

OS PRINCÍPIOS UTILIZADOS NOS PROCESSOS PIRO-METALÚRGICOS DE REFINO DE CHUMBO (1)

Eng. Tharcisio D. de Souza Santos (2)

RESUMO

Visando contribuir para a melhor compreensão dos processos piro-metalúrgicos de refino de chumbo, tenta o autôr em síntese examinar os princípios utilizados nos diversos processos de eliminação de impurezas existentes em chumbo de obra e chumbo secundário. Após classificar os processos de refino em processos que utilizam variações de temperatura, de pressão e de concentração, estuda o autôr de modo geral a separação das fases no caso de a fase constituída ser metálica; estuda depois circunstanciadamente os processos dependentes apenas de variação de temperatura mostrando as indicações valiosas fornecidas pelos diagramas de equilíbrio binários; para isso classifica os diagramas binários segundo o andamento da linha do liquidus; estuda depois os processos dependentes de variação de pressão e por fim os que resultam de variação de concentração, por introdução de elementos, distinguindo os sistemas inicialmente homogêneos em que resultam fases metálicas, dos sistemas inicialmente heterogêneos em que fase não-metálica é produzida.

1. INTRODUÇÃO

Os processos de refino de chumbo visam promover a eliminação de uma ou mais impurezas presentes no metal bruto que afetem desfavoravelmente alguma ou algumas das propriedades do metal ou da liga constituída pelo metal em face de determinados requisitos, ou que constituam metais nobres que interesse recuperar. O chumbo bruto tanto pode resultar da redução de minério (chumbo de obra), como de fusão de sucata ou de redução de óxido de origem secundária (chumbo secundário).

(1) Trabalho apresentado ao 7.º Congresso Anual da Associação Brasileira de Metais, C. T. n.º 178, Pôrto Alegre, RGS, julho de 1951.

(2) Membro ABM; Professor interino de Metalurgia dos Metais Não-ferrosos, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo; Eng. Chefe da Divisão de Metalurgia, Instituto de Pesquisas Tecnológicas, São Paulo, SP.

OS PRINCÍPIOS UTILIZADOS NOS PROCESSOS PIRO-METALÚRGICOS DE REFINO DE CHUMBO (1)

Eng. Tharcisio D. de Souza Santos (2)

RESUMO

Visando contribuir para a melhor compreensão dos processos piro-metalúrgicos de refino de chumbo, tenta o autôr em síntese examinar os princípios utilizados nos diversos processos de eliminação de impurezas existentes em chumbo de obra e chumbo secundário. Após classificar os processos de refino em processos que utilizam variações de temperatura, de pressão e de concentração, estuda o autôr de modo geral a separação das fases no caso de a fase constituída ser metálica; estuda depois circunstanciadamente os processos dependentes apenas de variação de temperatura mostrando as indicações valiosas fornecidas pelos diagramas de equilíbrio binários; para isso classifica os diagramas binários segundo o andamento da linha do liquidus; estuda depois os processos dependentes de variação de pressão e por fim os que resultam de variação de concentração, por introdução de elementos, distinguindo os sistemas inicialmente homogêneos em que resultam fases metálicas, dos sistemas inicialmente heterogêneos em que fase não-metálica é produzida.

1. INTRODUÇÃO

Os processos de refino de chumbo visam promover a eliminação de uma ou mais impurezas presentes no metal bruto que afetem desfavoravelmente alguma ou algumas das propriedades do metal ou da liga constituída pelo metal em face de determinados requisitos, ou que constituam metais nobres que interesse recuperar. O chumbo bruto tanto pode resultar da redução de minério (chumbo de obra), como de fusão de sucata ou de redução de óxido de origem secundária (chumbo secundário).

(1) Trabalho apresentado ao 7.º Congresso Anual da Associação Brasileira de Metais, C. T. n.º 178, Pôrto Alegre, RGS, julho de 1951.

(2) Membro ABM; Professor interino de Metalurgia dos Metais Não-ferrosos, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo; Eng. Chefe da Divisão de Metalurgia, Instituto de Pesquisas Tecnológicas, São Paulo, SP.

Experiências por nós feitas não puderam ser incluídas neste trabalho por falta de tempo. Mas, quer-nos parecer, por experiências feitas, que o potencial eletrolítico de um e de outro, tanto do Vitallium como dos aços inoxidáveis, são equivalentes. Não encontramos grande diferença. Apesar de os tratados afirmarem que o Vitallium não produz nenhuma corrente eletrolítica, constatamos, pelas nossas experiências, haver correntes equivalentes, num e noutro.

Dr. Theodoro Niemeyer ⁽⁵⁾ — Gostaria de perguntar ao autor porque acha êle que a fundição de precisão não se presta para a fundição destes materiais em aços inoxidáveis. Tendo visto que nos Estados Unidos fazem produção em série, inclusive com aço inoxidável 18-8 e 18-8 com molibdênio, pergunto por que não seria possível adaptar as instalações que anunciou que existem em São Paulo, fato que, aliás, eu desconhecia, para fundir em aços do tipo do 18-8 com 4% de molibdênio, manufaturando as placas e os parafusos pelo processo de fundição sob pressão, que reduziria de muito a usinagem, pois que em geral são peças muito leves, são peças de menos de cinco gramas, logo adequadas ao processo. Pergunto se não seria possível, temporariamente, enquanto não há manufatura de perfilados e chapas de aços especiais, suprir as necessidades da cirurgia ortopédica, embora com custo mais elevado, por aquele processo?

Sr. Lybio A. Maciel — As informações que o senhor nos dá quanto à questão de “microcasting” para os aços inoxidáveis, sem dúvida, é ótima, porque eu desconhecia que aços inoxidáveis tinham sido usados em “microcasting”.

Dr. Theodoro Niemeyer — Estou falando de “precision casting”, que é o “investment casting”, isto é, o processo de cêra perfida.

Sr. Lybio A. Maciel — E’ isso mesmo, é o “precision casting”, que também chamam de “microcasting”, porque se trata de peças pequenas. Agora, o senhor não acha que a manufatura por usinagem comum é ainda mais fácil e mais barata que a fundição de precisão, considerando o alto custo que se paga por uma matriz de aço para montar a cêra, porque tem de ser uma matriz de grande precisão? Considere-se o que custa esta matriz para o investimento em meia dúzia de peças apenas. Não compensa e, talvez, a usinagem por tornos, fresadores e outras máquinas de oficina básica, seja mais barata, tirando o aço das sobras da indústria, porque o senhor deve recordar que a indústria química tem um consumo extraordinário dos aços 18-8. De maneira que, realmente, a sua colaboração neste sentido, ao citar êste fato de fundir em “microcasting”, é ótima. Mas, quero também lembrar que com êste processo talvez o aço saia tão caro quanto o Vitallium.

As instalações da “Vitallium”, não utilizaram ainda os aços inoxidáveis porque têm interesse na liga de que são representantes e, assim sendo, insistem em que essa liga é a melhor. Êstes são fatores que dificilmente se poderia contornar. E há mais, os parafusos de placas, feitos de aço inoxidável, tirados de barras laminadas, por exemplo, têm, sem dúvida alguma, resistência muito superior para estas aplicações que o Vitallium pois têm ocorrido diversos acidentes, por ruptura, de placas de Vitallium. Ainda há pouco tempo, tive em mãos uma placa que se rompeu num cidadão que foi se virar no leito e caiu. Essa placa era de Vitallium e, com a queda do doente, torceu.

Quanto aos parafusos, é comum quebrarem-se ao meio quando estão sendo apertados pelos cirurgiões, porque os senhores compreendem que uma peça fundida de forma alguma poderá ter uma estrutura homogênea.

Enç. Horace A. Hunnicutt — Com relação ao preço da fundição de precisão, o senhor diz que a usinagem será mais barata do que a

(5) Membro ABM; Elevadores Atlas S.A. — Fundição; São Caetano, SP.

matriz; mas na matriz só se terá a usinagem uma vez, depois disso a reprodução será muito mais barata. De modo que, torneando a peça de uma barra, o senhor terá que fazer a usinagem em todas as peças. Já foi feito algum estudo sobre isto?

Sr. Lybio A. Maciel — As peças fundidas não saem usinadas do “microcasting”. São submetidas, após, a um tratamento de esmerilhamento, e a precisão é obtida por trabalho de retificação. Agora, se o senhor aplicar este mesmo trabalho numa vareta de aço inoxidável, vai ter a mesma mão de obra de usinagem sem a despesa de fundição por ter a matéria-prima em chapas ou barras. Não acha o senhor que seria muito mais barato este processo porque qualquer um dos dois processos é de usinagem? Aíás, a usinagem com um metal duro, sempre é muito mais simples e barata do que a feita por rebôlo, principalmente no Brasil, onde temos grande dificuldade para obter abrasivos, sobretudo no caso de “microcasting”, em que o abrasivo é carbureto de silício, em pedras muito homogêneas e perfeitas para poderem cortar e dar às peças a precisão que é necessária.

Eng. Horace A. Hunnicutt — Esta questão da precisão não é justamente uma das grandes vantagens do “microcasting”?

Sr. Lybio A. Maciel — A precisão do “microcasting” não é suficiente para certas articulações, e para certos trabalhos. Basta ver a confecção de parafusos de Vitallium que, após fundidos, têm que passar por um longo processo. Fazem a cêra, moldam, submetem o molde à temperatura de 500°, mais ou menos o que já é um grande problema. Depois disso temos a fundição, processo também caro, considerando a energia elétrica que nos custa para fundir apenas poucas gramas, coisa de 500 gramas, mais ou menos, por vez. Depois vem o corte em abrasivo, depois do corte o acabamento, também em abrasivo, sendo que quando se trata de roscas estas, em geral, são ainda retocadas também em abrasivo. Depois é que vem o acabamento final, que é aquela superfície sedosa causada por jato de areia, que usam nas peças obtidas por fundição de precisão. Nestas condições, a sua sugestão é muito interessante e merece ser estudada mais profundamente, talvez com estatísticas do custo, para depois sabermos com quem está a razão. E' o que sugiro.

Dr. Theodoro Niemeyer — A questão da usinagem das peças para traumatologia apresenta um problema. E' que estes aços não podem ser empregados no estado austenítico. Devem ser empregados encruados a frio. Eu acompanhei trabalhos feitos num grande Hospital e foi constatado que as chapas comercialmente encontradas não oferecem resistência ao dobramento, de sorte que as placas que são colocadas em ossos fraturados precisam ser encruadas previamente. Não se pode usar aços ao cromo temperados, porque não resistem à corrosão. Então, a única maneira de obter a dureza necessária é usar o aço austenítico encruado a frio. Este problema foi muito sério e foi objeto de uma tese, no Brasil, e o seu autor encontrou grandes dificuldades em, de um lado, encontrar material em chapa e encruado, ou então, quando conseguia fazer o encruamento a frio, não podia depois fazer a usinagem.

Sr. Lybio A. Maciel — Realmente, alguns apresentam este problema do material ser usado encruado. Mas ficou provado que estes materiais atuam maléficamente nos tecidos e devem ser austenitizados. Agora, num estudo mais acurado da parte mecânica do problema também ficou provado que quando se queriam materiais encruados é porque queriam fazer chapas finas de mais. Não há razão para isto, porque o uso de uma chapa um pouco mais grossa, com resistência superior, dispensa a necessidade do encruamento.

Seria mais um refinamento usar peças finíssimas, e, está provado, que não há esta necessidade.

OS PRINCÍPIOS UTILIZADOS NOS PROCESSOS PIRO-METALÚRGICOS DE REFINO DE CHUMBO (1)

Eng. Tharcisio D. de Souza Santos (2)

RESUMO

Visando contribuir para a melhor compreensão dos processos piro-metalúrgicos de refino de chumbo, tenta o autôr em síntese examinar os princípios utilizados nos diversos processos de eliminação de impurezas existentes em chumbo de obra e chumbo secundário. Após classificar os processos de refino em processos que utilizam variações de temperatura, de pressão e de concentração, estuda o autôr de modo geral a separação das fases no caso de a fase constituída ser metálica; estuda depois circunstanciadamente os processos dependentes apenas de variação de temperatura mostrando as indicações valiosas fornecidas pelos diagramas de equilíbrio binários; para isso classifica os diagramas binários segundo o andamento da linha do liquidus; estuda depois os processos dependentes de variação de pressão e por fim os que resultam de variação de concentração, por introdução de elementos, distinguindo os sistemas inicialmente homogêneos em que resultam fases metálicas, dos sistemas inicialmente heterogêneos em que fase não-metálica é produzida.

1. INTRODUÇÃO

Os processos de refino de chumbo visam promover a eliminação de uma ou mais impurezas presentes no metal bruto que afetem desfavoravelmente alguma ou algumas das propriedades do metal ou da liga constituída pelo metal em face de determinados requisitos, ou que constituam metais nobres que interesse recuperar. O chumbo bruto tanto pode resultar da redução de minério (chumbo de obra), como de fusão de sucata ou de redução de óxido de origem secundária (chumbo secundário).

(1) Trabalho apresentado ao 7.º Congresso Anual da Associação Brasileira de Metais, C. T. n.º 178, Pôrto Alegre, RGS, julho de 1951.

(2) Membro ABM; Professor interino de Metalurgia dos Metais Não-ferrosos, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo; Eng. Chefe da Divisão de Metalurgia, Instituto de Pesquisas Tecnológicas, São Paulo, SP.

Essencialmente, e no caso geral, diferem os chumbos-de-obra dos chumbos-secundários pelo conteúdo ponderável nos primeiros de prata e, por vezes, também de ouro. Casos há, entretanto, de chumbos-de-obra que encerram teores extremamente baixos desses metais nobres; nesses casos, como natural, resulta a exceção de condições genéticas especiais e extremas. Por outro lado, caracterizam, via de regra, o metal secundário teores apreciáveis de elementos que não podem ser encontrados nos chumbos-de-obra, tais como zinco, alumínio, cádmio.

Muito embora não difiram os processos de refino de chumbo secundário dos que são empregados no refino dos chumbos-de-obra a não ser nos detalhes correspondentes aos elementos presentes, diversos numa e n'outra categoria, cuida o Autôr aqui principalmente dos problemas do refino do chumbo-de-obra, não só por sua maior importância como, principalmente, por ter tido a oportunidade de dedicar ao assunto alguma experiência pessoal.

É bastante estranhável a relativa penúria de trabalhos sôbre o refino de chumbo. Afora os repositórios existentes nas obras clássicas de Schnabel (1), Hofman (2), Liddell (3), Prost (4), Guillet (5) e Bray (6) a literatura técnica mais acessível nos últimos vinte anos não compreende pouco mais que duas dezenas de trabalhos (10 a 35), da qual a quasi totalidade versa mais sôbre a técnica dos processos que sôbre o exame de seus fundamentos.

Tanto quanto do assunto conhece o autôr, resente-se a literatura técnica de apanhado de conjunto sôbre os fundamentos dos diversos processos, sistematizando-os e grupando-os pelos princípios comuns que utilizem. Ao tentar esta síntese, teve em mira estudar os processos sob um prisma crítico para tornar mais compreensível os campos de aplicação atuais e para localizar novos setores para as investigações.

2. REQUISITOS DE PUREZA DO CHUMBO

Não cabe nos limites dêste trabalho exame mais detalhado sôbre as influências de cada impureza sôbre as propriedades físicas e químicas do metal ou de suas ligas. Pode ser dito entretanto, e de uma maneira geral, que todas as impurezas, metais e metalóides, contidas no chumbo — salvo apenas os metais nobres — afetam desfavoravelmente a resistência à corrosão e a ductilidade do metal e das ligas em que participe, melhorando entretanto o limite de resistência, o limite elástico, o limite de fluência.

Os baixos limites tolerados pelas especificações, pelo menos para algumas classes, bem traduzem a necessidade de, no metal refinado, serem mantidas bastante baixas as concentrações de certas impurezas, mormente para determinadas aplicações do metal ou da liga. A tabela n.º 1 resume a especificação da American Society for Testing Materials (7).

TABELA N.º 1
ESPECIFICAÇÕES DE CHUMBO DA A.S.T.M. B-29-49

	Corrod- ing Lead	Chemical Lead	Acid Lead	Copper Lead	Common desilve- rized Grade A	Common desilve- rized Grade B	Soft undesil- verized Lead
Ag max	.0015	.020	.002	0.020	.002	.002	.002
Ag min	—	.080	—	—	—	—	—
Cu max	.0015	.002	.080	.080	.0025	.0025	.04
Cu min	—	.040	.040	.040	—	—	—
Ag + Cu max	.0025	—	—	—	—	—	—
As max	.0015	—	—	—	—	—	—
Sb + Sn max	.0095	—	—	—	—	—	—
As + Sb + Sn max	—	.002	.002	.015	.015	.015	.015
Zn max	.0015	.001	.001	.002	.002	.002	.002
Fe max	.002	.002	.002	.002	.002	.002	.002
Bi max	.05	.005	.025	.10	.15	.25	.005
Pb min dif	99.94	99.90	99.90	99.85	99.85	99.73	99.93

3. AS IMPUREZAS HABITUALMENTE ENCONTRADAS NOS CHUMBOS DE OBRA

Como natural, as impurezas contidas no chumbo-de-obra decorrem da presença e co-redução de compostos, óxidos geralmente, existentes na carga dos fornos de cuba de redução. Variam assim as composições do chumbo de obra de um distrito mineral para outro, em um distrito variando de mina para mina e, em certos casos mesmo, variando em uma mina, de nível para nível de mineralização. Convém também lembrar aqui que os processos de concentração dos minérios e os de sinterização dos concentrados, ou dos minérios em bruto, permitem eliminar da carga do forno de redução boa parte de impurezas elimináveis.

Os chumbos-de-obra obtidos por redução de sinters de minérios e concentrados do Distrito do Vale do Ribeira de Iguape encerram teores muito superiores aos permitidos nas especificações das seguintes impurezas: ferro; cobre, enxôfre, arsênico, antimônio, estanho, prata, ouro, além de pequenos teores de níquel, cobalto, selênio, telúrio e bismuto.

O chumbo de origem secundária, isto é, resultante de fusão ou redução parcial de sucata, é como natural, muito mais variável em composição. Em geral, além de teores geralmente elevados de antimônio e estanho, contém zinco, cádmio, arsênico, enxôfre e cobre. Em casos especiais contém magnésio, lítio, cálcio, níquel, enxôfre, cobalto, manganês, bismuto e prata, impurezas que complicam extraordinariamente o problema do refino.

4. CLASSIFICAÇÃO GERAL DOS PROCESSOS DE REFINO PIROMETALÚRGICOS

A eliminação de uma ou mais impurezas contidas no chumbo bruto corresponde necessariamente a separação de uma ou mais fases. Em qualquer processo de refino o sistema homogêneo inicial transforma-se, enquanto se processar a retirada do sistema da impureza ou impurezas consideradas, em sistema heterogêneo. Assim, estritamente, o refino para a eliminação do sistema de uma impureza corresponde à separação de uma fase, a própria impureza ou associação da impureza com elementos existentes, ou introduzidos no sistema.

No sistema homogêneo inicial, a formação de uma fase que o torne heterogêneo, pode, em princípio e no caso geral, obtida por variação da temperatura, da pressão e da concentração.

Satisfeitas determinadas condições que serão mais adiante estudadas, a separação da fase que constitui ou que encerra a impureza poderia ser feita à custa da utilização de qualquer uma das variáveis independentes mencionadas. Sob o ponto de vista da utilização prática é natural que procurem os processos eliminar a impureza ou as impurezas sob a forma mais econômica. Dessa condição restritiva resulta que será utilizada a variável que permita a separação da fase

com o menor dispêndio. Não fôra essa restrição, nada impediria que outras variáveis pudessem ser também utilizadas. O continuado progresso tecnológico tem permitido maior escolha de variáveis e assim diversos processos incorporados à técnica de refino nos últimos anos lançam mão de recursos que há alguns anos pareceriam menos adequados.

Dentro do critério estabelecido para a formação de uma fase que constitua a impureza ou uma associação com elemento presente ou introduzido no sistema, homogêneo ou heterogêneo, há a possibilidade de o processo determinar também a separação de outra impureza, bem como a de fazer com que passe a constituir a fase separada parte do chumbo. É evidente que pode não ser desejável que uma dada impureza passe a co-existir em uma dada fase separada: em tais casos o requisito fundamental reside na seletividade do processo com referência à eliminação da primeira e à não-eliminação da segunda.

Importa agora distinguir a natureza da fase constituída à custa da utilização de uma das três variáveis: a temperatura, a pressão e a concentração. No caso dos processos de refino de chumbo parece apropriado distinguir apenas os dois tipos extremos de fases: 1) fase metálica; 2) fase não-metálica.

As fases metálicas são aquelas em que a ligação é do tipo metálico. As não-metálicas parecem todas poder ser incluídas nas características da ligação iônica ou de valência. Não parece poderem ocorrer nos processos de refino de chumbo fases de ligação co-valente.

As fases metálicas podem compreender os seguintes tipos: 1) metal insolúvel sólido; 2) solução sólida terminal; 3) solução sólida intermediária restrita; 4) composto intermetálico; 5) metal insolúvel líquido; 6) metal parcialmente solúvel líquido; 7) vapôr.

As fases não-metálicas podem compreender os seguintes tipos principais: 1) óxido ou mistura de óxidos sólidos; 2) óxido ou mistura de óxidos líquidos; 3) óxido ou misturas de óxidos no estado de vapôr; 4) sulfuretos sólidos; 5) sulfuretos líquidos; 6) cloretos líquidos; 7) cloretos no estado de vapôr; 8) soluções ou misturas dos anteriores. Outros tipos de compostos poderiam ser considerados; como, entretanto, são elevados os custos unitários de reagentes que fossem utilizados, pela variação de concentração, como processo de refino outros que os correspondentes às fases não-metálicas obtidas, dificilmente poderiam ser na atualidade objeto de utilização prática.

Obtida a fase que encerre ou contenha a impureza, ou as impurezas, importa separá-la, isto é, interromper o contacto físico.

Visto como no caso particular do chumbo são praticamente insolúveis tanto no estado sólido como no estado líquido as fases não-metálicas consideradas anteriormente, nenhum problema especial encerram os métodos de separação das fases. Ao contrário, dada a solubilidade das fases metálicas consideradas de uma maneira geral, e sem fazer aqui entrar a temperatura como variável importante do processo, a sua separação já pode constituir problema de solução mais difícil.

Para a separação de fases metálicas existem teoricamente as seis seguintes possibilidades:

1. Separação sólido-sólido
2. Separação sólido-líquido
3. Separação sólido-vapôr
4. Separação líquido-líquido
5. Separação líquido-vapôr
6. Separação vapôr-vapôr

5. DISCUSSÃO GERAL SOBRE OS PROCESSOS DE SEPARAÇÃO DE FASES METÁLICAS

Convém examinar agora os requisitos a que devem satisfazer os processos que determinem a formação de uma fase metálica por variação da temperatura, ou da pressão ou da concentração.

1. *Separação sólido-sólido*

A possibilidade de aplicação de princípios de separação de impureza ou impurezas, associadas a reagentes ou não (caso da variação da concentração), em estado sólido de chumbo também sólido, contendo ou não impurezas outras, exige em primeiro lugar que seja possível o fracionamento do metal base de forma a ser atingido o diâmetro da liberação, por um processo de fragmentação e classificação. Constituindo o metal base fase particularmente maleável e dútil, a fragmentação somente poderia ser obtida por granulação em um líquido ou por atomisação em atmosfera não-oxidante. Estas circunstâncias impedem provavelmente, pela sua extrema complicação, a possibilidade de utilização de processos que necessitassem de uma separação sólido-sólido.

Além do requisito apontado, outro existe para limitar ainda mais a possibilidade do emprego na prática: a solubilidade sólida da impureza ou das impurezas deveria ser praticamente nula, para que fosse eficiente a separação. Assim, ainda que fosse possível utilizar os processos de fragmentação por granulação ou por atomisação, a possibilidade se reduziria a eliminar apenas as impurezas quasi completamente insolúveis no chumbo sólido ou nas soluções sólidas de chumbo contendo outras impurezas.

A separação de dois sólidos fragmentados, um contendo a impureza ou as impurezas, exige ainda propriedades diferenciais (diferença de densidade, de flutuabilidade, de magnetismo, de eletricidade estática, etc.).

Na metalurgia do níquel pode ser encontrado um excelente exemplo de reação física com separação sólida. O novo processo Sproule-Harcourt (8) que parece ter recentemente substituído o processo clássico de topo-e-fundo, utiliza a separação, por flutuação, de sulfureto de

níquel do sulfureto de cobre, ambos obtidos por cristalização extremamente lenta em condições controladas do mate de níquel e cobre (depois de, previamente, se haver eliminado por conversão parcial o sulfureto de ferro). No caso, trata-se de duas fases sólidas quebradiças e a massa obtida pela cristalização controlada e que encerra cristais de sulfureto de níquel e de sulfureto de cobre pode ser fragmentada por britamento e pulverização fina até o diâmetro de liberação, separadas ulteriormente as fases por flutuação seletiva.

Pelo que foi dito, a possibilidade de utilização de reações físicas com separação sólido-sólido deve ser considerada confinada aos metais frágeis ou às fases quebradiças dos metais maleáveis resultantes de introdução de reagente ou reagentes que determinem fases intermediárias restritas ou compostos intermetálicos. Extremamente improvável parece ser a aplicabilidade de qualquer processo desse tipo de refino do chumbo.

2. *Separação sólido-líquido*

Em vários processos da metalurgia de refino do chumbo são utilizadas as separações sólido-líquido, sem ou com a introdução de reagentes que determinem a formação de fases intermediárias restritas ou de compostos intermetálicos.

As condições necessárias para a utilização de processos de refino que importem em separação sólido-líquido são as seguintes: 1) a impureza ou a associação da impureza com o reagente deve ser insolúvel no chumbo contendo ainda ou não outras impurezas, ou a solubilidade deve ser muito pequena; 2) deve ser apreciável a diferença entre as densidades do sólido e do líquido; 3) preferivelmente, deve a fase sólida ser menos densa que a líquida; 4) no caso das reações físicas resultantes da introdução de reagente ou reagentes, deve ser nula ou pequena a solubilidade do reagente no chumbo.

Inúmeros processos existem em refino de chumbo que utilizam reações físicas com separação sólido-líquido; em todos êles a fase sólida contendo as impurezas é menos densa que o chumbo, contendo êste ainda outras impurezas. Não é entretanto impossível se pensar em processos de refino por variação da concentração pela introdução prévia de certos elementos que determinem a formação de fases sólidas contendo as impurezas mais densas que o metal. Neste caso, maiores dificuldades existiriam para a separação das fases sólidas que decantariam, desde que crescidos os cristais. Convém lembrar aqui que problema análogo ocorre no refino de ferro e cobre existentes em estanho e que o novo processo de filtração sob pressão desenvolvido pela Consolidated Mining & Smelting Co. of Canada (9) permite resolver êsse problema com eficiente separação.

Satisfeitas as condições enumeradas anteriormente, e resultando que a fase sólida contendo a impureza ou as impurezas flutua sobre o banho líquido de chumbo, da possibilidade de crescimento dos cristais das

impurezas e da existência da maior ou menor contribuição de óxidos de chumbo para a drosse resultante é que decorre a maior ou menor concentração de impureza ou das impurezas. Por isso, em todos os processos de separação de impurezas, ou de associação de impurezas com elementos adicionados, tais que as primeiras constituam fase sólida e o metal residual fase líquida, é imprescindível que seja mínima, preferivelmente nula, a formação de drosse complementar resultante de oxidação parcial do metal e das impurezas. Existente essa drosse complementar, necessariamente diluída é a concentração da impureza, o que não só complica seu aproveitamento posterior como baixa o rendimento do processo em chumbo metálico.

Além disso, nos processos em que se utilizam elementos introduzidos há conveniência de aumentar o contacto entre o líquido e os reagentes, o que é feito por intensa agitação. Esta, por sua vez, tende a provocar acelerada formação de drosses, pela reação do banho com o oxigênio do ar, resultando assim na formação de uma drosse por vezes muito volumosa, e, por isso, de pequena concentração da impureza. Em virtude da presença de óxidos que mantêm em equilíbrio mecânico apreciável volume do metal residual, resulta grande dificuldade em se conseguir liquar o metal residual. Nestes casos é particularmente vantajoso o controle da oxidação paralela ao processo de reação. Trabalhos que vêm sendo realizados há algum tempo no Instituto de Pesquisas Tecnológicas pelo Dr. Luiz Coelho Corrêa da Silva e pelo autôr têm demonstrado o valôr prático do controle da formação das drosses.

No caso das separações sólido-líquido o mecanismo da coleção das impurezas pode ser favorecido pela flutuação das mesmas em bolhas de gases ou vapores que subam constantemente à superfície. É óbvio que nesses casos é necessário que o processo seja conduzido à mais baixa temperatura que seja possível, afim de evitar que seja apreciável a formação de drosses pela oxidação do banho líquido. De há muito que é sabido que o desprendimento de vapores ou de gases, como resultantes da introdução no banho líquido de galhos verdes ou de tubos de introdução de ar, favorece a coleção das impurezas sólidas dispersas no banho. Pouco ou quasi nada se sabe acêrca do mecanismo da coleção, provávelmente processo análogo ao da flutuação de determinados compostos em polpas líquidas contendo sólidos em suspensão mecânica e uma fase gasosa.

3. *Separação sólido-vapôr*

A aplicação de processos de refino por processos de variação da temperatura ou da pressão que possa implicar numa separação sólido-vapôr exige sejam satisfeitas as seguintes condições: 1) possa ser fragmentado o metal que contenha as impurezas até uma dimensão tal que o soluto a ser eliminado, possa se difundir com velocidade apreciável para atingir a periferia da partícula; 2) que possua a impureza apre-

ciável pressão de vapor sôbre a do metal contendo ainda impurezas residuais.

É fácil se depreender que processos desta categoria não possuem grande probabilidade de virem a ser utilizados no refino do chumbo, uma vez que não pode ser satisfeita a primeira condição. Em virtude da maleabilidade do chumbo, o metal sômente poderia ser fragmentado ou por granulação em água, ou em fluido conveniente, ou por atomisação em atmosfera inerte ou ainda por disjunção na fase sólida em temperatura próxima da do ponto de fusão. No caso das impurezas habitualmente encontradas no chumbo, apenas o arsênico e o zinco residual do processo Parkes têm pressões de vapor elevadas nas temperaturas altas em que ainda é sólido o chumbo. Visto entretanto que as pressões de vapor são bem mais elevadas no estado líquido, é lógico que os processos líquido-vapor tenham importância muito maior que poderiam ter os que utilizassem separação sólido-vapor.

Não existe nenhum processo de refino de chumbo que utilize a separação sólido-vapor. Já no tratamento de crostas Parkes oriundas do processo de desargentação, visto como pode ser fragmentada a fase sólida que encerra o zinco e a prata com relativa facilidade (por ser uma fase intermediária restrita destituída de plasticidade) é possível se pensar em utilizar a dezincagem a vácuo a partir de crostas fragmentadas no estado sólido. Um trabalho recente sôbre o assunto dos autores dêsse processo, Prof. A. W. Schlechten e R. F. Doelling, (10) mostra que é possível obter apreciável destilação do zinco a temperaturas inferiores à da fusão da crosta.

4. *Separação líquido-líquido*

Para a separação de um líquido contendo impurezas de outro líquido constituído por chumbo contendo eventualmente outras impurezas, é necessário que sejam satisfeitas as seguintes condições: 1) que seja parcial e preferivelmente muito pequena a solubilidade líquida da impureza no líquido contendo o chumbo e eventualmente outras impurezas; 2) que não seja excessivamente elevada a temperatura necessária para manter no estado líquido a impureza ou as impurezas ou suas associações com elementos introduzidos; 3) que exista apreciável diferença de densidades entre os dois líquidos, preferivelmente sendo menos denso o líquido que encerra a impureza ou impurezas; 4) que não seja muito elevada a pressão de vapor de algum constituinte no líquido superior; e 5) finalmente, que não seja muito elevada a solubilidade do chumbo no líquido que encerra a impureza, afim de que não resulte dificuldade para sua ulterior recuperação decorrente de baixa diluição.

Ver-se-á mais adiante que, em virtude de não serem satisfeitas as condições 1 e 2 para as principais impurezas que poderiam ser separadas por imiscibilidade líquida no chumbo, êsse tipo de separação apresenta apenas interêsse teórico.

5. *Separação líquido-vapôr*

A separação líquido-vapôr para impurezas contidas em solução no chumbo exige as seguintes condições: 1) seja apreciável a pressão de vapôr da impureza ou impurezas em relação a do chumbo impuro; 2) preferivelmente possa ser conduzida de forma a não restar, nas temperaturas e tempos utilizados nos processos, teores residuais das impurezas iguais ou superiores aos limites das especificações. Esta última condição é extensão da anterior.

Dos elementos habitualmente resentes nos chumbos em curso de refino, apenas dois possuem elevada pressão de vapôr: o arsênico e o zinco; êste decorrente da solubilidade do metal adicionado na operação de desargentação. Não consta ter sido a eliminação do primeiro objeto de qualquer referência na literatura por processo que implique n'uma separação líquido-vapôr. A eliminação do zinco residual à operação de desargentação pelo processo Parkes por separação líquido-vapôr constitue o processo Isbell (11). Convém notar que o processo não permite atualmente, para as temperaturas e tempos empregados, a eliminação do zinco ao limite exigido nas especificações; após a distilação do zinco sob vácuo, o chumbo contém entre 0.008 e 0.003 % de zinco; por êsse motivo nas usinas que empregam o novo processo Isbell é necessário complementar a dezincagem até o limite das especificações por outro processo, geralmente o processo Harris.

É evidente que recurso excelente nas separações líquido-vapôr reside na utilização de vácuo, como no processo Isbell. Os progressos havidos nos últimos anos na utilização de vácuo em operações metalúrgicas permitiram utilizar industrialmente altos vácuos e é de se crêr que operações dêsse tipo possam ser utilizadas em crescente escala no futuro.

A separação líquido-vapôr (em parte sólido-vapôr, como se disse anteriormente) aplicada à distilação do zinco, e de parte do chumbo, contido em crostas Parkes foi recentemente proposta por Schlechten e Doelling (11) sob alto vácuo e em temperaturas da faixa 850-950°C. Sob a pressão atmosférica, o mesmo processo realizado nos fornos Faber du Faur em retortas de grafita exige longos ciclos e temperaturas entre 1200 e 1300°C.

6. *Separação vapôr-vapôr*

A separação vapôr-vapôr exigiria grande diferença entre as curvas de pressão de vapôr das impurezas contidas em solução inicialmente líquida de chumbo e das fôsse vaporizada, afim de que pudesse ser feita condensação seletiva. É fácil ver que sendo muito elevada a temperatura de ebulição do chumbo, de 1740°C, nenhuma possibilidade de aplicação prática de separação vapôr-vapôr por condensação fracionada parece existir para o chumbo, uma vez que temperaturas excessivamente elevadas teriam de ser utilizadas.

6. UTILIZAÇÃO DOS DIAGRAMAS DE EQUILÍBRIO BINÁRIOS PARA OS PROCESSOS DE REFINO POR CONSTITUIÇÃO DE UMA FASE METÁLICA

Para o estudo geral dos processos de refino por constituição de uma fase metálica, é necessário o conhecimento dos diagramas de equilíbrio de chumbo com tantos componentes quantas são as impurezas presentes, considerada também a influência da pressão.

O problema geral, assim colocado, é extraordinariamente complexo. Não pode por isso ser abordado sob êsse aspecto, uma vez que não registra a literatura senão uns poucos diagramas de equilíbrio de três e de quatro componentes.

Como uma primeira aproximação, e na falta de melhores elementos, pode ser grandemente valiosa a indicação fornecida pelo estudo dos diagramas binários chumbo-impureza. Mesmo para êsses diagramas, somente interessa o conhecimento das pressões para os poucos elementos habitualmente associados ao chumbo e que possuem elevada pressão de vapor (arsênico e zinco, principalmente). Assim, apenas para esta classe de impurezas é que importa conhecer os diagramas de equilíbrio com três eixos coordenados: concentrações, temperaturas e pressões. Para os demais é suficiente o conhecimento das seções isobáricas, para a pressão atmosférica.

Talvez mais que em qualquer outro metal, na metalurgia do refino do chumbo são largamente utilizados os processos que determinam a constituição de uma fase metálica por variação da temperatura, ou da pressão ou da concentração, isto é, da introdução de elementos metálicos na solução líquida inicial. O campo de utilização dessas reações decorrentes da introdução de elementos metálicos (outros que não-metais) tem se alargado consideravelmente e é de se crêr que venham ainda a adquirir maior importância na prática, mórmente quando fôr possível prevêr os resultados dessas adições. Nos processos que determinam a separação de fase metálica por variação da concentração (à custa de adição de metal ou metais) procura-se sempre a formação de uma fase intermediária restrita ou de composto intermetálico, sólidos, e que sejam insolúveis no banho líquido nas temperaturas de trabalho.

O autôr procurou estudar os diagramas de equilíbrio dos sistemas binários referentes às impurezas mais frequentemente encontradas no chumbo de obra. Para maior generalização, incluiu também o estudo de diagramas referentes a impurezas ocasionais e mesmo a algumas impurezas que normalmente não são encontradas no chumbo bruto, seja por não existirem nas cargas dos fornos de redução, seja por não serem redutíveis nas condições habituais, seja ainda por serem elementos de elevada pressão de vapor que, por isso, são completamente eliminados na coluna de redução.

Deixando por ora de lado as separações líquido-vapor, já foi visto que as demais reações se baseiam na separação sólido-líquido, constituindo o chumbo, encerrando ainda algumas impurezas, a fase líquida

e a fase sólida constituída das impurezas, fases intermediárias restritas e/ou compostos intermetálicos além de excesso de líquido retido mecânicamente. Nessas condições, para essas separações interessam apenas as reações que se processam na faixa de temperaturas que vai desde pouco acima do liquidus ao solidus, e, para o caso das impurezas de mínima solubilidade sólida no chumbo, o andamento da linha do solvus. Nessas condições, nenhum interesse despertam as transformações sólidas que possam ocorrer nesses diagramas.

A linha do solidus, para a parte terminal do diagrama para zero de concentração da impureza considerada, coincide obviamente com o início da linha do liquidus. Nessas condições, uma possibilidade de classificação resulta do andamento dessa linha. Três possibilidades podem existir:

1. A linha do liquidus é horizontal
2. A linha do liquidus é inclinada descendente
3. A linha do liquidus é inclinada ascendente

Nessas condições, e utilizando a terminologia em uso entre nós (12), os diagramas de equilíbrio podem ser classificados na forma seguinte, assinalados em itálico os elementos comumente encontrados no refino do chumbo:

1. *Linha do liquidus horizontal* — monotético de completa imiscibilidade líquida.

Exemplo: *ferro* (fig. n.º 1)

2. *Linha do liquidus inclinada descendente*:

- a. *Isomorfo* — miscibilidade líquida completa
Nenhum exemplo conhecido

- b. *Eutético* — miscibilidade líquida completa

ba) solubilidade sólida terminal:

Exemplos: *cádmio* (fig. n.º 2), *mercúrio* (fig. n.º 3), *antimônio* (fig. n.º 4) e *estanho* (fig. n.º 5)

bb) insolubilidade sólida terminal (lado do chumbo)

Exemplos: *prata* (fig. n.º 6) e *arsênico* (fig. n.º 7)

- c. *Peritético* — miscibilidade líquida completa
Exemplos: *bismuto* (fig. n.º 8) e *índio* (fig. n.º 9)

- d. *Monotético* — miscibilidade líquida parcial
Exemplos: *cobre* (fig. n.º 10) e *zinco* (fig. n.º 11)

e. *Sistemas com fases intermediárias, congruentes ou não*

ea) miscibilidade líquida completa:

Exemplos: *ouro* (fig. n.º 12), *bário* (fig. n.º 13), *lítio* (fig. n.º 14), *magnésio* (fig. n.º 15), *sódio* (fig. n.º 16), *paládio* (fig. n.º 17) e *platina* (fig. n.º 18)

eb) miscibilidade líquida parcial:

Exemplo: *potássio* (fig. n.º 19)

3. *Linha do liquidus inclinada ascendente:*a. *Isomorfo* — miscibilidade líquida completa

Nenhum exemplo conhecido

b. *Eutético* — miscibilidade líquida completa

Exemplo: *germânico* (fig. n.º 20) (eutético terminal)

c. *Peritético* — miscibilidade líquida completa

Exemplo: *tálio* (fig. n.º 21)

d. *Monotético*

da) miscibilidade líquida completa:

Exemplo: *alumínio* (fig. n.º 22)

db) miscibilidade líquida parcial:

Exemplos: *manganês* (fig. n.º 23), *níquel* (fig. n.º 24) e *tungsteno* (fig. n.º 25)

e. *Sistemas com fases intermediárias, congruentes ou não*

ea) miscibilidade líquida completa:

Exemplos: *cálcio* (fig. n.º 26), *lantânio* (fig. n.º 27) *estrôncio* (fig. n.º 28) e *telúrio* (fig. n.º 29)

eb) miscibilidade líquida parcial:

Exemplos: *enxôfre* (fig. n.º 30) e *selênio* (fig. n.º 31)

7. OS PROCESSOS DE REFINO BASEADOS EM VARIAÇÃO DE TEMPERATURA

Examinar-se-ão agora os processos de refino que utilizam a variação da temperatura como meio de se conseguir a separação da fase que constitua a impureza.

Em virtude das considerações feitas acêrca da separação das fases, não existem possibilidades práticas para processos em que o chumbo esteja nos estados sólido ou de vapôr. Assim, nos processos pirometalúrgicos, interessa apenas considerar os processos no qual o chumbo está no estado líquido.

Permanecendo o chumbo no estado líquido, é possível separar uma fase que contenha uma impureza ou mais de uma impureza por variação da temperatura. A variação da temperatura pode ser feita desde temperatura pouco superior a de líquido eutético correspondente a impurezas residuais até temperaturas elevadas, limitadas por razões econômicas ou pela natureza do recipiente que constitua o forno ou ainda por vaporização apreciável de parte do metal.

A fase separada por variação de temperatura pode ser sólida, líquida ou vapor.

A utilização dos diagramas de equilíbrio binários fornece indicações de valor quanto às impurezas que podem ser separadas por simples variações de valor quanto às impurezas que podem ser separadas por simples variação de temperatura de banho líquido.

A discussão feita anteriormente mostrou que apenas têm importância prática os seguintes tipos de separação por variação da temperatura:

1. Separação sólido-líquido, compreendendo dois casos: 1) o chumbo contendo impurezas é líquido e dêle se separam, por variação de temperatura, impurezas que passam a constituir fase sólida, e 2) o chumbo contendo outras impurezas é sólido e é líquida a fase que encerra a impureza ou impurezas a eliminar.

2. Separação líquido-vapôr. Sendo baixas as pressões de vapôr do chumbo e de muitas impurezas comparadas às de outras impurezas, resulta que por simples variação de temperatura — mantida constante a pressão — é possível se eliminar, sob a forma de uma fase vapôr, uma ou mais de uma impureza contida na solução líquida homogênea inicial.

1. *Separação sólido líquido: a) chumbo com impurezas constituindo fase líquida da qual se separa, por variação de temperatura, fase sólida, constituída por outras impurezas*

Nesta classe se enquadram todas as impurezas cujos diagramas de equilíbrio binários têm os seguintes característicos: 1) linha do liquidus horizontal (para o único caso do ferro, tendo o segundo líquido ponto de solidificação mais alto que o do chumbo, 1545°C); 2) linha do liquidus ascendente; 3) linha do liquidus ascendente a partir do eutético terminal do lado do chumbo, para os diagramas de linha descendente; neste caso, o limite teórico para a separação corresponde a uma concentração da impureza no banho igual à da composição do eu-

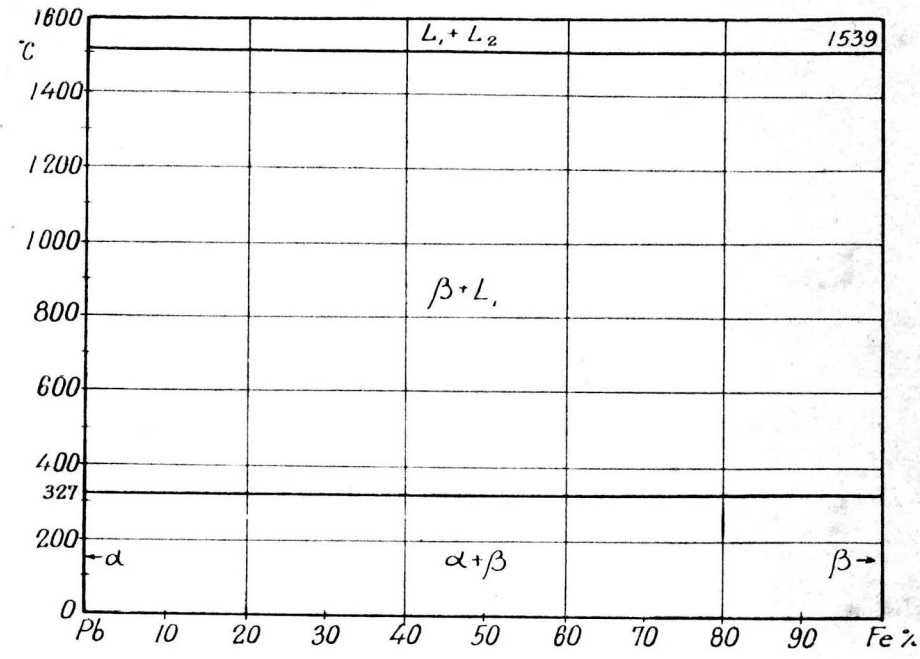


FIG. 1 — Diagrama de equilíbrio chumbo-ferro Pb-Fe (segundo dados do "Metals Handbook", ed. 1948 pg. 1214)

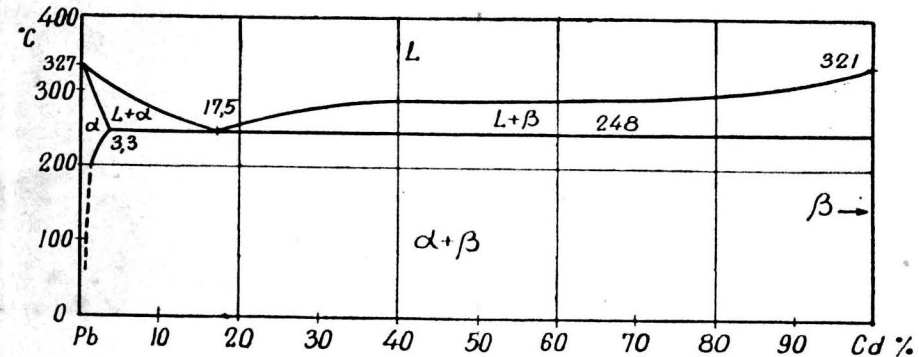


FIG. 2 — Diagrama de equilíbrio chumbo-cádmio Pb-Cd (segundo "Metals Handbook", ed. 1948, pg. 1183)

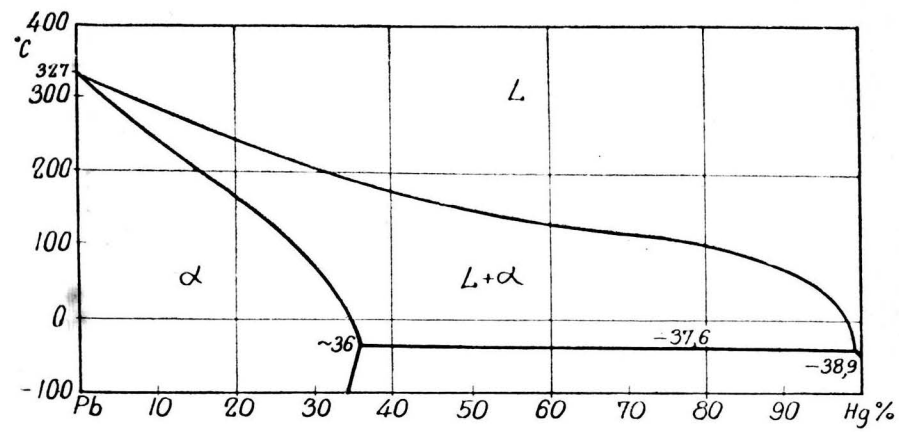


FIG. 3 — Diagrama de equilíbrio chumbo-mercúrio Pb-Hg (segundo Jaenecke, ref. 26. pg. 66)

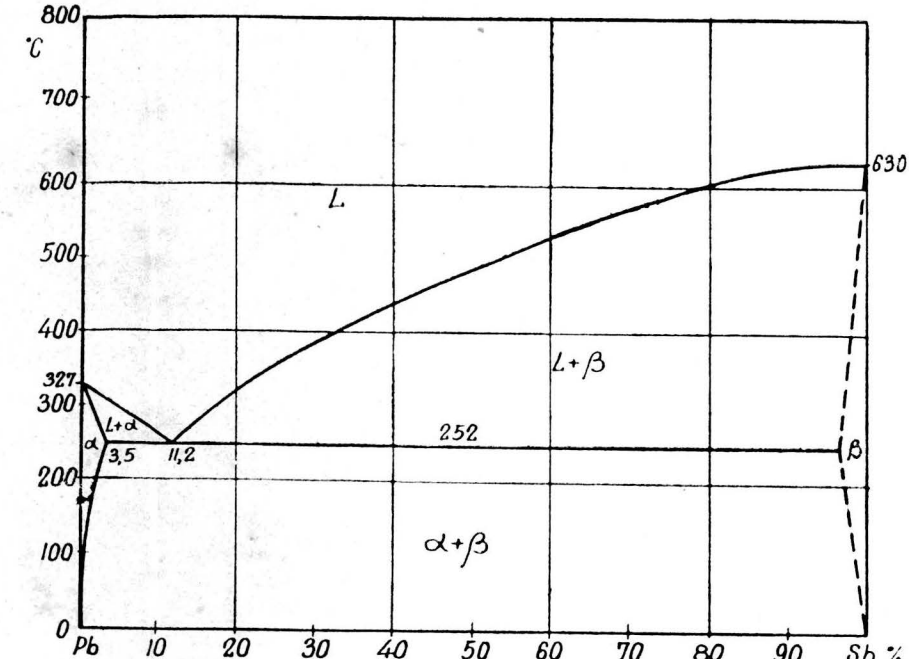


FIG. 4 — Diagrama de equilíbrio chumbo-antimônio Pb-Sb (segundo "Metals Handbook", ed. 1948, pg. 1237)

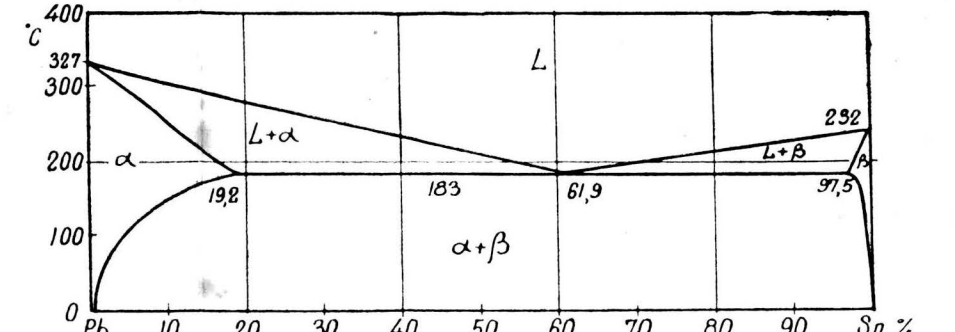


FIG. 5 — Diagrama de equilíbrio chumbo-estanho Pb-Sn (segundo "Metals Handbook", ed. 1948, pg. 1238)

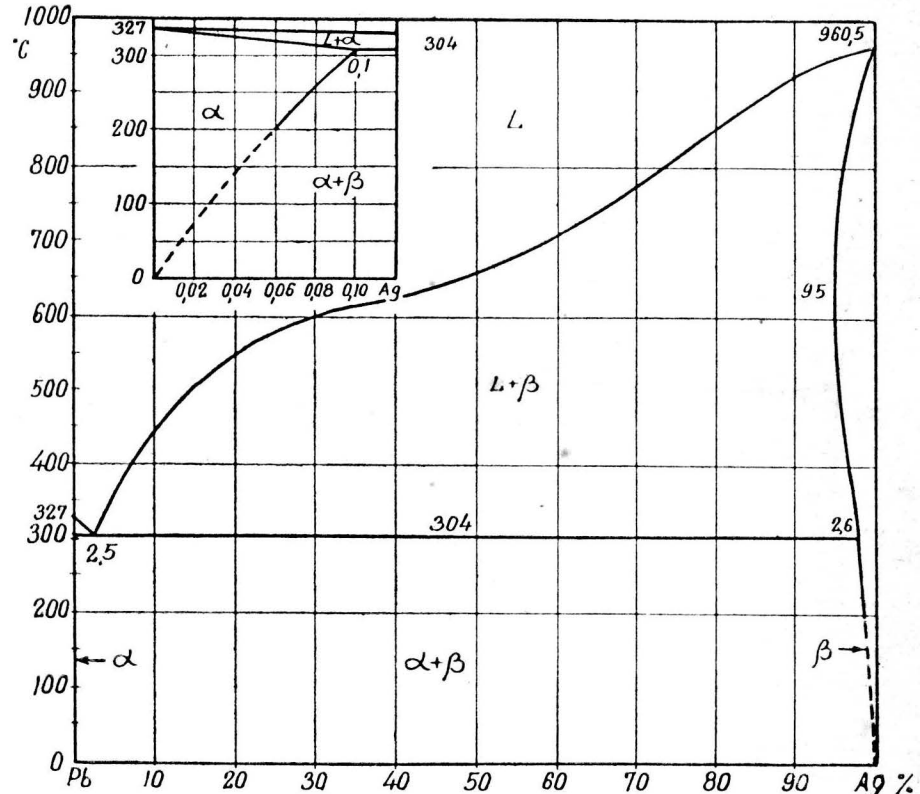


FIG. 6 — Diagrama de equilíbrio chumbo-prata Pb-Ag (segundo "Metals Handbook", ed. 1948, pg. 1153)

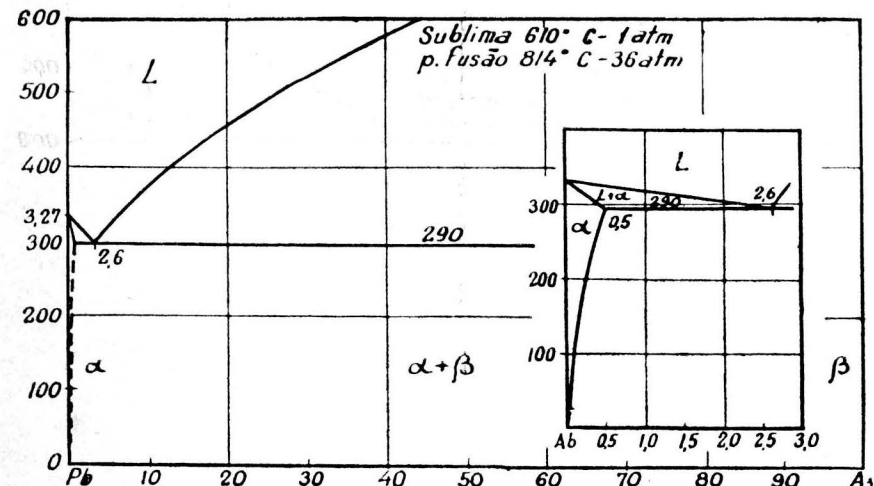


FIG. 7 — Diagrama de equilíbrio chumbo-arsênico Pb-As (segundo "Metals Handbook", ed. 1948, pg. 1169)

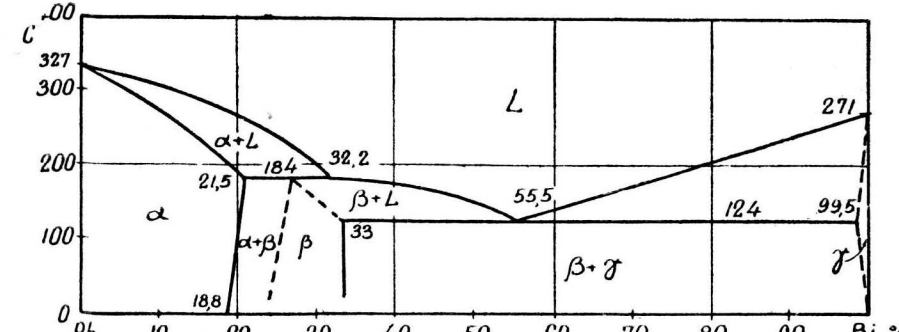


FIG. 8 — Diagrama de equilíbrio chumbo-bismuto Pb-Bi (segundo "Metals Handbook", ed. 1948, pg. 1179)

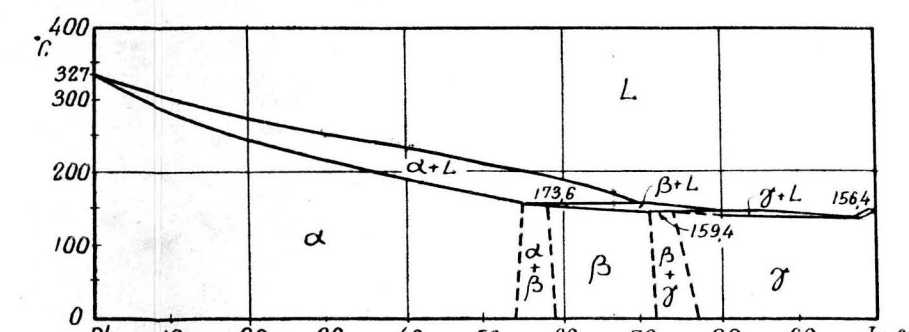


FIG. 9 — Diagrama de equilíbrio chumbo-índio Pb-In (segundo "Metals Handbook", ed. 1948, pg. 1223)

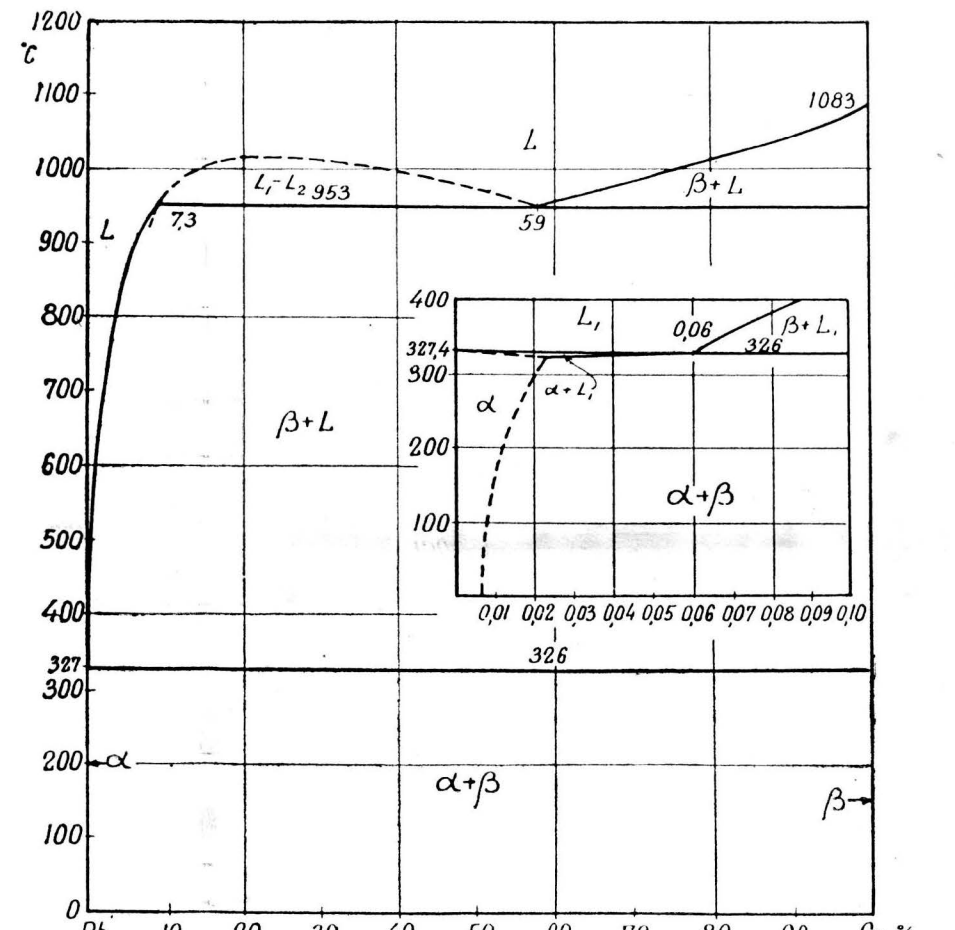


FIG. 10 — Diagrama de equilíbrio chumbo-cobre Pb-Cu (segundo "Metals Handbook", ed. 1948, pg. 1200)

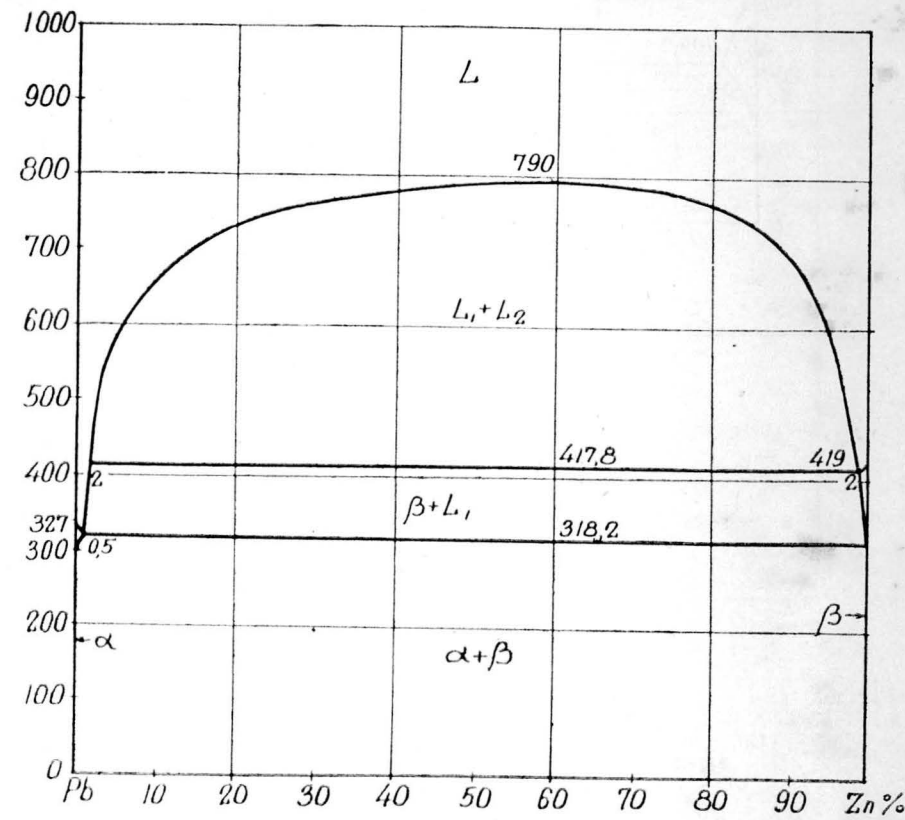


FIG. 11 — Diagrama de equilíbrio chumbo-zinco Pb-Zn (segundo "Metals Handbook", ed. 1948, pg. 1239)

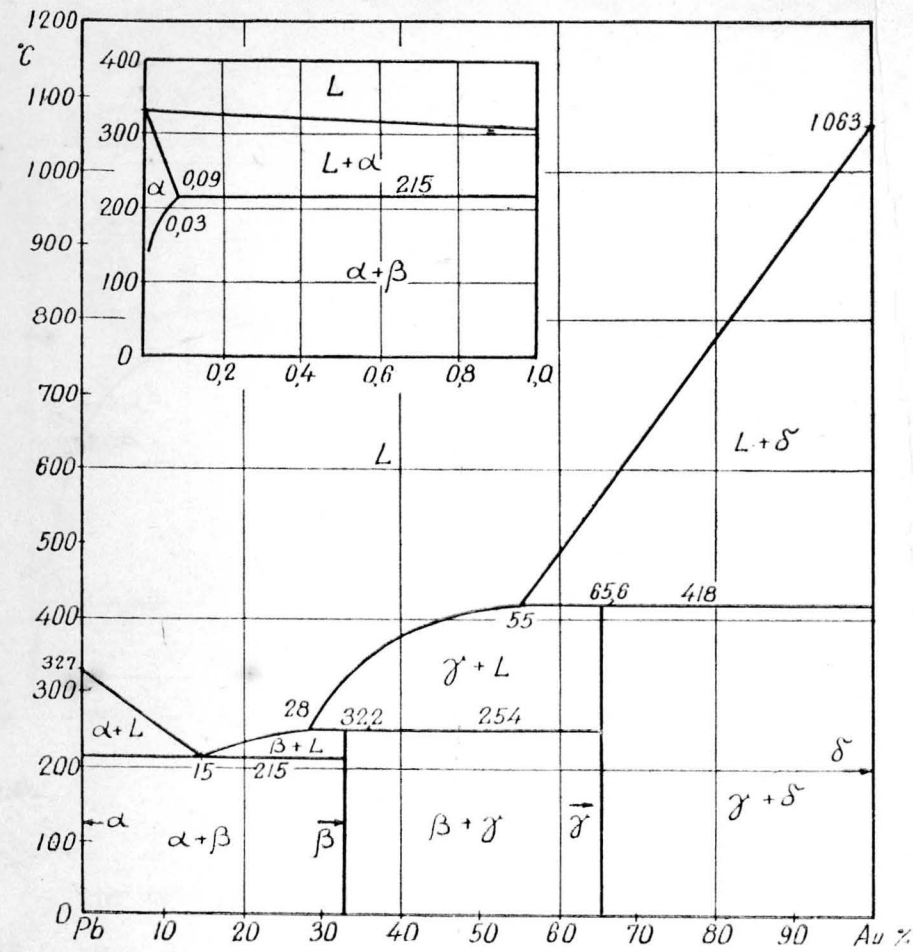


FIG. 12 — Diagrama de equilíbrio chumbo-ouro Pb-Au (segundo "Metals Handbook", ed. 1948, pg. 1173)

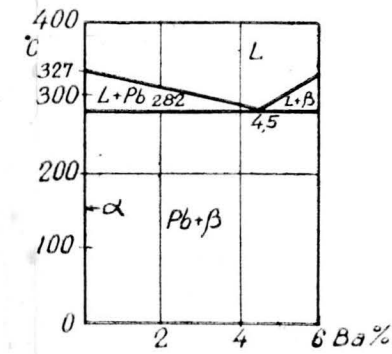


FIG. 13 — Diagrama de equilíbrio chumbo-bário Pb-Ba (segundo "Metals Handbook", ed. 1948, pg. 1175)

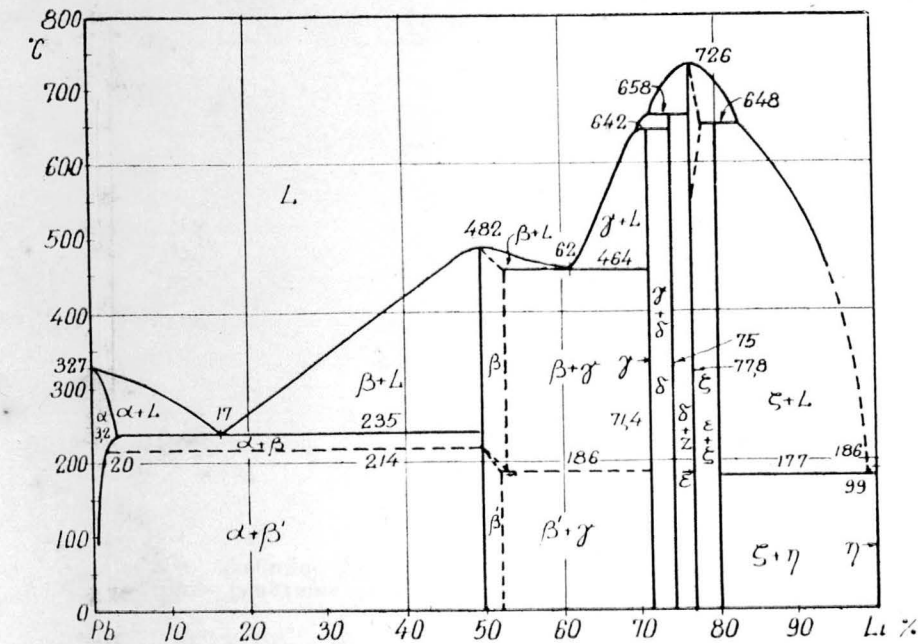


FIG. 14 — Diagrama de equilíbrio chumbo-lítio Pb-Li (segundo "Metals Handbook", ed. 1948, pg. 1224)

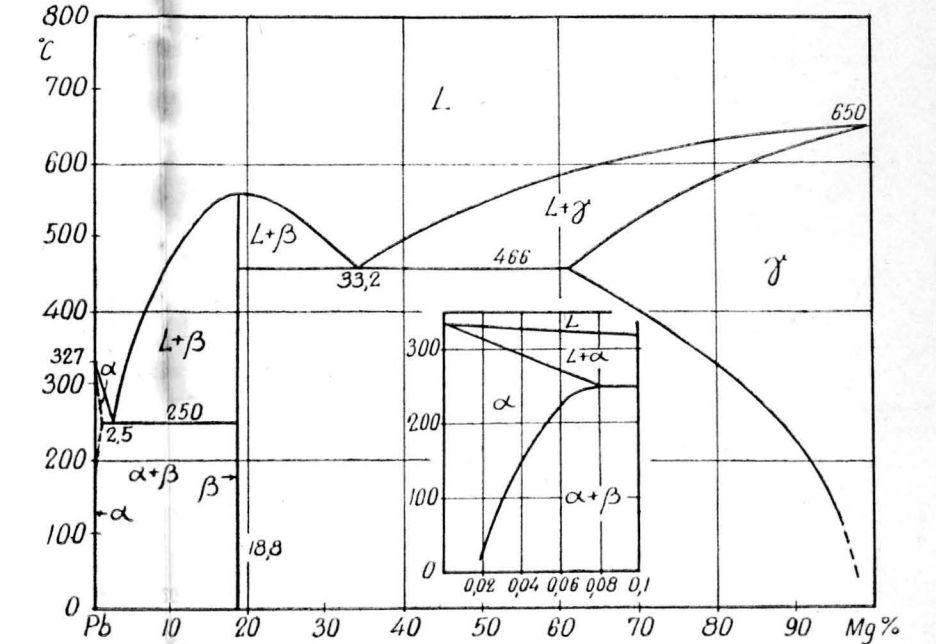


FIG. 15 — Diagrama de equilíbrio chumbo-magnésio Pb-Mg (segundo "Metals Handbook", ed. 1948, pg. 1226)

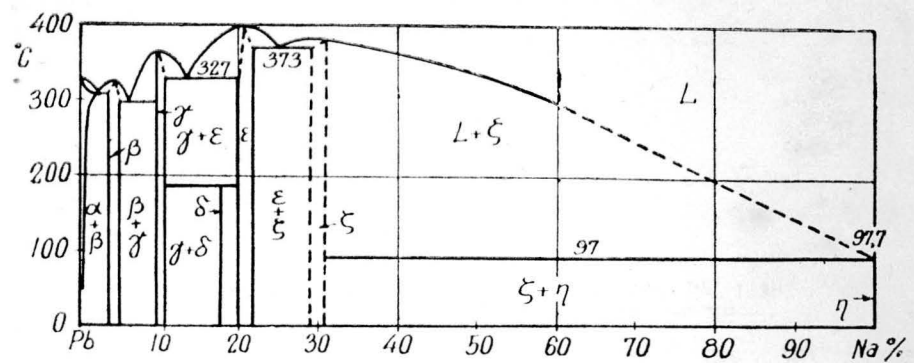


FIG. 16 — Diagrama de equilíbrio chumbo-sódio Pb-Na (segundo "Metals Handbook", ed. 1948, pg. 1231)

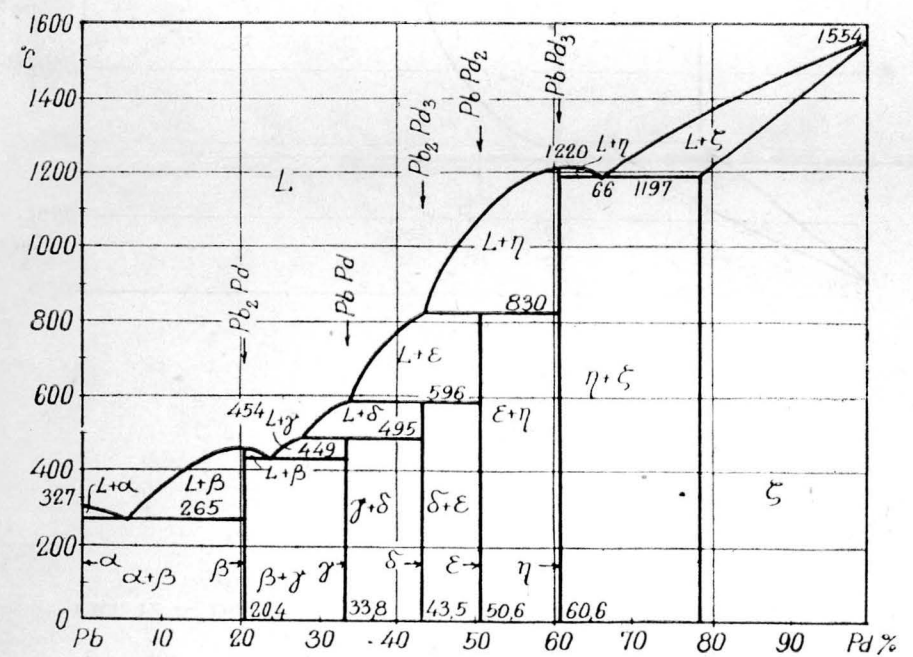


FIG. 17 — Diagrama de equilíbrio chumbo-paládio Pb-Pd (segundo Jaenecke, ref. 26, pg. 201)

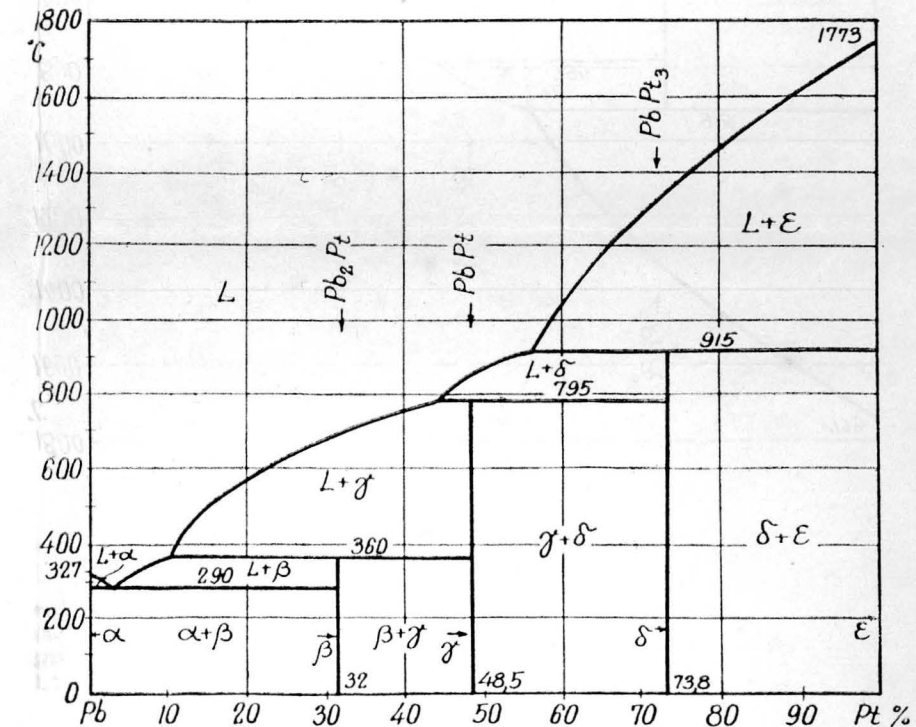


FIG. 18 — Diagrama de equilíbrio chumbo-platina Pb-Pt (segundo Jaenecke, ref. 26, pg. 217)

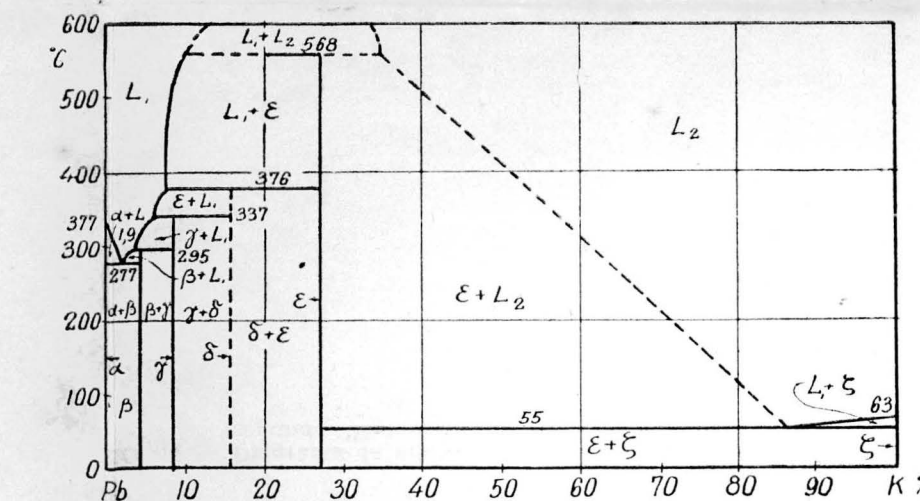


FIG. 19 — Diagrama de equilíbrio chumbo-potássio Pb-K (segundo "Metals Handbook", ed. 1948, pg. 1223)

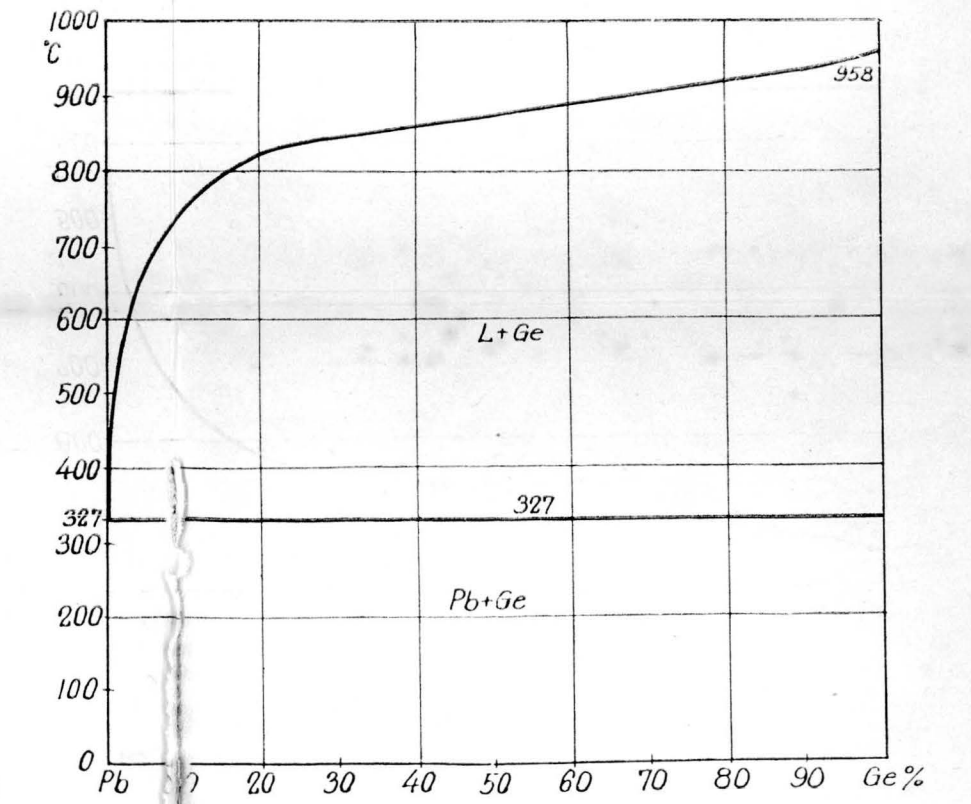


FIG. 20 — Diagrama de equilíbrio chumbo-germânio Pb-Ge (segundo Jaenecke, ref. 26, pg. 69)

tético terminal; por isso, somente é aplicável às concentrações iniciais hipereutéticas.

Nessas condições, por processos de simples variação da temperatura, não são elimináveis por separação sólido-líquido deste tipo todos os elementos que, para a concentração existente no chumbo bruto, correspondam a trecho de linha de liquidus descendente dos diagramas de equilíbrio respectivos.

Do exposto se conclue que, pela simples manutenção do banho líquido à menor temperatura possível, próxima e pouco acima da eutética, é possível constituir uma fase sólida formada por todas as impurezas, ou suas associações. Tal fase é em geral menos densa que o chumbo residual e por isso flutua sobre o mesmo. Podem assim ser eliminadas por este processo: 1) impureza de linha do liquidus horizontal: ferro; 2) impurezas hipereutéticas de diagramas de equilíbrio de linha de liquidus descendente, neste caso a separação se dando apenas até o limite correspondente à composição do eutético: cobre, zinco, arsênico, em casos especiais; 3) impurezas de linha do liquidus ascendente: níquel, telúrio, selênio e enxôfre. Eliminar-se-iam assim e conjuntamente outras impurezas que satisfaçam às condições enumeradas, se elas ocorressem no chumbo.

Essa operação de eliminação global dessas impurezas por constituição de uma fase sólida, facilmente separável, constitue a chamada operação de *drossagem*, que geralmente constitue a primeira operação de refino. O produto da reação, a *drosse*, arrasta grande quantidade de metal líquido, mantido em equilíbrio mecânico pelos componentes da fase sólida constituída por abaixamento da temperatura. Na *drosse* há sempre alguma participação de óxidos de chumbo, cuja presença concorre para aumentar a proporção da fase líquida retida mecânicamente.

b) *chumbo com impurezas constituindo fase sólida da qual se separa por variação de temperatura, fase líquida contendo impurezas*

Para a separação de impurezas que permaneçam em fase líquida de fase sólida constituída pelo chumbo (podendo conter outras impurezas) é necessário que seja muito pequena a solubilidade sólida da impureza no chumbo e que não seja muito reduzido o intervalo entre a temperatura de solidificação do chumbo e a do eutético correspondente à impureza considerada.

Assim, as impurezas que podem ser eliminadas por variação de temperatura neste caso são aquelas cujos diagramas de equilíbrio têm a linha do liquidus descendente, que apresentem solubilidade sólida na temperatura do eutético muito pequena e que apresentem intervalo não muito pequeno entre a temperatura de solidificação do chumbo e do eutético correspondente. Do exame feito nos diagramas de equilíbrio, resulta que, das impurezas habituais, apenas o arsênico, a prata e o bismuto podem ser eliminados por esse processo.

Processo Pattinson, para eliminação de prata e bismuto (e arsênico)

O processo Pattinson, utilizado de longa data na metalurgia de refino de chumbo, e em época em que nem diagramas de equilíbrio eram conhecidos, permite, por operações reiteradas, a separação de uma fase sólida constituída por cristais de chumbo encerrando pequenos teores de outras impurezas de outra, líquida, constituída por uma solução de composição próxima à eutética de chumbo e prata e de chumbo e bismuto (e de chumbo e arsênico). Em virtude das dificuldades de realização das separações de fases, envolvendo grandes volumes relativos, o processo Pattinson tem sido de longa data abandonando para a desargentação; vinha ainda sendo utilizado para a eliminação de bismuto, mas, com a descoberta do processo Kroll-Betterton, e de outros semelhantes, que permitem a eliminação do bismuto sem se recorrer a longa sequência de operações reiteradas, mesmo para esse metal vem sendo de alguns anos para cá inteiramente abandonado.

O processo Pattinson é baseado nos diagramas de equilíbrio binários chumbo-prata e chumbo-bismuto. Se um banho de chumbo contendo prata e/ou bismuto for resfriado lentamente, os cristais de chumbo que constituem a fase sólida contêm teor de prata e de bismuto muito mais baixos que o líquido residual, que assim se concentra nesses elementos. Se forem os cristais separados do líquido, e repetido o processo muitas vezes, tanto para a fase sólida como para a fase líquida, resulta que a última fase sólida contém teor muito baixo de prata ou de bismuto, ao mesmo tempo que a fase líquida vai sendo continuamente enriquecida nesses elementos até que, teoricamente, se consiga uma concentração igual à concentração do eutético. Tem mostrado a experiência que o processo Pattinson é, por razões menos conhecidas, melhor aplicável na separação da prata que na do bismuto; essa constatação não é explicável apenas pela consideração dos diagramas de equilíbrio.

O processo Pattinson comporta várias variantes de técnica e de aparelhamento, conhecidas sob os nomes de processos Luce e Rozan, Tredinnick e Thum (2).

2. Separação líquido-vapôr, por variação da temperatura

É fácil ver que, por simples variação da temperatura, processos de refino que separem uma fase vapor correspondente a uma impureza ou a várias impurezas de uma fase líquida constituída pelo chumbo encerrando ainda outras impurezas, somente possam ser aplicáveis aos casos em que seja relativamente grande a proporção em peso, ou melhor a porcentagem atômica, da impureza. Ora tais casos somente ocorrem no tratamento dos sub-produtos ou das fases resultantes de alguns processos de refino de chumbo e visam na realidade o refino de outro metal que o chumbo. Nessas condições, e de uma maneira mais rigorosa,

não são processos de metalurgia de chumbo. Não obstante, e como são geralmente associados, convém aqui examiná-los embora mais ligeiramente.

Dezincagem de chumbo desargentado em forno de cuba por vaporização do zinco em elevada temperatura.

Das impurezas contidas no chumbo, após a desargentação pelo processo Parkes, o zinco possui elevada pressão de vapor e ocorre com concentração relativamente elevada, cerca de 0,6 %. Considerando como primeira aproximação a fase líquida constituída pelo chumbo com as impurezas presentes como solução líquida diluída, pode ser aplicada a lei de Dalton segundo a qual a pressão de vapor parcial de um elemento em solução é dada pela fração atômica da pressão de vapor do elemento se ele só constituísse a fase líquida. Nessas condições, por simples variação de temperatura, é possível atingir pressão de vapor parcial que permita assim eliminar o zinco sob a forma de uma fase vapor.

Esse processo somente é utilizado em casos especiais em que existam maiores dificuldades de utilização de outros processos, uma vez que determina apreciáveis perdas de zinco e de chumbo e não permite que o metal refinado possua o teor de zinco que seria de desejar.

A operação de dezincagem por vaporização do zinco pode também ser feita em forno de cadinho aberto.

Cumpra notar que no processo acima descrito e conduzido em forno de cuba, na realidade o mecanismo de eliminação do zinco comporta oxidação parcial, arrastado o óxido de zinco mecanicamente pelos gases.

Dezincagem de crostas Parkes em forno de cuba

O mesmo processo pode ser utilizado para a eliminação do zinco contido em crostas Parkes. Em forno de cuba as crostas Parkes são submetidas a elevadas temperaturas, até 1300°C e o zinco vaporizado nessas temperaturas é ulteriormente oxidado nas partes superiores e recolhido em instalação de filtração de fumos. Como natural, o processo conduz a perdas de chumbo e de prata.

Essa operação pode também ser feita em forno de cadinho. A vaporização do zinco tem lugar apenas na superfície do banho líquido e o vapor é oxidado em contacto com o ar em óxido de zinco.

Dezincagem de crostas Parkes em fornos de retorta Faber du Faur, por vaporização do zinco em elevada temperatura

A eliminação do zinco existente nas crostas obtidas pelo processo Parkes, que podem conter até cerca de 65 % de zinco, é habitualmente feita por simples vaporização do zinco em temperaturas entre 1250 e 1300°C, em retorta de grafita; o vapor é condensado em líquido em condensador externo. O processo exige grande dispêndio de combustível, longo ciclo para as operações e as perdas de zinco são elevadas,

atingindo geralmente a mais de 15 %. Interfere grandemente com a operação a existência de drosses determinadas pela presença de óxidos de chumbo e de zinco, resultantes de oxidação parcial desses elementos no processo de desargentação e/ou em processo ulterior de concentração da crosta por lixiviação do excesso de chumbo retido mecânicamente. Nas elevadas temperaturas em que é necessário manter o banho líquido há fusão parcial dos óxidos para constituir uma fase que sobrenada e que constitui uma barreira à livre vaporização do zinco.

8. OS PROCESSOS DE REFINO BASEADOS EM VARIAÇÕES DE PRESSÃO

Serão agora examinados os processos de refino que utilizam a variação da pressão como meio de conseguir a separação da impureza.

No caso do refino do chumbo bruto sendo relativamente baixas as concentrações das impurezas, resulta que a única possibilidade prática se reduz ao caso da separação líquido-vapor, a formação do vapor favorecida por um abaixamento da pressão exercida sobre a superfície do líquido. Assim, os processos de refino que utilizam a variação de pressão como recurso para a constituição de uma nova fase se reduzem aos processos em que a formação da nova fase é obtida por vácuo.

Já no caso de refino de alguns produtos de refino de chumbo, como da crosta Parkes da operação de eliminação da prata, em virtude da elevada concentração de zinco, é possível utilizar uma separação sólido-vapor, como recentemente demonstraram Schlechten e Doelling (10), sob vácuo. Aliás, neste caso em virtude de constituir a crosta Parkes uma mistura algo frágil, há maior possibilidade de fragmentação do sólido, o que não ocorreria no refino do chumbo bruto, conforme foi mostrado anteriormente.

A redução da pressão exercida sobre o líquido corresponde a assegurar a vaporização em temperaturas consideravelmente mais baixas, o que, além da vantagem econômica de menor dispêndio de combustível, permite a utilização de recipientes metálicos.

Dos elementos habitualmente presentes no chumbo bruto, apenas o arsênico e o zinco — este resultante da solubilidade após a introdução de zinco para a eliminação da prata no processo Parkes — possuem elevadas pressões de vapor. Os demais elementos têm pressão de vapor muito baixa e, visto como suas concentrações são também muito baixas, não poderiam ser eliminados com vantagem por redução da pressão.

Estudam-se agora os processos desta categoria:

Processo Isbell de eliminação de zinco no chumbo após a desargentação Parkes, por vaporização a vácuo

O processo Isbell (11) desenvolvido em 1948, e atualmente empregado em duas usinas dos Estados Unidos, permite eficiente eliminação

do zinco, cêrca de 0,6 %, existente no chumbo após a desargentação pelo processo Parkes. O processo consiste em submeter o banho líquido a vácuo da ordem de 0,5 mm de mercúrio na temperatura de 490°C; vaporiza-se o zinco na superfície do banho, como ensina Kroll (14) e o vapor é condensado em condensador horizontal, obtendo-se depósito sólido. A homogeneização da distribuição de zinco é assegurada por um misturador agindo dentro do banho.

O processo constitue um notável progresso, pois que permite, em baixas temperaturas, a recuperação do zinco residual da desargentação. Convém lembrar aqui que todos os demais processos de dezincagem correspondem à perda desse zinco. Entretanto, não é possível, para os tempos e temperaturas utilizados no processo Isbell, conduzir a operação até o limite de concentração fixado pelas especificações, de 0.001 % geralmente. O processo é muito econômico para a redução do teor de zinco a cêrca de 0.008 ou pouco menos. A remoção desse zinco residual é posteriormente feita geralmente pelo processo Harris, mais adiante descrito.

Processo de eliminação do arsênico no chumbo, por vaporização a vácuo

Nenhuma referência foi encontrada na literatura disponível sôbre a possibilidade de eliminação de arsênico, pelo menos a concentrações da ordem de 0.01 %, por vaporização sob vácuo em baixas temperaturas. Entretanto é provável que o processo seja economicamente aplicável ao chumbo de obra que contenha teores relativamente elevados de arsênico, como o que resulta da redução de alguns minérios do distrito mineral do Vale do Ribeira de Iguape, onde já tem sido pelo autor constatados teores de até 4,2 %. Com probabilidade, a eliminação de arsênico poderá não ser econômica até os teores fixados pelas especificações; não obstante, e tal como no processo Isbell acima mencionado, a eliminação da maior parte do arsênico já constituiria grande vantagem, completado o processo por outro que melhor assegure a eliminação do restante.

Processo Schlechten-Doelling de eliminação de zinco de crostas Parkes por vaporização a vácuo

Muito embora o processo diga respeito ao tratamento de um produto da metalurgia de refino do chumbo, convém considerá-lo aqui. Pela redução da pressão exercida sôbre uma crosta Parkes tanto sólida como líquida, é possível constituir uma fase de zinco que permite eficiente eliminação desse elemento. O processo recentemente descrito por Schlechten (14) e por Schlechten e Doelling (10) permite separar o zinco das crostas Parkes em temperaturas da ordem de 800 a 950°C (contra 1250 a 1300°C quando praticada à pressão atmosférica nos fornos Faber du Faur) sob vácuo de 0,1 a 0,5 mm de mercúrio, em ciclos que não excedam, nas experiências relatadas do trabalho citado,

a 4 horas, contra 20 a 30 do processo conduzido em fornos Faber du Faur. As baixas temperaturas permitem o emprego de retortas metálicas (no trabalho citado foram empregadas retortas de aço cromo-níquel idêntico ao utilizado do processo Pidgeon de produção de magnésio) o que constitui grande vantagem.

Mostraram Schlechten e Doelling que há grande eliminação do zinco quando ainda é sólida a crosta; num primeiro estágio, enquanto a crosta não atinge o ponto de fusão, o processo consiste em uma separação sólido-vapôr; posteriormente, fundida a crosta já de composição diversa, a formação da fase vapor dá-se a partir do líquido. A adoção de altos vácuos permite também, conforme mostraram os autores citado, apreciável eliminação do chumbo. Não é de se crêr, entretanto, que constitua a eliminação do chumbo presente nas crostas Parkes um objetivo a ser visado no processo.

9. OS PROCESSOS DE REFINO BASEADOS EM VARIAÇÃO DE CONCENTRAÇÃO

A formação de uma nova fase, metálica ou não-metálica, a partir do sistema homogêneo ou heterogêneo formado pelo chumbo com suas impurezas, pode ser conseguida por variação de concentração. É natural que a única possibilidade se reduza ao sistema líquido e que a variação de concentração somente possa ser obtida por adição de elemento ou elementos.

A formação de uma fase metálica por introdução de um ou mais metais corresponde sempre a um sistema inicialmente homogêneo. Passa o sistema a heterogêneo com o aparecimento da fase que encerra a impureza ou as impurezas. A formação de uma fase não-metálica, por introdução de um ou mais elementos ou compostos, corresponde sempre a um sistema inicialmente heterogêneo e que permanece como tal, enquanto não fôr retirada a fase não-metálica resultante e que encerra a impureza ou as impurezas eliminadas.

Nos processos desta categoria em que resulta fase não-metálica, não há em geral necessidade de variação da temperatura ou da pressão, uma vez que a fase constituída, pelos motivos anteriormente citados, não é solúvel ou miscível com o banho líquido. Já nos processos em que resulta fase metálica, afim de resultarem reações mais rápidas, utilizam-se frequentemente temperaturas mais elevadas das que corresponderiam a pequena ou nula solubilidade da fase resultante no banho líquido; por isso, os processos desta categoria comportam em geral uma variação de temperatura, a reação sendo conduzida em temperatura mais elevada e a retirada da fase sólida sendo feita em temperatura muito mais baixa, afim de aproveitar a diminuição da solubilidade da fase resultante com o abaixamento de temperatura.

Cumprê observar aqui que em processos desta categoria necessariamente o chumbo bruto contendo impurezas é líquido, podendo a fase resultante, metálica ou não-metálica, ser sólida, líquida ou eventual-

mente, gasosa. Visto como sempre o chumbo bruto é mais denso que a fase separada, esta sempre se dispõe sobre o banho líquido, podendo assim ser retirada mais facilmente.

A) *Processos baseados em variação de concentração e que determinam a formação de uma fase metálica*

A adição de um metal a um banho de chumbo líquido contendo impurezas de forma a resultar uma fase metálica separável está subordinada a algumas condições que devem ser satisfeitas: 1) o metal ou metais introduzidos devem constituir com a impureza uma fase intermediária restrita, ou composto intermetálico, de ponto de fusão mais alto que o do chumbo; 2) na temperatura conveniente para a separação da fase sólida formada, eventualmente em temperatura mais elevada, deve ser pequena a solubilidade do metal ou dos metais introduzidos; 3) o metal ou os metais residuais existentes em solução líquida após a eliminação da fase sólida devem poder ser facilmente eliminados ulteriormente; 4) para permitir a recuperação econômica da impureza na fase sólida, deve ser sua concentração nessa fase relativamente elevada; 5) ainda para permitir a sua ulterior recuperação econômica, a ação do metal ou metais introduzidos deve ser seletiva em relação à impureza.

À primeira condição corresponde existir afinidade entre o elemento introduzido e a impureza em solução. Na falta de valores de energia livre de formação de tais fases intermediárias restritas ou compostos intermetálicos e que constituiriam excelente guia para estudo de novos processos, uma primeira orientação é fornecida pelos valores do calor de formação das mesmas.

Na falta de diagramas ternários, para não falar dos de maior número de constituintes, podem os diagramas de equilíbrio binários fornecer uma primeira indicação quanto à possibilidade de um determinado metal promover a eliminação de outro metal ou não-metal pela formação de uma fase. Em geral, e considerando os três diagramas binários chumbo-impureza, impureza-metal a ser adicionado e chumbo-metal, se o diagrama impureza-metal contiver fases intermediárias restritas ou compostos intermetálicos mais estáveis que fases correspondentes que possam existir nos outros sistemas binários ou se êstes não tiverem tais fases, na probabilidade em que êsse metal possa eliminar a impureza considerada do banho líquido de chumbo. O estudo da desargentação pelo processo Parkes feito sob essa forma indica a possibilidades de eliminação de prata, de ouro e de cobre, como se verifica. Parece ter sido essa orientação seguida por Kroll (15) e depois por Betterton (16) no desenvolvimento do chamado processo Kroll-Betterton de eliminação do bismuto por adições de cálcio, de magnésio ou por adições simultâneas de cálcio e de magnésio. Origem análoga parecem ter tido também os novos processos devidos a Jollivet (17, 18 e 19).

Estudam-se agora os principais processos desta categoria:

1. *Processo Parkes de eliminação de prata, ouro, cobre e antimônio por introdução de zinco.*

O processo Parkes para eliminação de prata e ouro contidos no chumbo, e acessòriamente, de eliminação de cobre e parcial de antimônio, utiliza a propriedade de, em determinadas temperaturas, a adição de zinco correspondente à concentração de prata no banho determina a formação de uma fase intermediária restrita do diagrama de equilíbrio prata-zinco, a fase «gama» cuja solubilidade no chumbo contendo zinco em solução é extremamente baixa (0.001 %). Visto como a temperatura de fusão da fase «gama» é de cêrca de 661°C, resulta que no banho de chumbo líquido em baixas temperaturas, afim de reduzir a solubilidade líquida do zinco no chumbo, se separam os cristais da fase «gama» para constituir uma drosse, a chamada crosta Parkes. A eliminação de ouro é feita simultâneamente com a de prata, sendo entretanto preferencial. É mesmo possível, conquanto não seja isso feito correntemente, eliminar quasi todo o ouro com pequena proporção da prata contida em um primeiro estágio, para depois desargentar.

A formação da fase «gama» dá-se com maior velocidade em temperaturas elevadas, motivo pelo qual geralmente a adição do zinco é feita na faixa 480—510°C e a retirada das crostas a baixas temperaturas (330—340°C). A reação pode ser apressada pelo emprego de um misturador, afim de facilitar o contacto entre os dois líquidos imiscíveis iniciais, conforme se depreende do diagrama de equilíbrio.

Os cristais separados com o abaixamento da temperatura tendem a manter, em equilíbrio mecânico, apreciável proporção de líquido. A presença de outros sólidos, tais como óxidos de chumbo e de zinco determina por sua vez ainda maior volume de líquido retido, resultando assim que, a menos que sejam tomadas precauções especiais, a crosta é excessivamente diluída. Para a expulsão de boa parte do líquido prêso mecânicamente aos cristais da fase gama e de óxidos é geralmente recomendada uma operação de prensagem a quente, feita geralmente na prensa devida a Howard. Conquanto consista em recurso de certa eficiência, a prensa Howard exige que a operação seja conduzida a alta temperatura, prestando-se assim sòmente para a obtenção da crosta rica, isto é, da primeira crosta Parkes. A desvantagem principal da utilização da crosta está em que os cristais são submetidos a apreciável oxidação suplementar, que vai aumentar o teor de óxidos no metal a ser ulteriormente distilado para a recuperação do zinco. A presença de óxidos dificulta a operação da distilação, tanto quando se emprega o forno Faber du Faur como, possivelmente, o processo de distilação sob vácuo em retortas metálicas devido a Schlechten e Doelling (10).

Convém lembrar aqui que o zinco introduzido no chumbo para a desargentação elimina também quasi todo o cobre residual existente, pela formação também da fase gama do sistema cobre-zinco, bem como de antimônio residual.

Após a desargentação, o teor de zinco residual no banho de chumbo oscila entre 0,55 e 0,65 %. A eliminação desse teor residual pode ser feita por processo que utilize variação de pressão, conforme foi mostrado anteriormente.

2. *Processo Kroll-Betterton de eliminação de bismuto*

O bismuto quando presente no chumbo de obra constituía até a descoberta do processo devido a Kroll (15) e posteriormente aperfeiçoado por Betterton e Lebedeff (16), um difícil problema do refino, uma vez que só é eliminável em parte pelo processo Pattinson, conforme foi mostrado anteriormente ou pelo processo Betts, eletrolítico. Nenhum processo baseado em reação com não-metais existe conhecido até o momento que possa ser aplicado economicamente para a eliminação do bismuto.

O trabalho pioneiro de Kroll sobre os metais alcalinos e os estudos sobre as ligas desses metais com chumbo revelou em as possibilidades práticas para a solução do problema. O processo baseia-se na eliminação do bismuto em solução no banho de chumbo desargentado e dezincado pela introdução de cálcio e de magnésio (geralmente sob a forma de ligas chumbo-cálcio e chumbo-magnésio) para a formação dos compostos intermetálicos Ca_3Bi_2 e Mg_3Bi_2 , sólidos, insolúveis no banho e menos densos que o chumbo. A adição é feita na temperatura de 425°C e com o resfriamento do banho é separada uma drossa ou crosta composta de dispersão de cristais desses compostos retendo em equilíbrio mecânico certa proporção de líquido. O teor de bismuto residual pode ser reduzido a 0.02 % e à custa de maiores quantidades de reagentes a 0.005 %. Após a retirada da crosta o banho ainda encerra 0.05 % Ca ou Mg e a eliminação subsequente desses teores pode ser feita por oxidação seletiva ou por cloração. Devem-se a Evers (20) e a Grothe (21) novas contribuições experimentais sobre esse processo.

3. *Processo Betterton para eliminação complementar de bismuto*

O processo Kroll-Betterton apenas permite a eliminação do bismuto contido até cerca de 0.02 %, teor esse ainda excessivamente elevado para algumas classes da especificação. Para maiores reduções do teor de bismuto não sendo econômica a adoção de cálcio e de magnésio, Betterton (16) descobriu que a adição de determinados teores de arsênico e antimônio a um banho de chumbo que contenha como principal impureza o teor de bismuto residual do processo Kroll-Betterton, podia eliminar a 0.005 % Bi. O processo é complexo, pois exige a adição de antimônio, arsênico, cálcio e magnésio. A adição de antimônio é feita de acordo com o teor de bismuto do banho e em determinadas temperaturas as drosses são obtidas com determinadas relações entre os metais componentes, bismuto, cálcio, magnésio e antimônio.

4. *Processos Behr-Schroeder e Cowan para eliminação de arsênico, antimônio, cobre e ferro.*

Para a eliminação de arsênico, antimônio, cobre e ferro, principalmente em chumbo secundário, pode ser utilizada a propriedade conferida pelo alumínio de formar com êsses metais compostos intermetálicos de quasi nula solubilidade líquida no banho de chumbo, sólidos à temperatura de fusão do metal e menos densos que o banho. Os processos devidos a Behr e Schroeder (22) e a Cowan (23) consideram os detalhes práticos da eliminação de tais impurezas pela adição de alumínio. Behr (22) chama a atenção sobre os perigos que podem representar a eliminação de arsênico por alumínio pela formação de arsina a partir das crostas por decomposição do composto intermetálico de arsênico e alumínio pela unidade do ar. Os detalhes desses processos constam das patentes norte-americanas respectivas (24). Visto como é nula a solubilidade do alumínio no chumbo, não encerra o metal após a operação concentração apreciável de alumínio.

5. *Processo Hanak para eliminação de antimônio*

A eliminação de antimônio contido em solução líquida no chumbo pode ser feita pela formação de composto intermetálico insolúvel no chumbo a baixas temperaturas e resultante da introdução de sódio. O diagrama de equilíbrio sódio-chumbo pode ser encontrado na fig. n.º 16. Esse processo é devido a Hanak (25) e aparentemente é empregado na metalurgia de refino de chumbo secundário. A relação de consumo é de cerca de 4,45 kg de antimônio por kg de sódio introduzido. A única referência encontrada acerca desse processo é a sumária descrição de Behr (22). A crosta formada pela separação do composto intermetálico que deve corresponder a Na_2Sb com ponto de fusão de 856°C segundo o diagrama de equilíbrio existente em Janecke (26) arrasta apreciável quantidade de chumbo em equilíbrio mecânico. Para obviar esse inconveniente o processo inclui, uma vez formada a crosta, a adição de soda cáustica em proporção igual a dez vezes em peso de sódio introduzido. Segundo a descrição de Behr a soda introduzida dissolve o composto de antimônio e sódio e dessa forma se consegue excelente separação entre a crosta original e o banho metálico retirando o líquido superior, imiscível como o chumbo. Uma vez resfriada a soda fundida tendo em solução (?) o composto intermetálico, é ela tratada por água que decompõe o composto intermetálico resultando antimônio metálico de cerca de 90 % de pureza.

6. *Processo Jollivet para eliminação de arsênico, cobre e metais preciosos por introdução de zinco*

A eliminação de arsênico e de cobre até menos que 0.01 % pode ser feita pela adição de zinco a um banho de chumbo e essa eliminação

pode ser feita preferencialmente à eliminação de prata e de ouro, conforme foi visto anteriormente no processo Parkes. Resultam compostos intermetálicos de zinco com arsênico e uma solução sólida intermediária restrita de zinco com cobre (como acontece aliás e conforme foi dito no processo Parkes) insolúveis no chumbo mantido a baixas temperaturas e menos densos que o metal e que por isso sobem à superfície para constituir com o líquido mantido em equilíbrio mecânico uma crosta. Para que essa crosta não contenha metais preciosos, a quantidade de zinco a ser adicionada deve ser cuidadosamente calculada, o que pode ser feito utilizando os diagramas de equilíbrio (17 e 19). O zinco necessário para a eliminação de arsênico e cobre depende da concentração desses elementos no banho e da temperatura de separação da crosta.

Segundo a descrição feita por Portevin (27) desde que os teores de arsênico e de cobre não sejam muito altos, uma única adição de zinco pode permitir a separação dos quatro elementos contidos (arsênico, cobre, prata e ouro). O resfriamento lento até uma temperatura que pode ser inferida do diagrama de equilíbrio permite separar em primeiro lugar uma crosta contendo somente como impurezas cobre e arsênico. Depois de retirada essa crosta superior é suficiente resfriar o banho a temperatura próxima de seu ponto de solidificação para separar então uma segunda crosta contendo ouro e prata.

Observação curiosa feita por Portevin indica que, ao contrário da prática normal (processo Parkes) o antimônio contido somente é eliminado depois de desargentado o chumbo, desde que, entretanto o teor não ultrapasse 0.8 %.

7. *Processo Jollivet para eliminação de antimônio por zinco e sódio.*

O processo Hanak anteriormente mencionado permite a eliminação de antimônio por sódio. Segundo Portevin (27) processo análogo a êsse (sem citar entretanto especificamente o processo Hanak) não permite a eliminação até os teores habitualmente permissíveis nas especificações. Teores muito baixos podem entretanto ser obtidos pelo tratamento simultâneo por sódio e zinco, resultando um composto intermetálico ternário com antimônio. O tratamento pode ser feito anteriormente à desargentação, uma vez que bem reguladas as condições da introdução os metais preciosos não são eliminados. Se o chumbo contiver menos de 0.75 % de antimônio é mais econômico desargentá-lo previamente e depois adicionar o sódio, uma vez que assim pode ser aproveitado o teor de zinco residual à desargentação. A crosta fluante sobre o banho é volumosa e é facilmente separada. Depois do tratamento por sódio fornece chumbo antimonio contendo até 40 % de antimônio e óxido de zinco. A adição de sódio pode ser calculada segundo o diagrama de equilíbrio do sistema chumbo-antimônio-sódio-zinco (18 e 19).

8. *Processo Jollivet para eliminação de bismuto por magnésio e potássio*

A eliminação de bismuto contido em chumbo pode ser feita por adição simultânea de magnésio e potássio. Resulta da adição a formação do composto intermetálico quaternário $PbBiMgK$ sólido e imiscível com o líquido em baixas temperaturas, e que passa a determinar uma crosta que flutua sobre o banho. É necessário que o teor de arsênico e antimônio sejam muito baixos, uma vez que a presença desses metais interfere com o processo. O chumbo tratado por esse processo permitiria segundo Portevin (27) reduzir a cerca de 0.005 % o teor de bismuto. As condições para a adição de magnésio e potássio podem também ser obtidas a partir do diagrama de equilíbrio recentemente publicado (18).

B) *Processos baseados em variação de concentração e que determinam a formação de uma fase não-metálica*

A adição de um não-metal a um banho de chumbo líquido contendo impurezas visando constituir com a impureza uma fase ou um composto que se dissolve na fase que encerre o elemento adicionado constitui o princípio comum utilizado em diversos processos de eliminação de algumas impurezas existentes habitualmente no chumbo bruto.

Já foi visto anteriormente que as impurezas presentes no chumbo e cujos diagramas de equilíbrio binários têm linhas do liquidus descendente e que sua solubilidade sólida no chumbo seja maior que a limitada pelas especificações, não podem ser eliminadas por processos que apenas utilizem variação de temperatura ou de pressão. As impurezas arsênico, antimônio, estanho e zinco não podem ser eliminadas por processos de variação de temperatura, só podendo, por variação de pressão, ser promovida a eliminação de arsênico e de zinco. Os processos que utilizam variação de pressão são novos, desenvolvidos de 1948 para cá, e, em determinadas condições podem não ser econômicos. Mostrou-se anteriormente, que, com a introdução de alguns metais, por variação de concentração, é possível se eliminar o arsênico e o antimônio, nenhuma referência tendo sido encontrada com relação ao estanho, possivelmente em virtude de sua posição na tabela periódica.

A eliminação desses metais no chumbo líquido pode ser feita por numerosos processos, de formação de uma fase da impureza com um não-metal introduzido.

Os processos baseados na ação do oxigênio do ar são utilizados na metalurgia do chumbo de longa data, bem como na eliminação do chumbo presente em solução líquida com metais preciosos, no processo de copelação.

As curvas de variação da energia livre de formação dos óxidos desses metais recentemente publicadas por Dannatt e Ellingham (28) e por Osborn (29). O conhecimento dessas constantes é de fundamen-

tal importância na escolha dos processos de oxidação seletiva dessas impurezas. Devidas a Kellogg (30) são as curvas de variação da energia livre para formação de cloretos, constituindo a utilização de cloro e de cloretos recurso relativamente moderno na eliminação de alguns desses metais.

As curvas mostram também a impossibilidade de, por esses processos, poder vir a ser eliminado o bismuto, elemento cujo diagrama de equilíbrio binário com chumbo apresenta um eutético com elevada proporção de chumbo e que somente de forma parcial pode ser eliminado por processo de separação sólido-líquido, conforme foi estudado ao se descrever o processo Pattinson.

Antes de serem mencionados os processos, convém abordar a questão da oxidação preferencial das quatro impurezas enumeradas inicialmente, arsênico, antimônio, estanho e zinco por oxigênio. Visto como a eliminação, pelo menos dos três primeiros elementos e que muitas vezes ocorrem no chumbo de obra ou chumbo secundário em elevada concentração, corresponde a longo ciclo da operação em temperaturas elevadas com a introdução de ar, parece apenas lógico que devesse ser encarada a possibilidade, que se afigura muito promissora sob o ponto de vista prático, de utilizar oxigênio em lugar de ar. Grande redução de consumo de combustível e de tempo para a reação deve resultar, o que poderá contribuir para tornar vantajoso o processo, possivelmente anulando o onus adicional decorrente do custo do oxigênio. O autor já tem realizado algumas experiências preliminares de oxidação dessas impurezas por oxigênio e os primeiros resultados obtidos parecem recomendar o prosseguimento dos estudos.

Os processos de oxidação das impurezas contidas no banho fundido de chumbo podem utilizar oxigênio contido em óxidos redutíveis pelas impurezas ou ainda compostos oxidados por elas redutíveis. Ver-se-á mais adiante que alguns processos novos utilizam tais compostos.

É quasi evidente que os produtos das reações de combinações das impurezas enumeradas com oxigênio (seja por introdução de oxigênio ou de ar, seja ainda por reação por óxido ou composto oxidado) ou com cloro (seja por introdução do elemento ou por reação com cloreto ou eventualmente oxiclreto) são imiscíveis com o banho líquido e menos densos que o mesmo. Quer resultem, na temperatura que venha a ser realizada a reação, produtos líquidos ou eventualmente gasosos, nenhuma dificuldade resultaria para a separação da fase que encerne os produtos da reação. Entretanto, em virtude das considerações feitas ao ser estudada a operação de drossagem, é indesejável que o produto seja sólido, uma vez que determina a formação de uma drosse por equilíbrio mecânico com o líquido, o que simultaneamente faz baixar a concentração do composto produto da reação, o que dificulta sua ulterior recuperação, e determina a passagem para essa fase de uma apreciável quantidade de chumbo, o que reduz o rendimento final da reação. Por isso, procuram todos os processos utilizados na prática evitar, por recursos vários, a obtenção de produtos de reação em estado sólido. O

recurso eficiente para contornar esse ponto reside precisamente em dispor de uma fase líquida que mantenha em solução líquida os sólidos inicialmente formados.

Passam-se em revista agora os processos de refino baseados em reações químicas nas condições anteriormente enumeradas.

1. *Processo clássico de amolecimento*

O processo clássico de amolecimento (eliminação das impurezas que contribuem de forma acentuada para aumentar a dureza do chumbo) consiste na oxidação preferencial do estanho, arsênico e antimônio existentes em solução. O sistema é heterogêneo, seja constituído inicialmente pelo banho líquido em contacto com a atmosfera oxidante, seja pelo banho líquido submetido ao borbulhamento de ar. Constitue-se assim uma fase líquida que encerra os produtos da reação.

Por isso o amolecimento pode ser conduzido em fornos de reverbero, mesmo assim com o borbulhamento ou insuflação de ar, ou em panelas, geralmente de ferro fundido especial. Nos fornos de reverbero as temperaturas atingem cerca de 1100°C, o que determina apreciável aceleração das reações. Nas panelas, é possível realizar a reação em temperaturas de 650°C, preferivelmente entre 680 e 700°C. É evidentemente desejável que do processo resulte uma fase líquida (que contém além dos óxidos das impurezas, óxido de chumbo) pois, a separação de uma fase sólida oxidada corresponderia necessariamente a formação de uma drosse, em que grande volume do líquido estaria retido por equilíbrio mecânico com os sólidos.

Em virtude da existência da fase líquida em equilíbrio com o banho, é fácil ver que, em baixas temperaturas, pode não ser completa a eliminação de algumas impurezas.

2. *Processo Harris de amolecimento*

A eliminação de estanho, arsênico e antimônio pode ser feita pela redução, por esses elementos, de soda cáustica e de nitrato de sódio que possam reagir sob a forma de uma fase líquida, possibilitada por adição de cloreto de sódio, com o líquido formado pelo chumbo com as impurezas.

O processo Harris (31) desenvolvido em 1928 tem logrado se impôr em numerosas usinas, por algumas vantagens que apresenta. Afim de aumentar o contacto entre as duas fases líquidas do sistema heterogêneo inicial, há necessidade de um aparelho especial que alimenta, sob grande vazão, até 15 t/minuto, o chumbo com impurezas no líquido constituído por soda cáustica, nitrato de sódio e cloreto de sódio. Uma das vantagens principais do processo é permitir, embora por elaborada sequência de operações, a separação de sais de estanho, de arsênico e de antimônio; outra vantagem reside em empregar temperaturas baixas (450 a 500°C). A desvantagem está no consumo de sais e no aparelhamento especial de que necessita.

3. *Processo Hulst de eliminação de cobre*

Já foi visto anteriormente que a eliminação do cobre contido no chumbo pode ser feita por processo de variação de temperatura, por drossagem, até o limite correspondente ao eutético terminal, cêrca de 0,06 % Cu.

Para a eliminação do cobre que permanece no líquido após a drossagem, pode-se introduzir no banho líquido enxôfre. Visto como o produto da reação, de resto grandemente seletiva, é quasi insolúvel no banho de chumbo mantido a baixas temperaturas, é possível eliminar, na fase sólida assim formada, a quasi totalidade do cobre existente (32). A variação da energia livre de formação de Cu_2S em função da temperatura comparada com a de formação de PbS pode ser encontrada nos trabalhos de Dannatt e Ellingham (28) e Osborn (29).

A introdução de enxôfre é feita na faixa de temperaturas de 330 a 340°C e um agitador é utilizado para maior contacto entre os reagentes. A quantidade de enxôfre geralmente utilizada é de cêrca de 0,7 a 1 kg/t de chumbo. Pelo contrôle da oxidação parcial do enxôfre é possível atingir rendimento bastante mais elevado, que corresponde apenas a 0,25 kg/t, conforme experiência recente do autor em panela de 13 toneladas de capacidade.

A fase sólida constituída pelo Cu_2S determina a formação de uma drosse, que pode ser fácilmente retirada do banho.

4. *Processo clássico de dezincagem*

A eliminação do zinco existente em solução no chumbo após a operação de desargentação é geralmente feita por oxidação por jatos de ar sôbre o banho líquido em fornos de reverbero em temperaturas entre 1100 e 1300°C. Parte do zinco é volatilizado nessa temperatura e oxidado pelos gases e parte é diretamente oxidada. Com a oxidação simultânea de parte do chumbo resulta uma escória viscosa de ZnO e PbO , contendo ainda teores residuais de outros óxidos. Esse processo sômente é aplicável em grandes usinas, uma vez que necessita de forno de reverbero.

5. *Dezincagem por vapor d'água em panela de ferro*

Esse processo, devido a Cordurié, segundo Hofmann (2), e utilizável em pequenas usinas, consiste em introduzir vapor d'água em banho de chumbo contendo zinco em temperaturas entre 800 e 900°C. Esse processo conduz a maus resultados, conforme a experiência pessoal do autor na Usina Experimental de Apiaí. Apesar de muito elevada a temperatura para painelas de ferro fundido especial, ainda assim os produtos da reação são sólidos, determinado então uma drosse excessivamente volumosa e que arrasta ponderável parte do chumbo metálico.

6. *Dezincagem pelo processo Harris*

O zinco contido no chumbo após a desargentação pode ser eliminado com eficiência pela introdução de soda cáustica e cloreto de sódio em temperaturas entre 390 e 420°C. O processo é exotérmico e não há mesmo necessidade de sal oxidante, como o nitrato de sódio necessário à eliminação de arsênico, estanho e antimônio. O processo utiliza um misturador especial e cerca de 5 horas são necessárias para que a concentração de zinco baixe ao limite das especificações.

7. *Processo Betterton de dezincagem por cloro*

O zinco existente no chumbo pode ser eliminado por reação por cloro (33), resultando uma fase líquida, o cloreto de zinco, que sobrenada ao banho. A cloretação é grandemente seletiva sobre o zinco, conforme indicam as curvas de variação de energia livre devidas a Kellogg (30). Apesar de fornecer o processo um composto de zinco de interesse industrial em algumas aplicações, o elevado custo do cloro e os inconvenientes de sua adoção têm feito abandonar esse processo. Entre nós, a Plumbum S. A. resolveu abandonar o processo após ter sido utilizado durante o período inicial do funcionamento.

8. *Processo Apiáí de eliminação do zinco*

Em virtude das dificuldades mencionadas no processo de eliminação de zinco por reação com vapor d'água nas temperaturas de 800 a 900°C e de não ser aplicável o processo de oxidação em fornos de reverbero em pequenas unidades, o autor em 1942 estudou um novo processo de dezincagem utilizando um sub-produto de refino de chumbo constituindo uma fase que reage com o zinco em solução no chumbo após a desargentação pelo processo Parkes. Não pode apresentar detalhes do processo por estar pendente pedido de patente de invenção.

O processo pode ser conduzido em temperaturas relativamente baixas e permite em curto espaço de tempo, de meia hora a uma hora e um quarto, eliminar zinco existente em solução líquida, a teor inferior a 0,001 %, com a vantagem de não resultar, como nos processo mencionado, uma drosse que arraste grande quantidade de chumbo líquido, mantido em equilíbrio mecânico.

9. *Processo Harper-Reinberg de eliminação de estanho*

O processo devido a Harper e Reinberg (34) é utilizado principalmente na metalurgia secundária do chumbo para a eliminação do estanho. Na temperatura de 600°C chumbo impuro contendo estanho, arsênico e antimônio se for violentamente agitado em contacto com o ar oxidam-se as impurezas bem como parte do chumbo. Todos os óxidos existentes na segunda fase reagem por sua vez com o estanho para fazer com que todo o antimônio passe à escória.

10. *Processo Betterton-Phillips para eliminação de estanho*

O estanho existente em solução líquida em chumbo pode por reação com cloro, ou por cloreto de chumbo, passar a cloreto estanoso (35). Em virtude do excesso de cloro necessário, resulta que o cloreto estanoso é transformado em cloreto estânico, de elevada pressão de vapor nas temperaturas em que é conduzida a reação. Dô sistema heterogêneo formado inicialmente pelo chumbo líquido contendo estanho e cloro introduzido, resulta uma fase líquida de cloreto de chumbo e cloreto estanoso e uma fase gasosa, cloreto estânico.

O autor deseja aqui consignar a colaboração que recebeu do Eng.º Dr. Luiz C. Corrêa da Silva, da Divisão de Metalurgia do Instituto de Pesquisas Tecnológicas, principalmente pela crítica que fez do manuscrito original. Ao Dr. Corrêa da Silva deve a idéia da classificação principal dos processos tal como foi apresentada, mais geral e mais rigorosa da que havia inicialmente sido estabelecida.

10. CONCLUSÕES

1. Mostrou-se que os processos de refino de chumbo, para a eliminação de uma ou de mais de impurezas, podem ser classificados essencialmente em processos que utilizam uma das três seguintes variáveis: temperatura, pressão e concentração.

2. Na discussão geral sôbre a separação das fases metálicas formadas a partir do banho metálico, mostrou-se que as possibilidades práticas se resumem aos casos de separação sólido-líquido, líquido-líquido e líquido vapor, os outros casos não oferecendo condições favoráveis que permitam cogitar de seu emprêgo.

3. Para os processos que utilizam a variação da temperatura para a constituição de uma nova fase, o conhecimento dos diagramas de equilíbrio binários fornece indicações de valor, muito embora o sistema homogêneo inicial seja extraordinariamente complexo.

4. Para os processos que dependem de introdução de elemento metálico para a constituição de uma fase metálica, na falta de dados sôbre a variação da energia livre em função da temperatura, podem constituir elementos de valor prático as indicações fornecidas pelos calores de formação e as que podem ser inferidas dos diagramas binários respectivos.

BIBLIOGRAFIA

1. SCHNABEL, C. — **Handbook of Metallurgy**, trad. por Henry Louis, McMillan & Co., 3a. ed. vol. I, Londres, 1921.
2. HOFMAN, H. O. — **Metallurgy of Lead**, McGraw Hill Book Co., New York, 1918.

3. LIDDELL, D. M. — **Handbook of Non Ferrous Metallurgy**, 2a. ed., vol. 2.º **Recovery of Metals**, McGraw Hill Book Co., New York, 1945.
4. PROST, E. — **Metallurgie des Metaux Autres que le Fer. Compléments a la 2e. Edition**, Librairie Polytechnique Ch. Beranger, Paris, 1931.
5. GUILLET, L. — **Progrès des Metallurgies autres que la Siderurgie et leur état, actuel en France**, H. Dunod & Fils, Paris, 1912.
6. BRAY, J. L. — **Non Ferrous Production Metallurgy**, John Wiley & Sons, New York, 1942.
7. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS — **Standard Specifications for Pig Lead**, ASTM B-2949, ASTM Standards, Part II — Non-Ferrous Metals, pg. 336, 1950.
8. HAYWARD, C. R. — **Non-Ferrous Metallurgists Report New Processes**, Engineering & Mining Journal, vol. 149, n.º 2, pg. 116, New York, 1948.
9. HUTTL, J. B. — **Electric Furnace Smelts Sullivan Tin Concentrates**, Engineering & Mining Journal, vol. 149, n.º 1, pgs. 60-62, New York, 1948.
10. SCHLECHTEN, A. W. e DOELLING, R. F. — **Vacuum Treatment of Parke's Crusts on a Pilot Plant Scale**, Journal of Metals, vol. 3, n.º 4, pgs. 327-330, American Institute of Mining and Metallurgical Engineers, New York, 1951.
11. ISBELL, W. T. — **Vacuum Dezincing in Lead Refining**, Transactions, vol. 182, pgs. 186-196, American Institute of Mining and Metallurgical Engineers, New York, 1949.
12. RHINES, F. N. — **Diagramas de Equilibrio de Ligas Metálicas**, trad. do Eng. João Mendes França, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1945.
13. SCHLECHTEN, A. W. e SHIH, C. H. — **A Better Way to treat Parke's Crusts**, Engineering & Mining Journal, vol. 150, n.º 12, pgs. 80-81, New York, 1949.
14. KROLL, W. J. — **The Vacuum Distillation of Metals**, Metal Industry, vol. 47, pgs. 3-6 e 155-156, Londres, 1945.
KROLL, W. J. — **Melting and Evaporating Metals in a Vacuum**, Transactions, vol. 87, pgs. 571-588, The Electrochemical Society, New York, 1945.
15. KROLL, W. J. — Patentes citadas na ref. (16).
16. BETTERTON, J. O. e LEBEDEF, Y. E. — **Debismuthizing Lead with Alkaline Earth Metals, including Magnesium, and with Antimony**, Transactions, vol. 121, pgs. 205-225, American Institute of Mining and Metallurgical Engineers, New York, 1936.
17. JOLLIVET, L. — Comptes Rendus de l'Academie des Sciences, vol. 224, pg. 1.822, Paris, 1947.
18. JOLLIVET, L. — Comptes Rendus de l'Academie des Sciences, vol. 228, pg. 1.128, Paris, 1949.
19. JOLLIVET, L. — Comptes Rendus de l'Academie des Sciences, vol. 228, pg. 1.944, Paris, 1949.
JACQUET, P. A. — Comptes Rendus de l'Academie des Sciences, vol. 228, pg. 1.439, Paris, 1949.
20. EVERS, D. — **Die Entwismutierung nach dem Kroll-Betterton Verfahren**, Zeitschrift für Erzbergbau und Metallhüttenwesen, vol. 2, n.º 5, pgs. 129-133, Stuttgart, 1949.
21. GROTHE, H. — **Thermodynamische Betrachtungen zum Kroll-Verfahren**, Zeitschrift für Erzbergbau un Metallhüttenwesen, vol. 2, n.º 6, pgs. 177-181, Stuttgart, 1949.
22. COWAN, W. A. — Patente norte-americana n.º 1.786.908.
23. BEHR, G. E. — **Metallurgy of Secondary Tin and Lead**, Secondary Metals Symposium, pg. 56, Metals Technology, vol. 10, n.º 7, American Institute of Mining and Metallurgical Engineers, New York, 1943.
24. BEHR, G. E. e COWAN, W. A. — Patentes norte-americanas n.ºs 2.237.129 e 1.957.819, citadas em (23).

25. HANAK, R. — Patente norte-americana n.º 1.786.908, citada em (23).
26. JÄNECKE, E. — **Kurzgefasstes Handbuch Aller Legierungen**, Otto Spamer, Leipzig, 1943.
27. PORTEVIN, A. e DANNENMULLER, M. — **Segregation and Liquefaction of Alloys and Their Applications to Non-Ferrous Metallurgy**, The Journal of the Institute of Metals, vol. 75, part. 12, pgs. 949-972, The Institute of Metals, Londres, 1949.
28. DANNATT, C. W. e ELINGHAM, H. J. T. — **Roasting and Reduction Processes — A General Survey**. The Physical Chemistry of Process Metallurgy, pgs. 126-139, The Faraday Society, Londres, 1948.
29. OSBORN, C. J. — **Graphical Representation of Metallurgical Equilibria**, Transactions, vol. 186, pg. 600, American Institute of Mining and Metallurgical Engineers, New York, 1950.
30. KELLOGG, H. H. — **Thermodynamic Relationships in Chlorine Metallurgy**, Transactions, vol. 88, n.º 6, pgs. 862-872, American Institute of Mining and Metallurgical Engineers, New York, 1951.
31. WINTER, R. — Engineering & Mining Journal, n.ºs de 5.5, 19.5, 2-6 e 16-6, New York, 1928, citado em (4) pg. 212 e seguintes.
32. HALL, A. E. — **Softening of Lead Bullion**, patente Hulst norte-americana n.º 1.386.503, Transactions, pg. 197, vol. 121, American Institute of Mining and Metallurgical Engineers, New York, 1936.
33. BETTERTON, J. O. — **Chlorine Dezincing in Lead Refining**, Transactions, vol. 121, pgs. 264-270, American Institute of Mining and Metallurgical Engineers, New York, 1936.
34. HARPER JR., T. E. e REINBERG, G. — Patente norte-americana n.º 2.155.545, citada em (23).
35. BETTERTON, J. O. e PHILLIPS, A. J. — Patente norte-americana n.º 2.043.574, citada em (23).

DISCUSSÃO

Presidente: Químico Glacyr Moré.

Membros: Eng. Clovis Bradaschia, Eng. Fernando A. de Toledo Piza, Eng. Orlando E. Mueller, Prof. Werner Grundig e Eng. Michel Loeb.

Eng. Clovis Bradaschia (1) — Não seria possível, depois de uma exposição tão resumida de um trabalho tão longo, que se fizessem considerações mais profundas sobre êle. No entanto, salta à vista que é um trabalho de fôlego e que exige não só uma grande experiência sobre metalurgia do chumbo, mas também conhecimentos de Metalurgia Física, especialmente do capítulo dos diagramas de equilíbrio. Portanto, é um trabalho excelente que o prof. Souza Santos está dando à A.B.M. como contribuição aos metalurgistas futuros. Minhas contratulações.

Prof. Tharcisio D. de Souza Santos — Muito obrigado.

(1) Membro ABM; Engenheiro de Minas e Metalurgista; Instituto de Pesquisas Tecnológicas, Divisão de Metalurgia; São Paulo, SP.