

NOVA VARIEDADE MORFOLÓGICA DE ÓXIDO NA OXIDAÇÃO A ALTA TEMPERATURA DE LIGAS DE FERRO E MANGANÊS ⁽¹⁾

DAVID FULLER BRAIN ⁽²⁾

FÉLIX VON DESSAUR GRISAR ⁽³⁾

RESUMO

Ligas de ferro com baixo conteúdo de manganês foram oxidadas ao ar entre 600°C e 1.200°C. Um corte metalográfico indica a presença de três óxidos superiores, de morfologia semelhante aos formados durante a oxidação do ferro puro. Verificou-se, também, a presença de um óxido diferente entre a capa de óxidos e o metal. Esta nova variedade é pulverulenta; seus cristais não podem individualizar-se a um aumento ótico. A análise deste óxido acusa 1.042 cátions por cada um de oxigênio. Acredita-se que o manganês ocupou as vacâncias normalmente presentes na rede cristalina do FeO.

1. INTRODUÇÃO

As ligas de ferro têm sido objeto de poucos trabalhos com respeito à sua reação em face de uma atmosfera oxidante a alta temperatura ^{1 e 2}. Em particular as ligas de ferro-manganês têm sido estudadas por L. B. Pheil ³ e, posteriormente, por E. Scheil e K. Kiwit ⁴. Entre ambas publicações mostra-se que os íons ferro e manganês se difundem com igual velocidade, e que a liga base não sofre modificação de composição. Publicações anteriores nossas ^{5 e 6}, dão a conhecer os resultados que fomos obtendo no campo da oxidação de ligas ferro-manganês com ar e a elevadas temperaturas.

Na presente contribuição expomos um fenômeno geral que encontramos em nossa investigação e do qual não aparece menção alguma na literatura.

(1) Contribuição Técnica n.º 416. Apresentada na Comissão «C» do XV Congresso Anual da ABM; São Paulo, julho de 1960. Original em castelhano; versão pela Secretaria. As notas taquigráficas dos debates, feitos em castelhano, resultaram muito truncadas.

(2) Membro da ABM; do Laboratório de Metalurgia da Universidade de Concepción; Chile.

(3) Membro da ABM; do Laboratório de Metalurgia da Universidade de Concepción; Chile.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Duas ligas de ferro e manganês*, em forma de pequenas lâminas de 11×16 mm e de espessuras compreendidas entre 0,3 e 1 mm, oxidaram-se ao ar a temperaturas que variaram desde 600°C a 1.200°C. As amostras, depois de cortadas, foram polidas mecânicamente em papel esmeril até 4/0. A seguir, foram medidas cuidadosamente, lavadas com tolueno e, finalmente, submetidas a um recozimento em vazio a 1.000°C durante 4 h. A temperatura foi escolhida, de maneira que fôsse superior à transformação $\alpha-\gamma$ da liga⁷, porém, de modo que não se produzisse vaporização do manganês.

O forno elétrico tubular usado nas experiências contava com um sistema dilatométrico de controle de temperatura, sistema que assegura uma precisão de $\pm 1^\circ\text{C}$. O forno estava colocado em posição vertical, para permitir a circulação do ar oxidante. A temperatura era medida com um termopar platina-platina ródio, conectado a um potenciômetro e colocado o mais perto possível da amostra.

O tempo de oxidação era o compreendido entre a introdução e a retirada da amostra do forno. Êstes tempos variaram entre 3 minutos 45 segundos a 1.200°C e 32 horas a 600°C e 700°C.

3. RESULTADOS

Os resultados da cinética, da oxidação das ligas Fe-Mn citadas, foram publicadas recentemente^{5 e 6}. As características micrográficas das amostras serão discutidas a seguir.

Morfologia da película de óxidos — Um corte perpendicular à superfície metálica mostra, em geral, que a película, formada pela oxidação de ligas Fe-Mn de baixo conteúdo de manganês, consta de quatro capas de óxidos, provavelmente todos mistos, tal como foi comprovado por E. Scheil, K. Kiwit⁴ e J. H. Andrew, W. R. Maddocks, D. Howat⁸ (figs. 1 e 2).

Devido à grande semelhança da morfologia dos três óxidos superiores com os três óxidos que se obtêm durante a oxidação

(*) Composição	%	Mn	C	Si	Ni	Cr
Liga	14 Mn	14,00	0,063-0,065	0,348	0,12	0,10
Liga	4,25 Mn	4,25	0,045-0,050	0,225	0,19	0,10

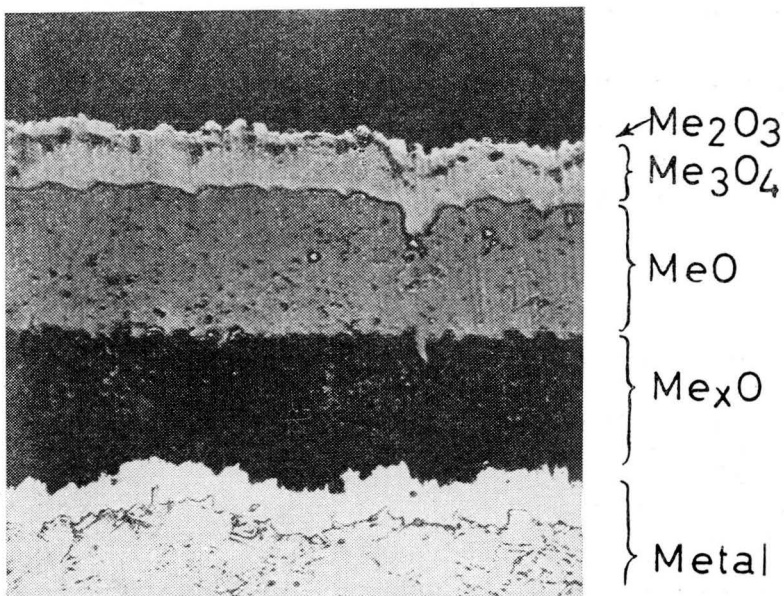


Fig. 1 — Microestruturas dos óxidos formados a 700°C durante 24 horas de oxidação de Fe-Mn 15%; 600 ×.

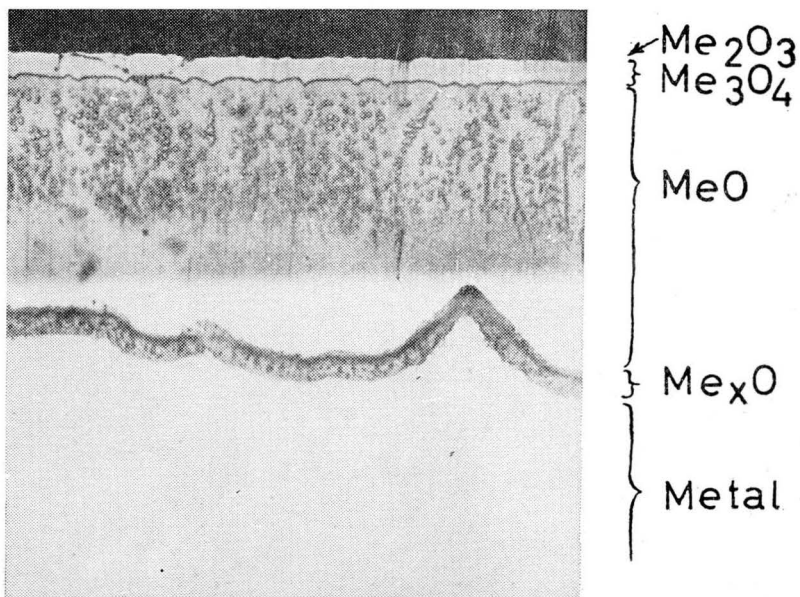


Fig. 2 — Microestrutura dos óxidos formados a 1.000°C durante 7,5 minutos de oxidação de Fe-Mn 4,25%; 300 ×. A parte inferior da micrografia sofreu menor exposição, para distinguir o óxido pulverulento Me_xO .

do ferro, decidimos adotar a seguinte nomenclatura para as capas presentes:

1. Me_2O_3 = óxido ($Fe_2O_3 + Mn_3O_2$)
2. Me_3O_4 = óxido ($Fe_3O_2 + Mn_3O_4$)
3. MeO = óxido ($FeO + MnO$)
4. Me_xO = óxido de morfologia diferente
5. Metal remanescente

Veremos, mais adiante, a composição do óxido Me_xO . O Fe é muito semelhante ao Mn (um pouco mais nobre) e ambos formam cristais mistos FeO-MnO; a demais, os óxidos superiores apresentam um fenômeno análogo.

A semelhança entre o Fe e o Mn se manifesta, além disso, na composição das diferentes capas de óxido, onde não há praticamente empobrecimento nem enriquecimento de Mn; como conclusão, E. Scheil e K. Kiwit⁴ dizem que, onde há miscibilidade total de óxidos (como no caso do Fe e Mn), ambos os metais difundem-se com velocidades semelhantes.

Não foi possível analisar tôdas as capas de óxidos; foi estudada sòmente a composição do óxido que está em contacto com a superfície metálica, do qual não há menção na literatura. A espessura dessa capa (que chamamos Me_xO) diminui ao aumentar a temperatura, desde uns 30% da espessura total da película a 700°C, até uns 10% da espessura total a 1.000°C, ainda que sua presença foi observada também a 1.200°C para o Fe-Mn 14%.

Os demais óxidos (MeO , Me_3O_4 e Me_2O_3) foram observados em tôdas temperaturas estudadas; assemelham-se muito, aos óxidos do Fe no que diz respeito à sua estrutura. Notou-se, além disso, especialmente às temperaturas mais baixas, uma zona brilhante dentro do próprio metal, adjacente à interfase Metal-Óxido. Esta zona provavelmente se deve a uma concentração de impurezas metálicas, de preferência nos limites de grãos, ou a um enriquecimento leve do Mn dentro do metal base.

A figura 1 é uma micrografia que mostra os diferentes óxidos formados a 700°C durante 24 horas, ao oxidar Fe-Mn 14%. Pode-se observar, claramente, as quatro capas de óxido e, além disso, a zona brilhante do metal base. A figura 2 (que é uma amostra da película de óxidos obtida ao oxidar Fe-Mn 4,25% a 1.000°C durante 7,5 minutos) permite observar, além dos quatro óxidos, o precipitado de Me_3O_4 na fase MeO .

Resultados micrográficos — Nos diagramas seguintes aparecem as medidas das espessuras das películas de óxido. Deve-se mencionar aqui que os descolamentos das películas eram ine-

vitáveis, especialmente às temperaturas mais elevadas, devido, seguramente, à diferença entre os coeficientes de dilatação térmica do metal e da película de óxidos. Estes descolamentos produziram-se sempre durante o esfriamento, e só raramente durante a própria oxidação. Este fenômeno é de fácil identificação, ao microscópio, pelo crescimento anormal dos óxidos superiores: estas amostras eram descartadas.

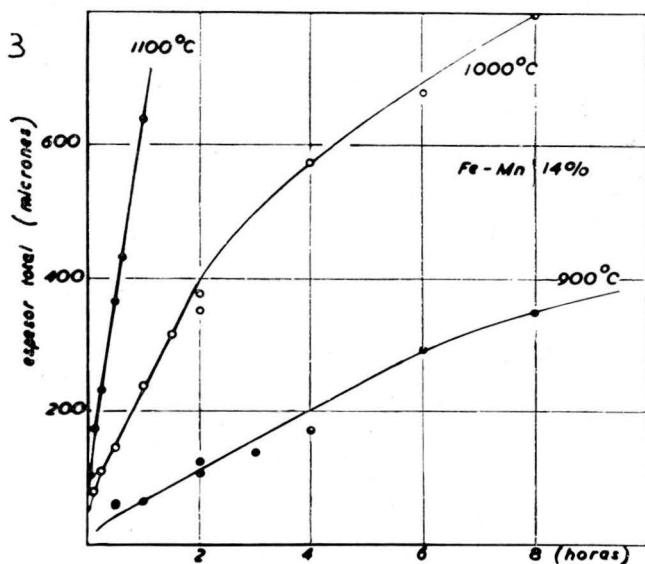


Figura 3

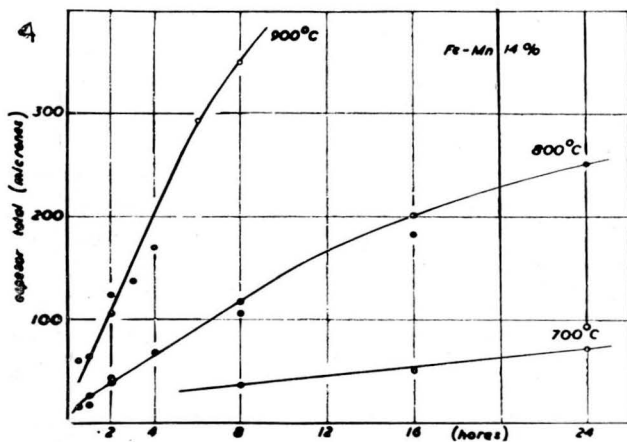


Figura 4

Primeiro, levamos nossos resultados das espessuras totais a sistemas de eixos coordenados em forma direta: espessura total da película versus tempo de oxidação. Pode-se observar, nas duas figuras seguintes (figs. 3 e 4), para o caso da liga 14% de Mn, que há duas leis de oxidação: inicialmente, há uma lei linear, que logo se transforma em parabólica. As parábolas retificadas foram desenhadas nas figuras 5 e 6, a primeira correspondendo a temperaturas baixas.

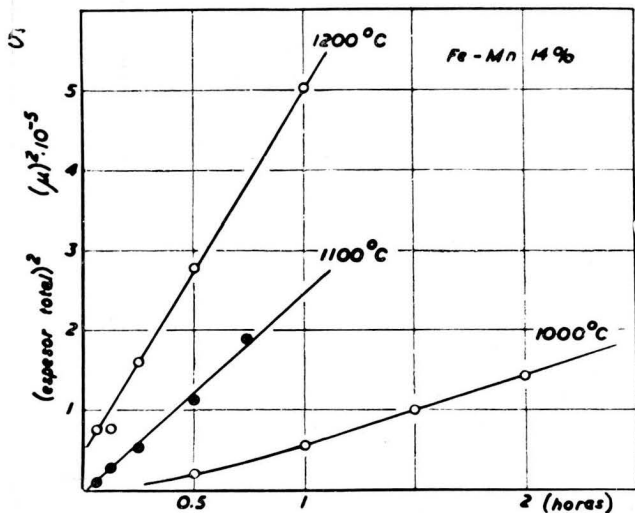


Figura 5

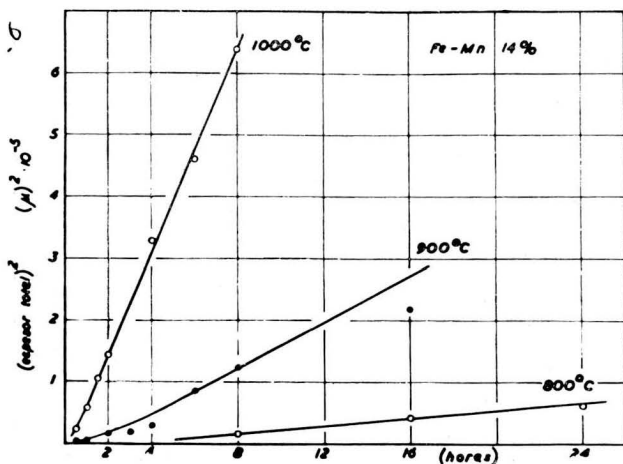


Figura 6

Coisa semelhante observa-se durante a oxidação da liga com 4,25% de Mn. Aqui, na figura 7, traçaram-se as espessuras totais em função do tempo de oxidação; pode-se ver que

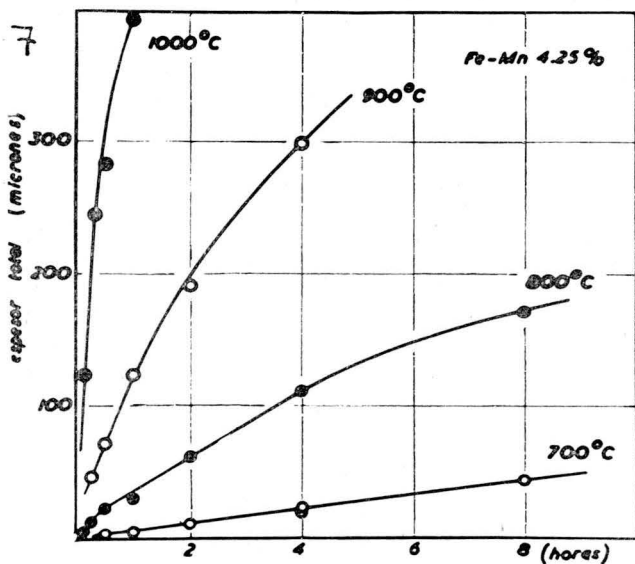


Figura 7

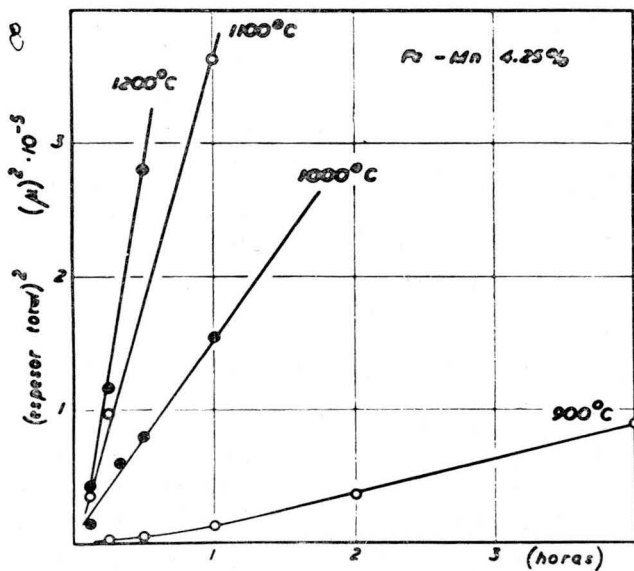


Figura 8

também existem as duas leis diferentes, dos tipos mencionados, uma linear ao começo, seguida de uma parabólica. Levando êsses mesmos resultados numa escala parabólica, observa-se as figuras 8 e 9, que demonstram a presença da dita lei.

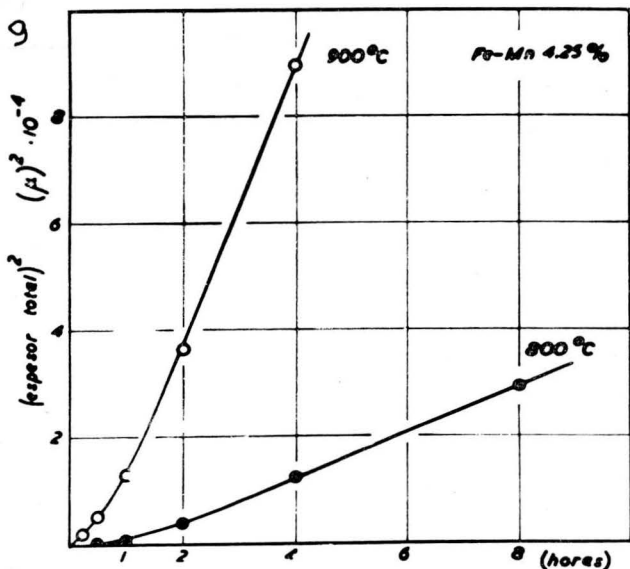


Figura 9

Pode-se fazer algumas observações a estas sete figuras: as isotérmicas, correspondentes a 1.200°C, apresentam somente uma lei de oxidação, a parabólica. Provavelmente a esta temperatura elevada, a lei linear só se manifesta durante um tempo muito curto: frações de minuto, e portanto, muito difícil de determinar. As curvas correspondentes a 700°C apresentam só a lei linear de oxidação no intervalo de tempo estudado (até 24 horas).

As diferentes curvas obtidas podem ser representadas por equações do tipo:

$$e = K_L \cdot t + k' \quad (\text{lei linear})$$

$$e^2 = K_p \cdot t + k'' \quad (\text{lei parabólica})$$

onde "e" é a espessura medida da película de óxidos; "t" o tempo de oxidação; K_L e K_p as constantes de oxidação linear e parabólica, respectivamente; k' e k'' duas constantes.

O termo k' , corresponde à lei de oxidação linear e equivale ao coeficiente de posição, já que as retas não passam pela

origem do sistema coordenado. Este fato se explica, não pela formação de uma película de óxido antes do ensaio, senão por uma perturbação inicial que se observou cada vez que se começava uma experiência. Esta perturbação se manifestava com um aumento da temperatura cada vez que se introduzia uma amostra ao forno; por exemplo, a 1.000°C a temperatura aumentou em uns 8°C durante 2 minutos. A causa desse fenômeno é a influência que tem o calor desenvolvido pela oxidação sobre a velocidade de reação⁹.

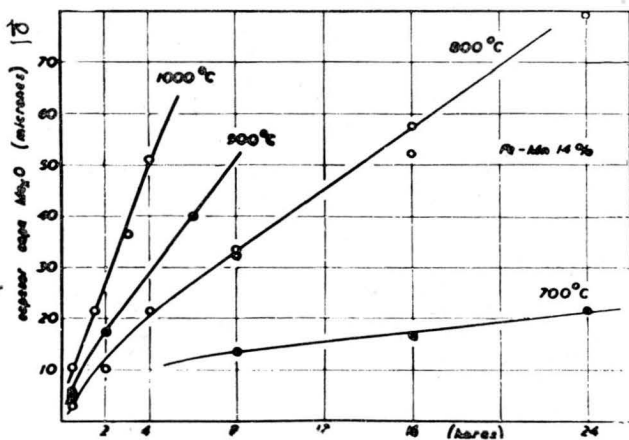


Figura 10

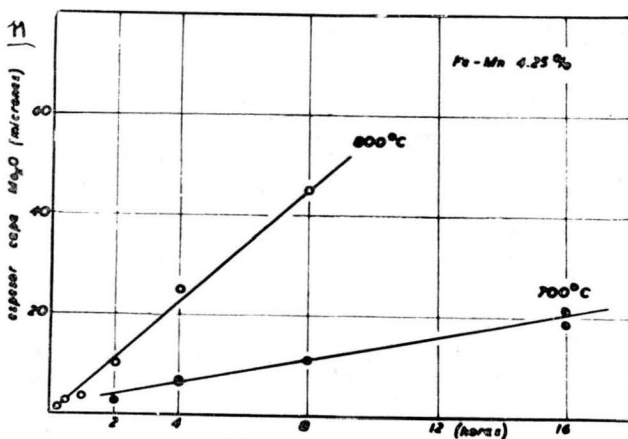


Figura 11

Os valores de K_L , K_p , k' e k'' serão indubitavelmente diferentes para cada tipo de liga estudada e seus valores foram classificados em trabalho anterior¹.

Ao determinar as espessuras totais de óxido formado, mediamos cuidadosamente a espessura do óxido Me_xO para cada liga estudada. Nas figuras 10 e 11 indicamos as espessuras dêste óxido, não mencionado na literatura, só nos casos em que constitui uma capa uniforme entre o metal e o óxido MeO .

A percentagem de espessura que ocupa êste óxido cresce à medida que baixa a temperatura, alcançando cêrca de 30% ou 40% à temperatura de 700°C. Ao subir a temperatura, êste óxido vai diminuindo em espessura relativa e desaparece como capa contínua sôbre os 1.000°C e 800°C para a liga de 14% e 4,25% de manganês, respectivamente.

Associamos êste fenômeno da presença dêste óxido Me_xO de estrutura pulverulenta com o domínio de existência da lei linear na cinética global, quer dizer, a lei linear apresenta-se quando êste óxido pulverulento é estável. A temperaturas altas (1.100°C e 1.200°C), a lei linear não se pode perceber e tampouco se adverte a presença do óxido Me_xO , mesmo com o maior aumento de que dispomos (1.500 aum.).

Análise do óxido Me_xO — O aspecto que apresenta êste óxido é pulverulento, tal como se mostra claramente na figura 2. Foi fácil obter u'a amostra para sua análise: tomaram-se pequenas lâminas de Fe-Mn 14%, e oxidando-as a 800°C, durante 24 horas, ao se desprender a película de óxidos, a capa Me_xO fica aderente ao metal, do qual se desprende raspando a superfície. A análise química deu como resultado 70,0% de Fe, segundo um método microquímico de análise⁹ e 8,4% de Mn, mediante análise espectrofotométrica⁸. Segundo isto, a êle corresponde a fórmula global $Fe_{8,196} Mn O_{8,828}$, ou melhor, $Me_{1,042} O$, onde $Me = Fe + Mn$.

Decidimos, além disso, efetuar uma análise mediante raios X. Fizeram-se várias exposições de amostras diferentes. Empregou-se, para êste caso, uma câmara Debye-Scherrer (diagrama "back-reflection"); primeiro, misturamos nosso óxido com uma substância standard (KBr) para calibrar a câmara. Os resultados foram resumidos na tabela I, onde " L " é a distância entre as linhas correspondentes (em cm); θ o ângulo de incidência dos Raios X; hkl os índices do plano que refletiu, e " d ", o valor do parâmetro cristalino calculado.

TABELA I

L (cm)	θ°	d_{hkl}	hkl	a Å
21.150	22.68	2.5140	(111)	4.347
19.950	26.50	2.1694	(200)	4.338
15.963	39.17	1.5325	(220)	4.336
13.255	47.79	1.3069	(311)	4.335
12.360	50.66	1.2516	(222)	4.337
8.390	63.29	1.0836	(400)	4.336
4.150	76.79	0.9943	(331)	4.334

A análise do filme obtido nos demonstrou que as linhas correspondem a um FeO modificado, não aparecendo linhas de MnO. Obtivemos o valor do parâmetro real "a" levando a um gráfico os valores de "a" da tabela I em função do ângulo θ : o valor resultante para "a" foi obtido extrapolando a reta para $\theta = 90^\circ$, do que resultou: $a = 4.335_6 \text{ \AA}$ (fig. 12).

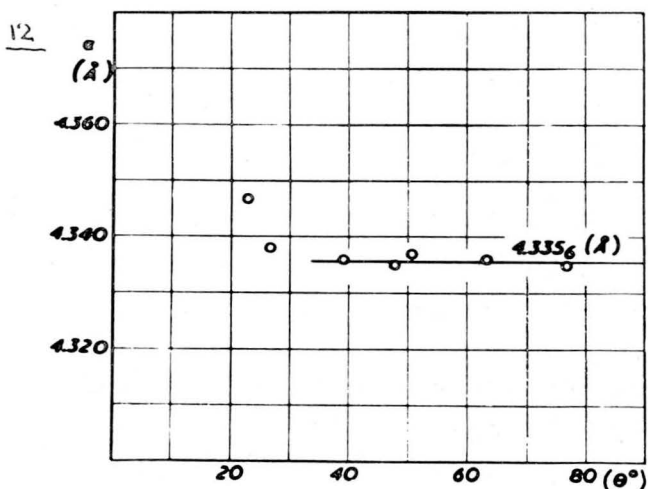


Figura 12

4. CONCLUSÕES

Se fizermos uso da lei de Végard para comparar o parâmetro que determinamos com os do MnO (4.445 \AA)¹⁰ e o do FeO (4.311 \AA)¹¹ encontramos que o nosso resultado é bastante superior ao indicado pela reta que une os parâmetros do MnO e FeO. Nosso óxido analisado corresponde, segundo sua composição, a uma solução sólida com 90,05% de FeO e 9,95% de MnO e com um parâmetro 4.335 \AA . A lei de Végard, entre os valores dos parâmetros do óxido de manganês e óxido ferroso dá, para a composição do nosso óxido pulverulento, um parâmetro de 4.324 \AA . Nosso resultado experimental é francamente superior a este valor, do que concluímos que o óxido que encontramos tem um caráter bastante mais estequiométrico. Acreditamos que o manganês ocupou as vacâncias normalmente presentes no óxido ferroso.

Esta conclusão confirmou-se com a análise química, que indica a existência de 1.042 cátions para cada um de oxigênio. Este resultado nos faz pensar que, nesta capa Me_xO , a difusão dos cátions, durante a oxidação a alta temperatura, deve ser feita preferentemente, por migração intersticial do que por difusão de vacâncias.

BIBLIOGRAFIA

1. J. MOREAU — *Recherches sur l'oxydation des alliages binaires Fer-Nickel et Fer-Chrome aux températures élevées*. Publication de l'Institut de Recherches de la Siderurgie, Saint-Germain-en-Laye, França, Março 1953.
2. K. HEINDLHOFER; B. M. LARSEN — *Trans. Amer. Soc. Steel Treat.*, **21**, 865, 1953.
3. L. B. PHEIL — *J. Iron Steel Inst.*, **119**, 501, 1929.
4. E. S. SCHEIL; K. KIWIT — *Archiv. Eisenhütten.*, **9** (8), 405, 1936.
5. F. von DESSAUER — Tesis. Universidad de Concepción, Chile, 1959.
6. F. von DESSAUER; D. FULLER — *Primeras Jornadas Metalúrgicas Sociedad Argentina de Metales*, 1959.
7. *Metals Handbook*, pág. 1210, Amer. Soc. for Metals, 1948.
8. J. H. ANDREW; W. R. MADDOKS; D. HOWAT — *J. Iron Steel Inst.*, **124**, 283, 1931.
9. O. KUBASCHEWSKI; B. E. HOPKINS — *Oxidation of Metals and Alloys*. 1.ª Ed. Butterworth's Scientific Public. London, 1953.
10. F. MARION — Tesis, Universidade de Paris, Paris, 1955.
11. SWANSON et al. — *NBS Circular* 539, **5**, 45, 1955.

DESENVOLVIMENTO DE UM PROCESSO PARA EXTRAÇÃO TOTAL DO GERMÂNIO DAS FULIGENS DE USINAS TERMELÉTRICAS ⁽¹⁾

GEORGE SOARES DE MORAES ⁽²⁾

RESUMO

Visando o objetivo declarado no título do trabalho, o Autor descreve as experiências que realizou nos Laboratórios do Centro Técnico de Aeronáutica, em São José dos Campos. Nas conclusões, diz o Autor que parece solucionado, em princípio, o problema da obtenção de germânio no Brasil.

1. INTRODUÇÃO

Dada a importância assumida pelo germânio como material essencial à construção de dispositivos semi-condutores, tornou-se necessária uma pesquisa para sua obtenção a partir de matérias-primas nacionais. Inicialmente, foi feita uma pesquisa de minérios de germânio, os quais não foram localizados no Brasil. Os próprios minérios de zinco, nacionais, particularmente os de Vazante, foram examinados sem que apresentassem teores compensadores de Ge. Entretanto, a pesquisa dos carvões nacionais mostrou que eles continham algum germânio, porém não o suficiente para uma extração direta. Uma pesquisa, nos locais onde estes carvões são queimados, mostrou que o germânio do carvão se concentrava em algumas partes das caldeiras. As fuligens destas partes já apresentavam uma concentração suficientemente elevada para permitir uma extração compensadora. Tratou-se, portanto, de desenvolver um processo metalúrgico para a extração do Ge destas fuligens.

Pensou-se, inicialmente, em usar o processo de extração em régulo de cobre, desenvolvido na Inglaterra pela General Electric

(1) Contribuição Técnica n.º 417. Apresentada ao XV Congresso Anual da ABM; São Paulo, julho de 1960.

(2) Membro da ABM; Engenheiro Metalúrgico pelo «Carnegie Institute of Technology»; Chefe do Departamento de Materiais do Instituto de Pesquisas e Desenvolvimento do C. T. A. de São José dos Campos, SP.

e Johnson, Matthey & Co.¹. Tal processo foi estudado neste Departamento pelo Eng. W. T. Addison². As experiências finais dêste engenheiro, feitas no forno Detroit experimental do IPT, com a ajuda do Prof. Tharcísio de Souza Santos, resultaram em rendimentos máximos, da ordem de 80%, em uma concentração máxima no régulo de 0,80% Ge e em escórias contendo um mínimo de 0,0089 Ge.

Entretanto, na utilização de tal processo em escala pilôto, encontrou o Eng. Addison várias dificuldades de fusão no forno escolhido. Trata-se de um pequeno forno de revérbero, de capacidade até 200 kg de carga metálica. Êste forno, com uma carga, em grande parte não metálica, provou-se inadequado, pois que aquecia a carga meramente até seu ponto de fusão. Destarte, enquanto uma escória fluida se formava na superfície, u'a mais viscosa se formava no fundo, impedindo uma adequada separação do régulo. Naturalmente que a troca por um aparelho mais caro, tal como um forno tipo Detroit, teria resolvido, de imediato, o problema. Entretanto, o Centro não poderia arcar com esta despesa; impunha-se a procura de uma solução mais econômica.

Um reexame das análises das fuligens mostrou que estas, diferentemente das inglêsas, que, em grande parte, são originárias de gasogênios, continham teores bem menores de óxido de ferro, isto é, cerca de 10% a 20% em peso.

Pensou-se em se extrair o ferro das fuligens, na esperança de que êste trouxesse dissolvida a maior parte do germânio contido. As experiências subseqüentes mostraram que, de fato, tal acontece; assim, uma adequada escolha de escórias permitiria uma extração bem mais simples, mais barata, de maior rendimento e com maior concentração de Ge do que as obtidas por Addison. Os régulos de ferro apresentam, ainda, a vantagem de ser de bem mais fácil dissolução em ácido clorídrico que os de cobre. Isto é de grande importância na fase subseqüente do processo, que implica em destilar o GeCl_4 a 86°C.

2. JUSTIFICATIVAS FÍSICO-QUÍMICAS DO PROCESSO

Se introduzirmos em um gráfico as curvas da variação das energias livres de oxidação do Ge e do Fe, em função da temperatura, notaremos que, em tôdas as temperaturas, os óxidos de ferro são mais estáveis que os de Ge (fig. 1). Nestas condições, uma redução total dos óxidos de ferro contidos nas fuligens não se processará sem que antes se tenha reduzido, também totalmente, o germânio.

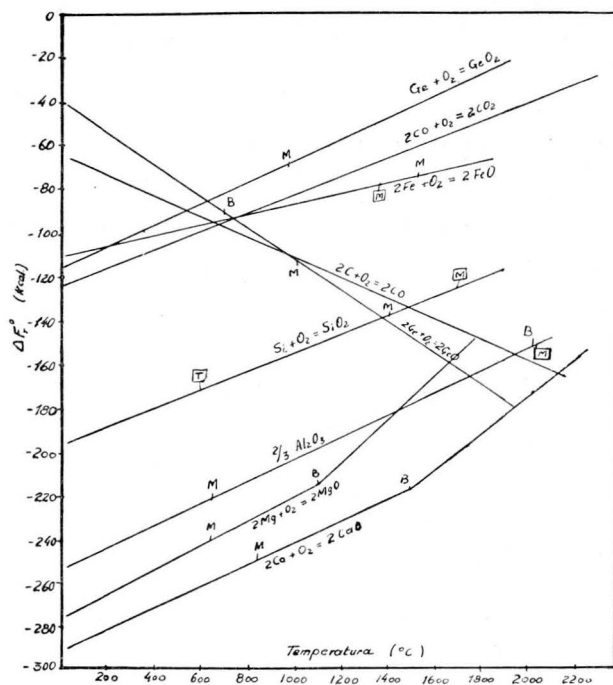


Fig. 1 — Energia livre de formação padrão dos óxidos em tela, para reações com 1 mol de oxigênio (Apud C. J. Osborn, ref. 3).

Assim, quanto mais ferro eliminarmos da escória pela redução e posterior fusão, mais germânio estaremos também reduzindo e eliminando da escória. Como o germânio tem ponto de fusão mais baixo que o do ferro e se dissolve inteiramente à temperatura de fusão do mesmo, irá com êle se ligar e se depositar no fundo do cadinho. Existe, ainda, a possibilidade de se reduzir, só parcialmente, o ferro, concentrando ainda mais o Ge no régulo ou de se oxidar o régulo, concentrando o Ge ali dissolvido. Entretanto, às altas temperaturas, é mais espontânea a formação do GeO que do FeO, o que redundaria em grandes perdas de germânio. Agrava o fato, o ser o GeO gasoso a partir de 710°C. Por estas razões, contentamo-nos em principiar com uma extração total do germânio e do ferro.

Escolha de forno e fundente adequados — Se localizarmos a composição das fuligens de Capivari no diagrama $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO}$ (fig. 2), veremos que estas fuligens ocupam a área A. Uma

redução subsequente do FeO para Fe nos mostrará que as fuligens passarão a constituir praticamente binários de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, onde estes óxidos se encontram em razões que variam de 61% até 73% SiO_2 .

O fato de se ter que trabalhar com material pulverulento, de se desejar uma redução total dos metais contidos e de se ter que trabalhar com uma carga composta de 90% escória e 10% metais e, ainda mais, de se necessitar de uma operação econômica, pois que, em última análise, o que se está fazendo é um beneficiamento, nos lembrou da possibilidade de se usar o forno de cadinho, que além de atender aos requisitos acima, ainda é o aparelho de mais baixo custo inicial, estando, portanto, dentro do nosso orçamento.

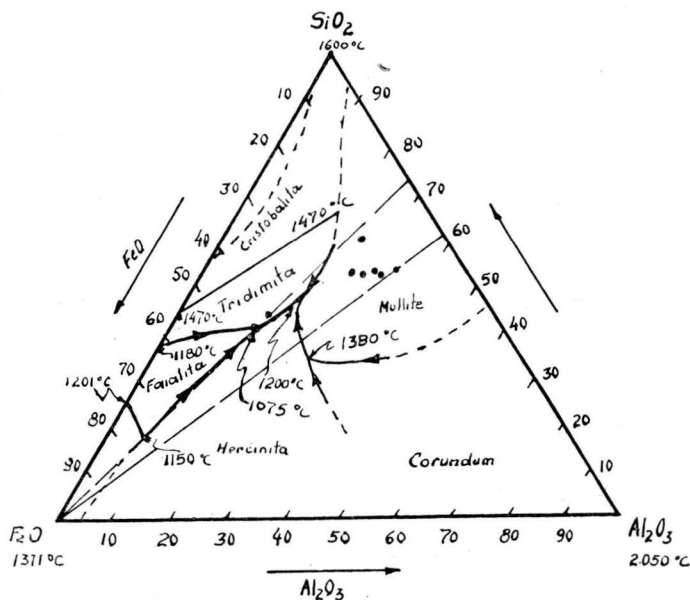


Fig. 2 — Diagrama $\text{FeO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, mostrando a localização das fuligens estudadas.

Cumpria, agora, achar um fundente barato que, adicionado à carga, em mínimas quantidades, permitisse uma escória suficientemente fluida, para a boa separação entre o régulo e a escória e, portanto, boa coleção do germânio. A condição de mínima quantidade se deve ao fato de que o germânio já existe nas fuligens em baixas concentrações (de 0,10% — 0,25%). As composições de escória, normalmente usadas nos fornos de

TABELA 1

Preparo e composição das dez cargas

Nº	COMPOSIÇÃO DA CARGA (Gr)				ESCÓRIA				REGULO (Gr)						TOTAL régulo + escória (Gr)	PERDAS em Fumos	
	Fuligem	Cal	Silica	Pêso líquido	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	CaO + MgO (%)	Pêso líquido (Gr)	Si (%)	Fe (%)	C (%)	Ge (%)	Pêso do régulo	Pêso oxidaria de		Pêso (Gr)	%
1	500	137	370	950	69,0	18,8	12,2	554	30	69,37	0,44	0,19	60	75	629	-321	34
2	500	225	358	1007	64,4	17,6	18,0	784	15	83,88	0,62	0,50	30	37,5	832	-275	27
3	500	352	56	806	45,0	20,7	34,3	748	1,46	94,82	2,41	1,31	52	65,0	813	+ 7	♦
4	500	475	216	1062	49,5	16,0	34,4	960	0,97	94,88	2,67	1,38	45	56,0	1016	- 46	4,3
5	500	232,5	101	757	52,7	22,4	24,7	757,5	1,3	96,00	1,50	1,20	45	56,0	688	- 59	7,8
6	500	100	-	554	53,2	31,2	16,6	445	2,8	95,55	1,13	0,52	41	51,0	496	- 58	10,5
7	500	127	-	575	51,2	30,0	18,8	384	1,95	96,58	1,01	0,46	32	47,5	432	-143	33,0
8	500	176	-	613,6	48,5	27,7	23,8	390	2,45	94,40	2,31	0,84	41	51,0	441	-172	28
9	500	320	-	726,3	42,1	22,9	34,9	560	7,23	88,18	3,28	1,31	47	59,0	619	-107	14,8
10	500	410	-	806,7	39,1	20,7	40,2	420	6,82	89,64	2,60	0,94	34,4	43,0	463	-343	42,5

EXTRAÇÃO TOTAL DO GERMANIO DAS FULIGENS

cuba, viriam ainda mais diluir esta concentração. Por outro lado, sendo a carga constituída de 90% de escória e 10% de metal, tôda economia de fundentes significa concentração do Ge e economia de óleo para a fusão.

As temperaturas de fusão do binário são demasiado altas e uma fusão acima de 1.470°C tornava-se desaconselhada pela redução simultânea da sílica. Procurou-se, então, trabalhar no sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$, buscando-se as composições de baixo ponto de fusão que mais se aproximassem das condições das fuligens.

Foram preparadas 10 cargas com as composições indicadas na tabela 1, a fim de se verificar a variação dos pontos de fusão com os componentes existentes nas fuligens, a fluidez nas temperaturas de trabalho, as perdas e o rendimento das extrações.

Aparelhagem e equipamento — As fusões foram tôdas realizadas em um forno de indução de 20 kW, de fabricação Ajax, arco de mercúrio (fig. 3). Após algumas experiências, frustradas, com cadinhos de grafita argilosa, foram observadas as seguintes inconveniências: demora no aquecimento da carga, dissolução em demasia e contaminação das escórias. Optou-se,

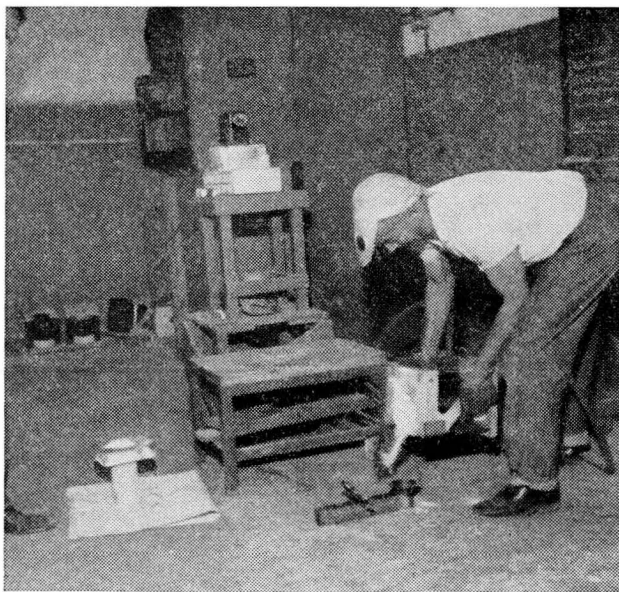


Fig. 3 — Forno de Indução Ajax.

então, por uma modificação: consistia em utilizar-se cadinhos de grafita usinados de elétrodos de forno elétrico, em substituição aos de grafita argilosa. Os resultados foram bem satisfatórios nestas condições.

As temperaturas foram tomadas por meio de um pirômetro ótico, Chauvin Arnoux, que permite leituras de $\pm 10^{\circ}\text{C}$ acima de 1.400°C e $\pm 5^{\circ}\text{C}$ abaixo desta temperatura. Uma calibragem foi feita contra pirômetros de Cr-Al até 1.100°C e PT-PtRh para os valores de temperatura acima, instalados em fornos de mufla.

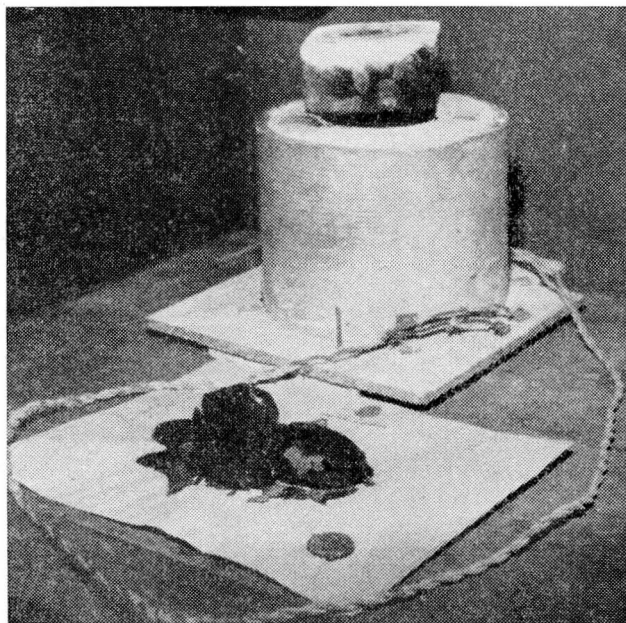


Fig. 4 — Cadinho especial para resfriamento da carga líquida. Ao lado, escória e régulo d'ele retirados.

A fim de permitir leituras mais exatas das temperaturas das escórias, foi desenvolvido um pirômetro de grafita-tungstênio. Por diversos motivos este último não chegou a ser utilizado nestas experiências; notícia sôbre o seu funcionamento será dada em outra oportunidade. Entretanto, pode-se adiantar que tem boa sensibilidade termelétrica, não se dissolve, não quebra e não adere às escórias. Tudo indica ser um instrumento muito ade-

quando para trabalhos com escórias, particularmente com as de alta temperatura.

As fuligens foram medidas com um viscosímetro de Herty usinado de um bloco de aço 1020, segundo as medidas contidas no "Basic Open-Hearth Steel Making"³. Estas medidas diferem ligeiramente das contidas no livro de Bray, "Ferrous Production Metallurgy"⁴.

Tôdas as análises de escórias e régulos foram realizadas pelo químico Ruperto Saone, pertencente a êste Departamento. Detalhes de execução constam no livro de registro daquele químico.

As análises do germânio, tanto do régulo, como das escórias, foram realizadas, por via espectrográfica, pelo químico Jimmy Youssef, também dêste Departamento, utilizando o método de Energia Total, desenvolvido pela química Ljuba Peek, antiga funcionária dêste Departamento.

Análises de confirmação quanto aos teores de germânio estão sendo executadas pelo químico Pedro M. Cibrián, pelo método colorimétrico de fenil-fluorana, também desenvolvido pela química Ljuba Peek, com a colaboração dos Profs. O. Senise e L. Santo Agostinho, da Universidade de São Paulo^{6 e 7}.

3. MÉTODO DE TRABALHO

Fusões experimentais — Cada fusão levou, em média, duas horas para ser executada, tendo sido anotados os ciclos completos de carga, descarga, potência e temperatura.

Em todos os casos, 500 g de fuligem em seu estado natural, era misturada normalmente com a quantidade adequada de cal ou cal e sílica e mais 45 g de carvão vegetal, que corresponde a dez vêzes às necessidades estoquiométricas de redução. (Veja tabela 1).

A carga era feita no cadinho e a potência ligada. Um tempo de 20 a 30 minutos era necessário para a fusão total da carga. Uma vez fundida a carga, a temperatura era elevada até 1.500°C e desligada a potência, a fim de ser tirada a curva de Tempo-Temperatura, para a determinação dos pontos de fusão. Uma vez sólida a carga, esta era aquecida, até 1.500°C e deixada esfriar até as temperaturas em que se desejasse conhecer a fluidez Herty. O forno era então vazado diretamente no vis-

cosímetro. Após a leitura da fluidez, o material utilizado na medida era recarregado ao forno, refundido, aquecido a 1.500°C e novamente deixado esfriar até outra temperatura, para a tirada de nova leitura.

Terminada uma série completa com uma carga, esta era vazada em um cadinho de grafita, em forma de tronco cone, com um fundo abaulado. Este cadinho era mantido quente por meio de uma resistência que foi enrolada em sua volta. Tal aquecimento tinha por fim permitir um resfriamento mais lento e, em consequência, uma melhor acumulação dos régulos.

Uma vez resfriada a carga, o régulo era separado da escória, sendo ambos, régulo e escória, pesados e enviados para análises.

Curvas de equifluidez para as escórias — Tendo ficado evidenciado pelas experiências que uma fluidez de Herty da ordem de 1" a 1.300°C era o suficiente para uma boa separação do régulo, necessário se tornou obter as áreas de equifluidez para as escórias que pudessem ser derivadas destas fuligens. Tais escórias, por não serem de utilização comum em outros processos metalúrgicos, ainda não têm tais valores determinados.

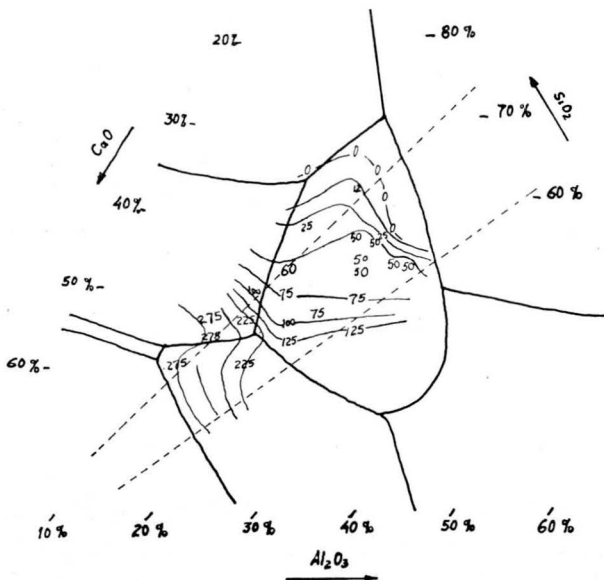


Fig. 5a — Diagrama de fluidez Herty a 1.500°C.

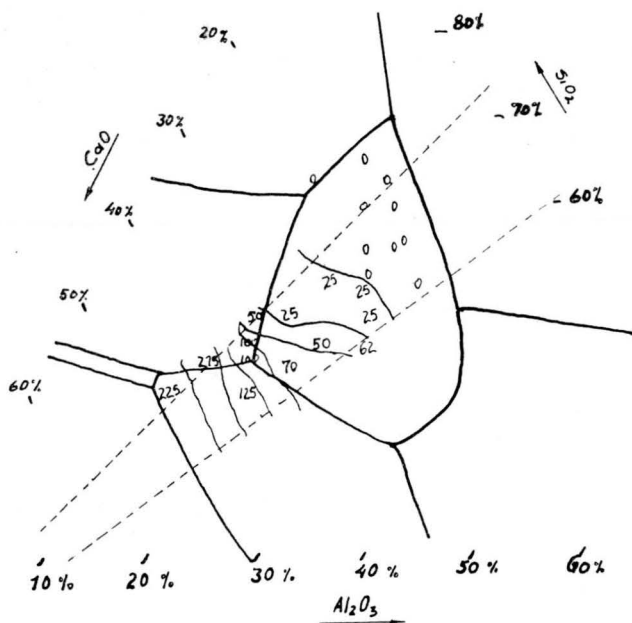


Fig. 5b — Diagrama de fluidez Herty a 1.300°C.

Zonas de equifluidez — Aproveitando as escórias resultantes da experiência anterior e pela adição progressiva de areia de composição conhecida, foi explorada a faixa de interesse e determinada a fluidez das escórias resultantes. A composição em cada caso são as estimadas partindo de escórias pré-analisadas, às quais foi adicionado um único elemento. As composições destas escórias e as fuligens componentes encontram-se reunidas na tabela 3. As zonas de equifluidez a 1.500°C e 1.300°C podem ser observadas nas figuras 5a e 5b.

4. RESULTADOS OBTIDOS

A tabela 4 nos mostra os principais resultados obtidos nas experiências acima descritas. A figura 4 nos mostra o cadinho especial para o resfriamento da carga líquida, a escória e um régulo, que dêle foram retirados após uma fusão.

5. ANÁLISES DOS RESULTADOS

1) Algumas destas escórias mostraram que definitivamente não serviriam em virtude de sua alta viscosidade, mesmo às mais altas temperaturas adequadas para o trabalho, isto é, 1.500°C. Tal é o caso das escórias 1, 2 e 6. Estas mesmas escórias são as que mais retêm Ge, isto é, 2,40%, 5,65% e 2,38%.

TABELA 2

Análises químicas dos componentes fuligem, cal e sílica

COMPONENTES	Fuligem (%)	Cal (%)	Sílica (%)
Perda ao Fogo	4,80	21,4	0,80
SiO ₂	48,1	8,8	90,0
Al ₂ O ₃	29,3	-	3,74
FeO	11,1	-	-
CaO	1,0	58,4	1,20
P ₂ O ₅	1,0	-	-
SO ₃	3,46	-	-
R ₂ O ₃	-	1,7	-
MgO	-	9,7	-
Fe ₂ O ₃	-	-	1,30

2) Por outro lado, as escórias que apresentaram os melhores resultados quanto ao Ge nelas contido, foram as de n.ºs 4, 5, 7, 9 e 3.

3) As que apresentaram melhores rendimentos de extração foram as de n.ºs 3, 4, 9 e 7.

TABELA 3

Composição das escórias e das fuligens componentes

Nº	COMPOSIÇÃO			FLUIDEZ HERTY (100 x Poleg.)					PONTO DE FUSÃO		
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO MgO	1500 °C	1400 °C	1300 °C	1200 °C	1100 °C	Liqui- dus	Soli- dus	Diagra- ma
1	65,8	18,9	15,35	0	-	-	-	-	1320	1100	1320
2	63,3	15,1	21,6	0	-	-	-	-	1140	1040	1200
3	48,5	18,9	32,4	100	200	150	75	-	1330	1040	1330
4	50,7	14,55	34,75	725	100	125	100	-	1320	1200	1320
5	50,25	22,5	26,6	150	-	50	75	-	1300	1080	1450
6	50,5	30,9	18,5	50 (°) 50	- 100	- -	- 25	- -	1340	1100	1500
7	49,2	28,8	21,9	275	175	25	-	-	1320	1080	1540
8	49,0	27,4	23,6	40 (°) 100	25 (°) 75	- 75	- 85	- -	1380	1120	1540
9	41,9	23,1	35,2	125 (°) 300	- 275	70 (°) 175	- 225	- 75	1320	1000	1360
10	39,5	20,6	40,1	225 (°) 800	175 (°) 800	125 (°) 225	- 350	- 100	1100	900	1260
6,1	56,0	27,6	16,5	0	-	-	-	-			
6,2	60,2	25,1	14,9	0	-	-	-	-			
6,3	63,5	22,6	13,9	0	-	-	-	-			
6,4	55,5	19,5	25,0	75	-	-	-	-			
6,5	45,2	15,0	39,8	75	-	-	-	-			
8,1	52,3	25,7	22,0	50	25	-	-	-			
8,2	55,3	25,5	20,5	50	-	-	-	-			
8,3	60,2	21,6	18,2	125	-	-	-	-			
8,4	51,7	18,0	30,3	100	75	50	-	-			
9,1	44,4	21,9	33,7	100	-	125	-	-			
9,2	47,7	20,7	31,3	75	-	25	-	-			
9,3	51,0	19,8	29,2	60	-	40	-	-			
9,4	42,8	15,5	41,7	275	-	275	-	-			
10,1	42,5	19,3	38,1	250	-	100	-	-			
10,2	45,0	18,6	36,5	225	-	100	-	-			
10,3	47,4	17,8	34,8	100	-	50	-	-			
10,4	39,3	13,9	46,7	275	-	225	-	-			

(.) Valores obtidos na refusão da escória sem o régulo.

TABELA 4

Principais resultados obtidos nas experiências

Nº	E S C Ó R I A									R É G U L O				Total Régu- lo + Escó- ria (Gr)	PERDIDO	
	Pêso (Gr)	COMPOSIÇÃO ANALISADA					NÃO EXTRAÍDO			Pêso (Gr)	EXTRAÍDO				Pêso (Gr)	%
		SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	CaO + MgO (%)	FeO (%)	Ge (%)	Pêso Fuli- gem (Gr)	Pêso Fuli- gem (Gr)	%		% Ge	Pêso Ge(Gr)	(..)			
1	554	65,4	18,80	13,80	0,55	0,0033	0,0183	0,765	2,40	60	0,19	0,114	14,9	0,132	0,633	82,7
2	784	62,9	15,00	18,50	1,06	0,0054	0,0423	0,765	5,65	30	0,50	0,150	19,6	0,192	0,573	75,0
3	748	47,0	27,00	18,36	0,30	0,0019	0,0142	0,765	1,85	52	1,31	0,682	89,3	0,696	0,069	9,0
4	960	50,20	14,40	29,50	0,34	0,0010	0,0096	0,765	1,25	45	1,38	0,621	81,3	0,630	0,135	17,6
5	757,5	49,74	22,33	22,60	0,64	0,0013	0,0098	0,765	1,29	45	1,20	0,540	70,6	0,550	0,215	28,2
6	445	49,7	30,41	15,60	1,06	0,0041	0,0182	0,765	2,38	41	0,52	0,213	27,9	0,231	0,534	70,0
7	384	48,10	28,08	18,35	1,10	0,0014	0,0054	0,765	0,70	32	0,46	0,147	19,5	0,152	0,613	80,0
8	390	48,60	27,25	20,25	0,70	0,0031	0,0121	0,765	1,58	41	0,84	0,344	45,0	0,356	0,409	53,5
9	560	41,60	22,96	30,00	0,49	0,0019	0,0106	0,765	1,38	47	1,31	0,617	80,8	0,628	0,137	17,9
10	420	39,00	20,3	33,50	2,40	0,015	0,0630	0,765	8,2	34,4	0,94	0,323	42,3	0,386	0,379	49,5

(.) Pêso da fuligem (500 g) × % Ge (0,153).

(..) % Ge contido na fuligem.

4) Baseado nestes resultados, parece que os locais ideais de trabalho seriam os da zona de fluidez Herty 1" a 1.500°C, onde a escória já é suficientemente fluida para não reter Ge. Assim sendo, pode ser trabalhada a 1.350°C, onde separaria bem o régulo e corresponderia ao mínimo possível de adições.

5) , A temperatura de 1.350°C foi escolhida por ser a mínima que permite um trabalho adequado com fluidez da ordem de 1" na escória verde e 1/2" na escória velha. O interêsse em se trabalhar abaixo de 1.470°C está, como já foi dito, em se evitar a redução de Si, que virá consumir calorías, abaixar temperatura, modificar a escória e diluir a concentração do Ge no régulo.

6) Estão sendo estudadas várias correlações entre o teor de CaO na escória e a eliminação de FeO desta, tendo, como conseqüência, a eliminação conjunta de GeO₂ e sua absorção pelo régulo, aumentando, portanto, o rendimento da extração. Outra correlação interessante que foi observada é entre a fluidez Herty da escória e o rendimento da extração. Esta correlação abriu caminho para a possibilidade de uma melhor utilização de fluorita para aumentar a fluidez de uma escória mais ácida, permitindo, talvez, economia de cal e principalmente combustíveis, o que poderá tornar o processo ainda mais econômico. Entretanto, tais estudos ainda são pouco conclusivos e serão apresentados mais tarde como um refinamento do processo.

7) Estão sendo, também, realizados estudos no sentido de se obter um ciclo de trabalho que permita minimizar as perdas de Ge nos fornos. Estima-se que estas perdas se verificam pelo trabalho a temperaturas e condições favoráveis à formação de sulfetos e monóxido de Ge, que são voláteis a partir de 450°C e 710°C, respectivamente. Tais estudos poderão indicar a conveniência de uma ustulação prévia da fuligem e uma briquetagem prévia da carga ao forno. Entretanto, mesmo com a carga pulverulenta utilizada (40% entre 48 e 150 mesh e 30% menor que 200 mesh) os resultados foram tão animadores que quaisquer refinamentos poderiam ser dispensados no momento.

6. CONCLUSÃO

- 1) Procurou-se estudar um processo, por meio do qual, os únicos materiais brasileiros que apresentaram maiores teores de germânio, pudessem ser utilizados como fonte para a extração industrial deste material.

- 2) Como pesquisa anterior⁶, mostrou-se que as fuligens acumuladas nas tubulações das caldeiras das usinas termelétricas nacionais apresentavam certa regularidade de composição e um teor de germânio da ordem de 0,13%.
- 3) Em conseqüência, foi estudado um processo simples que permitisse às próprias usinas, em suas oficinas mecânicas, transformarem este material em um régulo de ferro com cerca de 1,5% de Ge.
- 4) Tais régulos poderiam ser vendidos aos próprios utilizadores do material ou a um laboratório central, onde a conversão em tetracloreto de germânio se processaria com sua posterior redistilação para a purificação, pelos processos já conhecidos¹.
- 5) Desta forma parece solucionado, em princípio, o problema de obtenção de germânio no Brasil.

BIBLIOGRAFIA

1. A. R. POWELL, F. M. LEVER and R. E. WALPOLE — *"The Extraction and Refining of Germanium and Gallium"*. Journal of Applied Chemistry, 1, December, 1951.
2. W. T. ADDISON — *"Metalurgia Extrativa do Germânio"*. CTA, IPD-PMR, vol. 1, n.º 3, 1958.
3. A.I.M.E.: *Basic Open Hearth Steel Making*, pág. 124, New York, 1944.
4. J. L. BRAY — *"Ferrous Production Metallurgy"*. J. Willey & Sons, New York, 1942.
5. L. PEEK — *"Determinação do Germânio pelo Método de Energia Total"*. CTA, IPD-PMR, vol. 1, n.º 6, 1958.
6. L. PEEK — *"Pesquisa de Germânio em Materiais Nacionais"*. CTA, IPD-PMR, vol. 1, n.º 7, 1958.
7. P. SENISE and L. SANT'AGOSTINHO — *"Determination of Germanium After Extraction by Methy Isobutyl Ketone I"*. Microchimica Acta Heft, 10, 1956.
8. C. J. OSBORN — *"The Graphical Representation of Metallurgical Equilibria"*. Transactions A.I.M.E., vol. 188, 1950.



DISCUSSÃO ⁽¹⁾

R. D. Cohen ⁽²⁾ — Foi com grande satisfação que ouvimos a apresentação do trabalho do Eng. George Soares de Moraes, continuação de um trabalho iniciado já algum tempo pelo CTA, que vem demonstrar o interesse dessa instituição pelo problema do germânio no País. Dou início à parte de debates, concedendo a palavra a quem dela queira fazer uso.

Tharcísio D. Sousa Santos ⁽³⁾ — Desejo, em primeiro lugar, cumprimentar o Eng. George Soares de Moraes pela interessante contribuição que traz a êste nosso Congresso, versando sôbre um tema da metalurgia raramente tratado em revistas ou sociedades estrangeiras.

Minha primeira observação refere-se ao título do trabalho, o qual é contrariado pelas suas conclusões. Não se trata, como bem mostrou o Eng. George Soares de Moraes, de processo de aproveitamento integral do germânio. Seria extraordinário, aliás, que se tivesse, em qualquer processo de metalurgia extrativa, logrado obter um aproveitamento integral. Os aproveitamentos podem muitas vêzes se revelar muito bons, de 98%, por exemplo; ainda assim não são integrais.

Minha segunda objeção diz respeito à composição do glóbulo metálico obtido.

G. S. Moraes ⁽⁴⁾ — Êstes variam, de maneira geral. Vou dar, sômente, algumas análises dos casos em que tivemos maus e bons resultados. Os maus ocorreram quando tivemos silício muito alto na composição das escórias.

T. D. S. Santos — Pergunto qual a composição do glóbulo metálico, não da escória.

G. S. Moraes — No caso em que tivemos muito silício na composição da escória houve, no régulo, alto silício. Na pior situação possível, que foi a do caso em que houve má extração, tivemos 30% de silício, 0,44% de carbono e 0,19% de germânio. Para ferro não foi feita a análise, mas foi obtido, por diferença, 69,07%. Esta a situação pior possível. Na melhor situação, a que deu o máximo de extração, tivemos: silício, 1,3%; ferro, 96%; carbono, 1,50% e germânio, 1,2%.

Quanto ao mérito da extração, não foi examinado só o régulo, mas também a sua contrapartida, quer dizer, a escória resultante quanto ao teor de ferro, germânio, etc., para ver qual a escória que reteve menos germânio.

T. D. S. Santos — É conhecido o diagrama de equilíbrio ferro-silício-germânio?

(1) Contribuição Técnica n.º 417. Discutida na Comissão «B» do XV Congresso Anual da ABM; São Paulo, julho de 1960.

(2) Membro da ABM e presidente da Mesa; Professor da Escola de Engenharia da Universidade do Rio Grande do Sul; Pôrto Alegre, RS.

(3) Membro da ABM; Professor da EPUSP; São Paulo, SP.

(4) Membro da ABM; Engenheiro Chefe do Departamento de Materiais do IPD do CTA de São José dos Campos, SP.

G. S. Moraes — Tenho dados conhecidos dos diagramas ferro-silício (*) e ferro-germânico (*); para esse ternário ferro-silício-germânico não conheço diagrama. Tanto quanto eu saiba ainda não foi desenvolvido este diagrama. Para o do ferro-germânico, vamos dizer na zona rica do germânico...

T. D. S. Santos — Interessaria apenas a zona de baixos teores de germânico.

G. S. Moraes — Tem razão. Na zona rica de ferro, o que êle apresenta, é um eutético, a 1.200°C e 30% Ge. É uma situação muito confusa, com fases ainda mal definidas. Este diagrama foi examinado na época das experiências, para fazer a mesma análise que deve estar procurando fazer o Prof. Tharcísio, isto é, verificar se os pequenos teores de Ge abaixam sensivelmente o ponto de fusão. Tal não acontece.

T. D. S. Santos — Fiz esta pergunta preliminar exatamente pelo seguinte: sendo o objetivo do processo co-reduzir o germânico e o ferro, resulta que desse processo de co-redução ter-se-á necessariamente um glóbulo metálico de alto ponto de fusão. Se o senhor não tivesse co-redução de silício e dissolução parcial de carbono, teria um ponto de fusão próximo de 1.539°C.

Ora, assim sendo, o problema de fluidez da escória passa a ter importância relativamente secundária, pois que, tendo que se manter o forno ligado a uma temperatura pelo menos de 1.580°C, para não dizer 1.600°C, não vejo como possa o senhor pretender operar a 1.350°C. Se o senhor operar a 1.350°C, conforme disse em certa passagem de seu trabalho, teria um sistema de escória líquida e fluidez, e, de outro lado, o metal sólido, e não é isso o que o senhor deseja.

G. S. Moraes — Não, absolutamente. A questão é a seguinte: o senhor está se preocupando com um só dos componentes do diagrama, que é o ferro. Na melhor das hipóteses, tivemos aqui 1,20; talvez pudéssemos ter 1,30; 1,50% de Ge. Praticamente, o que teríamos até aqui seria o ponto de fusão do ferro puro, intacto, pela ação do germânico. Essa foi a análise que o senhor está lembrando muito bem e feita também na época, para ver qual a situação do ponto de fusão, e o afastamento deste do ponto de fusão do ferro puro. Entretanto, há um elemento que poderia influenciar sensivelmente o ponto de fusão, isto é, que muito poderia abaixar esse ponto de fusão; é êle o carbono. Este, na pior das hipóteses, aparece com 1,50%. O carbono variou bastante, chegando até a composição de ordem de ferro fundido, que era de se esperar em se trabalhando com forno de cadinho de grafita pura e em se trabalhando com excesso de carbono na carga. Pensamos que talvez fosse preciso trabalhar nas condições dos fornos de ferro fundido, para o qual existe um eutético de 1.090°C. No presente caso, estimamos em menos de 1.350°C para ponto de fusão do régulo.

T. D. S. Santos — Nesse caso, se se desejar alta concentração de carbono na liga de ferro-germânico visando a baixar seu ponto de fusão, não se escapará de ter, necessariamente, apreciável co-redução de silício, como mostra aquêle seu primeiro resultado.

G. S. Moraes — O senhor diz baixa ou alta concentração de carbono? Porque aqui deu alta.

(*) Metals Handbook; A.S.M.; 1958.

T. D. S. Santos — Se desejar ter alta concentração de carbono no seu ferro-germânio, neste caso não escapará de ter grande co-redução de silício. Isso poderia ser até uma vantagem; mas não o é, em virtude do tetracloreto de silício desenvolvido em ácido clorídrico, para promover a vaporização seletiva do tetracloreto de germânio, ter determinado uma separação muito difícil de tetracloreto de silício (cloreto ferroso). Portanto, acredito que deva ser um dos objetivos do seu trabalho, evitar o mais possível a co-redução de silício. Isso é exato?

G. S. Moraes — A quota de redução de silício pode ser evitada de duas formas. Uma é pelo uso de escórias básicas, conforme está bem claro no trabalho. A outra é pelo trabalho a baixas temperaturas. Estou procurando fazer da segunda forma. As condições mínimas de temperatura para a redução do silício com carbono, de acordo com a tabela de energias livres de redução, seriam da ordem de 1.470°C. Tal seria o início da redução do silício. Não estou bem certo se o número seria 1.470°C ou 1.420°C. A minha idéia é de trabalhar a uma temperatura baixa, de 1.350°C, e evitar o mais possível a co-redução do silício.

O que ajuda é o seguinte fato: mesmo que se esteja no sistema ferro-carbono puro, a presença de impurezas de forno basta, geralmente, para baixar o ponto de fusão. No caso, vamos dizer que, além de germânio, há outros compostos de baixo ponto de fusão que talvez entrem na liga. Parece-me, pois, que o ponto de 1.350°C escolhido como temperatura de trabalho, é adequado. O que procurei evitar, estabelecendo essa temperatura, foi justamente a co-redução do silício, que definitivamente não interessa.

Já fiz trabalho em forno de cadinho a esta temperatura, com adição de fluorita para evitar as altas viscosidades, e os resultados foram bastante bons.

T. D. S. Santos — Tenho uma última pergunta, que se refere à observação citada pelo senhor, qual seja a de que teria sido verificado que a fluidez de uma polegada era suficiente. Isso me causou estranheza, porque, por termos trabalhado um pouco nesse problema de escórias, sabemos que a fluidez mínima é de 10 cm. Essa fluidez é considerada como mínima para eficaz separação entre glóbulo metálico e a escória.

G. S. Moraes — Tive resultados muito interessantes. O senhor vai ver, pelo nosso trabalho, que verificamos que no caso das escórias verdes, em outras palavras, ainda com régulo dentro, com pouco tempo de fusão, na primeira vez que se media a viscosidade das escórias, elas apresentaram fluidez até da ordem de sete polegadas e um quarto. Estes foram os melhores resultados. Entretanto, as mesmas escórias quando refundidas, apresentavam valores bem mais baixos. Como disse, confrontei os meus resultados com as suas experiências com escórias para fazer o meu trabalho.

T. D. S. Santos — Na minha experiência não considero escórias fluidas as que tenham 2 cm.

G. S. Moraes — O que notei foi o seguinte: comparei meus resultados de análises de escórias com os de seu trabalho sobre escórias de chumbo.

T. D. S. Santos — É outro sistema .

G. S. Moraes — Comparei êsses resultados com respeito à fluidez que o senhor estava obtendo; notei que eram bastante diferentes do outro trabalho seu em que se trata de escórias de níquel. Essas são mais comparáveis na ordem de grandeza de fluidez com as nossas escórias. (*)

Notei que o seguinte, talvez, possa ter influência. Obtive valores aqui, baseado no desenho de viscosímetro apresentado no «Basic Openheart Steelmaking». Provavelmente o «Basic Openheart» modificou ligeiramente o desenho do viscosímetro, uma vez que o desenho dêles é ligeiramente diferente do de «Bray». Quando mandei fazer o viscosímetro, dei o desenho do «B.O.S.M.» e depois conferi o de «Bray». Vi, então, que não eram a mesma coisa. Talvez a discrepância possa ser atribuída a isto, e pode ser que muitas escórias que tenho, de 1 cm de comprimento, pudessem no seu viscosímetro apresentar melhores valores. Há aqui escórias de duas polegadas, mas achei suficiente 1", baseado na experiência de que o vazamento, com uma fluidez de uma polegada, deu um régulo suficientemente bem separado, conforme vimos. Houve uma separação boa e a recuperação do ferro foi, também, bastante boa.

T. D. S. Santos — Evidentemente, isso é indispensável à recuperação, que deveria ser a máxima possível.

G. S. Moraes — O que verificamos no nosso trabalho e parece mesmo ser um fato, conforme mostra o diagrama da figura 1, é que a redução do ferro é que empurra a redução do germânio. Só vamos conseguir ótimo rendimento de extração do germânio pela redução total do ferro. Digo total, de maneira meio larga. A lei da ação da massa faz com que a redução do ferro se inicie antes da redução total do Ge. Como o senhor já verificou, procuramos reduzir o máximo possível de ferro.

Deixando de lado a questão de escória, a primeira observação feita pelo Prof. Tharcísio foi sobre o nome do processo. Quero me referir às análises das escórias, que são bem beixas em germânio. As análises das escórias são da ordem de 0,0010. Em outras palavras, dez partes por milhão. Há cinco escórias com análise dessa ordem, e uma com análise demasiadamente grande. As outras são da ordem de 10 partes por milhão. Qualquer terra deve conter 7 partes por milhão. Os materiais com traços de germânio, contém mais que isso; contém 0,0020% a 0,0070%.

A propósito, suspeitamos que o gusa da usina de Volta Redonda contenha mais que isto. Isto porque já seguimos o processo do carvão de Santa Catarina naquela usina, no penúltimo Congresso, quando obtivemos a amostra dos carvões destinados para coqueificação. Contém cerca de 0,02% a 0,03% de Ge. Analisamos as fuligens dos coqueificadores e não foi encontrado germânio nem traços de germânio.

Não analisei ainda, mas a impressão se tem, é de que êsse germânio segue com o coque. De modo que se fôr feita análise espectrográfica do gusa de Volta Redonda, não me surpreenderei se encontrar um teor de germânio da ordem de 0,03%. Isto é, trinta vêzes mais que nas escórias de onde retirei o germânio.

(*) Nota "a posteriori" — O que talvez também tenha causado diferença nos valores de fluidez que considere boas e as que o Professor T. D. S. Santos, considera boas é a técnica de trabalho. Mantenho o viscosímetro até à hora do uso em água corrente, a fim de padronizar as leituras, enquanto que o Prof. Tharcísio provavelmente trabalha com viscosímetro resfriado ao ar.

T. D. S. Santos — Observaria, entretanto, que essas suas considerações parecem estar em total desacôrdo com o trabalho anterior, apresentado no Congresso realizado em Belo Horizonte, em que se mostrou que uma concentração definitiva de germânio em certas fuligens. Refiro-me ao trabalho apresentado pela Dra. Ljuba Peek. Não seria razoável, de forma alguma, que o germânio contido no carvão ficasse no ferro, vindo do coque, e não fosse encaminhado juntamente com os gases para outras regiões da coqueria.

G. S. Moraes — Na coqueria trabalha-se com temperaturas bem diferentes. A coqueificação se processa a temperaturas bem mais baixas que a das caldeiras. A Dra. Ljuba Peek verificou que há concentração de germânio nas fuligens acumuladas nas tubulações das caldeiras. As partes que examinamos, nas coquerias, foram as que tinham condições de condensações similares às tubulações das caldeiras. Em outras palavras, fomos examinar as fuligens das partes de tubulações que recolhem os gases; ficámos surpreendidos com a ausência do Ge, pois gostaríamos de ter achado germânio nas coquerias de Volta Redonda. Aparentemente, não há desprendimento de germânio na coqueificação, salvo, «data venia», se houver algum êrro grosseiro em nossas análises, pois que não foram feitas maiores investigações.

Mas, tais análises foram feitas pela própria Dra. Ljuba Peek, que já tem alguns anos de experiência em análises de Ge; foram também confirmadas por análise espectrográfica.