

PREPARAÇÃO DE COMPOSTOS DE ALUMÍNIO A PARTIR DA BAUXITA: CONSIDERAÇÕES SOBRE ALGUNS ASPECTOS ENVOLVIDOS EM UM EXPERIMENTO DIDÁTICO

Vera R. Leopoldo Constantino*, Koiti Araki, Denise de Oliveira Silva e Wanda de Oliveira

Departamento de Química Fundamental, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, CP 26 077, 05513-970 São Paulo - SP

Recebido em 4/5/01; aceito em 24/8/01

PREPARATION OF ALUMINUM COMPOUNDS FROM BAUXITE: CONSIDERATIONS ABOUT SOME ASPECTS INVOLVED IN A DIDACTIC EXPERIMENT. Aluminum metal and aluminum compounds have many applications in several branches of the industry and in our daily lives. The most important raw material for aluminum and its manufactured compounds is bauxite, a rock constituted mainly by aluminum hydroxides minerals. In this work, a didactic experiment aiming the preparation of alumina and potassium alum starting from bauxite is proposed for undergraduate students. Both compounds are of great commercial, scientific and historical interest. The experiment involves applications of important chemical principles such as acid-base and precipitation. Some chemical properties and uses of aluminum compounds are also illustrated.

Keywords: bauxite; aluminum oxide; potassium alum.

INTRODUÇÃO

O alumínio pode ser considerado um elemento bastante “popular” pois está presente em quase todas as esferas da atividade humana. As inúmeras aplicações em diversos setores da indústria (*transportes*: automóveis, aeronaves, trens, navios; *construção civil*: portas, janelas, fachadas; *eletro-eletrônico*: equipamentos elétricos, componentes eletrônicos e de transmissão de energia; *petroquímica*, *metalurgia* e outros) e a freqüente presença no nosso dia-a-dia (móveis, eletrodomésticos, brinquedos, utensílios de cozinha, embalagens de alimentos, latas de refrigerantes, produtos de higiene, cosméticos e produtos farmacêuticos) ilustram bem a sua importância econômica no mundo contemporâneo. A própria reciclagem de embalagens de alumínio, setor no qual o Brasil se destaca, tem papel relevante do ponto de vista econômico, social e ambiental.

Embora hoje a forma mais conhecida do alumínio seja a metálica, o metal já foi considerado tão raro e precioso antes das descobertas de Charles Martin Hall e Paul-Louis-Toussaint Héroult (1888), que chegou a ser exibido ao lado de jóias da coroa e utilizado em lugar do ouro em jantares da nobreza no século XIX. Os compostos de alumínio, por outro lado, servem a humanidade há mais de 4000 anos. Os egípcios já empregavam o alúmen como mordente e os gregos e os romanos também o usavam para fins medicinais, como adstringente, na Antigüidade^{1,2}. Diversos compostos de íons Al^{3+} apresentam relevância industrial no mundo atual, como, por exemplo: $Al(OH)_3$, Al_2O_3 , $Na[Al(OH)_4]$, $Al_2(SO_4)_3$ e haletos de alumínio, dos quais os dois primeiros, usados para a produção do metal, são os de maior importância econômica. Dentre as principais aplicações dos compostos de alumínio, destacam-se o tratamento para obtenção de água potável, o tingimento de tecidos, a manufatura de produtos de higiene, medicamentos, refratários e catalisadores^{1,2}.

O alumínio não ocorre na forma elementar na natureza. Devido à alta afinidade pelo oxigênio, ele é encontrado como íon Al^{3+} , na forma combinada, em rochas e minerais. Embora constitua apenas cerca de 1% da massa da Terra, é o primeiro metal e o terceiro elemento químico (O = 45,5%; Si = 25,7%; Al = 8,3%; Fe = 6,2%; Ca

= 4,6%; outros = 9,7% em massa) mais abundante da crosta, ou seja, da superfície que pode ser economicamente explorada pelo homem. O alumínio é encontrado em rochas ígneas, como os feldspatos (aluminossilicatos tridimensionais) e as micas (silicatos lamelares); em minerais como a criolita ($Na_3[AlF_6]$), o espinélio ($MgAl_2O_4$), a granada ($[Ca_3Al_2(SiO_4)_3]$) e o berilo ($Be_3Al_2[Si_6O_{18}]$); e no coríndon (Al_2O_3) que é o mineral que apresenta o maior teor de Al (52,9%). Muitas pedras preciosas contêm alumínio e algumas são formadas pelo próprio óxido (coríndon) – rubi e safira, por exemplo, são formas impuras de Al_2O_3 contendo os íons Cr^{3+} e Fe^{3+} , que conferem às gemas as cores vermelha e amarela, respectivamente³.

Bauxita

O minério de importância industrial para obtenção do alumínio metálico e de muitos compostos de alumínio é a *bauxita*⁴, que se forma em regiões tropicais e subtropicais por ação do intemperismo sobre aluminossilicatos. Apesar de ser freqüentemente descrita como o minério de alumínio, a bauxita não é uma espécie mineral propriamente dita mas um material heterogêneo formado de uma mistura de hidróxidos de alumínio hidratados ($[AlO_x(OH)_{3-2x}]$, $0 < x < 1$) contendo impurezas. Os principais constituintes deste material são a gibbsita, $\gamma-Al(OH)_3$, e os polimorfos boehmita, $\gamma-AlO(OH)$, e diaspório, $\alpha-AlO(OH)$ ³, sendo que as proporções das três formas variam dependendo da localização geográfica do minério. As bauxitas mais ricas em boehmita são encontradas em depósitos europeus (França e Grécia) enquanto que aquelas ricas em diaspório, na China, Hungria e Romênia. As bauxitas geologicamente mais novas possuem alto conteúdo de gibbsita, ocorrem em grandes depósitos em áreas de clima tropical como Jamaica, Brasil, Austrália, Guiné, Guiana, Suriname e Índia, e são as que apresentam maior interesse comercial^{5,6}.

As impurezas presentes na bauxita são óxidos de ferro (hematita, magnetita e goetita, entre outros), sílica, óxido de titânio e aluminossilicatos, em quantidades que variam com a região de origem, causando alterações no aspecto físico do minério que pode variar de um sólido marrom-escuro ferruginoso até um sólido de cor creme, duro e cristalino⁵. A cor e a composição do sólido podem variar em um mesmo depósito de bauxita. A composição típica da

*e-mail: vrlconst@iq.usp.br

bauxita de uso industrial é: 40-60% de Al_2O_3 ; 12-30% de H_2O combinada; 1-15% de SiO_2 livre e combinada; 1-30% de Fe_2O_3 ; 3-4% de TiO_2 ; 0,05-0,2% de outros elementos e óxidos³.

As principais reservas de bauxita, perfazendo um total de 55 a 75 bilhões de toneladas, são encontradas na América do Sul (33%), África (27%), Ásia (17%) e Oceania (13%), sendo que as três maiores localizam-se na Guiné (1^a), no Brasil (2^a) e na Austrália (3^a)⁷. Estima-se que a reserva total deva ser suficiente para a demanda de alumínio no século XXI. Cerca de 85 a 90% da produção mundial da bauxita é usada na obtenção da alumina (Al_2O_3) que é, então, destinada à indústria do alumínio metálico. Os 10 a 15% restantes têm ampla aplicação industrial para a manufatura de materiais refratários, abrasivos, produtos químicos, cimento com alto teor de alumina e outros⁵.

O Brasil, além de possuir grandes reservas (especialmente na região de Trombetas, no Pará, e em Minas Gerais), é também um dos maiores produtores do minério, ocupando lugar de destaque no cenário mundial. O primeiro uso da bauxita para produzir alumina e alumínio metálico em escala industrial no país foi feita pela Elquisa (hoje, Alcan) durante a Segunda Grande Guerra, em 1944⁸. A produção nacional de bauxita aumentou desde então, e chegou recentemente a cerca de 13 milhões de toneladas/ano, colocando o Brasil entre os quatro principais produtores. Em 1999, os maiores produtores, em ordem decrescente, foram: Austrália, Guiné, Brasil e Jamaica, com um total de 70% da produção mundial⁷.

O processo Bayer

A rota comercial mais importante para a purificação da bauxita é o processo Bayer⁹, que é utilizado para a manufatura de hidróxido e de óxido de alumínio. A Figura 1 mostra um esquema simplificado desse processo¹⁰.

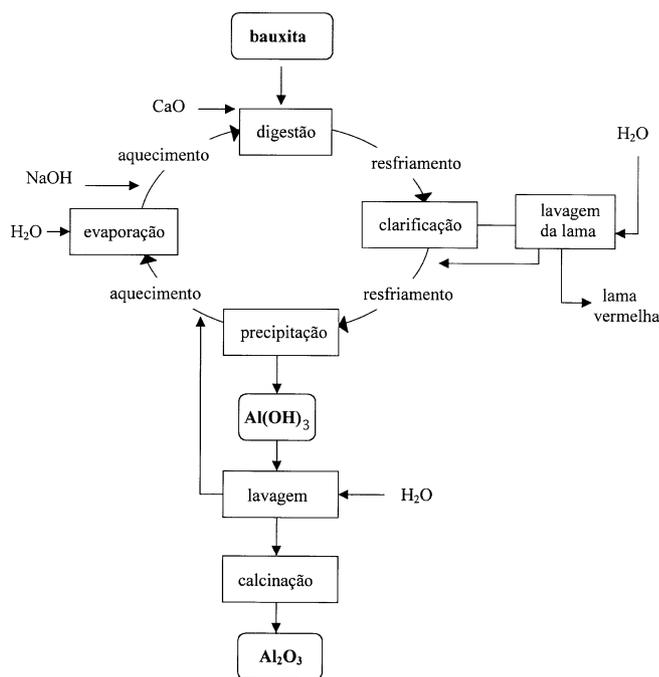


Figura 1. Diagrama simplificado do processo Bayer para produção de hidróxido de alumínio e alumina a partir da bauxita. Adaptado da ref. 10

No processo Bayer, é explorada uma importante propriedade química comum à gibbsita, à boehmita e ao diasprório: esses compostos se dissolvem em solução de soda cáustica, NaOH , sob condi-

ções moderadas de pressão e temperatura, diferentemente da maioria dos demais constituintes da bauxita⁶. As condições experimentais da etapa de *digestão* podem variar muito e um dos aspectos a ser considerado é a natureza do composto que contém alumínio pois a gibbsita apresenta maior solubilidade em solução de soda do que as duas formas $\text{AlO}(\text{OH})$ polimórficas. As condições empregadas na solubilização dos compostos de alumínio em uma planta comercial são encontradas na Tabela 1⁶. No caso do minério ser constituído de uma mistura de dois ou dos três compostos, as condições de digestão são escolhidas considerando-se o componente menos solúvel. O processo de extração da bauxita rica em gibbsita é o mais econômico⁵.

Tabela 1. Condições de digestão da bauxita em plantas comerciais [ref. 6]

Composição da bauxita	Temperatura/K	[NaOH], g/L	[Al_2O_3] final, g/L
Gibbsita	380	260	165
	415	105-145	90-130
Boehmita	470	150-250	120-160
	510	105-145	90-130
Diasprório	535	150-250	100-150

A adição de CaO , na etapa de digestão, tem como principal objetivo promover a diminuição, por precipitação, de íons carbonato e fosfato dissolvidos no meio. A etapa seguinte, denominada *clarificação*, consiste na separação do resíduo sólido rico em óxido de ferro (lama vermelha) da solução de aluminato de sódio, $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$. O filtrado é então resfriado e o $\text{Al}(\text{OH})_3$ é precipitado pela adição de partículas (germes de cristalização) de hidróxido de alumínio. Após a remoção do $\text{Al}(\text{OH})_3$, o filtrado alcalino é concentrado por evaporação e retornado à etapa de digestão. A maior parte do hidróxido de alumínio é calcinado para produzir óxido de alumínio, ou seja a alumina, Al_2O_3 , enquanto que uma pequena fração é submetida à secagem e usada como tal.

Produção e aplicação de compostos de alumínio

As produções mundiais de bauxita, hidróxido de alumínio e alumina estão fortemente vinculadas à indústria do alumínio metálico. A Figura 2a mostra a relação entre as produções nacionais de bauxita, alumina e alumínio metálico no período de 1995 a 2000^{8,11} e a Figura 2b mostra a distribuição de produção de bauxita e de alumina por empresa instalada no Brasil, cujo total produzido chega a ser da ordem de 14 milhões de toneladas/ano de bauxita e 3,5 milhões de toneladas/ano de alumina⁸.

Mais de 90% do hidróxido de alumínio produzido no mundo usando o processo Bayer é convertido em alumina e usado na indústria do alumínio metálico, mas o $\text{Al}(\text{OH})_3$ também tem aplicação direta nas indústrias de papel, tintas, vidros, cerâmicas, produtos farmacêuticos, cremes dentais e retardantes de chamas². Grande parte é destinada à manufatura de produtos químicos, particularmente de zeólitas e de sulfato de alumínio “livre de ferro”. Outros usos importantes são as produções de fluoreto de alumínio, nitrato de alumínio, poli(cloreto de alumínio), poli(sulfatossilicato de alumínio), aluminato de sódio, catalisadores e pigmentos a base de titânio^{2,6}.

A maior parte (cerca de 90%) da alumina mundial obtida pela calcinação do $\text{Al}(\text{OH})_3$ é usada no processo eletrolítico Hall-Héroult para a preparação do alumínio metálico (aproximadamente 0,5 tonelada de Al^0 é produzida por tonelada de alumina)¹⁰. Os outros 10% são aplicados em diversos setores da indústria para a fabricação de materiais refratários, abrasivos, velas de ignição, cerâmicas e outros.

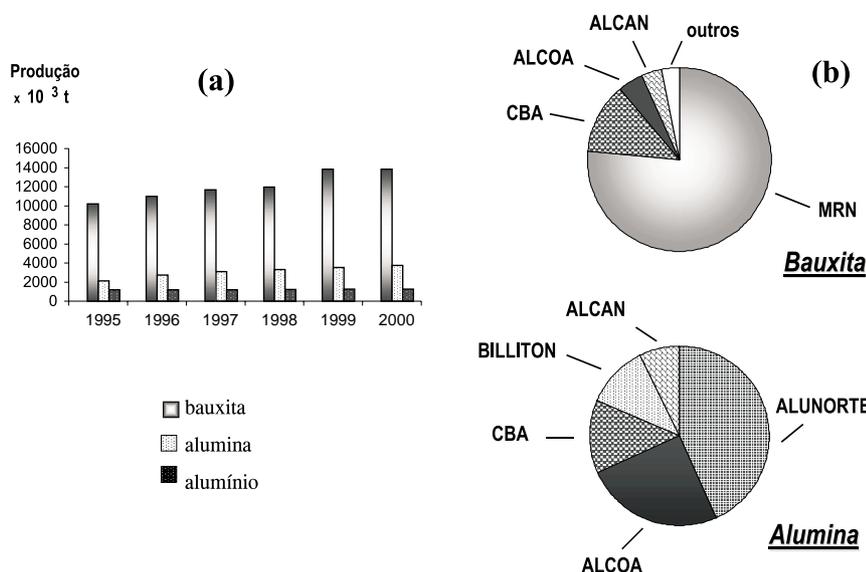


Figura 2. (a) Produções nacionais totais de bauxita, alumina e alumínio metálico, em toneladas, no período de 1995 a 2000. Dados obtidos das ref. 8 e 11; (b) Distribuições da produção nacional de bauxita e de alumina por empresa, em 1999 (Bauxita: total = 13.838.800 toneladas/ano - MRN- Mineração Rio do Norte S. A. (76,0 %), CBA - Cia. Brasileira de Alumínio (13,0 %), Alcoa Alumínio S. A. - Poços de Caldas, MG (4,5 %), Alcan Alumínio do Brasil S.A. - Ouro Preto, MG (3,5 %) e outros (3,0 %); Alumina: total = 3.515.100 toneladas/ano - Alunorte - Alumínio do Norte do Brasil S. A. (43,0 %), Alcoa Alumínio S. A. - Poços de Caldas, MG, e São Luís, MA (25,0 %), CBA - Cia. Brasileira de Alumínio (13,0 %), Billiton Metais S. A. (12,0 %) e Alcan Alumínio do Brasil S.A. - Ouro Preto, MG, e São Luís, MA (7,0 %)). Dados obtidos da ref. 8

É impossível mencionar aqui todos os compostos de alumínio de importância comercial, pois são inúmeros^{2,5,6}. Alguns dos principais são apresentados na Figura 3.

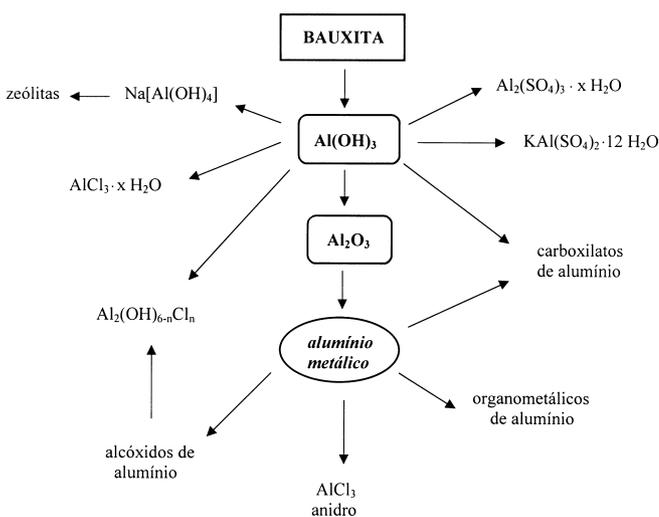


Figura 3. Principais compostos de alumínio obtidos a partir da bauxita

O sulfato de alumínio hidratado, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, é o segundo composto de alumínio de maior importância industrial, depois do óxido¹². Atualmente, o sulfato de alumínio substitui, em quase todas as áreas de aplicação, o alúmen de potássio. Sua maior aplicação (ca. 2/3 da produção) é no tratamento de água, onde atua como agente floculante¹². O sulfato de alumínio é usado na indústria de papel e celulose, na indústria têxtil, na fabricação de tecidos à prova d'água, no curtimento de couro, como suporte de catalisador, na

impermeabilização de concreto, como clarificador de óleos e gorduras, na fabricação de lubrificantes e na indústria farmacêutica.

A produção industrial do alúmen de potássio, $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, o mais antigo composto de alumínio utilizado pelo homem, vem diminuindo nos últimos anos e os métodos de produção possuem interesse quase exclusivamente histórico. Atualmente, o alúmen é produzido somente a partir do hidróxido de alumínio proveniente do Processo Bayer e ainda é utilizado na indústria do couro, como um mordente, na indústria farmacêutica e de cosméticos e como agente de coagulação do látex¹². A aplicação industrial mais importante do alúmen de potássio hoje é como um aditivo na produção de cimento marmoreado e de gesso.

O aluminato de sódio também é usado como agente floculante no tratamento de água potável e água industrial. Apresenta ainda aplicações nas indústrias têxtil e de papel, e na preparação de catalisadores a base de alumina^{2,12}.

Outros compostos de grande relevância são: o cloreto de alumínio anidro, AlCl_3 , importante catalisador em reações de Friedel-Crafts nas indústrias química e petroquímica^{2,12}; os cloretos básicos de alumínio (que apresentam fórmula geral $\text{Al}_2(\text{OH})_{6-n}\text{Cl}_n \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $1 < n < 6$) usados em desodorantes e antiperspirantes e também na produção de catalisadores^{2,12}; os carboxilatos de alumínio ($[(\text{HO})_x\text{AlOOCR}]_y$), usados na preparação de produtos farmacêuticos (anti-sépticos, adstringentes), na manufatura de cosméticos, na impermeabilização de tecidos e como mordentes²; e as zeólitas, que têm larga aplicação em catálise, na indústria petroquímica e na produção de detergentes entre outras^{2,13}.

Face à grande importância do alumínio nos cenários mundial e nacional, tópicos relacionados à química do alumínio e seus compostos merecem, sem dúvida, atenção especial no ensino de Química Inorgânica. Aspectos sobre a química do alumínio não se restringem, no Instituto de Química da USP, apenas às aulas teóricas. Desde 1995, na disciplina *Química dos Elementos*, ministrada para os ingressantes no curso de Química, um dos temas de projetos desen-

volvidos pelos alunos e apresentados oralmente enfoca a produção nacional de alumínio metálico e as suas aplicações. Nos dois últimos anos (1999-2000), os estudantes também foram desafiados a elaborar um experimento para a obtenção de alúmen de potássio a partir da bauxita e, após a orientação dos docentes, executá-lo no laboratório didático.

O presente trabalho tem como objetivo apresentar um experimento didático que permite obter, a partir da bauxita, o óxido de alumínio e o alúmen de potássio, dois importantes compostos deste metal, e, também, discutir alguns aspectos importantes das reações químicas envolvidas e das estruturas das espécies de alumínio.

PARTE EXPERIMENTAL

As preparações da alumina, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, e do alúmen de potássio, $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, envolvem primeiramente a obtenção do hidróxido de alumínio. A rota proposta neste artigo para isolamento do $\text{Al}(\text{OH})_3$ a partir da bauxita requer aproximadamente duas horas. Uma vez obtido o hidróxido metálico, pode-se optar pela preparação da alumina ou do alúmen de potássio.

Para a obtenção da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, o hidróxido de alumínio precipitado é lavado abundantemente com água para remoção de sais de sulfato, seco em estufa durante o período noturno e, posteriormente, calcinado a alta temperatura. Considerando-se todas as etapas do experimento (da trituração da bauxita até a obtenção da alumina), são necessários dois dias de aulas de laboratório.

O experimento de obtenção do alúmen de potássio, $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, pode ser realizado em uma aula de laboratório de aproximadamente 4 horas, considerando-se desde a etapa de trituração da bauxita até o isolamento dos cristais de alúmen por filtração. Ressaltamos que alguns livros didáticos descrevem a preparação do $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ a partir do alumínio metálico^{14,15}. Cabe lembrar ainda que o alúmen preparado pelos alunos pode ser usado em experimento que demonstre a sua utilização como mordente¹⁶. Ao longo dos anos, os alunos de várias unidades da USP que cursam disciplinas de Química Geral no Instituto de Química têm executado a experiência de crescimento de cristais de alúmen partindo de soluções contendo quantidades estequiométricas de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ hidratado e K_2SO_4 . Considerando a boa receptividade dos alunos com relação ao experimento, optou-se por incluir neste artigo o procedimento experimental de crescimento do cristal de $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ^{17,18}.

Preparação do hidróxido de alumínio

O minério bauxita foi triturado com pistilo num almofariz e, depois, peneirado. 20,0 g desse sólido foram transferidos para um béquer de 250 mL e, em seguida, acrescentou-se uma solução contendo 8,30 g de NaOH dissolvidos em 60 mL de água destilada [*Cuidado ao preparar solução concentrada de base! Use óculos de segurança!*]. A mistura foi mantida à temperatura de ebulição por 45 minutos, adicionando-se água destilada periodicamente para repor as perdas de volume por evaporação. A mistura foi filtrada sob vácuo em funil de Büchner, obtendo-se cerca de 80 mL de um filtrado marrom após a lavagem do sólido com água destilada. O filtrado foi transferido para um béquer de 500 mL e o hidróxido de alumínio foi precipitado sob agitação por meio da adição lenta de 85 mL de H_2SO_4 1 mol/L [*Cuidado ao manusear soluções concentradas de ácido sulfúrico!*]. O processo de adição do ácido à solução básica foi efetuado controlando-se o pH da mistura com papel indicador universal até que o valor final estivesse entre 7 e 8. A mistura foi, então, aquecida em bico de Bunsen por aproximadamente 10 min para promover a melhor aglutinação do sólido. O precipitado castanho-claro floculoso foi filtrado a vácuo e lavado com água destilada a quente.

O resíduo sólido avermelhado do qual foi extraído o alumínio através da digestão com NaOH foi descartado da seguinte maneira: no próprio funil de Büchner, o sólido foi lavado várias vezes até o valor do pH do filtrado se tornar aproximadamente igual ao da água usada para lavagem. O resíduo, constituído principalmente por óxidos de ferro, foi descartado no lixo para sólidos. As soluções básicas foram misturadas com as ácidas geradas nas etapas seguintes e depois tratadas para descarte conforme sugestão apresentada na literatura (diluição e neutralização)¹⁹.

Preparação da alumina – Al_2O_3

Para a obtenção da alumina, o hidróxido de alumínio isolado conforme descrição acima deve ser lavado com quantidade de água destilada suficiente para a remoção de sais de sulfato depositados juntamente com o hidróxido. Para tanto, alíquotas do filtrado foram transferidas para tubos de ensaio a fim de se verificar a presença de íons SO_4^{2-} por meio de teste com solução de cloreto de bário. A etapa de lavagem do hidróxido de alumínio com água quente foi cessada quando não mais se observou a presença de sulfato no filtrado (aproximadamente 500 mL de água foram utilizadas no processo de lavagem). A fim de facilitar a remoção de sais, a lavagem do hidróxido foi feita num béquer, transferindo-se, posteriormente, o sólido lavado para o sistema de filtração. O hidróxido de alumínio foi colocado em uma placa de Petri de massa conhecida e secado durante o período da noite em estufa a 100-110 °C. A placa com o sólido foi então pesada a fim de se calcular a massa de hidróxido obtida. Uma massa de aproximadamente 3 g do hidróxido foi pesada em balança semi-analítica, transferida para um cadinho de porcelana e calcinada a 1100 °C para obtenção da alumina (grau metalúrgico). Após resfriamento do cadinho, foram calculadas a massa de alumina obtida, a porcentagem de alumínio extraído da bauxita e a porcentagem de água liberada no processo de calcinação a fim de se verificar a natureza do hidróxido de alumínio precipitado (tri-hidróxido ou óxido hidróxido de alumínio) [*Os hidróxidos de alumínio devem ser manuseados com cuidado para evitar a inalação de partículas suspensas no ar*].

Preparação do alúmen de potássio – $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

O hidróxido de alumínio foi obtido de acordo com o procedimento descrito acima. Não houve a necessidade de lavar o sólido até a eliminação completa de íons sulfato. O hidróxido de alumínio foi transferido para um béquer de 500 mL e em seguida foram adicionados 9,6 g de KOH dissolvidos em 30 mL de água destilada. Nessa fase ocorreu a redissolução quase total do precipitado, mesmo sem aquecimento. Adicionou-se, então, 100 mL de H_2SO_4 2 mol/L de modo que o pH final fosse aproximadamente igual a 2. A mistura foi concentrada para cerca de 150 mL e filtrada à quente para eliminar partículas em suspensão. O filtrado foi transferido para um béquer de 250 mL e resfriado num banho de gelo e água de modo a promover a cristalização do alúmen. O sólido foi filtrado a vácuo, lavado com 15 mL de uma mistura gelada de etanol/ H_2O 1:1 (v/v), e deixado para secar no próprio funil, mantendo-se o vácuo. Caso o sólido obtido fique amarelado, recomenda-se realizar uma etapa de recristalização para se obter um produto mais puro antes de se proceder à obtenção do monocristal de alúmen.

Crescimento de cristais de alúmen de potássio

O alúmen obtido segundo o procedimento acima descrito foi transferido para um béquer de 150 ou 250 mL. Calculou-se a quantidade de água necessária para dissolver a massa de alúmen transferida, considerando-se que são necessários 7 mL de água para

cada grama de alumínio. A quantidade de água calculada foi usada na dissolução do sal, aquecendo-se a solução a cerca de 60 °C e controlando-se a temperatura com um termômetro. Em seguida, a solução foi resfriada até uma temperatura abaixo de 30 °C. Um pequeno cristal de alumínio (gérmen) foi amarrado num fio de náilon fino e fixado num pedaço de papel perfurado. O gérmen foi mergulhado na solução de modo a ficar aproximadamente no centro da mesma conforme ilustra a Figura 4. O sistema foi deixado em repouso por uma semana, obtendo-se um cristal de forma octaédrica. Após o experimento, a solução sobrenadante pode ser concentrada por evaporação do solvente para recuperar parte do sal de alumínio dissolvido. Cuidados devem ser tomados na evaporação da água por aquecimento prolongado, uma vez que pode ocorrer a hidrólise do íon Al^{3+} .



Figura 4. Esquema do sistema utilizado para crescimento de cristal de alumínio

RESULTADOS E DISCUSSÃO

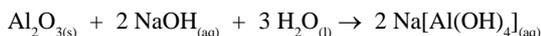
Hidróxido de alumínio

No experimento descrito neste trabalho, empregou-se o minério de alumínio gentilmente doado pela Cia. Brasileira de Alumínio, que apresenta a seguinte análise (% massa): 50% de Al_2O_3 , 11% de Fe_2O_3 , 8% de SiO_2 , 1,5% de TiO_2 , 18-20% de umidade e outros elementos.

Devido à localização geográfica, o minério brasileiro apresenta grande quantidade de gibbsita⁵, de modo que a dissolução da espécie de alumínio presente na bauxita pode ser representada pela seguinte equação química



embora alguns livros didáticos^{20,21} apresentem, nos textos referentes ao processo Bayer, a equação



O alumínio na forma de íons aluminato ou tetra(hidroxo) aluminato, $[\text{Al(OH)}_4]^-$, apresenta número de coordenação 4 e geometria tetraédrica (Figura 5a)²². Estudos de ressonância magnética nuclear de ^{27}Al e de difração de raios-X de soluções liofilizadas²³ mostraram que em soluções fortemente alcalinas, ou seja, contendo uma razão molar $[\text{OH}^-]/[\text{Al}^{3+}] > 4,5$ (uma razão igual a 4 gera uma solução de pH ~11), além dos íons aluminato, existem polioxiânions contendo Al^{3+} com número de coordenação 4 (Figuras 5b-e). Dentre as espécies condensadas, predomina a de composição $[\text{Al(OH)}_2(\text{OAl})_2]^{x-}$. Alguns livros didáticos²¹ representam o íon aluminato pela fórmula $[\text{AlO}_2]^-$, a qual na verdade representa uma espécie altamente condensada contendo unidades tetraédricas de alu-

mínio ligadas por oxo-pontes (Figura 5e). Contudo, os estudos relatados²³ mostraram que essa espécie polimérica encontra-se em baixa concentração quando comparada à da espécie $[\text{Al(OH)}_4]^-$. Quando amostras liofilizadas contendo $[\text{OH}^-]/[\text{Al}^{3+}] > 4,5$ são aquecidas a 80°C por 1-3 semanas, observa-se, então, a condensação das espécies $[\text{Al(OH)}_2(\text{OAl})_2]^{x-}$ e, conseqüentemente, a formação de aluminato de sódio, $\beta\text{-NaAlO}_2$.

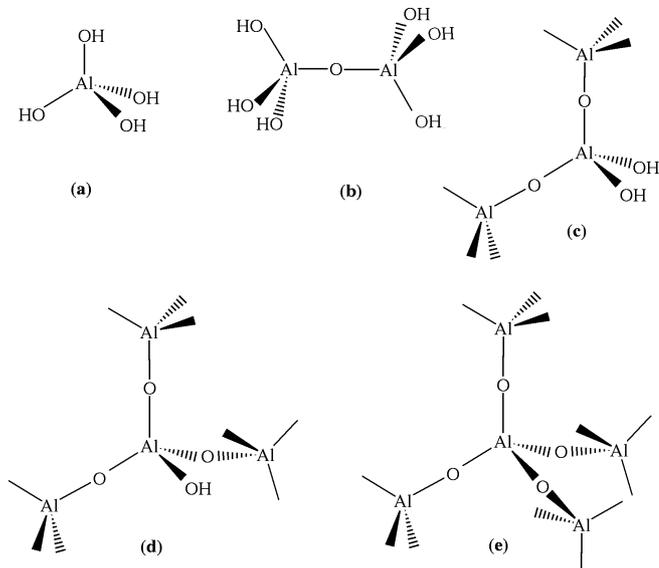


Figura 5. Esquema das estruturas de algumas espécies de alumínio: (a) $[\text{Al(OH)}_4]^-$; (b) $[\text{Al}_2\text{O(OH)}_6]^{2-}$; (c) $[\text{Al(OH)}_2(\text{OAl})_2]^{x-}$; (d) $[\text{Al(OH)(OAl)}_3]^{x-}$; (e) $[\text{AlO}_2]^-$. Adaptado da ref. 23

A separação do alumínio dos demais compostos presentes no minério é possível devido ao caráter anfótero do hidróxido (e óxido-hidróxidos) de alumínio. Como mencionado na introdução, o material insolúvel denominado lama vermelha é removido por filtração e contém, principalmente, óxidos de ferro (geralmente goetita, $\alpha\text{-FeO(OH)}$ e hematita, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e de titânio (comumente na forma anatase), que não se dissolvem em meio alcalino (os minerais contendo titânio são atacados somente quando aplicadas as condições mais drásticas do processo Bayer)⁶. A sílica é considerada inerte nas condições de solubilização da gibbsita com solução de NaOH mas os aluminossilicatos (caulinita, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, e outros argilo-minerais) dissolvem-se produzindo íons metassilicato e íons aluminato^{5,6,24}. O silicato solúvel acaba reagindo, na temperatura do digestor, com as espécies de alumínio em solução, formando uma série de precipitados com estrutura zeolítica. No processo industrial, uma maneira de evitar perdas de alumínio e hidróxido de sódio quando se utiliza minérios contendo altas quantidades de argilo-minerais é separar por lavagem a fração fina argilosa⁵.

Observamos em nosso experimento, na etapa de filtração para remoção da lama vermelha, que o filtrado apresentava coloração marrom, o que pode ser explicado, em um primeiro momento, como decorrência de um processo ineficiente de filtração que permite a passagem de partículas coloridas do minério. Contudo, uma inspeção mais rigorosa mostra que o filtrado não apresenta partículas em suspensão. A cor marrom da solução de aluminato decorre da presença de substâncias húmicas no minério retirado do solo. No processo industrial, a digestão da bauxita com soda cáustica é realizada em condições experimentais (concentração de base, temperatura e pressão) mais severas do que aquelas empregadas neste trabalho (vide Tabela 1), de modo que a matéria orgânica é oxidada a espécies mais simples como carbo-

Do ponto de vista comercial, o hidróxido de alumínio mais importante é a gibbsita, obtida principalmente através da cristalização de soluções supersaturadas de aluminato de sódio (ou da neutralização dessas soluções pela reação com CO_2) provenientes do processo Bayer^{2,5,6}. A gibbsita (e também a bayerita) é formada por unidades octaédricas de $[\text{Al}(\text{OH})_6]$ (Figura 7a), que compartilham arestas com outras unidades (Figura 7b) por meio de formação de ligações Al-OH-Al (μ -hidroxo-pontes). Essas unidades octaédricas arranjam-se de modo a originar uma camada bidimensional ou lamela que contém íons OH^- acima e abaixo do plano onde se situam os íons metálicos (Figura 7c). Vale ressaltar que nas lamelas da gibbsita, 1/3 dos sítios octaédricos não estão preenchidos por íons Al^{3+} , ou seja, existem interstícios de simetria octaédrica. As lamelas neutras empilham-se face a face, estabelecendo interações do tipo ligações de hidrogênio (Figura 7d). A diferença entre os tri-hidróxidos gibbsita, bayerita e nordstrandita está na maneira como as lamelas se empilham ou se sobrepõem, o que leva a valores distintos de espaçamento basal para as três formas: 4,85, 4,72 e 4,79 Å, respectivamente³⁴.

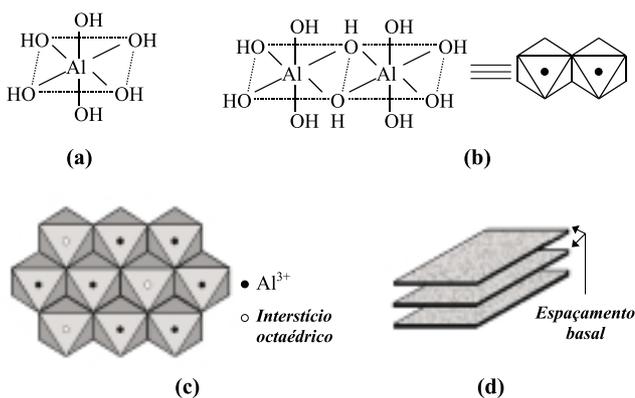


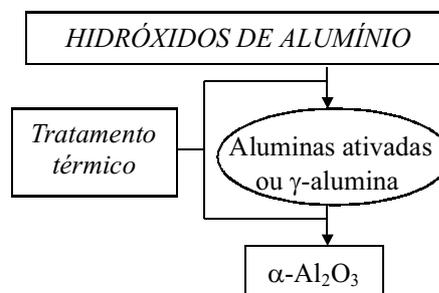
Figura 7. (a) Estrutura de uma unidade octaédrica $[\text{Al}(\text{OH})_6]$; (b) estrutura da espécie formada quando duas unidades $[\text{Al}(\text{OH})_6]$ compartilham uma aresta; (c) esquema do arranjo de unidades $[\text{Al}(\text{OH})_6]$ em uma camada bidimensional; (d) esquema do arranjo de camadas sobrepostas mostrando a região interlamelar

As formas polimorfas γ - $\text{AlO}(\text{OH})$, boehmita, e α - $\text{AlO}(\text{OH})$, diasprório, contêm cadeias duplas de octaedros $[\text{AlO}_6]$ que compartilham arestas³⁵. Na primeira forma, essas cadeias arranjam-se formando lamelas enrugadas ou pregueadas enquanto na segunda, o arranjo das cadeias gera uma estrutura tridimensional.

Alumina

Embora o objetivo do nosso trabalho seja a preparação da α - Al_2O_3 a partir do hidróxido, entendemos que alguns comentários sobre as aluminas ativadas são pertinentes em virtude do grande interesse científico e comercial destes materiais que apresentam atividade catalítica e alto poder de adsorção.

Os hidróxidos de alumínio (tri-hidróxidos, óxido-hidróxidos e hidróxido gelatinoso não-estequiométrico), quando submetidos a tratamento térmico, geram uma classe de compostos denominados *aluminas ativadas* ou *γ -alumina* de composição química $\text{Al}_2\text{O}_{3-x}(\text{OH})_{2x}$, onde $x = 0-0,8$ ³⁶. Essa classe compreende um conjunto de fases, designadas por letras do alfabeto grego (δ , θ , η , ρ , κ , χ), que são formadas em regiões de temperaturas superiores àquela que gera uma fase estruturalmente desorganizada (que se segue à decomposição dos hidróxidos de alumínio) e inferiores àquela que leva à formação da α -alumina³⁶.



No processo de aquecimento dos hidróxidos de alumínio, ocorre a condensação de grupos $-\text{OH}$ e a liberação de moléculas de água. A superfície das aluminas ativadas é composta por íons Al^{3+} , O^{2-} e OH^- , que se combinam de maneiras específicas para gerar sítios ácidos ou básicos responsáveis pela atividade superficial de grande importância nos processos de adsorção, cromatografia e catálise³⁶. Outros íons também podem estar presentes, alterando as propriedades do material. A impregnação da γ - Al_2O_3 com ácido sulfúrico gera, por exemplo, uma alumina sulfatada classificada como um catalisador superácido, que encontra aplicação em várias reações orgânicas³⁷.

As aluminas ativadas são sólidos porosos. A área específica da gibbsita, α - $\text{Al}(\text{OH})_3$, por exemplo, pode atingir o valor de $300 \text{ m}^2/\text{g}$ quando aquecida a aproximadamente 370°C . Aumentando-se a temperatura acima desse valor, a área específica diminui, o material torna-se mais denso e estruturalmente melhor organizado; em *ca.* 1200°C , forma-se a α - Al_2O_3 com uma área de aproximadamente $5 \text{ m}^2/\text{g}$ ³⁶.

Assim como os hidróxidos de alumínio, as aluminas ativadas apresentam comportamento anfotérico: dissolvem-se em soluções de pH menor que 2 e superior a 12 (com exceção de uma fase de baixa cristalinidade designada ρ que apresenta menor estabilidade química)³⁶.

As propriedades químicas e texturais da alumina ativada obtida no processo de calcinação depende do hidróxido precursor (natureza, grau de pureza e tamanho de partículas, por exemplo) e das condições de “ativação” (atmosfera e velocidade de aquecimento, por exemplo), entre outros fatores³⁶. A gibbsita é o principal precursor para a preparação das aluminas ativadas mas outros precursores também são utilizados. O baixo custo da rota de obtenção de aluminas ativadas por meio da calcinação dos hidróxidos de alumínio é uma das suas principais vantagens em relação a outros métodos; porém, o material obtido apresenta quantidades de íons sódio que prejudicam a sua atividade catalítica. As aluminas ativadas de melhor desempenho catalítico (mas de maior custo) têm sido preparadas a partir do método sol-gel, empregando-se como precursores sais de Al^{3+} ou alcóxidos de alumínio^{36,38}.

A alumina obtida no processo Bayer e destinada à produção de alumínio metálico é produzida por calcinação a aproximadamente 1100°C e contém 20-50% de α - Al_2O_3 (o restante é constituído geralmente pelas fases δ , θ , κ)^{5,6,39}. A α - Al_2O_3 é um material inerte, de alta dureza (valor 9 na escala de Mohs), alto ponto de fusão (2.045°C) e que apresenta comportamento de isolante elétrico. Tais propriedades tornam possível o emprego da alumina na confecção de materiais abrasivos, refratários e cerâmicos³⁵, como mencionado na parte introdutória. Convém ressaltar que a α - Al_2O_3 não se dissolve em soluções aquosas ácidas ou básicas.

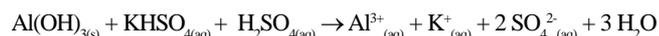
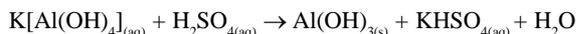
Conforme mencionado acima, quando calcinados a altas temperaturas, os hidróxidos de alumínio formam a α - Al_2O_3 , a forma mais estável de alumina anidra. A estrutura da α -alumina é composta por unidades octaédricas de $[\text{AlO}_6]$ que compartilham faces, além de arestas e vértices, formando uma estrutura tridimensional⁴⁰. Em nosso experimento, o hidróxido de alumínio calcinado a 1100°C produziu um sólido branco, que deve conter, além de outras fases, a α - Al_2O_3 .

Alúmen de potássio

Na preparação do alúmen de potássio, $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, utilizamos, como fonte de íons Al^{3+} , o hidróxido de alumínio precipitado a partir da solução de aluminato de sódio. Em uma primeira etapa, o hidróxido de alumínio foi dissolvido em solução de hidróxido de potássio (fonte de íons K^+), gerando uma solução de aluminato de potássio:



Em seguida, foi adicionada solução de ácido sulfúrico (fonte de íons SO_4^{2-}), que em um primeiro estágio provocou a precipitação do hidróxido de alumínio e, posteriormente, em virtude da diminuição do pH do sistema, a formação de uma solução contendo os três íons constituintes do alúmen desejado:



As equações acima descritas são representações muito simplificadas dos complicados processos que ocorrem em meio aquoso.

A concentração da solução contendo os íons Al^{3+} , K^+ e SO_4^{2-} por evaporação do solvente e o abaixamento de temperatura provocam a precipitação do alúmen de potássio. Considerando os valores de solubilidade⁴¹ do $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ (11,4 g/100 mL H_2O a 20 °C) em relação aos dos sais $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ (86,9 g/100 mL H_2O a 0 °C) e K_2SO_4 (12 g/100 mL H_2O a 25 °C), verifica-se que a solubilidade do alúmen é a menor, propiciando o seu isolamento da solução. Para atestar a pureza do alúmen de potássio obtido no presente experimento, foram registradas a curva termogravimétrica (TGA) e a sua derivada (DTG)³². Segundo a literatura^{12,42,43}, o $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ (474,39 g/mol; ponto de fusão = 92,5°C) perde 9 moléculas de água a 65 °C, desidrata-se a aproximadamente 200 °C e, em temperaturas superiores, perde SO_3 , tornando-se básico. A curva TGA do nosso produto (Figura 8) mostrou a perda de 45,2% de massa, o que corresponde à saída de aproximadamente 12 moléculas de água (a perda de massa calculada para a obtenção do alúmen anidro é 45,6%). Nas condições empregadas no experimento, a amostra de alúmen perdeu 9 moléculas de água no intervalo de 50 a 170 °C (pico DTG em 128 °C) e as 3 moléculas restantes em 180-300 °C (pico DTG em 258 °C); acima de aproximadamente 750 °C, a amostra sofre decomposição.

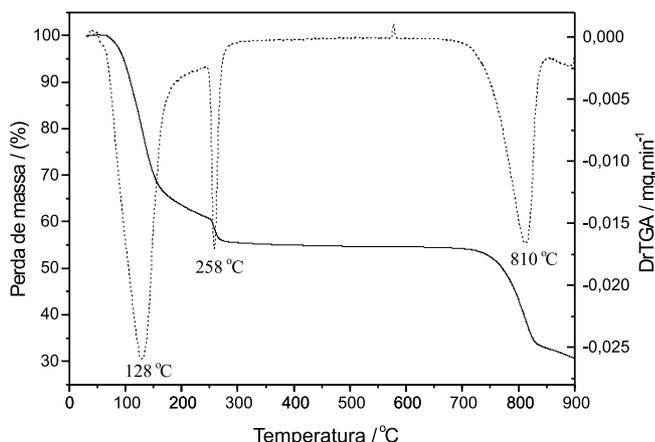


Figura 8. Dados de análise térmica do alúmen de potássio: curva TGA (linha cheia) e curva DTG (linha tracejada)

Os resultados de termogravimetria indicaram que o sólido isolado contém baixo teor de impurezas. Foram obtidos 44,9 g de alúmen de potássio, o que indica um rendimento de 47% quando se considera que 20 g da amostra de bauxita continham 50% de Al_2O_3 (~ 0,2 mols de Al^{3+}). A perda de íons alumínio foi menor no experimento de obtenção do alúmen quando comparado ao de obtenção da alumina porque no último caso o processo de lavagem do hidróxido metálico foi mais extenso, acarretando perdas por manuseio.

O alúmen de potássio é facilmente purificado por recristalização porque a sua solubilidade aumenta acentuadamente com o aumento da temperatura (5,9 g do composto anidro/100g água a 20 °C e 154g/100g a 100 °C)⁴². No experimento de crescimento do monocristal descrito na parte experimental, é possível isolar bonitos cristais de alúmen de forma octaédrica, que possuem aproximadamente 1 cm de aresta. A execução deste tipo de experimento abre a possibilidade de discussão de assuntos como crescimento de cristais, hábito cristallino, monocristais e sólidos policristalinos^{18,44}. Na estrutura do $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, há seis moléculas de água ao redor de cada cátion^{14,15}. Os sais contendo a fórmula genérica $M^I M^{III}(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ (M^I = íon monovalente; M^{III} = íon trivalente) são denominados, de uma maneira geral, *alúmens*. Nestes sais duplos, o potássio é substituído por cátions como Na^+ ou NH_4^+ e o alumínio, por íons como o Cr^{3+} ou Fe^{3+} .

CONCLUSÕES

O experimento didático proposto neste artigo permite, por meio de procedimentos simples e de baixo custo, efetuar a preparação de compostos de grande interesse científico e importância comercial, a partir do minério de alumínio. A discussão das várias etapas do experimento pode ser aprofundada em função da natureza da disciplina, ou seja, pode ser adaptada tanto a disciplinas de Química Geral quanto àquelas de enfoque Inorgânico.

AGRADECIMENTOS

Aos pós-graduandos A. C. V. Negrón, C. F. B. da Silva, M. L. S. Pires e A. S. Maia (monitores do Programa de Aperfeiçoamento de Ensino, PAE, da Pró-Reitoria de Pós-Graduação da USP) e aos graduandos D. C. Pereira e C. R. Gordijo pelo auxílio na execução dos experimentos; ao pós-graduando M. A. Bizeto pelo registro das curvas TGA; à Central Analítica do IQ-USP pelo registro dos espectros vibracionais no IV; aos técnicos do laboratório didático de Química Inorgânica do IQ-USP pela colaboração na organização de reagentes e materiais solicitados; à Cia. Brasileira de Alumínio pelo fornecimento do minério de alumínio e, também, aos alunos do curso de Química que cursaram a disciplina QFL-114 em 1999 e 2000.

REFERÊNCIAS

1. Kauffman, G. B.; Adams, M. L.; *Educ. Chem.* **1990**, 36.
2. Evans, K. A. Em *Industrial Inorganic Chemicals: Production and Uses*; Thompson, R., ed.; The Royal Society of Chemistry; Cambridge, 1995, cap. 11, p. 277-349.
3. Greenwood, N.N.; Earnshaw, A.; *Chemistry of the Elements*, Butterworth Heinemann; Oxford, 2ª ed., 1997, p. 216-277.
4. O termo bauxita origina-se de *Les Baux*, localidade da França, em cujas proximidades foi descoberta a primeira jazida, em 1821.
5. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley & Sons: New York, 4ª ed., 1992, vol. 2, 252-267.
6. *Ullmann's Encyclopedia - Industrial Inorganic Chemicals and Products*, Wiley-VCH: Weinheim, 1998, vol. 1, 25- 83.
7. <http://www.usgs.gov>, acessada em Janeiro 2001.
8. <http://www.abal.org.br>, acessada em Janeiro 2001.
9. Processo desenvolvido pelo químico alemão Karl Joseph Bayer, e patenteado em agosto de 1888.

10. Buchner, W.; Schielbs, R.; Winter, G.; Buchel, K.H.; *Industrial Inorganic Chemistry*, VCH Publishers: New York, 1989, p. 247-255.
11. http://www.dnpm.gov.br/suma2001/ALUMÍNIO_Revisado.doc, acessada em Julho 2001
12. *Ibidem* ref. 6, p. 1-24.
13. Lowe, B. M.; *Educ. Chem.* **1992**, 15.
14. Silva, R. R.; Bocchi, N.; Rocha-Filho, R. C.; *Introdução à Química Experimental*, Editora McGraw-Hill: São Paulo, 1990, p. 177-183.
15. Ellis, A. B.; Geselbracht, M. J.; Johnson, B. J.; Lisensky, G. C.; Robinson, W. R.; *Teaching General Chemistry – A Materials Science Companion*, American Chemical Society: Washington, DC, 1993, p. 374-375.
16. Semichin, V.; *Práticas de Química Geral - Inorgânica*; tradução Ventura, O. S., Editora Mir: Moscou, 1979, p. 228.
17. Roteiros de aulas práticas ministradas pelos docentes do Instituto de Química da Universidade de São Paulo.
18. Baer, C. D.; *J. Chem. Educ.* **1990**, 67, 410.
19. Armour, M. A.; *J. Chem. Educ.* **1988**, 65, A65.
20. Oxtoby, D. W.; Nachtrieb, N. H.; Freeman, W. A.; *Chemistry – Science of Change*, Saunders Coll. Publ.: New York, 2a ed., 1994, p. 500.
21. Chang, R.; *Chemistry*, Random House Inc.: New York, 3a ed., 1988, p. 826-829.
22. Lewis, J. I.; Anthony, C.; *Educ. Chem.* **1986**, 116.
23. Bradley, S. M.; Hanna, J. V.; *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 7771.
24. Lancashire, R.; *Educ. Chem.*, **1982**, 74.
25. Hind, A. R.; Bhargava, S. K.; Grocott, S. C.; *Colloids Surf., A* **1999**, 146, 359.
26. Rosa, A. H.; Rocha, J. C.; Furlan, M.; *Quim. Nova* **2000**, 23, 472.
27. Petroni, S. L. G.; Pires, M. A. F.; Munita, C. S.; *Quim. Nova* **2000**, 23, 477.
28. *Ibidem* ref. 5, p. 317-330.
29. Shriver, D. F.; Atkins, P. W.; *Inorganic Chemistry*, Oxford University Press: Oxford, 3a ed., 1999, p. 157.
30. Registro efetuado em equipamento Bomem MB 100, no intervalo de 4000-400 cm^{-1} , resolução de 4 cm^{-1} , diluindo-se a amostra em KBr.
31. Frost, R. L.; Klopogge, J. T.; Russell, S. C.; Szetu, J. L.; *Appl. Spectrosc.* **1999**, 53, 423.
32. Experimento realizado em equipamento Shimadzu TGA-50, empregando atmosfera dinâmica de ar sintético (50 mL/min) e velocidade de aquecimento igual a 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até 900 $^{\circ}\text{C}$.
33. Constantino, V. R. L.; Pinnavaia, T. J.; *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 883.
34. Wells, A. F.; *Structural Inorganic Chemistry*, Oxford Science Publ.: Oxford, 5a ed., 1986, p. 635-636.
35. Apblett, A. W. Em *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, King, R. B., ed., John Willey & Sons: Chichester, 1995, vol. 1, p. 103-116.
36. *Ibidem* ref. 5, p. 291-302.
37. Yang, T.; Chang, T.; Yeh, C.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1997**, 115, 339.
38. Livage, J. Em *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, King, R. B., ed., John Willey & Sons: Chichester, 1995, vol. 7, p. 3836-3851.
39. *Ibidem* ref. 5, p. 302-317.
40. *Ibidem* ref. 34, p. 544, 552, 598.
41. *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press: West Palm Beach FL, 59a ed., 1978-1979.
42. *Ibidem* ref. 5, p. 330-338.
43. *The Merck Index*; Merck & Co. Inc.: Whitehouse NJ, 12a ed., 1996.
44. Klein, C.; Hurlbut Jr., C. S.; *Manual of Mineralogy* (after James D. Dana), Wiley & Sons: New York, 21a ed., 1993, p. 17-20.