ao fundir-se, o alumínio infiltra pela ação da gravidade aumentando a superfície de contato com cloreto de manganês. Quando cloreto de manganês é colocado sobre alumínio, não há uma mistura adequada dos dois componentes durante a fusão e a superfície de contato fica restrita somente à interface entre as duas substâncias.

Devido a grande perda de material, arrastado pelo fluxo de argônio e depositado ao longo de todo o caminho percorrido no processo, não é possível calcular com precisão o rendimento na obtenção de  $\text{AlCl}_3$  e  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$ . Mas uma estimativa pode ser realizada.

### 3.4 - Cálculo dos Rendimentos

Para o cálculo dos rendimentos foram levadas em consideração as Leis ponderais das reações, as quais são: lei de conservação de massa (Lavoisier), lei de proporções constantes (Proust) e lei das proporções múltiplas (Dalton)<sup>(52,53)</sup>.

#### 3.4.1 - Rendimento na Produção da Liga Al-Mn

Para o cálculo do rendimento das reações (D) e (E) foi considerada a quantidade de manganês originada do cloreto de manganês que participa da produção da liga Al-Mn. Os resultados são mostrados na Tabela XII.

Tabela XII - Cálculo do rendimento das reações (D) e (E)

Código da amostra	L-18	L-19	L-20	L-21
Massa de Al (g)	2,9469	3,0232	3,0350	3,0892
Massa de $\text{MnCl}_2$ (g)	1,0471	0,9839	1,0083	0,9619
Massa da liga Al-Mn (g)	3,1725	3,1929	3,2187	3,2972
% em peso de Mn	8,71 %	9,26 %	7,73 %	7,65 %
Massa de Mn no $\text{MnCl}_2$ (g)	0,4571	0,4296	0,4401	0,4200
Massa de Mn na liga (g)	0,2763	0,2957	0,2488	0,2522
Rendimento da reação (%)	60	69	57	60

A porcentagem em peso e a massa de manganês presente no cloreto de manganês e na liga Al-Mn foram calculadas com base nas massas atômicas do alumínio, do manganês e do cloro.

O rendimento médio foi de 62%. Esse valor, relativamente baixo, é provavelmente devido à baixa resistência do cloreto de manganês à oxidação, uma vez que foi armazenado em condições que favoreceram a oxidação deste composto.

### **3.4.2 - Rendimento na Produção de Cloreto de Alumínio**

Não foi efetuado o cálculo do rendimento na produção de  $\text{AlCl}_3$  e  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$ , mas foi claramente constatado que a produção desses cloretos é muito maior se o alumínio ficar sobre o cloreto de manganês durante a fusão.

Ao derreter o alumínio cai pela ação da gravidade, pois sua densidade ( $2,699\text{g/cm}^3$ )<sup>(54)</sup> é maior do que a densidade do cloreto de manganês ( $2,010\text{g/cm}^3$ )<sup>(55)</sup> e esse movimento aumenta a superfície de contato entre alumínio e cloreto de manganês aumentando o rendimento das reações (D) e (E). Se o alumínio ficar sob o cloreto de manganês, a reação acontecerá apenas na interface, reduzindo a produção de cloretos.



### 3.4.3 - Rendimento na Produção de $\alpha$ -alumina

O cálculo do rendimento das reações (F) e (G) foi baseado na razão entre as massas do subproduto antes e após a calcinação. Os resultados são mostrados na Tabela XIII.

Tabela XIII - Cálculo do rendimento das reações (F) e (G)

<b>Código da amostra</b>	<b>C-03</b>
Massa da amostra antes da calcinação (g)	0,2322
Massa da amostra depois da calcinação (g)	0,0735
<b>Rendimento (%)</b>	<b>31,65</b>

A massa perdida corresponde ao cloro volatilizado e possível umidade evaporada.

### 3.5 - Processo Industrial

Um processo proposto para produção industrial é apresentado na Figura 3.20. Todas as substâncias participantes do processo, com exceção do resíduo de óxido de manganês, são aproveitadas como produto final ou como reagentes que retornam ao processo. Os produtos das reações estão destacados por contornos em vermelho.

As temperaturas indicadas no fluxograma da Figura 3.20 foram baseadas nas temperaturas de fusão e vaporização das substâncias e compostos utilizados e produzidos, evitando a solidificação dos mesmos durante o processo. Estas temperaturas são apresentadas na Tabela XIV.

Tabela XIV - Principais Dados Físico-Químicos  
de substâncias participantes do processo<sup>(56, 57)</sup>

Substância (Símbolo/Fórmula)	T <sub>fusão/m.p.</sub> (°C)	T <sub>ebulição/b.p.</sub> (°C)	Massa Molecular (g)
Ácido clorídrico (HCl)	-25,4 (conc. 38%)	-	36,47
Água (H <sub>2</sub> O)	0	100	18,01528
Alumínio (Al)	660,37	2467	26,98154
Cloreto de alumínio (AlCl <sub>3</sub> )	190	-	133,34
Cloreto de alumínio (Al <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> )	190	-	266,68
Cloro (Cl <sub>2</sub> )	- 100,98	- 34,6	70,906
Cloreto de manganês anidro (MnCl <sub>2</sub> )	650	1190	125,84
Cloreto de manganês hidratado (MnCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O)	58	-	197,90
Óxido de manganês (II) (MnO)	535	-	70,94
Óxido de manganês (II, III) (Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )	1705	-	228,79
Óxido de manganês (III) (Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	1080	-	157,86
Óxido de manganês (IV) (MnO <sub>2</sub> )	535	-	86,94
Óxido de alumínio (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	2072	2980	101,96
Manganês (Mn)	1245	2150	54,9380
Oxigênio (O <sub>2</sub> )	- 218,4	- 182,962	31,9988

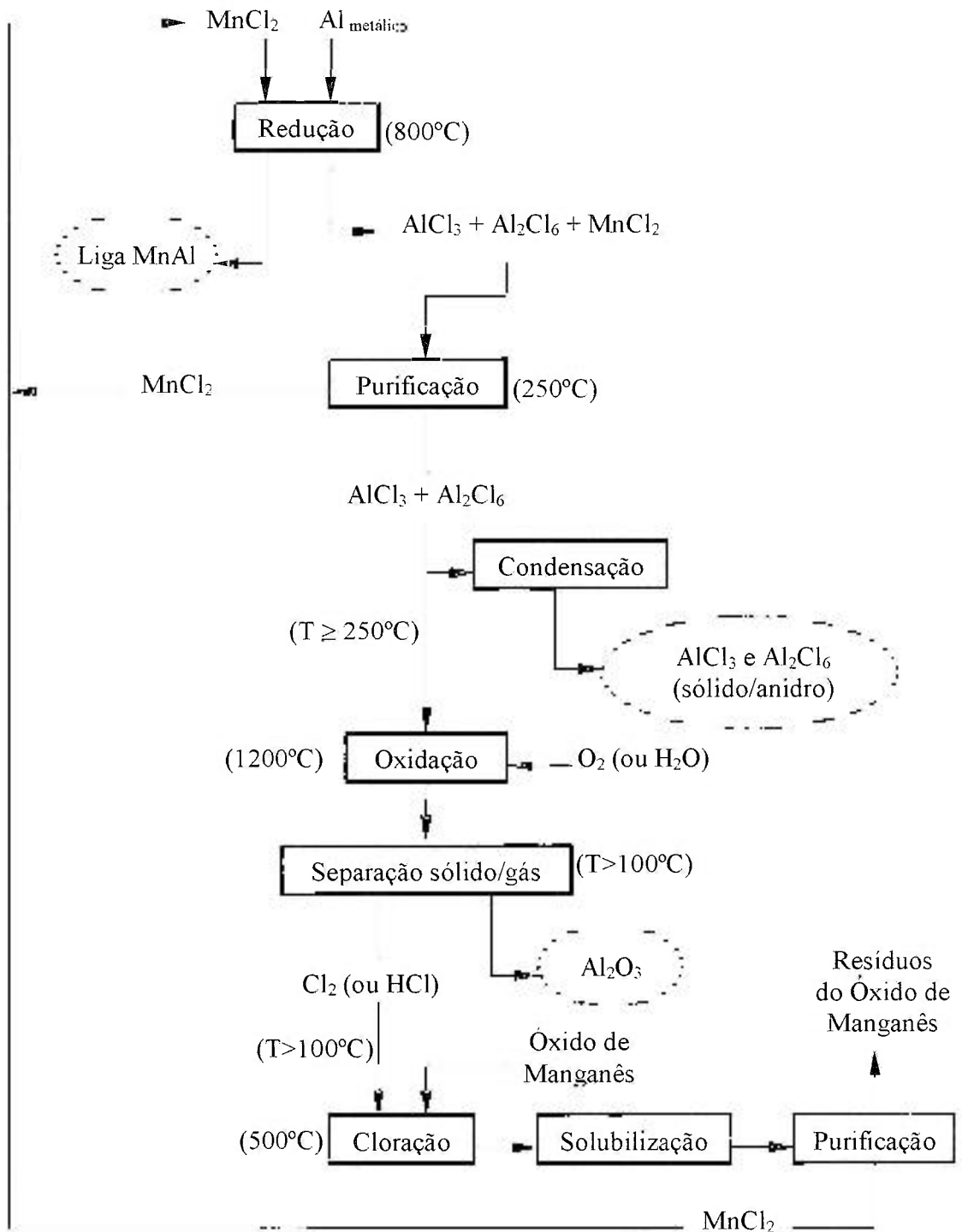


Fig. 3.20 – Esquema Proposto para um Processo de Produção Industrial

#### 4 – Conclusões

Foi estudado um procedimento experimental para a obtenção de ligas de Al-Mn a partir da fusão de cloreto de manganês e alumínio, explorando as vantagens da liberação de energia obtida da reação aluminotérmica entre estes dois compostos, ou seja, a própria liberação de energia favorece a reação, e a proximidade das temperaturas de fusão dos reagentes. Foram obtidas ligas com concentrações de manganês de até 46,62% que podem ser utilizadas potencialmente como ligas mães para obtenção de outras ligas em um processo de produção em larga escala.

A temperatura de obtenção da liga pelo processo proposto (682°C) é substancialmente inferior em relação à temperatura de fusão do manganês metálico (1245°C), o que torna o processo vantajoso comparado ao método tradicional de obtenção de ligas Al-Mn que produz a liga a partir da fusão do alumínio e do manganês.

O fato do resultado do cálculo da Energia Livre de Gibbs estar próximo de zero, indica que a reação está próxima do equilíbrio termodinâmico, ou seja, para a temperatura de 682°C a reação está na eminência de ocorrer. Conforme mostra o cálculo da espontaneidade termodinâmica, existe a possibilidade de estarem ocorrendo reações que produzem  $\text{AlCl}_3$  e  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$ .

O procedimento estudado neste trabalho gera subprodutos que também podem ser aproveitados em aplicações diversas. O pó de cloreto de alumínio anidro (subproduto das reações envolvidas) é coletado durante o processo de obtenção da liga e pode também ser convertido em  $\alpha$ -alumina com tamanho de partículas em escala nanométrica.

É proposto um processo para obtenção de ligas de Al-Mn,  $\text{AlCl}_3/\text{Al}_2\text{Cl}_6$  e alumina em escala industrial.

## 5 - Sugestões para Futuros Trabalhos

Para a redução de contaminação da  $\alpha$ -alumina com manganês propõe-se que o cloreto de alumínio obtido seja destilado a uma temperatura suficiente para promover a evaporação dos cloretos mas insuficiente para evaporar os compostos de manganês. Assim pretende-se obter  $\text{AlCl}_3/\text{Al}_2\text{Cl}_6$  puro e conseqüentemente  $\alpha$ -alumina pura.

## Referências Bibliográficas

- (1) *"The Merck Index"*, 9th. Edition, 1976, p.44.
- (2) H. S. Kenchington, J. Eisenhower, *"A sustainable aluminum industry for the future"*, U.S. Department of Energy, Biblioteca Técnico-Científica - DestAque, vol.6, n.º 7, 1997.
- (3) Energetics, Inc. *"Report of the Aluminum Technology Roadmap Workshop"* (pre-publication), sponsored by the Office of Industrial

- 
- Technologies in the U. S. Department of Energy, and The Aluminum Association, January 1997.
- (4) E.D. Vernick, Brandt, *"Aluminum and Aluminum Alloys"*, Proc. Met. Soc. Conf. Vol. 40, Ed. Gordon & Breach, New York, 1966; K. R. Van Horn, *"Aluminum"*, 3 Vols. Ed. American Society for Metals, Metal Park, Ohio, 1967.
- (5) J. C. Bailar, Wade, Bannister, *"Aluminum, Gallium, Indium and Thallium in Comprehensive Inorganic Chemistry"*, Vol. 1, Ed. Pergamon Press, Oxford, 1973, p. 993-1064
- (6) R. C. Machado, *"A indústria do alumínio no Brasil"*, In: Semana de estudos alumínio e zinco, 2., Ouro Preto, 1961. Alumínio e Zinco. Ouro Preto, SICEG, 1962, p.61-68 (Publicações SICEG, 2.)
- (7) J. C. C. Flôres e E. C. Damasceno, *"A bauxita e a indústria do alumínio"*, BT/PMI/077, Escola Politécnica da USP, 1997, p.2.
- (8) L. H. Baumgardner, *"World production and economics of alumina chemicals"*, Alumina Chemicals - Science and Technology Handbook, The American Ceramics Society Inc., 1988, p.7-9.
- (9) D. R. Hartwig, E. Souza, R. N. Mota, *"Química Geral e Inorgânica"*, Ed. Scipione, 1999, p. 202.
- (10) R. Feltre, *"Fundamentos da Química"*, Vol. Único, Ed. Moderna, 1997, p. 85.
- (11) D. R. Hartwig, E. Souza, R. N. Mota, *"Química Geral e Inorgânica"*, Ed. Scipione, 1999, p. 200-204.
- (12) A. Sardella, *"Curso Completo de Química"*, Ed. Ática, 1998, p. 106.
- (13) T. Y. Utimura, M. Linguanoto, *"Química"*, Livro Único, Ed. FTD., 1998, p. 75-87.
- (14) T. M. Peruzzo, E. L. Canto, *"Química na Abordagem do Cotidiano - Vol. I"*, Ed. Moderna, 1ª Ed., 1996, p.164-170.
- (15) R. Feltre, *"Fundamentos da Química"*, Vol. Único, Ed. Moderna, 1997, p. 85.
- (16) D. R. Hartwig, E. Souza, R. N. Mota, *"Química Geral e Inorgânica"*, Ed. Scipione, 1999, p. 139-152.
- (17) *"The Merck Index"*, 9th. Edition, 1976, p.48.
- (18) D. P. Hoydick, E. J. Palmiere, W. A. Soffa, *"On the formation of the metastable L10 phase in manganese-aluminum-base permanent magnet materials"*, Scripta Materialia, vol. 36, n.º 2, p. 151-156, 1997.
- (19) John et al., cited by Mellor, *"A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry"*, vol. 12, p. 163, 1932; A. H. Sully, *"Manganese"*, Academic Press, New York, 1935, 305 pp.

- (20) "The Merck Index", 9th. Edition, 1976, p. 743.
- (21) F. M. Peruzzo, E. L. Canto, "Os Elementos Químicos no Cotidiano", Suplemento de consulta do livro Química na Abordagem do Cotidiano vol. 3, 2ª edição, 1999.
- (22) E. Browning, "Toxicity of Industrial Metal", Appleton-Century-Crofts, New York, 2<sup>nd</sup> ed., 1969, p. 213-225.
- (23) "The Merck Index", 9th. Edition, 1976, p. 744.
- (24) W. S. Spector, "Handbook of Toxicology Vol. 1", Ed. Saunders, Philadelphia, 1956, p.182-183.
- (25) R. Feltre, "Fundamentos da Química", Vol. Único, Ed. Moderna, 1997, p. 85.
- (26) K. Budinski, Engineering Materials: Properties & Selection, Reston Publ.Co., 1979, p.323.
- (27) M. Van Lancker, Metallurgy of Aluminum Alloys, John Wiley & Sons, 1967, p.35.
- (28) L. F. Mondolfo, "Manganese in aluminium alloys", Edited by The Manganese Centre – France, Syracuse University, USA, 1977, p.4, 36, 37, 39.
- (29) "Metals Handbook", American Society for Metals, 8ª Ed., vol.8, 1973, p.120-129, 243, 262, 343.
- (30) L. F. Mondolfo, "Manganese in aluminium alloys", The Manganese Centre – France, Syracuse University, USA, p. 4, 36, 37, 39
- (31) "Guia Técnico do Alumínio - Extrusão - vol.1", Associação Brasileira do Alumínio, 1ª Ed., 1990, p. 27, 28, 30, 31, 81.
- (32) W. D. Callister Jr., "Materials science and engineering", John Wiley & Sons, 1994, p.348.
- (33) H. J. Becher, "Handbook of Preparative Inorganic Chemistry", vol. 1, Ed. G. Brauer, Academic Press, New York, 2nd Ed., 1963, p. 812.
- (34) T. Y. Utimura, M. Linguanoto, "Química", Livro Único, Ed. FTD., 1998, p. 89-95.
- (35) C. C. Price, "Organic Reactions 3", 1 (1946); P. Gore, "Chem. Revs 55", 229 (1995); Baddeley, "Quart. Ver.8", 355 (1954); G. A. Olah, "Friedel-Crafts and Related Reactions", vol. 1-3, (Interscience, New York, 1963-1965); G. A. Olah, J. R. DeMember, "J. Am. Chem. Soc. Japan 44", 2866 (1971); J. K. Groves, "Chem. Soc. Rev.1", 73 (1972); D. E. Pearson, C. A. Buehler, "Synthesis", 1972, 533.
- (36) "The Merck Index", 9th. Edition, 1976, Organic Name Reactions p.1-98.
- (37) "The Merck Index", 9th. Edition, 1976, p.46.

- 
- (38) R. Feltre, "*Fundamentos da Química*", Vol. Único, Ed. Moderna, 1997, p. 75.
- (39) J. A. Varela, E. Longo, "*Síntese de Pós Cerâmicos por Soluções Químicas*", 1992, p. 1-44.
- (40) W. H. Gitzen, "*Alumina as a Ceramic Material*", The American Ceramic Society, Inc., Columbus, Ohio, 1970, p. 3.
- (41) L. D. Hart, "*History of alumina chemicals*", Alumina Chemicals - Science and Technology Handbook, The American Ceramics Society Inc., 1988, p.3-6.
- (42) R. Tomasi e P. S. Santos, "*Estudo experimental da pirólise de cristais de cloreto de alumínio hexahidratado*", *Cerâmica*, 1989, p. 35 (228) 8 (1989).
- (43) "*Mellor's*", Vol. V, p. 263-273, 1929; "*Gmelin's Aluminum*", 8th Ed., 35B, p.7-98, 1934; "*Handbook of Preparative Inorganic Chemistry*", Vol. 1, G. Brauer Ed., (Academic Press, New York, 2nd Ed., 1963, p. 822-823; Wagner, *ibid.*, Vol. 2, 1965, p. 1660-1663.
- (44) L. C. Klein, "*Engineered Materials Handbook - Vol. 4*", The Materials Information Society, p. 209-214; R. D. Shoup, "*Engineered Materials Handbook - Vol. 4*", The Materials Information Society, p. 445-452.
- (45) J. A. Varela, E. Longo, "*Síntese de Pós Cerâmicos por Soluções Químicas*", 1992, p. 1-44.
- (46) J. Usberco, E. Salvador, "*Química Geral 1*", Ed. Saraiva, 1ª Edição, 1995, p. 249.
- (47) D. R. Hartwig, E. Souza, R. N. Mota, "*Química Geral e Inorgânica*", Ed. Scipione, 1999, p. 261.
- (48) J. Usberco, E. Salvador, "*Química Geral 1*", Ed. Saraiva, 1ª Edição, 1995, p. 375.
- (49) J. Usberco, E. Salvador, "*Química Geral 1*", Ed. Saraiva, 1ª Edição, 1995, p. 360.
- (50) O. Kubaschewski, C. B. Alcock, *Metallurgical Thermo-Chemistry*, International Series on Material Science and Technology, 1979, p. 378, 381.
- (51) J. Usberco, E. Salvador, "*Química Geral 1*", Ed. Saraiva, 1ª Edição, 1995, p. 375, 376.
- (52) J. Usberco, E. Salvador, "*Química Geral 1*", Ed. Saraiva, 1ª Edição, 1995, p. 77, 78.
- (53) R. Feltre, "*Fundamentos da Química*", Vol. Único, Ed. Moderna, 1997, p. 147-150.



- 
- (54) Alfa Aesar - A Johnson Matthey Company, *"Research Chemicals, Metals and Materials"*, 1997-98, p. 341.
- (55) Alfa Aesar - A Johnson Matthey Company, *"Research Chemicals, Metals and Materials"*, 1997-98, p. 653.
- (56) Weast, Robert C.; Astle, Melvin J.; Beyer, William H.; *"Handbook of Chemistry and Physics"*, 66th Edition (1985-1986), CRC Press Inc., p. B-68/B-161.
- (57) Alfa Aesar - A Johnson Matthey Company, *"Research Chemicals, Metals and Materials"*, 1997-98, p. 31, 341-343, 653, 760, 783.