



REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL
MINISTÉRIO DAS MINAS E ENERGIA
DEPARTAMENTO NACIONAL DA PRODUÇÃO MINERAL

DISTRIBUIÇÃO DE GERMÂNIO EM FRAÇÕES DENSIMÉTRICAS DE CARVÕES

Série Tecnologia Mineral	Nº 40	Seção Beneficiamento	Nº 26	Brasília	1986
-----------------------------	-------	----------------------	-------	----------	------

MINISTÉRIO DAS MINAS E ENERGIA

Antonio Aureliano Chaves de Mendonça - Ministro de Estado

DEPARTAMENTO NACIONAL DA PRODUÇÃO MINERAL

Jose' Belfort dos Santos Bastos - Diretor Geral

DIVISÃO DE FOMENTO DA PRODUÇÃO MINERAL

Sylvio Baeta Neves - Diretor

CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL

Hedda Vargas Figueira - Superintendente

Autores: Luiz Fernando de Carvalho *
Valéria Conde Alves Moraes **

DISTRIBUIÇÃO DE GERMÂNIO EM FRAÇÕES DENSIMÉTRICAS DE CARVÕES

Execução e elaboração do trabalho pelo
CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL — CETEM
Através do convênio DNPM/CPRM

* Químico, Eng. Químico, Professor Titular de Inorgânica, UFF
** Química Industrial

Publicação do Departamento Nacional da Produção Mineral
Setor de Autarquias Norte
Quadra 01 - Bloco B - Telex (061)1116
70000 - Brasília (DF) - Brasil

Copyright 1986
Reservados todos os direitos
Permitida a reprodução, desde que mencionada a fonte

Depósito Legal
Biblioteca Nacional do Rio de Janeiro
Instituto Nacional do Livro

Brasil. DNPM

Distribuição de germânio em frações densi
métricas de carvões/L.F. de Carvalho e V. C.
Alves Moraes. - Brasília, 1986.

...p. il. - (Brasil. DNPM. Série Tecnolo-
gia Mineral; 40. Seção Beneficiamento; 26).

"Trabalho executado pelo Centro de Tecno-
logia Mineral, através do convênio DNPM/CPRM.
Bibliogr.

1. Tecnologia Mineral - Brasil. I. Carva-
lho, Luiz F. de. II. Moraes, Valéria C.A.
III. Centro de Tecnologia Mineral, Rio de Ja-
neiro. IV. Título. V. Série.

CDD 622.7
CDU 622.2 (81)

SUMÁRIO

Páginas

RESUMO

ABSTRACTS

1. INTRODUÇÃO	01
2. DESCRIÇÃO DAS AMOSTRAS	02
2.1. Poço 115 e Amando Simões	02
2.2. Candiota (Banco Inferior)	03
2.3. São Sepê-RS	05
2.4. Moçambique, África (Banco Inferior)	05
2.5. Observações sobre as Amostras	06
3. EQUIPAMENTOS	07
4. AMOSTRAS E PADRÕES	08
5. CONDIÇÕES DE EXCITAÇÃO	09
6. CURVAS ANALÍTICAS	10
7. RESULTADOS	14
8. CONCLUSÕES	22
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	26

RESUMO

Dispondo de amostras de carvão representativas das jazidas Poço 115-PR, Amando Simões-PR, Candiota-RS, São Sepé-RS e de uma jazida em Moçambique, na África, enviadas ao Centro de Tecnologia Mineral-CETEM, para estudos de caracterização e beneficiamento, nelas estudamos, por via espectroquímica, a distribuição do elemento germânio nas cinzas de frações densimétricas. Os resultados permitiram concluir que também nestes carvões brasileiros o germânio está concentrado nas frações mais leves, e portanto, nas mais ricas em vitrênio. Os teores constatados nas cinzas das frações que flutuam em 1,30 do Poço 115 e de Amando Simões, respectivamente 0,13% e 0,07% em Ge, indicam a possibilidade do aproveitamento destas duas minas para a produção industrial do germânio no Brasil.

ABSTRACT

Coal samples of the Poço 115-PR, Amando Simões-PR, São Sepé-RS, Candiota-RS deposits in Brazil and of Mozambique in Africa, were sent to CETEM for characterization and laboratory processing. These samples were studied by spectrochemical analysis to determine the distribution of germanium in the ash of the densimetric fractions. The results showed that also in Brazilian coal the germanium is concentrated in lighter fractions richer in vitrain. The germanium content in fractions lighter than 1,30 is 0,13% and 0,07% in Poço 115 and Amando Simões respectively, that opens the possibility of an industrial production of germanium in Brazil.

1. INTRODUÇÃO

Em carvões enviados ao Centro de Tecnologia Mineral-CETEM, para estudos de caracterização e beneficiamento, objetivou-se a pesquisa da distribuição do elemento germânio nas cinzas das frações obtidas em meios densos. Dessa forma foram examinados cinco tipos de carvão a saber: dois do Paraná (Poço 115 e Amando Simões), dois do Rio Grande do Sul (Candiota e São Sepê) e um de Moçambique.

As massas das amostras enviadas para estudo no CETEM, variaram de 150kg a 1 tonelada, sendo consideradas amostras representativas, que permitiam tornar os resultados extensivos às respectivas jazidas.

Determinações espectroquímicas do germânio, pelo método da energia total, indicaram que o elemento está preferencialmente concentrado nas frações leves, em concordância com o que registra a literatura.

Nas cinzas do carvão do Poço 115 a concentração do germânio na fração que flutua em 1,30 é de 0,13% e no carvão da mina Amando Simões é de 0,07%. Nas cinzas de Candiota, os teores nas frações leves (-1,30) cai para 0,03%, sendo que na fração que flutua em 1,50 do carvão de São Sepê o teor é de 0,005%. Quanto ao carvão de Moçambique, que é relativamente pobre em germânio, a fração -1,35 apresentou teor de 0,0025%.

Este resultado permite uma melhor aproximação do conhecimento da realidade, no que se refere ao tipo de ligação do germânio nos carvões. No âmbito da tecnologia, sugerir a Mina Poço 115, no Paraná, como melhor fonte de matéria-prima no Brasil para obtenção deste elemento, essencial para a indústria de componentes eletrônicos.

Considerando-se os trabalhos realizados no CTA-Centro Técnico Aeroespacial, em São José dos Campos-SP, sobre os processos de separação do germânio do carvão, e os resultados obtidos neste trabalho, ficam delineadas três etapas para

a obtenção do germânio no Brasil: a jazida, o beneficiamento e o processo metalúrgico.

Anteriormente, Peek (1959) estudou o germânio nas fuligens de alguns carvões do Rio Grande do Sul e de Santa Catarina. Urdininea (1972) dosou os elementos menores nos carvões das bacias de Butiá-Leão e Candiota, no Rio Grande do Sul e Azambuja (1979) investigou os carvões da mina Leão, também no Rio Grande do Sul.

2. DESCRIÇÃO DAS AMOSTRAS

2.1 - Poço 115 e Amando Simões

As minas Poço 115 e Amando Simões situam-se no município de Figueira, no estado do Paraná, e são exploradas pela Carbonífera Cambuí. Foram enviados ao CETEM para estudos de caracterização 1000kg de carvão de cada uma dessas minas.

As amostras foram britadas a 25,4mm, homogeneizadas em pilhas cônicas e longitudinais, divididas em cinco sub-amostras e cada uma delas classificada em quatro faixas granulométricas (25,4mm a 12,7mm; 12,7mm a 3,17mm; 3,17mm a 0,59mm e 0,59mm a 0,074mm) para ensaios densimétricos.

Usamos em nosso trabalho, material britado a 25,4mm e a composição das faixas 1,27mm a 3,17mm e 3,17 a 0,59 mm, com as características indicadas nas Tabelas 1 e 2 (Pinhão, 1984).

DENSIDADE	MASSA (%)	CINZAS (%)	ENXOFRE (%)
-1,30	5,3	5,3	2,98
-1,40	25,3	9,2	3,27
-1,50	14,1	15,5	3,48
-1,65	6,0	26,1	3,68
-1,85	4,2	45,2	4,78
-2,00	2,9	58,0	4,24
+2,00	42,2	76,1	14,03
AMOSTRA NÃO FRACIONADA	-	42,1	7,94

Tabela 1 - Características das frações densimétricas do carvão Poço 115 (12,7mm a 0,59mm).

DENSIDADE	MASSA (%)	CINZAS (%)	ENXOFRE (%)
-1,30	6,2	7,0	3,12
-1,40	22,7	9,8	3,43
-1,50	16,5	14,5	4,13
-1,65	11,6	26,2	5,63
-1,85	7,2	43,8	6,60
-2,00	3,1	53,8	6,76
+2,00	32,7	81,4	7,66
AMOSTRA NÃO FRACIONADA	-	39,5	5,50

Tabela 2 - Características das frações densimétricas do carvão Amando Simões (12,7mm a 0,59mm).

2.2 - Candiota (Banco Inferior)

A mina de Candiota situa-se no município de Bagé-RS e é de propriedade da Companhia Riograndense de Mineração-CRM. Para estudos de beneficiamento, dispunha-se de 6 toneladas de carvão acondicionadas em 28 latões de 200 litros cada. Três toneladas da amostra foram cominuídas a 25,4mm, homogeneizadas em pilhas horizontais e 70kg desse material foi classificado em 3 frações granulométricas: 25,4mm a 1mm; 1mm a 0,074mm e -0,074mm. As duas primeiras frações foram separadas em meios densos e em ambas foi dosado o germânio. As características dos dois grupos constam das Tabelas 3 e 4 (Possa, 1985).

DENSIDADE	MASSA (%)	CINZAS (%)	ENXOFRE (%)
-1,30	1,7	6,4	1,55
-1,50	2,2	16,0	2,11
-1,60	5,0	37,7	1,95
-1,65	9,5	45,0	1,92
-1,70	14,1	47,0	2,02
-1,80	32,4	51,1	2,26
-1,90	20,5	55,6	2,11
+1,90	14,6	68,8	10,5
AMOSTRA NÃO FRACIONADA	-	51,2	3,33

Tabela 3 - Características das frações densimétricas (25,4mm a 1mm) do carvão de Candiota-RS (Banco Inferior).

DENSIDADE	MASSA (%)	CINZAS (%)	ENXOFRE (%)
-1,30	1,6	2,8	1,18
-1,50	2,9	6,6	1,42
-1,60	5,0	10,2	1,39
-1,65	6,1	16,5	0,83
-1,70	4,6	22,8	1,14
-1,80	12,9	31,3	0,94
-1,90	19,2	43,6	0,85
+1,90	47,7	63,4	2,01
AMOSTRA NÃO FRACIONADA	-	45,5	1,48

Tabela 4 - Características das frações densimétricas (1mm a 0,074mm) do carvão de Candiota-RS (Banco Inferior).

2.3 - São Sepê-RS

A mina de São Sepê, localizada no município de mesmo nome, no Rio Grande do Sul, está sendo mapeada geologicamente pela Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais-CPRM. Esta Companhia enviou ao CETEM, para estudos de caracterização, amostras do carvão em exame (Correia, 1984). Da amostra recebida, 160kg foram cominuídos a 0,59mm, sendo que para ensaios densimétricos foi utilizada a fração 12,7mm a 0,59mm. Das sete frações separadas (-1,50; -1,65; -1,75; -1,85; -2,50 e +2,50), somente em quatro, cujas características constam na Tabela 5, foi dosado o germânio.

DENSIDADE	MASSA (%)	CINZAS (%)	ENXOFRE (%)
-1,50	12,1	21,4	0,43
-1,65	29,3	31,2	0,29
-1,75	23,2	39,7	0,28
-1,85	18,1	49,8	0,28
AMOSTRA NÃO FRACIONADA	-	41,1	0,86

Tabela 5 - Características das frações densimétricas (12,7mm a 0,59mm) do carvão de São Sepê.

2.4 - Moçambique, África (Banco Inferior)

Em 1983, foram enviados ao CETEM, na forma de testemunhos de sondagem, 196kg de amostra de um carvão de Moçambique para estudos de caracterização (Almeida, 1983). A amostra foi britada a 12,7mm e homogeneizada em pilhas alongadas, de onde foi retirada uma sub-amostra de 39kg, que foi classificada em três faixas granulométricas (12,7mm a 0,59mm; 0,59mm a 0,074mm e -0,074mm) para ensaios densimétricos. O ger

mânio foi dosado nas cinzas das frações da faixa granulométrica 12,7mm a 0,59mm, que apresentavam as características indicadas na Tabela 6.

DENSIDADE	MASSA (%)	CINZAS (%)
-1,35	9,8	9,1
-1,40	4,2	15,5
-1,45	5,8	20,6
-1,50	7,0	23,2
-1,65	18,2	30,3
-1,85	17,8	46,0
-2,10	15,8	58,2
+2,10	21,4	78,1
AMOSTRA NÃO FRACIONADA	-	44,0

Tabela 6 - Características das frações densimétricas do carvão de Moçambique (12,7mm a 0,59mm).

2.5 - Observações sobre as Amostragens

Como se pode ver, não há uniformidade nas faixas de densidades usadas. Isto decorre do fato de termos aproveitado as frações já separadas para os ensaios de caracterização dos carvões, onde as faixas são escolhidas em função dos objetivos tecnológicos em vista. Tudo leva a crer que estas de suniformidades nas faixas densimétricas não venham afetar as nossas conclusões. Almeida (1983) não registrou os teores de enxofre no carvão de Moçambique, por isto omitimos esta informação.

É claro que para o carvão de São Sepê-RS as conclusões são incompletas, por termos trabalhado somente com quatro frações densimétricas, mas os resultados indicam para este carvão, um comportamento intermediário entre o de Amando Simões e o de Candiota.

3. EQUIPAMENTOS, ACESSÓRIOS E REAGENTES

Nas dosagens espectroquímicas do germânio, usamos um espectrógrafo Jarrel-Ash de 3,4m, montagem Ebert, com rede de difração de 15.000 (quinze mil) ranhuras por polegada, com fenda variável, dispondo de sete filtros com as seguintes transmitâncias (valores reais):

FILTRO	TRANSMITÂNCIAS
1	100
2	63,9
3	39,8
4	25,1
5	15,9
6	10,0
7	6,4

Mediante rotação da rede de difração em torno de um eixo vertical, é possível selecionar a faixa de comprimentos de onda conveniente para o registro fotográfico e, portanto, usar espectros na segunda ordem.

As transmitâncias foram medidas em um microfotômetro Jarrel-Ash modelo 21-300 e as etapas de revelação fotográficas executadas em fotoprocessador Jarrel-Ash.

Empregou-se eletrodos "Ultra-Carbon" (anodo: 1590 e catodo: 1964), filme Kodak com emulsão SA-1 e revelador Kodak D-19.

Os reagentes usados na preparação da matriz e o carvão empregado para compor a carga dos eletrodos, foram da marca Johnson-Matthey e o dióxido de germânio usado para a confecção dos padrões foram de fabricação Merck.

4. AMOSTRAS E PADRÕES

No fracionamento densimétrico empregaram-se soluções de concentrações convenientes de cloreto de zinco para densidades inferiores a 1,85 e misturas de bromofórmio com percloroetileno para densidades superiores a esta.

As frações separadas foram, sistematicamente, reduzidas a $-0,074\text{mm}$ para preparação das cinzas e análise espectrográfica.

Na preparação das cinzas, adotou-se a norma vigente no CETEM, que é a seguinte: cerca de 1g do carvão, em cadinho de porcelana, é colocado em um forno a 500°C durante 1 hora, após o que, eleva-se a temperatura para 800°C , mantendo-se durante 2 horas. Não adotamos o método preconizado por Stadnickenko (1953), que evitaria a volatilização do germânio, baseados em diversos registros na literatura (Ahrens, 1961; Azambuja, 1979), constatando não haver perdas quando as cinzas são preparadas a menos de 1000°C .

Para compor os padrões necessários as curvas analíticas, adicionamos massas medidas de GeO_2 (pesados em microbalança) a uma matriz preparada com base na concentração média dos elementos maiores das cinzas de carvões do Rio Grande do Sul (Urdininea, 1972; Bastron, 1960), indicada a seguir:

COMPOSIÇÃO DA MATRIZ

Composto	%
SiO ₂	70,6
Al ₂ O ₃	23,5
Fe ₂ O ₃	5,9

Cada mistura de dióxido de germânio e matriz foram homogeneizadas em gral de ágata, e em agitador repetidas vezes. Para evitar pesadas muito pequenas recorreremos a monitores para escalonar as diluições. Foram utilizados os seguintes padrões:

Curva	Ge %
Alta	0,1 - 0,07 - 0,05 - 0,03
Média	0,05 - 0,03 - 0,02 - 0,01
Baixa	0,01 - 0,005 - 0,003 - 0,002

As cargas a serem colocadas nos eletrodos foram preparadas pesando-se 10mg do padrão (ou da amostra) e 20mg de carvão espectrograficamente puro.

5. CONDIÇÕES DE EXCITAÇÃO

Raia Central: 3400 Å na 2.^a ordem

Fenda: 10mm

Amperagem: 12 A

Tempo: 150s

"Gap": 4mm

Filtro 7 (T = 6,4%) para a curva de alta

Filtro 3 (T = 39,8%) para a curva de média

Filtro 1 (T = 100%) para a curva de baixa

Optando-se pelo Método da Energia Total (Barbo-
a, 1945; Ahrens, 1961; Bastron, 1960; Pitt, 1955), evitamos o
trabalho e os inconvenientes do Método do Padrão Interno. Os pr
juízos de fundos com baixa transmitância foram contornados, tra-
balhando na 2.^a ordem, onde obtém-se, além disto, maior disper-
são recíproca.

Embora a raia Ge 3039,06 (Meggers, 1961) não se-
ja a raia mais intensa deste elemento, ela foi selecionada nes-
te trabalho por permitir medidas precisas de transmitâncias
com o filtro 7, garantindo uniformidade nas condições de exci-
tação para as três curvas. A adoção da raia Ge 2651,18, impli-
caria em variação do tempo e/ou da amperagem na curva de alta.

6. CURVAS ANALÍTICAS

Durante todo o trabalho utilizou-se um mesmo ro-
lo de filme com a emulsão Kodak SA-1, e as calibrações foram
feitas com 14 das raias selecionadas por Dieke e Crosswhite
(1943). A excitação foi em arco de corrente contínua.

As figuras 1, 2 e 3 representam, respectivamen-
te, as curvas de alta (cobrindo a faixa de 0,1 a 0,03% de Ge),
a de média (de 0,05 a 0,01%) e a de baixa (de 100 a 20ppm). Os
pontos assinalados representam a média das energias (intensida-
des) de, no mínimo, três "queimas" de padrões, com correção de
fundo. Regressões lineares forneceram as equações indicadas
com os correspondentes coeficientes de correlação:

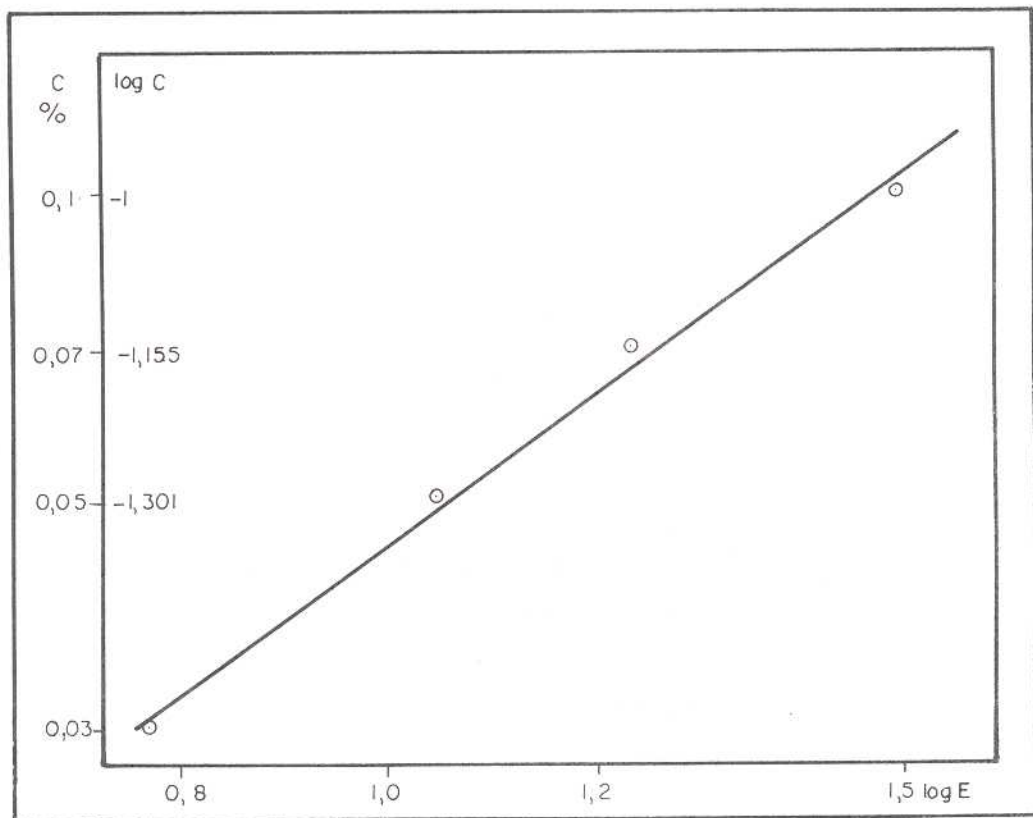


Figura 1 - Curva de alta (%)

$$\log C = 0,722 \quad \log E - 2,070 \quad r = 0,998$$

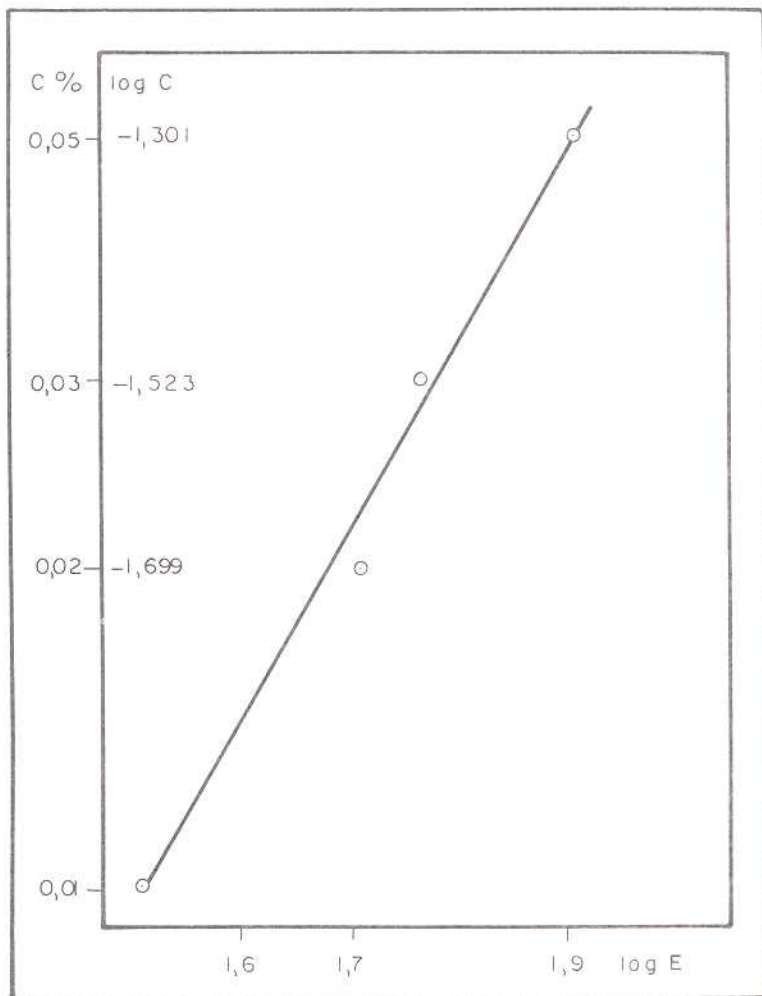


Figura 2 - Curva de média (%)

$$\log C = 1,746 \quad \log E - 4,639 \quad r = 0,993$$

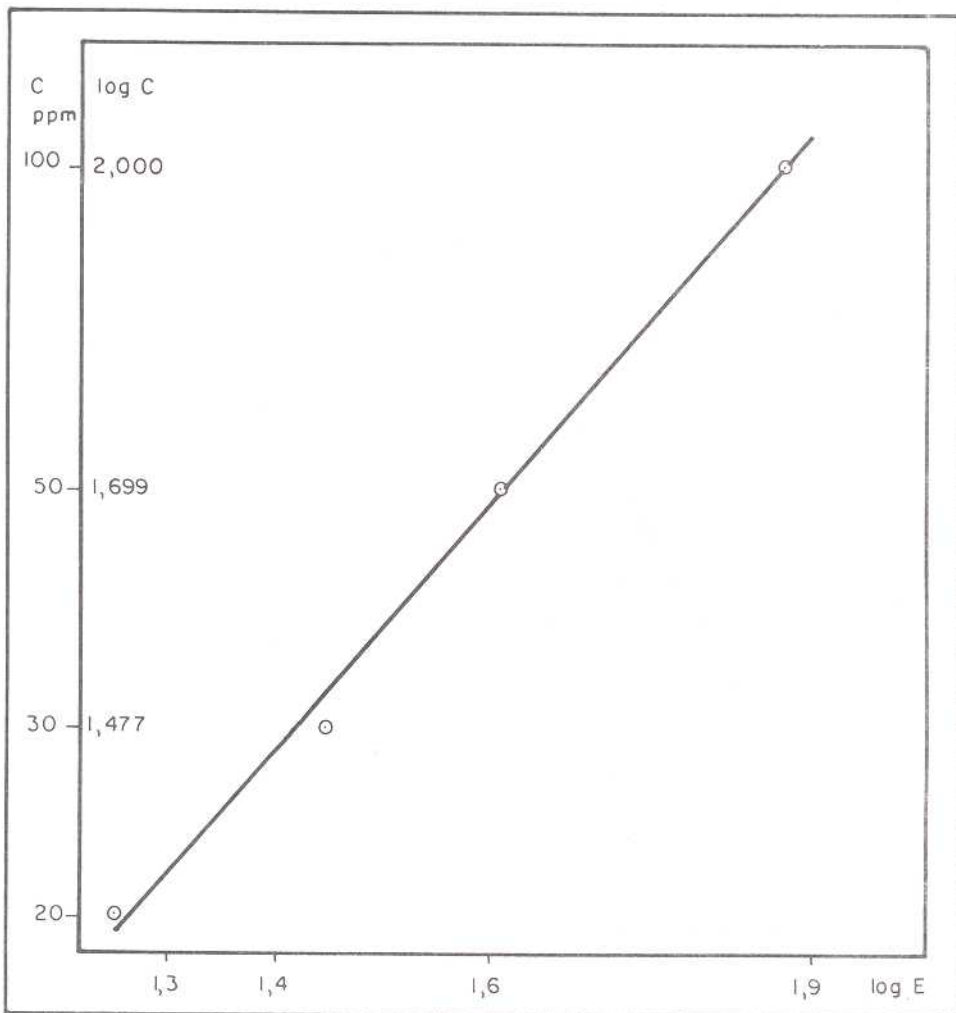


Figura 3 - Curva de baixa (g/t)

$$\log C = 1,140 \log E - 0,145 \quad r = 0,998$$

7. RESULTADOS

As Tabelas 7, 8, 9, 10 e 11 contêm os teores de cinzas e de germânio nas cinzas das frações dos carvões do Poço 115, Amando Simões, São Sepé, Candiota (25,4mm a 1mm, e 1mm a 0,074mm) e Moçambique, sendo que nas Tabelas 7 e 8 são também indicados os teores de cinzas e germânio nas cinzas das amostras não fracionadas (ANF).

As médias dos coeficientes de variação (Dixon, 1971), excluídas as determinações que resultaram em valores menores do que 0,0020%, foi 7,0% com um máximo de 10,1 e um mínimo de 1,4%. Uma análise semi-quantitativa por espectrometria de fluorescência de Raios X nas cinzas da fração - 1,30 do carvão do Poço 115, indicou a concentração de 0,3% em Ge (0,13% na quantitativa por espectrografia).

DENSIDADE	12,7mm a 0,59mm	
	Ge (%)	CINZAS (%)
-1,30	0,134	5,3
-1,40	0,0498	9,2
-1,50	0,0108	15,5
-1,65	0,0056	26,1
-1,85	0,0022	45,2
-2,00	0,0012	58,0
+2,00	< 0,0010	76,1
AMOSTRA NÃO FRACIONADA	0,0042	42,1

Tabela 7 - Cinzas e Ge nas cinzas, das frações do carvão e na amostra não fracionada do Poço 115.

DENSIDADE	12,7mm a 0,59mm	
	Ge (%)	CINZAS (%)
-1,30	0,0718	7,0
-1,40	0,0277	9,8
-1,50	0,0104	14,5
-1,65	0,0043	26,2
-1,85	0,0014	43,8
-2,00	0,0019	53,8
+2,00	<0,0010	81,4
AMOSTRA NÃO FRACIONADA	0,0035	39,5

Tabela 8 - Cinzas e Ge nas cinzas, das frações do carvão e na amostra não fracionada de Amando Simões.

DENSIDADE	12,7mm a 0,59mm	
	Ge (%)	CINZAS (%)
-1,50	0,0046	21,4
-1,65	0,0028	31,2
-1,75	0,0018	39,7
-1,80	0,0011	49,8

Tabela 9 - Cinzas e Ge nas cinzas, das frações do carvão de São Sepê.

DENSIDADE	25,4mm a 1mm		1mm a 0,074 mm	
	Ge (%)	CINZAS (%)	Ge (%)	CINZAS (%)
-1,30	0,0238	6,4	0,0322	2,8
-1,50	0,0036	16,0	0,0080	6,6
-1,60	<0,0010	37,7	0,0039	10,6
-1,65	<0,0010	45,0	0,0033	16,5
-1,70	<0,0010	47,0	<0,0010	22,8
-1,80	<0,0010	51,1	<0,0010	31,3
-1,90	<0,0010	55,6	<0,0010	43,6
+1,90	<0,0010	68,8	<0,0010	63,4

Tabela 10 - Cinzas e Ge nas cinzas das frações dos carvões de Candiota em duas granulometrias.

DENSIDADE	12,7mm a 0,59mm	
	Ge (%)	CINZAS (%)
-1,35	0,0025	9,1
-1,40	0,0014	15,5
-1,45	<0,0010	20,6
-1,50	<0,0010	23,2
-1,65	<0,0010	30,3
-1,85	<0,0010	46,0
-2,00	<0,0010	58,2
+2,00	<0,0010	78,1

Tabela 11 - Cinzas e Ge nas cinzas de um carvão de Moçambique.

A característica mais significativa desses resultados é a predominante concentração do germânio nas cinzas das frações leves dos carvões, o que fica evidente nos histogramas mostrados nas Figuras 4, 5, 6, 7, 8 e 9.

As duas minas do Estado do Paraná são aproveitáveis como fonte de matéria-prima para germânio, enquanto que os carvões do Rio Grande do Sul são impróprios para esta finalidade. Já o carvão de Moçambique é relativamente pobre em germânio. Em todas as cinco minas, no entanto, observa-se uma concentração do elemento nas frações leves.

Outro aspecto significativo na distribuição do germânio nas cinzas dos carvões estudados, é a relação entre os teores deste elemento e de cinzas nas frações densimétricas, mostrada na Figura 10.

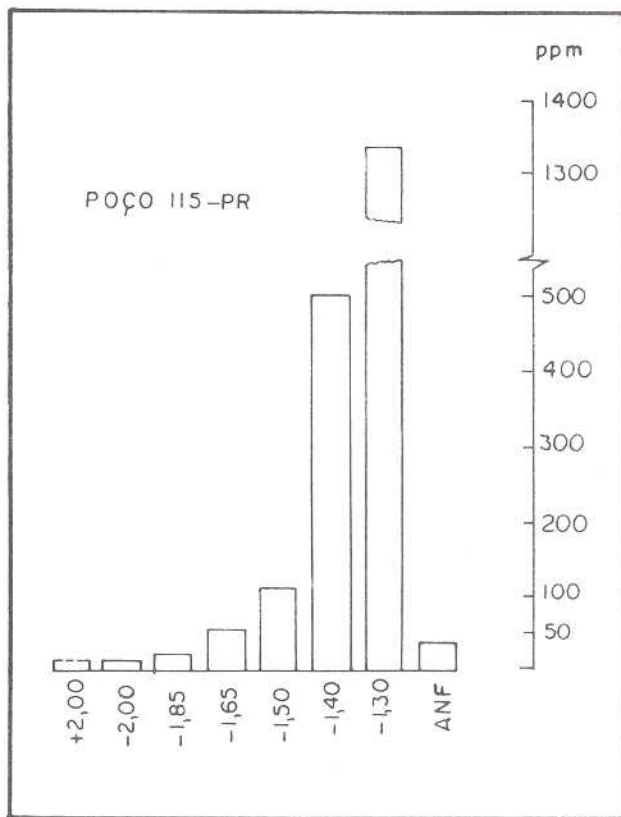


Figura 4 - Concentrações de Ge nas frações de n simétricas do carvão do Poço 115.

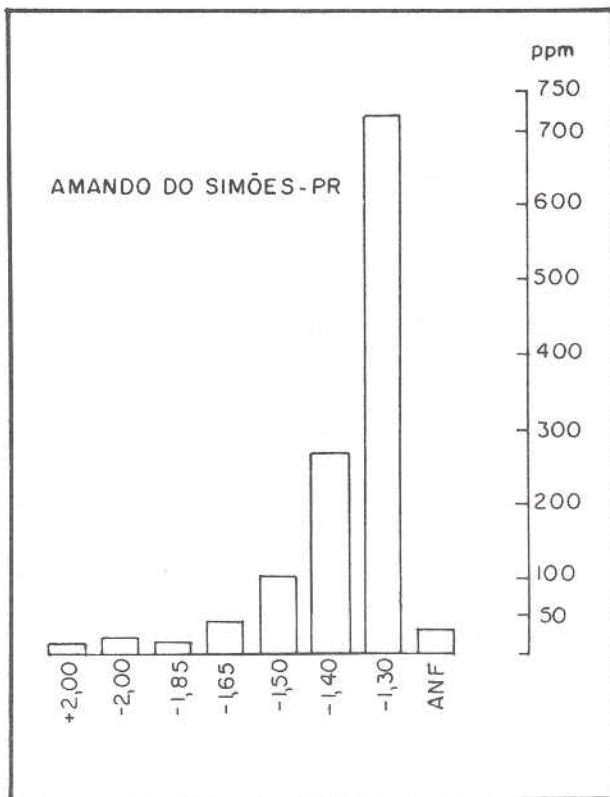


Figura 5 - Concentrações de Ge nas frações densi
métricas do carvão de Amando Simões.

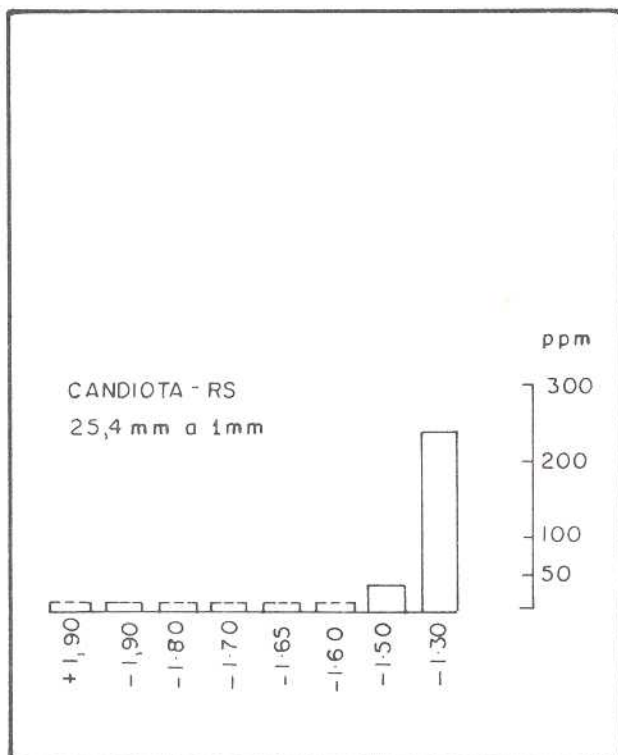


Figura 6 - Concentrações de Ge nas frações densimétricas do carvão de Candiota (25,4mm a 1mm).

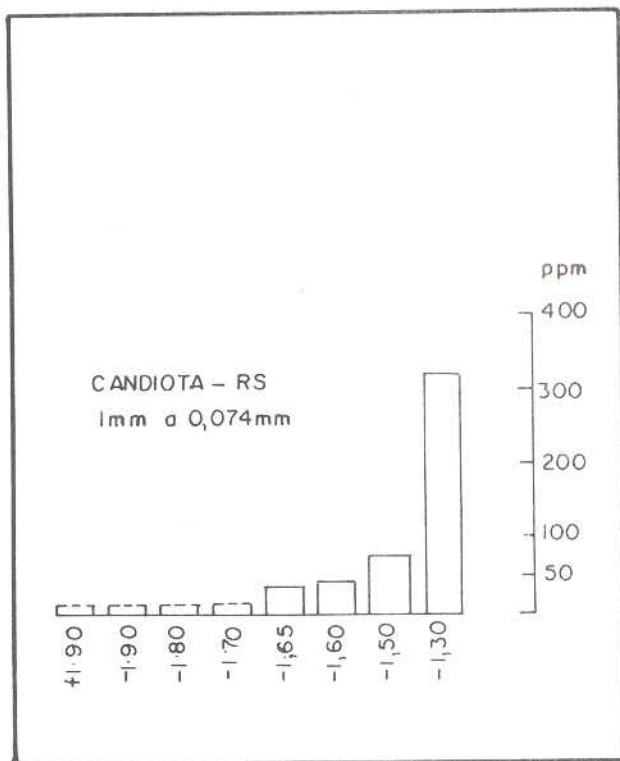


Figura 7 - Concentrações de Ge nas frações densimétricas do carvão de Candiota (1mm a 0,074mm).

8. CONCLUSÕES

Nossos resultados permitem concluir que, algumas das constatações a que chegaram investigadores em diversos países, aplicam-se, também, a carvões brasileiros.

Nos carvões do Poço 115 e de Amando Simões, os únicos com amostras não fracionadas disponíveis, as concentrações (calculadas) de germânio no carvão são, respectivamente, 0,0018 e 0,0014%, confirmando que este elemento está mais concentrado nos carvões do que na crosta terrestre, onde seu teor é de 1,1g/t (Ahrens, 1961).

Por outro lado, os histogramas das Figuras 4,5, 6, 7, 8 e 9 mostram claramente que o germânio se concentra nas frações leves, principalmente nos carvões do Poço 115, de Amando Simões e nos de Candiota, corroborando as conclusões de outros investigadores (Gluskoter, 1979; Ershov, 1958; Zubovic, 1961; Standnichenko, 1953; Valkovic, 1983), de que o germânio, nos carvões, não compõe a parte mineral, mas está entre os elementos com "afinidade orgânica", ligando-se ao carvão sob a forma de quelatos ou por sorção (Ershov, 1958), sempre associado ao vitrênio que é o litotipo de menor densidade (Valkovic, 1983).

A figura 10 mostra a relação entre o teor de germânio nas cinzas das frações densimétricas dos carvões do Poço 115 e da mina Amando Simões, com o teor de cinzas nestas mesmas frações. Note-se que esta relação reflete mais uma dependência entre o vitrênio e as cinzas do que diretamente uma conexão entre o germânio e as cinzas. Atribuimos a continuidade da distribuição dos pontos, incluindo frações do Poço 115 e da mina Amando Simões, a algum tipo de identificação nestes dois carvões, com jazidas situadas numa mesma região do Estado do Paraná.

A maioria dos trabalhos sobre germânio em carvões, resulta de determinações em amostras localizadas, o que permitiu, em muitos casos (Breger, 1958), a constatação de que

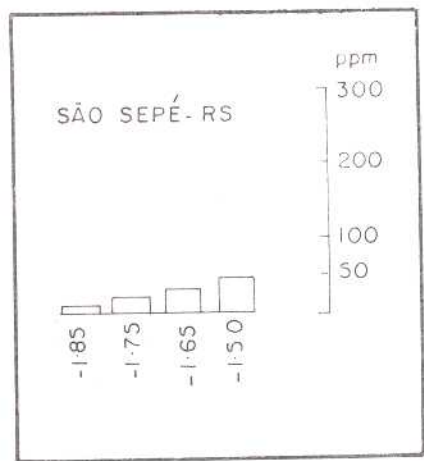


Figura 8 - Concentrações de Ge nas frações do carvão de São Sepé.

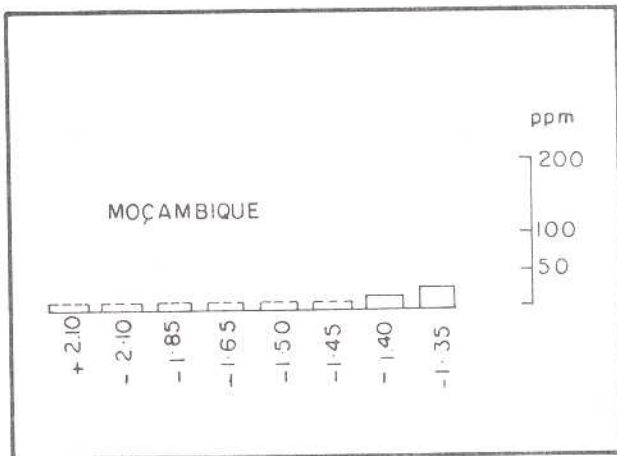


Figura 9 - Concentrações de Ge nas frações de nen simétricas do carvão de Moçambique.

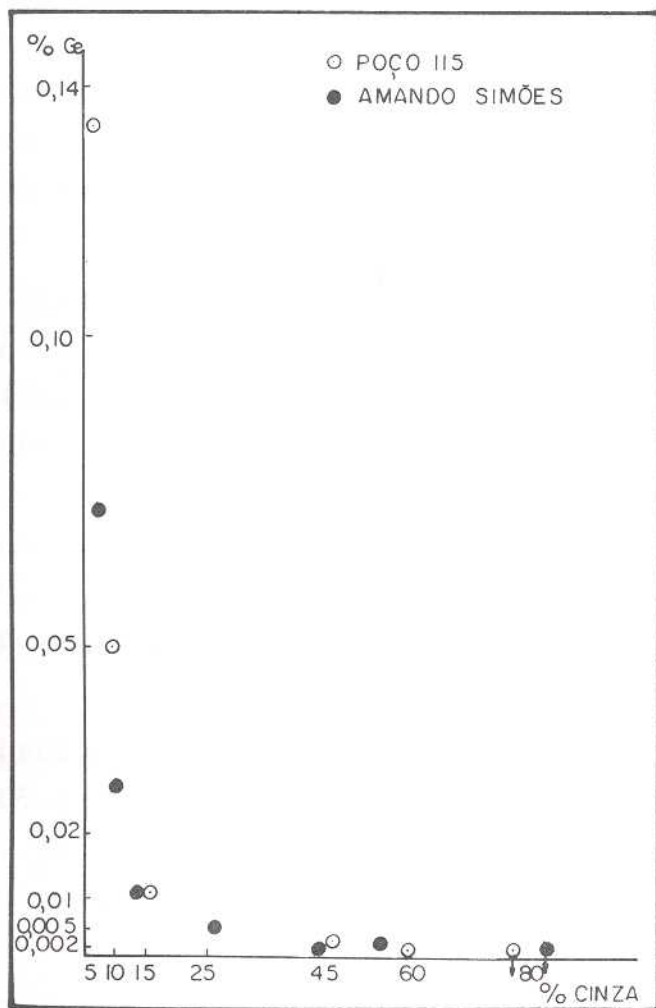


Figura 10 - Variação do Ge nas cinzas das frações densimétricas dos carvões do Poço 115 e Amando Simões, em função dos teores em cinza.

o elemento se concentra na parte superior e/ou na parte inferior das camadas. Como as nossas amostras foram globais, representativas das minas em exploração, nada podemos afirmar sobre esta particularidade que levou muitos autores à conclusão de que o enriquecimento do germânio nos carvões resulta de um processo secundário, através da percolação de soluções em alguma fase da evolução das turfeiras.

Um aspecto gratificante do presente trabalho é a conclusão de que os carvões do Poço 115 e de Amando Simões, poderão vir a constituir-se em matéria-prima brasileira para a extração industrial de germânio. As cinzas das frações mais leves dos referidos carvões têm, respectivamente, 0,134% e 0,0718% de Ge e teores maiores do que 0,05% em cinzas tornam o carvão útil para a recuperação do germânio (Azambuja, 1979). A reserva de Amando Simões é de 2,7 milhões de toneladas e a do Poço 115 é de 2,5 milhões de toneladas (DNPM, 1980).

O carvão de Candiota-RS foi examinado em duas granulometrias e a cinza da fração mais leve (-1,30), na granulometria mais fina, 1mm a 0,074mm, tem 0,0322% de germânio, mais elevado do que os 0,0238% das cinzas da fração leve de granulometria de 25,4mm a 1mm, provavelmente em consequência da maior liberação do vitrênio da amostra mais fina.

Ficam assim encaminhadas as etapas para a extração do germânio no Brasil. A matéria-prima seria os carvões das minas Poço 115 e Amando Simões, o beneficiamento consistindo na separação das frações mais leves provenientes de moagem adequada e a extração do germânio, que já foi estudada, no CTA de São José dos Campos, em São Paulo, por Moraes (1961) e por Cibran (1968).

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

01. AHRENS, L.H. & TAYLOR, S.R. Spectrochemical analysis. Reading (Ma.), Addison-Wesley, 1961.
02. ALMEIDA, S.L.M. Estudos de caracterização do carvão de Moçambique realizados em testemunhos de sondagem. Relatório Técnico, Centro de Tecnologia Mineral, Rio de Janeiro, n. 7, 1983. (RT 07/83).
03. AZAMBUJA, O.S. & BRISTOTI, A. Concentração de alguns elementos menores nos carvões da Mina do Leão. Metalurgia (ABM), São Paulo 35 (255): fev. 1979.
04. BARBOSA, P.E. & BARBOSA, L.M.A. Espectrografia quantitativa, método de energia total. Boletim DNPM. Laboratório da Produção Mineral, Rio de Janeiro, n.18, 1945.
05. BASTRON, H.; BARNETT, P.R., MURATA, K.J. Method for the quantitative spectrochemical analysis of rocks, minerals, ores, and other materials by powder D-C arc technique. Geological Survey Bulletin, n.1084-G, 1960.
06. BREGER, I.A. Geochemistry of coal. Economic Geology, 53: 823-41, 1958.
07. CIBRIAN, P.M. Um processo para produção de germânio a partir de fuligem. Metalurgia, São Paulo, 24 (126): 395-99, maio, 1968.
08. CORREIA, J.C.G. Estudos de caracterização do carvão de São Sepé. Relatório de Projeto. Centro de Tecnologia Mineral, Rio de Janeiro, n.18, 1984 (RP 18/84)
09. DIEKE, G.H., GROSSWHITE, H.M. The use of iron lines as intensity standards, J. Opt. Soc. Am., 33:425, 1943.
10. DIXON, K. Spectrographic analysis for the noble metals present in solution. Report National Institute for Metallurgy, Johannesburg, n.1219, Jul. 1971.
11. INFORMATIVO anual da indústria carbonífera. Brasília, DNPM, 1980.

12. ERSHOV, V.M. The character of the association of germanium with organic constituents of coal. Geochemistry, n.6, p.763-65, 1958.
13. GLUSKOTER, H.J. Inorganic geochemistry of Illinois agglomerating coal. In: COAL AGGLOMERATION AND CONVERSION SYMPOSIUM, 9 Morgantown, W.Va, 1979. Proceedings.
14. MEGGERS, W.F.; CORLISS, C.H.; SCRIBNER, B.F. Tables of spectro-lines intensities: Part I e Part II. National Bureau of Standards Monograph, n. 32, 1961.
15. MORAES, G.S. Boletim da Associação Brasileira de Metais, São Paulo, 17, (65):625-44, 1961.
16. PEEK, L. Pesquisa de germânio em materiais nacionais. CTA-Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento, v.1, 7.
17. PINHÃO, C.M.M. Estudo de caracterização dos carvões de Amando Simões e Poço 115, Paraná. Relatório de Projeto. Centro de Tecnologia Mineral, Rio de Janeiro. (RP 10/84)
18. PITT, G.J. & FLETCHER, M.F. The spectrographic determination of germanium in coal and flue dust. Spectrochimica Acta, 7:214-18, 1955.
19. POSSA, M.V.; COUTINHO, L.E. Definio de parâmetros para o beneficiamento do carvão de Candiota. Relatório Técnico. Centro de Tecnologia Mineral, Rio de Janeiro. n.2, 1985. (RT 02/85).
20. STADNICHENKO, T.; MURATA, K.J.; ZUBOVIC, P.; HUFSHMIDT, E. L. Concentration of germanium in the ash of american Coals; a progress report. Geological Survey Circular, n. 272, 1953.
21. URDININEA, J.S.A.; PINTAUDE, D.A. Elementos menores nos carvões das bacias carbonferas de Buti-Leão e Candiota -RS. Minerao e Metalurgia, Rio de Janeiro, 55 (331):10-15, 1972.
22. VAKOVIC, V. Trace elements in coal. Boca Raton (Flrida), CRC Press Inc., 1983. v.1

23. ZUBOVIC, P.; STADNICHENKO, T.; SHEFFEY, N. Geochemistry of minor elements in coals of the Northern Great Plains Province. Geological Survey Bulletin, n.1117-A, 1961