

CONSULTA

*Do Unesp, São Paulo,  
com a permissão de  
Fábio Brum  
20-7-44*

**KILINTO GUERRA**

# **CONTRIBUIÇÃO PARA O CONHECIMENTO DO BERÍLIO**

*Tese apresentada à Douta Congregação  
da Escola Politécnica da Universidade  
de S. Paulo para concurso à 24.ª cadeira  
"Complementos de Química Inorgânica".*

Julho, 1943



*PT-30*

DEDALUS - Acervo - EPQI



32000006727



## INTRODUÇÃO

Apresentamos nosso trabalho baseado no elemento berílio, de palpitante atualidade; dia a dia acentua-se seu emprêgo no campo da metalurgia, revelando-se promissor e de largas possibilidades.

O Brasil possui imensas reservas de berílio; focalizando nossas jazidas, natural é que estudassemos o assunto com referência especial às possibilidades do País, preferentemente atendendo às reservas de berilo, minério predestinado, pelo vulto de seus depósitos, a servir de fonte do metal.

Aliás, fato idêntico tem-se verificado nos demais países onde existem as mesmas possibilidades minerais.

Coligimos dados referentes às jazidas nacionais, procurando localizá-las, indicando as distâncias em relação às cidades mais próximas, o que, de certo modo, pode orientar nos problemas econômicos relacionados com a exportação do minério, dada sua crescente projeção nos mercados internacionais.

Infelizmente nem todas as Secretarias de Agricultura dos Estados puderam prestar-nos informações satisfatórias; agradecemos especialmente às da Baía e do Rio Grande do Norte os elementos valiosos que nos forneceram.

**Esmeralda:** colorida pelo  $\text{O}_3\text{Cr}_2$ . É uma variedade do berilo que deve seu nome à uma belíssima cor verde. Entre as pedras coradas é uma das mais preciosas (7).

**Água-marinha:** Azul-esverdeada, verde-azulada e azul, colorida pelo ferro, cor essa que dá origem ao nome. É uma pedra límpida e extremamente usada em joalheria.

**Berilo-ouro:** colorida pelo ferro em amarelo-ouro.

**Morganita:** rósea, róseo-avermelhada, colorida pelo lítio.

**Heliódor:** verde-amarelado, contendo pequena quantidade de  $\text{O}_3\text{U}$ .

Fenaquita:  $20\text{Be} \cdot \text{O}_2\text{Si}$

Silicato de berílio, cujo nome deriva do grego, significando “enganadora” (11). Cristaliza em prismas romboédricos com fratura conchoidal, transparentes, geralmente límpidos. Alguns cristais são opacos, de cor branco-leitosa. Dureza: 8. Pêso específico: 2,97. Comumente é amarelo-pálida, rosa-pálida e raramente incolor. As espécies muito puras chegam a alcançar 45% de óxido de berílio. Em média contém 16,2% de Be.

Crisoberilo:  $0\text{Be} \cdot \text{O}_3\text{Al}_2$

Aluminato de berílio, também chamado cimofana. O nome crisoberilo significa berilo-dourado; cimofana deriva de

duas palavras gregas que significam — parecer ondas — conseqüente da opalescência apresentada por certos cristais (11). A cor amarela é dada pelo ferro. Dureza: 8,5. <sup>Pêso</sup>Peso específico: 3,8. O crisoberilo transparente é usado como gema. Cristaliza no sistema ortorrômbico.

Contém, teoricamente, 7% de Be. Como variedade temos a Alexandrita (homenagem a Alexandre II, Czar da Rússia) (7).

Bertrandita:  $40\text{Be} \cdot 20_2\text{Si} \cdot \text{OH}_2$

Silicato hidratado, cujo nome homenageia o mineralogista francês E. Bertrand. Cristaliza no sistema ortorrômbico sob a forma de táboas amarelas ou incolores. Dureza: 8. Pêso específico: 2,7.

Contém teoricamente 15,2% de Be.

Helvita:  $30\text{Be} \cdot 30_2\text{Si} \cdot 3(\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Zn})\text{O} \cdot (\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Zn})\text{S}$

Complexo de silicatos e sulfuretos metálicos, translúcido, podendo ser amarelo, pardo, verde ou cinzento. Dureza: 6. Pêso específico: 3,3.

Danalita:  $\text{OBe} \cdot 30_2\text{Si} \cdot 5(\text{Fe}, \text{Zn}, \text{Mn})\text{O} \cdot \text{S}(\text{Fe}, \text{Zn}, \text{Mn})$

Tem fórmula bem semelhante à da helvita (6).



Berilonita:  $\text{OBe} \cdot \text{PO}_3\text{Na}$

Fosfato de berílio e sódio cristalizando em prismas amarelo-pálidos, brilhantes e com clivagem perfeita (6).

Dureza: 5,5. Pêso específico: 2,8.

Contém teoricamente 7% de Be.

Leucofânio:  $[\text{FBe}] \text{ONa} \cdot 20_2\text{Si} \cdot \text{OCa}$

Fluossilicato de berílio, cálcio e sódio, amarelo ou esverdeado, transparente. Táboas ortorrômbricas com clivagem perfeita e aspecto vítreo. As colorações que apresenta denotam impurezas; quando puro é perfeitamente branco como indica o nome do minério.

Dureza: 4. Pêso específico: 2,9.

Contém teoricamente 3,7% de Be.

Euclásio:  $20\text{Be} \cdot \text{O}_3\text{Al}_2 \cdot 20_2\text{Si} \cdot \text{OH}_2$

É um silicato hidratado de alumínio e berílio. Seu nome deriva de duas palavras gregas que significam “facil clivagem”.

Dureza: 7-7,5. Pêso específico: 3.

Transparente, de cor verde-pálida; é bastante raro. Apresenta-se em prismas monoclinicos (6).

Contém teoricamente 6,2% de Be.

Hambergita:  $40\text{Be} \cdot \text{O}_3\text{B}_2 \cdot \text{OH}_2$

É um borato básico de berílio. O nome lhe foi dado em homenagem ao mineralogista sueco A. Hamberg.

Dureza: 7,5. Pêso específico: 2,3.

Apresenta-se sob a forma de prismas ortorrômbicos, branco-acinzentados, translúcidos; clivagem perfeita.

Contém teoricamente 19,1% de Be.

Melinofânio:  $\text{OBe} \cdot [\text{FBe}] \text{ONa} \cdot 3\text{O}_2\text{Si} \cdot \text{OCa}$

Fluossilicato tetragonal; cristaliza em octaedros amarelos ou vermelhos.

Contém teoricamente 4,6% de Be.

Eudidimita:  $20\text{Be} \cdot 6\text{O}_2\text{Si} \cdot \text{ONa}_2 \cdot \text{OH}_2$

Silicato hidratado de berílio e sódio. Cristaliza no sistema monoclinico. É transparente, tem brilho e aspecto vítreos, e cor branca (6).

Contém teoricamente 3,6% de Be.

Epididimita: idêntica à eudidimita (5).

Cristaliza no sistema rômico.

Contém teoricamente 3,6% de Be.

Rodizita:  $40\text{Be} \cdot 30\text{Al}_2 \cdot 60\text{B}_2 \cdot 5 \text{O}(\text{Cs}, \text{Rb}, \text{K}, \text{Na}, \text{Li}, \text{H})_2$

É um boro-aluminato de berílio.

Contém teoricamente 3,6% de Be.

Bromelita:  $\text{OBe}$

Óxido natural de berílio que acompanha vários minerais.

Contém teoricamente 36% de Be.

Gadolinita:  $20\text{Be} \cdot 20\text{Si} \cdot \text{OFe} \cdot \text{O}_3\text{Y}_2$

É uma terra rara onde predominam o ítrio, o berílio e o ferro.

Contém teoricamente 4,4% de Be (5).

Alvita:  $\text{OBe} \cdot \text{OZr} \cdot \text{O}_2\text{Si} \cdot n\text{OH}_2$



Tetragonal.

Dureza: 5,5. Pêso específico: 3,4.

Côr vermelho-parda.

Herderita:  $[(\text{OH.F}) \text{Be}] \text{PO}_3\text{Ca}$  (6)

Fluofosfato de berílio e cálcio. Pirâmides e prismas hexagonais, amarelos, branco-esverdeados e translúcidos.

Dureza: 5. Pêso específico: 3.

Contém teoricamente 5% de Be.



## OCORRÊNCIA DE MINERAIS E MINÉRIOS DE BERÍLIO NO BRASIL

As jazidas brasileiras, embora figurem entre as mais importantes do mundo, são ainda mal estudadas quanto às possibilidades industriais. Nos depósitos explorados têm-se tido em vista, exclusivamente, o material classificado como gema, em detrimento da parte principal que constitui a base da sua industrialização. Nossas reservas permanecem em completo abandono e daí a carência de dados elucidativos para o cômputo das suas possibilidades.

Em nosso país quatro são os minerais encontrados: o euclásio, o crisoberilo, a fenaquita e o berilo; os três primeiros, com teôres mais elevados de berílio metálico, não são industrializáveis, dadas as pequenas quantidades encontradas, bem como sua disseminação.

**O euclásio**, mineral raro, tem sido encontrado em belíssimos exemplares, límpidos, incolores ou esverdeados; é assinalado perto de Ouro Preto, no Estado de Minas Gerais, nas jazidas de topázio de Bôa Vista, Hargreaves e Rodrigo Silva.

As porcentagens dos constituintes do euclásio nacional foram determinadas por Damour (11)



**O crisoberilo ou cimofana** encontra-se no Estado de Minas Gerais, no rio Gravatá, no ribeirão do Lufa, em Arassuaí, no córrego do Urubú, no Rio Piauí, em Calháo, Neves, Sêro e Minas Novas. Nos Estados de São Paulo e Espírito Santo encontraram-se crisoberilos no rio Canôas e em Colatina, respectivamente (11).

**A Fenaquita** é encontrada também no Estado de Minas Gerais, em São Miguel de Piracicaba e em Itabira. Apresenta-se em belíssimos cristais límpidos, ora incolores, ora amarelados, coloração esta conseqüente da presença de ferro; às vezes esses cristais são opacos, de côr branco-leitosa. Atingem 5 a 6 milímetros de comprimento (4).

**O berilo** é o minério mais abundante. É a verdadeira fonte de berílio metálico. Como pedra preciosa é encontrado nas variedades designadas por esmeralda, água-marinha, berilo-ouro, berilo-amarelo e morganita-rósea, alcançando, segundo seu grau de limpidez e perfeição cristalina, altos valores comerciais. Opaco e fraturado apresenta suas verdadeiras possibilidades industriais como matéria básica para a metalurgia do berílio. Forma cristais disseminados em veios de pegmatito, de quartzo e de micachistos.

Sua ocorrência é constatada em vários estados brasileiros; o Estado de Minas Gerais reúne as maiores reservas desse minério. Na Baía as ocorrências de berilo são frequentes (33) (25). Assinalamos ainda o berilo no Estado do Rio de Janeiro, em Glicério; no Estado do Paraná, no rio Guaratuba; no Estado do Rio Grande do Norte, em Apodí, Pau dos Ferros e Caraúbas, e no Estado de Goiás, onde foram encontradas águas-marinhas e esmeraldas.

# RIO GRANDE DO NORTE DEPARTAMENTO ESTADUAL DE ESTATÍSTICA

Relação dos Municípios que têm Jazidas de Berilo

MUNICÍPIO	LOCAL	PROPRIETÁRIO	DISTÂNCIA QUILOMÉTRICA
Nova Cruz	Fazenda "Umbuzeiro"	Antonio Clecias da Silva	34 km. para a cidade
São Tomé.	Serra Acauã	José Pereira de Souza	16 km. " " "
"	Fazenda Angico Torto	Leôncio Galvão	5 km. " " "
"	Sítio Jacaré	Leôncio Costa	3 km. " " "
"	Fazenda Quixaba	Antônio Bezerra Furtado	10 km. " " "
"	Fazenda Cacinba de Baixo	Manoel Ciríaco da Cruz	11 km. " " "
"	—	Tibúrcio Vital	—
Parelhas	Carnaúba	Alexandrina F. da Silva	20 km. para a cidade
"	Várzea do Barro	Augusto Estanslau Dantas	3 km. " " "
"	Coqueiro	André Elias Pereira	30 km. " " "
"	Carnaúbinha	Eneas Bezerra da Trindade	22 km. " " "
"	Malhada Grande	Dr. Graciliano Lordão	24 km. " " "
"	Cobra	Laurentino Bezerra	20 km. " " "
Jardim do Seridó	Sítio São Gonçalo	Francisco Afondzio	3 km. " " "
"	Sítio Currais Novos	José Moisés de Medeiros	6 km. " " "
Acari	Serra do Ermo	José Macêdo	12 km. " " "
"	Serra Bico de Arara	—	9 km. " " "
"	Sítio Acauã	—	14 km. " " "
"	Serra do Maribondo	—	2 km. " " "
"	Fazenda Gordeiro	—	5 km. " " "
Currais Novos	Sítio Trancógola	José Pinheiro Galvão	18 km. " " "
"	Serra Vermelha	Felizardo Cândido de Macêdo	18 km. " " "
"	Cabeço da Lavrada	Joaquim Pegado Dantas Cortês	24 km. " " "
"	Porta Dagua	Manoel Lopes Filho	25 km. " " "
"	Várzea	José Pinto de Medeiros	7 km. " " "
"	Catunda	Lucas Pinto	18 km. " " "
Serra Negra	Sítio Coqueiro	José Sabino de Araújo	—
São Tomé.	—	Rainel Pereira	—
"	—	Pedro Pereira	—
"	—	Vicente Medeiros	—
"	—	Florêncio Luciano	—

Natal, 7 de Novembro de 1941.

Dados colhidos no Departamento Estadual de Estatística.

## ESTADO DA BAÍA

Relação dos Municípios que têm jazidas de Berilo

MUNICÍPIO	LOCAL	Distância Quilométrica
Alcobaça	Água Fria	52
Prado	Escondido	92
Porto Seguro	Rio Itú	120
Itambé	Conquista	200

Com o recente desenvolvimento dos processos de obtenção do berílio metálico, tem sido esse elemento mais freqüentemente empregado em metalurgia.

A procura de nosso material pelos mercados estrangeiros têm-se feito sentir de maneira crescente e animadora. A estatística que abaixo transcrevemos, extraída do Boletim do Conselho Federal de Comércio Exterior, assinala não só um fato auspicioso, como ainda descortina novas possibilidades para exploração dos nossos depósitos de berilo.



## BERILO

### Exportação do Brasil por país de destino

Países	Unidade	1936	1938	1939	1940
Alemanha	Quilos	—	—	1.295	1.051.937
	Mil réis	—	—	738	529.006
Estados Unidos	Quilos	4.000	—	68.014	418.610
	Mil réis	2.000	—	24.557	191.660
Japão	Quilos	—	—	—	1.500
	Mil réis	—	—	—	551
Italia	Quilos	—	202.665	204.561	—
	Mil réis	—	105.182	141.575	—
Grã Bretanha	Quilos	—	—	2.016	—
	Mil réis	—	—	202	—
Total	Quilos	4.000	202.665	275.886	1.472.067
	Mil réis	2.000	105.182	167.072	721.217

Nota: no ano de 1937 não se registou exportação.

## BERILO

Exportação de Janeiro a Junho de 1940-1941

1.º semestre de 1940			1.º semestre de 1941	
	Quilos	Mil réis	Quilos	Mil réis
Alemanha	1.051.957	529.006	331.530	329.757
E. Unidos	134.890	66.183	230.080	111.154
Japão	1.500	551	37.134	39.728
Total	1.188.347	595.740	598.744	480.639

Yes

1992 25 478-483



## HISTÓRICO DA QUÍMICA DO BERÍLIO

Embora vários compostos naturais de berílio sejam conhecidos desde os mais remotos tempos, o metal berílio, parte integrante desses compostos, passou despercebido até as pesquisas realizadas por Vauquelin em 1798 (19); depois de acuradas observações analíticas da esmeralda e do berilo, concluiu ele terem esses minerais a mesma composição, possuindo uma nova base (até então confundida com a alumina), a que ele chamou glucina, de glucus, para lembrar o sabor doce de alguns dos seus compostos.

Dessa época remontam os primeiros ensaios para isolar o metal; mais tarde Link, na Alemanha, propoz o nome de berílio para o novo elemento, nome derivado de "terra de berilo" lembrando sua proveniência natural. Assim surgiram os dois nomes: glucínio e berílio.

Embora ambos representem oficialmente o mesmo elemento, difundiram-se diferentemente, e o nome escolhido por Link generalizou-se em todo o mundo, exceto na França, onde o nome de glucínio ainda é adotado, o que plenamente se justifica como homenagem a seu descobridor.

Em 1828, dois pesquisadores e, fato interessante, um na França, Bussy, outro na Alemanha, Wöhler, isolaram simultaneamente o berílio do seu cloreto fundido, tratando-o

pelo potássio; obtiveram um corpo pulverulento, de cor cinzento-escura, em virtude das condições inadequadas em que foi obtido (20) (37).

Baseados nesse processo surgiram novas tentativas infrutíferas; Debray, em 1855, alcançou resultados mais animadores, chegando a um produto final com 85% de berílio metálico. Utilizou o processo de Bussy e Wöhler, substituindo o potássio pelo sódio e efetuando a redução em corrente de hidrogênio.

Novas tentativas seguiram-se ainda; entre elas destacam-se a de Nilson e Peterson em 1880, a de Krüss e Moraht em 1890 e a de Becquerel, que assinalou a possibilidade de obter berílio por meio de processos eletrolíticos, ensaiados também por outros pesquisadores como Grätzl von Grätz na Alemanha, Warrin (1894) e Borchers (1895). Daí datam as primeiras tentativas de preparação do berílio por via eletrolítica e o abandono completo da via química.

Em 1898, o professor Lebeau conseguiu as primeiras palhetas de berílio, resultantes da eletrólise de um banho fundido de fluoreto duplo de berílio e sódio, criando dessa forma possibilidades industriais. Baseados no processo Lebeau, Fichter e Jablonsky em 1913 obtiveram quantidades apreciáveis de berílio com 98% de pureza, o que lhes permitiu observar as principais propriedades desse elemento.

Em 1916, Oesterheld trouxe à luz os primeiros resultados do estudo de algumas ligas de berílio.

Em 1921 Stock e Goldschmidt, na Alemanha, com a colaboração de Praetorius e Priess, baseados no processo

eletrolítico, conseguiram preparação industrial, obtendo berílio puro e compacto (36); ambos eletrolisaram a  $1.350.^{\circ}\text{C}$  um banho de fluoreto duplo de berílio e sódio misturado com fluoreto de bário. O acréscimo de fluoreto de bário após observações ulteriores, é justificado por diminuir a viscosidade do banho eletrolítico na elevada temperatura em que se opera, bem como por torná-lo menos volátil. Esse processo é descontínuo em consequência do enriquecimento do banho eletrolítico em fluoreto de bário, necessitando-se, de tempos a tempos, substituí-lo por novas cargas.

A Sociedade Siemens & Halske em 1923, pela pertença de seus pesquisadores, conseguiu melhorar enormemente o processo de Stock-Goldschmidt eletrolisando o oxifluoreto de berílio,  $20\text{Be} \cdot 5\text{F}_2\text{Be}$ , adicionado de fluoreto de bário, com o escopo de aumentar a fluidez e a condutibilidade do banho eletrolítico, bem como de diminuir sua volatilidade na temperatura de  $1.400.^{\circ}\text{C}$ , temperatura em que se opera (1). Dessa forma o banho eletrolítico alcança um peso específico igual a 4.

O aparelhamento consiste, em linhas gerais, em cadinho de grafite onde se opera a fusão, cadinho esse que, simultaneamente, serve de anódio; o catódio, de ferro, ocupando o centro do cadinho, é resfriado internamente por dispositivo especial. O metal berílio deposita-se sobre o catódio, donde é retirado em intervalos regulares. Naturalmente, numa eletrólise em temperatura elevada, os aparelhos não têm a simplicidade de nosso apanhado. Sua proteção é garantida por sistema apropriado, como por exemplo, uma corôa adaptada ao bordo do cadinho anódico, resfriada internamente por corrente de água afim de evitar ulteriores queimas do cadinho em presença do ar. O mesmo sucede com o anódio, igualmente resfriado, que pode



ser suspenso gradativamente, à medida que o metal se deposita.

O cadinho de grafite, como vimos, serve de anódio, e o flúor, conseqüente da eletrólise, na temperatura de  $1.400.^{\circ}\text{C}$ , combina-se com o material, dando tetrafluoreto de carbono. O conjunto é ainda munido de um aspirador que conduz a parte volatilizada durante a eletrólise, bem como o gás produzido, a um lavador de chumbo. Daí resulta grande economia, pois mais de 50% do banho volatiliza-se e sua recuperação se impõe. Assim, a água do lavador forma uma solução de oxifluoreto de berílio, tendo em suspensão o fluoreto duplo de berílio e bário, insolúvel.

O banho utilizado na eletrólise compõe-se de uma mistura em partes iguais, em pêso, de oxifluoreto de berílio e de fluoreto de bário.

O teor de oxifluoreto relaciona-se diretamente com o rendimento da corrente elétrica. Fischer, Siemens Konzern acharam os seguintes valores quanto ao rendimento da corrente elétrica, em função da concentração de oxifluoreto:

30% de oxifluoreto:	rendimento da corrente	42%
40% de oxifluoreto:	rendimento da corrente	58%
50% de oxifluoreto:	rendimento da corrente	80%
65% de oxifluoreto:	rendimento da corrente	40% (20).

As perdas, na eletrólise, por volatilização, compensam-se, periodicamente, por novas porções de material a ser eletrolísado (20).

As impurezas influem desfavoravelmente na marcha da eletrólise, reduzindo muito o rendimento; daí resulta a necessidade de obter o oxifluoreto tão puro quanto possível.

É preciso, ainda, considerar as impurezas próprias do processo eletrolítico, geradas no decorrer da operação (1). O fluoreto de sódio é dos que têm acentuada tendência para essas reduções de rendimento em berílio; Fischter, depois de acurados estudos, fixou as diversas porcentagens de fluoreto de sódio, em relação às porcentagens de oxifluoreto e de fluoreto de bário. De um banho em que se tenha 35% de oxifluoreto e 65% de fluoreto de bário, obtém-se um rendimento de 50%, rendimento esse que, em presença de fluoreto de sódio, decresce nas seguintes proporções:

10% de fluoreto de sódio: rendimento, 37%

20% de fluoreto de sódio: rendimento, 23%

40% de fluoreto de sódio: rendimento, 8% (20).

Numa eletrólise do tipo presentemente estudado, o berílio pode unir-se ao carbono do cadinho, que freqüentemente sobrenada no banho eletrolítico em pequenas partículas, formando carboneto de berílio; essas partículas são eliminadas por combustão, provocada por sopro de ar que se faz passar pela superfície do banho.

O berílio obtido atinge 98% de pureza; os corpos que o impurificam variam dentro de certos limites, quando adotados os mesmos processos de preparação do oxifluoreto e as mesmas normas na marcha da eletrólise.

A purificação do berílio se faz fundindo-o com uma mistura de cloretos alcalinos e alcalino-terrosos, chegando-se a obter um produto contendo 99,9% de berílio.

O processo eletrolítico de obtenção do berílio metálico presta-se ao preparo de certas ligas de berílio, de difícil obtenção a partir de seus constituintes, dada a fácil oxidação do berílio em temperaturas elevadas; essas ligas ricas em berílio, são ligas-mães utilizadas na preparação de ligas de teores menores. Assim se obtêm ligas alumínio-berílio, cobre-berílio, etc., na própria eletrólise, desde que sejam introduzidos os metais, em pequenos blocos, no banho a ser eletrolisado. Illig e Fischer, para os metais pesados, utilizaram-se desse processo; esses metais, acumulados no fundo do cadinho anódico, sofrem a ação do flúor libertado na eletrólise, transformando-se em fluoretos; estes são dissolvidos pelo próprio banho eletrolítico e os respectivos metais pesados depositam-se sobre o catódio juntamente com o berílio. Assim, o berílio é freqüentemente fornecido sob a forma de ligas ricas em teor metálico, próprias para ulteriores diluições. Nos Estados Unidos e na Alemanha existem ligas cobre-berílio contendo 12,5% de berílio; outras são ternárias contendo, além dos dois elementos citados, mais 12,5% de níquel (18).

O processo de preparação do berílio pela eletrólise do oxifluoreto correspondente foi adotado pela "Beryllium Studiengesellschaft" na Alemanha, donde derivam, em grande parte, os progressos atingidos nos processos de obtenção deste metal.

Nos Estados Unidos, a "Beryllium Development Corporation" propoz-se preparar berílio pela eletrólise, a 730.°C, de cloreto de berílio misturado com cloreto de sódio.



O cloreto de berílio anidro, utilizado nesse processo, é obtido de maneiras diversas; aquecendo-se óxido de berílio com carvão numa atmosfera de cloro, ou ainda substituindo-se o cloro pelo fosgênio; uma mistura de tetracloreto de carbono e cloro também conduz ao mesmo resultado.

O cloreto de berílio sublima à medida que se forma, em consequência da temperatura em que se opera.

O cloreto assim obtido é eletrolisado em recipiente de ferro-cromo com teor de 20% de cromo. Em operações normais, 5 quilos de cloreto de berílio fornecem 500 gr. de metal correspondente.

O aparelho eletrolítico, em linhas gerais, compõe-se de um anódio de grafite que ocupa o centro do recipiente catódico de ferro-cromo; as possíveis oxidações do berílio são evitadas pelo uso de atmosfera não oxidante, geralmente de hidrogênio. Esse conjunto é contido em fornos apropriados para conservação da atmosfera inerte, bem como para a saída dos gases consequentes da eletrólise.

Nesse processo, o banho eletrolítico é composto geralmente por halogenetos de metais mais eletropositivos do que o berílio, de mistura com o cloreto a ser eletrolisado. Entre fluoretos e cloretos a preferência recai sobre os segundos, por sua maior solubilidade, propriedade essa que facilita, na operação final, a separação do metal berílio do sal utilizado na mistura eletrolítica. Geralmente 25 quilos de cloreto de sódio são empregados para 5 quilos de cloreto de berílio.

A marcha operatória resume-se em colocar primeiramente o cloreto de sódio no recipiente catódico, e fundi-lo;



envolver o recipiente numa atmosfera inerte e, por fim, juntar o cloreto de berílio em pequenas porções.

Inicialmente a temperatura é mantida a  $730^{\circ}\text{C}$  e depois gradativamente elevada até  $820^{\circ}\text{C}$  e mantida até o fim da operação. O banho eletrolítico empobrece em cloreto de berílio à medida que se processa a eletrólise, mas pode ser compensado por novas adições. O berílio obtido reveste o fundo interno do recipiente catódico, recoberto por uma camada de cloreto de sódio fundido. A operação final consiste em retirar o depósito metálico, bem como a camada sobreposta, sem destacá-la do metal, protegido assim contra possíveis oxidações. Ainda quente, evidentemente em temperatura mais baixa, esse material é quebrado, o sal retirado, o metal submetido a rápidas lavagens em água quente e por fim passado em álcool, e seco. O aspecto do metal, finda as operações assinaladas, não é brilhante, em consequência de impurezas e oxidações superficiais. Sua purificação é alcançada fundindo-o entre  $1.300^{\circ}\text{C}$  e  $1.400^{\circ}\text{C}$  num cadinho fechado, em presença de cloreto de bário, ou melhor ainda, com uma mistura de 90% de cloreto de bário e 10% de fluoreto de bário. O fluoreto de bário facilita a fusão e dissolve o óxido de berílio porventura formado (21).

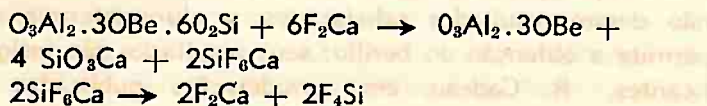
Os processos baseados na redução do óxido de berílio não deram resultados satisfatórios; a aluminotermia não permite a obtenção do berílio; seus resultados são insignificantes. R. Gadeau, em considerações publicadas na "Révue de Métallurgie" de 1935 assim concluiu: "o alumínio não reduz, por assim dizer, o óxido de berílio; no vácuo e a  $1.600^{\circ}\text{C}$ , deixando-se em contacto durante uma hora os vapores de alumínio com óxido de berílio, obtém-se finalmente alumínio que contém somente 0.09% de berílio" (10). Nessas considerações R. Gadeau computa os

valores não só referentes ao calor de formação das ligas e óxidos, bem como as possibilidades que a temperatura e a pressão utilizadas oferecem à redução, considerando a volatilidade desses materiais (20) (14).

A redução do óxido de berílio pelo carbono não permite a obtenção do elemento metálico, dada a reação entre berílio e carbono e formação de carboneto.

Grätzel von Grätz propoz um método interessante de obtenção do berílio a partir de seu óxido, misturando-o com cloreto e óxido de cálcio e submetendo essa mistura à eletrólise. No anódio, de platina, liberta-se o cloro e no catódio, de carvão, deposita-se o cálcio metálico. À medida que se deposita, o cálcio reage sobre o óxido de berílio, reduzindo-o; sob a ação do cloro nascente produzido no anódio, o óxido de cálcio é transformado em cloreto (1).

Outros processos de obtenção do berílio metálico foram experimentados. Segundo Liebmann pode-se eletrolisar os próprios minérios oxigenados do berílio, quando previamente misturados com quantidades determinadas de fluoreto de cálcio acrescido de halogenetos de metais alcalinos, com o escopo de facilitar a fusão:



A alumina forma feldspatos de baixo ponto de fusão:



O óxido de berílio depois de separado da sílica é decomposto pela corrente elétrica; o metal é precipitado sobre o catódio (1).

Dos processos de obtenção do berílio acima descritos, dois sobressaem e são utilizados correntemente: o de Stock-Goldschmidt, com as melhorias introduzidas pela "Sociedade Siemens & Halske", que eletrolisa o oxifluoreto, e o da "Beryllium Development Corporation" que eletrolisa o cloreto de berílio. Os demais e inúmeros outros, embora interessantes, não conduziram a resultados comparáveis com os dos métodos acima apontados.

## PRINCIPAIS CARACTERES DO BERÍLIO

### Caracteres físicos:

O berílio ocupa o 4.º lugar na classificação periódica.

Colocado no 1.º lugar do 2.º grupo da classificação, esse metal apresenta em suas propriedades certas diferenças em relação aos outros elementos do grupo. Assim, quanto aos óxidos correspondentes, o cálcio, o estrôncio e o bário dão bases bem definidas, mas o berílio forma uma base fraca. Por essa razão os sais de berílio sofrem o fenômeno de hidrólise tal qual os sais de alumínio (17).

Seu pêso atômico é igual a 9,018 (O. Hönigschmid e L. Birhenback). Conhecem-se, ainda, os isótopos  $\text{Be}^6$ ,  $\text{Be}^7$ ,  $\text{Be}^8$ ,  $\text{Be}^{10}$  (41) (42).

Tem cor acinzentada semelhante à do aço.

Os cristais têm a forma bihexagonal-bipiramidal (W. Grahmann, W. C. Brögger e G. Fink).

Na escala de Mohs sua dureza está compreendida entre 6 e 7.



Não é dúctil nem maleável à temperatura ambiente; é quebradiço (F. Fichter e K. Jablcznsky) (38). Em altas temperaturas adquire ambas as propriedades, de forma relativa; todavia, não é fácil conseguir tais características em virtude de sua rápida oxidação.

Fichter e Jablcznsky determinaram-lhe o peso específico: 1,85.

Funde a 1.280°C (G. Oesterheld) (37).

Começa a volatilizar-se a 1.450.°C, sob 6-8 milímetros de hidrogênio (5).

Com teor 98,9% sua dilatação linear é comparável à do ferro e à do aço ordinário; é bem menor que a do alumínio.

O calor de fusão do berílio é o mais elevado entre todos os metais, sendo igual a 341 calorias por grama.

O espectro é caracterizado por poucas linhas: uma, no azul, e outra, no índigo.

Sua permeabilidade aos raios X é 17 vezes maior que a do alumínio; quando uma chapa de berílio, de alguns milímetros de espessura, é posta no trajeto dos raios X, não se constata praticamente aumento de exposição para a fotografia (K. W. Hausser, A. Bardhle, C. Heisen) (1).

O módulo de elasticidade do berílio, embora ainda mal determinado, oscila entre 30.000 e 33.000 quilogramas por centímetro quadrado (J. Laissus).

Sua condutividade é  $5,41 \cdot 10^4$  (mhos) (Fichter e Jablcznsky) e sua suscetibilidade magnética igual a  $+ 0,79$  a  $15^\circ\text{C}$  (S. Meyer); é um metal diamagnético. É um dos melhores condutores da eletricidade (5).

### **CARACTERES QUÍMICOS**

#### **Com o hidrogênio:**

Tentaram-se várias experiências no sentido de se obter hidrogeneto com o berílio. C. Winkler, aquecendo uma mistura de óxido de berílio e magnésio metálico, em atmosfera de hidrogênio, até o vermelho rubro, notou certa absorção do hidrogênio, que considerou conseqüente da reação entre esse metalóide e o berílio libertado.

O produto obtido apresentava mau cheiro; calcinado, queimava com chama idêntica à do hidrogênio.

Admite-se a formação de um hidrogeneto ou de um polímero. Lebeau, em ensaios conseqüentes, observou ainda que o suposto hidrogeneto, tratado pelo ácido clorídrico diluído, desprendia hidrogênio; contudo, não confirmou a existência do hidrogeneto (8).

#### **Com o flúor:**

O berílio combina-se facilmente com o flúor, mesmo à temperatura ambiente; aquecido produz viva incandescência.

**Com o cloro:**

O cloro reage diretamente sobre o berílio metálico, a frio ou a quente. A quente a reação é mais viva e segundo o grau de divisão do metal, pode dar-se até com explosão (F. Wöhler e Debray).

**Com o bromo:**

O berílio metálico aquecido em atmosfera de bromo inflama-se facilmente dando o brometo correspondente.

**Com o iodo:**

Vapores de iodo agindo sobre berílio metálico aquecido ao rubro produzem iodeto de berílio  $I_2Be$  (Wöhler).

**Com o azoto:**

O berílio metálico, aquecido em atmosfera de azoto, combina-se produzindo o azoteto  $N_2Be_3$ ; a reação inicia-se a  $500^\circ C$  e atinge bom rendimento entre  $1.000^\circ C$  e  $1.100^\circ C$ .

**Com o enxôfre:**

Em atmosfera de vapores de enxôfre, o berílio em pó, aquecido, combina-se formando sulfureto  $SBe$ , acinzentado, pulverulento.

**Com o fósforo:**

Em presença de vapores de fósforo, produz-se o fosforeto.

### Com o oxigênio:

O berílio, em relação ao oxigênio, revela uma de suas propriedades mais características; mesmo ao ar recobre-se de tênue camada de óxido, protetora contra ulteriores oxidações; pode-se verificar esta propriedade, polindo a superfície do metal e expondo-a ao ar. Daí decorre seu aproveitamento como elemento desoxidante. Em tubo de vidro fechado e isento de oxigênio, a superfície permanece inalterada; no oxigênio puro, o metal previamente aquecido queima com viva reação. O estado de divisão influe fortemente sobre a velocidade desta reação; o berílio em pó, levado à chama de um bico de Bunsen, queima rapidamente; a mesma operação repetida com um bloco do metal limita-se à formação de óxido na superfície.

Vários experimentadores determinaram o calor de oxidação (medidas diretas), pela combustão do metal em bomba calorimétrica, obtendo resultados discordantes; parece que nessas experiências a oxidação não atingiu o máximo: Mielenz e Wartenberg, 135.000 calorias; Copaux e Philipps 131.000 calorias; Moose e Parr, 134.000 calorias.

Matignon e Marchal, dissolvendo berílio puríssimo nos ácidos fluorídrico e clorídrico, encontraram como calor de oxidação 140.150 calorias.

Pelo seu elevado calor de oxidação torna-se o berílio um excelente redutor, notadamente de certos compostos como os fosfatos, silicatos, arseniatos, boratos, quando aquecidos ao vermelho. Rauter demonstrou que o berílio reduz o cloreto de silício entre 270°C e 280°C. Matignon e Marchal reduziram o óxido de bário pelo berílio a 1.250°C; Fischer e Brünner procederam a uma redução semelhante com o óxido de magnésio. Os óxidos de alumínio e de potás-



sio foram reduzidos no vácuo, a 700°C, com resultados quantitativos, por Matignon e Marchal.

**Com o carbono:**

O berílio e o carbono aquecidos a elevadas temperaturas, reagem formando carboneto de berílio  $CBe_2$ ; à temperatura de 1.300°C a reação é rápida. Com o óxido de carbono também se obtém carboneto, mesmo quando não se opera com o berílio isolado; sob a forma de liga de cobre, reage com o carbono, óxido de carbono e gás carbônico entre 1.300°C e 1.400°C (19).

**Com o boro e o silício:**

O berílio une-se ao boro e ao silício à temperatura do forno elétrico.

**Com ouro, prata, cobre, bismuto, chumbo, estanho, telúrio e cádmio:**

Estes elementos dissolvidos sob a forma de cloretos, são deslocados pelo berílio metálico.

**Com mercúrio, arsênico, cobalto, níquel, zinco e urânio:**

Sob a forma de cloretos, e principalmente em solução alcoólica ou amoniacal, são estes elementos deslocados mais ou menos rapidamente pelo berílio metálico. Com o mercúrio, o berílio não forma amálgama (1).

**Com a água:**

A água parece agir sobre o berílio; o metal, protegido, entretanto, pela camada superficial de óxido, resiste perfeitamente ao prosseguimento da oxidação; um pedaço de berílio metálico recentemente polido e posto dentro d'água, recobre-se de bolhas gasosas, com perda de brilho e aumento de pêso conseqüente da formação de óxido.

**Com o ácido clorídrico:**

O ácido clorídrico diluído ataca o berílio desprendendo hidrogênio.

**Com o ácido sulfúrico:**

O ácido sulfúrico diluído ataca o berílio com desprendimento de hidrogênio (23); concentrado e quente, reduz-se a gás sulfuroso e a redução pôde ir até a formação de ácido sulfídrico.

**Com o ácido nítrico:**

O ácido nítrico, a frio, não ataca o berílio metálico; a quente, quer se trate de ácido diluído ou concentrado, desprende-se bióxido de azoto e mesmo amoníaco.

**Com os ácidos orgânicos:**

Os ácidos tartárico, cítrico, acético, etc., começam a reagir sobre o metal, mas a formação de uma camada superficial de oxi-hidrato impede o prosseguimento da reação (1) (23).

**Com o amoníaco:**

A frio, o amoníaco não tem ação sobre o berílio; nas proximidades de  $1.000^{\circ}\text{C}$ , obtém-se azoteto sob a forma de pó cinzento, amorfo, cuja pureza pode atingir 93,7%.

**Com a potassa e a soda cáusticas:**

Os hidróxidos alcalinos dissolvem o berílio desprendendo hidrogênio. Todavia, a resistência do berílio aos álcalis é maior que a do alumínio. Com o aumento de temperatura, segundo Engelhard, a reação se acelera. C. Matignon e G. Marchal tomaram duas partes de soda cáustica e 0,5 partes de berílio finamente dividido, misturaram intimamente e aqueceram o todo a  $700^{\circ}\text{C}$ , no vácuo; notaram a formação de hidrogênio, óxido de berílio e sódio metálico, em consequência do poder desoxidante do berílio. Este ensaio foi quantitativo.

## APLICAÇÕES DO BERÍLIO METÁLICO

O emprêgo do berílio parece não datar de nossos tempos, sendo já conhecido em eras remotas; seu uso faz supor serem conhecidas, naqueles tempos, algumas de suas propriedades. É bem interessante que a humanidade tendo concebido alguns dos seus emprêgos, embora restritos, e dele se tendo utilizado, tenha deixado tais noções caírem no esquecimento dos tempos.

J. Laissus comenta, em sua conferência realizada em 1935 na "Association Technique de Fonderie" as possibilidades de conhecimento das propriedades do berílio em épocas passadas, e relata que L. Houllevigne escreveu o seguinte: "Ulivi Plantas, diretor dos Laboratórios dos Museus de Bruxellas nos afirma que, analisando um bisturi de cirurgião e um cinzel de trabalhar a pedra, constatou que o primeiro era cementado, isto é, endurecido superficialmente e o segundo continha um metal: o berílio".

Por suas propriedades físicas e químicas o berílio têm-se firmado como elemento primordial em múltiplas atividades no campo da metalurgia em geral; a boa condutibilidade elétrica, a baixa densidade, a ótima resistência à corrosão e a sua marcante afinidade pelo oxigênio e pelo enxôfre, fazem do berílio um elemento de alto valor e de largas possibilidades.



Seus principais empregos resumem-se, nos seguintes:

**a) ligas leves:**

Com os metais leves, os estudos realizados até o presente não atingiram os resultados que, a priori, era de esperar. As ligas de alumínio-berílio não revelaram as características mecânicas previstas; nem ao menos se assemelharam às de alumínio-silício e alumínio-magnésio; o mesmo se pode dizer quanto às ligas berílio-silício.

As tentativas para obtenção de ligas magnésio-berílio, parecem não ter, até o presente, alcançado resultados práticos compensadores (34).

De modo geral, diante dos conhecimentos atuais sobre as chamadas ligas leves, não se atingiram os objetivos visados: altas resistências e, simultaneamente, aumento do módulo de elasticidade e diminuição da densidade.

**b) ligas pesadas:**

As ligas que o berílio forma com os metais pesados são interessantes sob vários pontos de vista; nelas tem revelado sua verdadeira aplicação, tornando-se elemento de alto valor. As melhores ligas são as de ferro-berílio, cobre-berílio e níquel-berílio.

Kroll, a quem devemos em grande parte o estudo do berílio nas ligas pesadas, contribuiu particularmente para o estudo das ligas ferro-berílio, demonstrando as vantagens do seu emprego nos aços, ferros-doce, fontes, etc.

Desses estudos se depreende que a função do berílio nessas ligas afeta profundamente as características que as mesmas adquirem; sob o ponto de vista do envelhecimento após a têmpera, Kroll estudou os caracteres das ligas binárias ferro-berílio, das ternárias ferro-níquel-berílio, das quaternárias ferro-níquel-cromo-berílio; demonstrou a influência do berílio nas mesmas, comparativamente à influência do níquel e do cromo. Assim, ao níquel atribuiu uma dupla finalidade: diminuir a granulação das ligas ferro-berílio e permitir redução do teor de berílio a proporções bem menores sem alterar as características das mesmas. Quanto ao cromo, reforçar consideravelmente a ação do níquel, aumentar a dureza conseqüente do envelhecimento após a têmpera; contudo seu emprêgo é restringido a certos limites, dada sua tendência para aumentar a granulação da liga.

Dessas considerações conclue-se que o emprêgo do berílio nos aços especiais é indicado como elemento que francamente melhora suas qualidades.

Nas ligas binárias ferro-berílio, o envelhecimento é função do teor de berílio.

Envelhecimento das ligas binárias ferro-berílio (Kroll) (27)

Berílio %	Dureza Brinell, depois da têmpera a óleo à 1,100°C.	Dureza Brinell, depois do envelhecimento à 520°C durante 1 hora.	Dureza Brinell, após recozimento à 950°C durante 1 hora.
1,21	212	221	212
2,25	241	289	241
2,97	221	353	231
3,00	230	335	252
3,88	263	467	335

Esta importante propriedade das ligas ferro-berílio ainda não atingiu valores de dureza capazes de salientá-las relativamente aos aços ao carbono, temperados. A granulação dessas ligas comparada à dos aços ao carbono é bem mais grosseira.

Nos aços especiais são patentes as vantagens do emprego do berílio; na tabela a seguir estão evidenciadas algumas propriedades mecânicas dos referidos aços; daí se depreende que onde o teor de níquel é mais elevado, as características são mais acentuadas.

Propriedades mecânicas dos aços ao berílio (Kroll) (28)

Composição:			Tratamento térmico		Carga de ruptura à tração Kg/mm <sup>2</sup>	Alongamentos %	Dureza Brinell (3.050 Kg 10mm <sup>2</sup> )
Cr°/o	Ni°/o	Be°/o	Temperado a:	Envelhecido a:			
12	5	1	950°C	500°C	„	1	670
20	7	1	950°C	„	130	7	350
20	9	1	950°C	500°C	„	1	480
20	8	1	950°C	„	102	11	275
20	5	1	950°C	500°C	97	20	257
20	15	1	950°C	„	82	30	207
20	36	1	950°C	500°C	124	5	„
			950°C	„	80	28	„
			850°C	500°C	182	3	610
			850°C	„	137	7	425
			850°C	500°C	„	2	588
			850°C	„	130	7	360
			1200°C	500°C	112	5	295
			1200°C	„	59	27	150

Agregado ao níquel e ao cobre, o berílio forma ligas cujas elevadas propriedades de resistência as tornam utilizáveis para os mais variados misteres (39). Os metais Mo, W, Ta, Ti, Cr, etc., são às vezes utilizados nessas ligas como elementos difusores do berílio (40).

As ligas cobre-berílio, por suas propriedades, constituem produtos metalúrgicos semelhantes aos aços. São suscetíveis de têmpera e resistem aos agentes atmosféricos tanto quanto os bronzes ao estanho. Não são magnéticas. O fenômeno da fadiga é nelas insignificante, comparativamente ao bronze fosforoso; daí seu emprêgo ser recomendável no fabrico de molas.

Essas ligas têm ainda notável dureza, donde sua indicação contra desgastes.

As ligas níquel-berílio têm numerosas analogias com as ligas cobre-berílio; as durezas alcançadas são extremamente elevadas. Uma liga de níquel e berílio contendo 2,5% de berílio, atinge, após têmpera a 1.100°C e revenido a 450°C durante 8 horas, uma dureza superior a 600 Brinell, sendo a mais elevada entre as ligas lamináveis. O níquel cementado pelo berílio experimenta fenômenos de dureza superficial comparáveis aos assinalados para o cobre (19) (29).

O berílio imprime, por cementação, a esses produtos metalúrgicos, elevada dureza superficial (38); esta operação consiste na formação de camadas de pequena espessura dotadas de altas durezas.

Nos trabalhos de J. Laissus encara-se a possibilidade de obter a cementação pelas ligas ferro-berílio; admite-se a solubilidade do berílio no ferro, em função da temperatura, e independentemente do teor de carbono existente. Tem-se em vista a obtenção de camadas superficiais que podem atingir 6 a 7 décimos de milímetro de espessura,



camadas extremamente duras, protetoras contra desgastes e contra os agentes corrosivos; os materiais assim protegidos resistem aos oxidantes, mesmo em temperaturas elevadas (35) (5).

J. Laissus estudando a difusão do berílio nas ligas ferrosas, condensou numa tabela os valores dos índices de corrosão encontrados para diversos agentes corrosivos. Estes índices foram calculados pela diferença encontrada entre os pesos das amostras antes e depois do ensaio e expressos em miligramas por centímetro quadrado de superfície dos corpos de prova.

Valores comparados do índice de corrosão do aço extra-doce não cementado e do aço extra-doce cementado pelo ferro-berílio, à 1.100°C, durante 10 horas (27).

Natureza do agente de corrosão:	Duração do ensaio:	Valores do índice de corrosão p:	
		Aço extra-doce (C=0, 12%) cementado	Aço extra-doce (C=0, 12%) não cementado
Exposição às intempéries	1 ano	-3,68	-6,15
Água comum	6 meses	-6,4	1,0
Água do mar	6 meses	2,7	11,4
Névoa salina (aeronáutica)	195 h. e 30 m.	-1,67	2,16
Névoa salina (marinha)	120 horas	-3,65	-0,54
Ácido nítrico (22°Bé)	1 hora	2,8	1013,2
Ácido clorídrico (13°Bé)	5 dias	1030,1	148,5
Ácido sulfúrico (50°Bé)	8 meses	645,8	446,5
Amoníaco	7 meses	-1,3	-2,5
Potassa (10%)	7 meses	8,8	-1,9
Soda (10%)	7 meses	7,5	-2,1
Ácido acético (10%)	7 meses	310,7	66,8
Ácido cítrico (10%)	7 meses	831,5	455,1
Ácido oxálico (10%)	7 meses	160,0	57,7
Ácido tartárico (10%)	7 meses	341,5	150,5
Água de Javel	7 meses	124,1	403,5
Hipoclorito de sódio (10%)	75 dias	689,7	546,4
Água de cloro	6 meses	68,8	87,2
Sulfureto de amônio	6 meses	1,1	1,7

Resistência à corrosão dos aços ao berílio (Kroll) (28)

COMPOSIÇÃO				Perda de peso em gr por cm <sup>2</sup> em 24 horas			
Cr <sup>o</sup> /o	Ni <sup>o</sup> /o	Be <sup>o</sup> /o	C <sup>o</sup> /o	NO <sub>2</sub> H - 24,3o/o em peso	ClH - 5,36o/o em peso	SO <sub>2</sub> H <sub>2</sub> - 9,48o/o em peso	CH <sub>3</sub> COOH - 80o/o em peso
12	5	1	—	0,26. 0,0001	0,1463	0,1634	3,012. 0,0001
20	7	1	—	0,163. „	0,0142	0,0356	0,0286 „
20	7	1	0,2	0,0 „	0,1117	0,1366	2,884 „
12	5	1	0,2	0,60 „	0,3689	0,3762	16,374 „
14	—	—	0,2	0,117 „	0,2424	0,1626	3,566 „
20	7	—	0,2	0,071 „	0,0760	0,0056	0,0426 „

Em altas temperaturas, o aço extra-doce cementado pelo berílio adquire notável resistência contra os agentes oxidantes, por exemplo, determinada em amostras cementadas e não cementadas, simultaneamente postas na atmosfera oxidante de um forno elétrico previamente preparado, mantendo-se a temperatura constante durante os ensaios. As experiências foram realizadas a 700°C—800°C—900°C—1.000°C e o aumento de peso, expresso em miligramas, representa o oxigênio fixado, por centímetro quadrado de superfície das amostras expostas. Esse aumento de peso exprime, para as diversas temperaturas do ensaio, o índice  $\alpha$  de oxidação.

Na tabela a seguir acham-se os índices  $\alpha$  de oxidação para o aço extra-doce cementado, em comparação com o aço do mesmo tipo não cementado.

Resistência à oxidação em altas temperaturas (27)								
Valor do índice $\alpha$ de oxidação								
Tempo de aquecimento em horas	700°C		800°C		900°C		1.000°C	
	AC	AT	AC	AT	AC	AT	AC	AT
1	1,0	6,8	4,1	17,2	8,4	21,3	25,2	42,5
2	2,7	8,5	8,6	22,9	14,7	36,3	43,0	65,5
3	4,5	8,9	11,4	28,5	21,0	47,5	55,6	83,8
5	6,2	11,6	13,7	36,4	29,5	66,1	76,2	104,8
10	11,8	22,3	17,7	48,0	51,6	96,0	116,0	136,3
15	14,3	26,1	24,6	59,8	73,1	120,1	142,0	170,1
20	15,8	30,3	27,5	64,1	84,6	141,0	168,5	198,0
25	17,2	32,7	31,2	72,2	92,0	167,2	186,2	221,0
30	18,4	35,0	34,3	83,3	101,4	196,2	195,9	249,2

AC: aço extra-doce cementado pelo ferro-berílio durante 5 horas  
 AT: aço extra-doce não cementado

Das considerações ora apontadas e indicativas das várias aplicações metalúrgicas, concluimos que até o presente, o berílio tem-se revelado elemento interessante para as ligas pesadas; todavia, seu emprêgo não se restringe somente a esse campo de ação.

Sua pronunciada afinidade pelo oxigênio, paralelamente à baixa volatilidade, fez dêsse elemento um excelente desoxidante; essa propriedade tem sido aproveitada nas fundições de cobre onde, em operações normais, pequenas adições de berílio (0,01 a 0,02%), são suficientes para garantir ótima desoxidação; o cobre assim tratado alcança propriedades comparáveis às do cobre eletrolítico, apresentando-se compacto, sem inclusões, próprio para o fabrico de peças perfeitas (5). É que havendo absorção de oxigênio do ar durante a fusão, forma-se óxido cuproso  $\text{OCu}_2$ , que



na solidificação do material produz gás sulfuroso, em consequência da reação com o sulfureto de cobre existente (daí a porosidade e os abaixamentos da densidade e da condutibilidade elétrica); o emprêgo do berílio evita as consequências perniciosas desses fenômenos. O berílio apresenta uma série de vantagens sôbre outros desoxidantes como fósforo, lítio, magnésio e cálcio. Assim, o fósforo diminue a condutibilidade elétrica; o lítio, o magnésio e o cálcio, não obstante conservarem bem a densidade e a condutibilidade elétrica do cobre, formam inclusões conseqüentes da formação de seus respectivos óxidos. Com o berílio, os resultados são ótimos em virtude do seu poder de absorção do oxigênio, resultando um óxido consideravelmente menos volumoso e de fácil eliminação com as escórias.

A dessulfuração, outra propriedade marcante do berílio, dada sua afinidade pelo enxôfre, assinala-o mais uma vez como elemento valioso.

Kroll dedicou-se a estudos sôbre essa propriedade e verificou ser o melhor dessulfurante do aço, do níquel e do cobre.

A dessulfuração consiste na formação de sulfureto de berílio a custa do enxôfre contido no material a ser dessulfurado; o sulfureto é facilmente eliminável quando se opera o resfriamento final, em virtude da diminuição da sua solubilidade, em função da temperatura; a separação final é facilitada por sua baixa densidade; o emprêgo de fundentes, para melhor aglomerar as impurezas, só se justifica nas operações em que o teor de enxôfre é pequeno (5).

Os resultados dessa operação Kroll reuniu na tabela seguinte, onde se destacam as qualidades adquiridas pelos aços ordinários ao carbono, submetidos a essa depuração.



**Ação dessulfurante do berílio nos aços ordinários ao carbono  
(Kroll) (28)**

Composição do aço utilizada		Proporção de berílio adicionado %	Propriedade sob o ponto de vista da laminação
C°/o	S°/o		
0,15	0,450	—	Extremamente frágil a quente
0,15	0,339	0,74	Sem fragilidade a quente
0,16	0,395	—	Extremamente frágil a quente
0,16	0,414	0,31	Sem fragilidade a quente
0,06	0,170	—	Extremamente frágil a quente
1,06	0,179	0,12	Sem fragilidade a quente
1,07	0,465	—	Extremamente frágil a quente
1,07	0,192	0,39	Sem fragilidade a quente

Nessas depurações, o berílio é ainda indicado como elemento capaz de eliminar o fósforo e o arsênico existentes.

O berílio, como elemento isolado, dadas suas características pouco favoráveis a ser trabalhado, encontra uma única aplicação: nas janelas de saída dos tubos de Röntgen, em virtude de sua franca permeabilidade aos raios X. Nessas janelas é usado em espessuras de 1 a 2 milímetros, obtidas a custa da maleabilidade que apresenta quando aquecido. Sua permeabilidade aos raios X é 17 vezes maior que a do alumínio, em idênticas condições.

Nas considerações acima, tivemos como escopo apenas demonstrar algumas das principais aplicações do berílio.

## PRINCIPAIS COMPOSTOS DO BERÍLIO

Os principais compostos do berílio são incolores; os fosfatos, carbonatos e outros compostos são insolúveis em água; os solúveis imprimem à solução gosto adocicado, adstringência e reação ácida. Muitos sais provenientes de ácidos voláteis com facilidade perdem o ácido pelo aquecimento em presença do ar, passando o metal à forma de óxido.

Muitos compostos de berílio são usados como catalisadores em reações de esterificação; outros têm emprego no endurecimento das camisas utilizadas como fonte de luz nos bicos de gás (31).

Fluoreto de berílio:  $F_2Be$

Densidade a 15°C: 2,01.

Anidro, tem aspecto vítreo, transparente.

Pelo aquecimento a 120°C incha, conservando, porém, o aspecto vítreo; a 300°C transforma-se em oxifluoreto (1).

O fluoreto de berílio forma cristais incolores, deli-  
qüescentes. É solúvel na água e no álcool a 90° em todas  
as proporções; ligeiramente solúvel no álcool absoluto e em  
mistura álcool-éter.

Obtém-se:

- a) aquecendo-se oxifluoreto de berílio ao rubro em  
corrente de ácido fluorídrico gasoso;
- b) fazendo-se agir flúor sobre carboneto de berílio  
 $\text{CBe}_2$  ou sobre óxido de berílio,  $\text{OBe}$ ;
- c) aquecendo-se a 450°C carboneto de berílio, sob a  
ação do ácido fluorídrico gasoso.

Tratando-se óxido ou hidróxido de berílio pelo ácido  
fluorídrico em solução, obtém-se, por evaporação, um re-  
síduo, que, seco a 100°C, não corresponde perfeitamente à  
formula  $\text{F}_2\text{Be}$  (8) (3).

Cloreto de berílio:  $\text{Cl}_2\text{Be}$

Densidade a 25°C: 1,901.

Ponto de fusão: 440°C (Lebeau), volatilizando-se par-  
cialmente a esta temperatura.

Corpo branco, cristalizado.

Dissolve-se em água, produzindo ruído, fato que de-  
nota sua avidez pela mesma; a solução evaporada em des-  
secador com ácido sulfúrico deposita cristais com quatro  
moléculas de água,  $\text{Cl}_2\text{Be} \cdot 4\text{OH}_2$  (8).

É solúvel em éter, álcool, acetona, piridina, alcoóis metílico e amílico. Ao vermelho, é transformado em sulfureto pelos vapores de enxôfre e de ácido sulfídrico. Combina-se com o amoníaco formando corpos de composição variada:  $\text{Cl}_2\text{Be} \cdot 12\text{NH}_3$ ;  $\text{Cl}_2\text{Be} \cdot 6\text{NH}_3$ ;  $\text{Cl}_2\text{Be} \cdot 4\text{NH}_3$ ;  $\text{Cl}_2\text{Be} \cdot 2\text{NH}_3$ .

Segundo Lebeau, o cloreto de berílio combina-se com o hidrogênio fosforado (3).

Obtém-se:

a) dissolvendo-se óxido de berílio em ácido clorídrico; por evaporação de uma parte da água da solução em dessecador com ácido sulfúrico, depositam-se cristais correspondentes à formula:  $\text{Cl}_2\text{Be} \cdot 4\text{OH}_2$  (22). A solução de cloreto de berílio evaporada a quente deposita cloreto básico e hidróxido (12).

b) pela reação direta entre cloro e berílio metálico; é reação violenta e requer muito cuidado operatório;

c) pela reação entre berílio metálico e ácido clorídrico gasoso e sêco; essa operação faz-se em tubo contendo o metal aquecido sôbre o qual passam os vapores do ácido.

O ácido clorídrico ou o cloro sêcos, em contacto com o óxido de berílio, em recipiente fechado, não produzem o cloreto correspondente: V. Spitzin, em experiências consecutivas, constatou que a  $600^\circ\text{C}$  a reação entre ácido clorídrico e óxido de berílio é quasi imperceptível; a  $800^\circ\text{C}$  é mais acentuada e reversível:  $\text{OBe} + 2\text{ClH} \rightleftharpoons \text{Cl}_2\text{Be} + \text{OH}_2$ :

d) aquecendo-se sulfato de berílio com carvão (2:1) em tubo de quartzo e passando-se corrente de cloro; observa-se a formação de cloreto de berílio aos  $520^\circ\text{C}$ , o qual se volatiliza e pode ser condensado (9);



e) em tubo de quartzo contendo óxido de berílio, aquecido à temperatura superior a 300°C, passando corrente de foscênio; entre 750°C—800°C o rendimento é ótimo;

f) pela calcinação de óxido de berílio em presença de carbonato ou sulfato alcalinos, juntamente com cloreto de amônio (8);

g) o cloro reage sobre o iodeto de berílio, libertando iodo e formando o cloreto;

h) tratando-se ao rubro sulfureto de berílio por uma corrente de cloro ou de ácido clorídrico;

i) tratando-se ao rubro por corrente de cloro o carboneto de berílio ou uma mistura de óxido de berílio e carvão;

j) aquecendo-se em retorta uma mistura de berílio e carvão, a 800°C, em presença de cloro e tetracloreto de carbono; o cloreto de berílio separa-se dos cloretos de alumínio e de silício pelas diferentes temperaturas de ebulição (24).

Brometo de berílio:  $\text{Br}_2\text{Be}$

Ponto de fusão: 490°C.

Agulhas brancas, higroscópicas. Solúvel em água, álcool, piridina e brometo de etila.

Obtém-se:

a) aquecendo berílio metálico em atmosfera de bro-

mo (verifica-se forte reação com desprendimento de luz e calor) (12) (13);

b) aquecendo o metal berílio em corrente de ácido bromídrico;

c) fazendo reagir bromo sobre iodeto de berílio;

d) pelo aquecimento, ao rubro, de uma mistura composta de óxido de berílio (5 partes) e carvão (3 partes), sobre a qual se faz passar uma corrente de azoto carregada de vapores de bromo;

e) passando vapores de bromo sobre carboneto de berílio aquecido a 500°C;

f) fazendo atuar a 600°C o ácido bromídrico sobre carboneto de berílio.

A purificação do brometo de berílio obtido faz-se por sublimação, em atmosfera de gás carbônico.

O brometo de berílio dá com o amoníaco compostos de adição semelhantes aos fornecidos pelo cloreto (3).

Iodeto de berílio:  $I_2Be$

Ponto de fusão: 510°C.

Ponto de ebulição: 590°C

Agulhas brancas; em contacto com a água decompõe-se, produzindo ácido iodídrico. É solúvel em álcool, éter e clorofórmio (13); na temperatura do vermelho, sublima; é decomposto pelo flúor, cloro e bromo; aquecido ao

vermelho em presença do ar, inflama-se produzindo óxido e libertando iodo; é transformado pelo enxôfre em sulfureto e pelo fósforo em fosforeto; a  $350^{\circ}\text{C}$  é reduzido pelo potássio, sódio e lítio e a  $450^{\circ}\text{C}$  pelo magnésio (8).

O iodeto de berílio absorve amoníaco gasoso a frio, dando como produto final um pó branco de formula  $21_2\text{Be} \cdot 3\text{NH}_3$  (Lebeau) (3). Reage energeticamente com o anidrido acético e com grande parte dos compostos orgânicos oxigenados, tais como alcoóis, éteres, anilina, piridina, dando com estes dois últimos, produtos cristalizados (8).

Forma compostos duplos com os iodetos de chumbo e de bismuto.

Obtém-se:

- a) fazendo reagir vapores de iodo sôbre berílio aquecido ao vermelho sombrio;
- b) tratando carboneto de berílio aquecido a  $700^{\circ}\text{C}$  pelo ácido iodídrico; melhor será passar uma corrente de hidrogênio sêco juntamente com vapores de iodo sôbre uma mistura de óxido de berílio e carvão, aquecida a  $700^{\circ}\text{C}$ ; o iodeto formado é recolhido em recipiente previamente cheio de gás carbônico sêco.

#### Óxido de berílio: OBe

Apresenta-se: amorfo e cristalizado.

Na variedade amorfa, constitue o óxido comum.

É pó branco, infusível, insolúvel na água, solúvel nos álcalis e ácidos. É utilizado, embora de maneira restrita,

como material refratário (13). Segundo Wartenberg e Werth o ponto de fusão e o ponto de ebulição devem ser 2.570°C e 3.900°C respectivamente.

Obtém-se:

a) por ação direta do oxigênio sobre o berílio aquecido; a frio, esta reação é superficial, recobrindo-se o metal de uma tênue camada de óxido;

b) a partir dos compostos de berílio decomponíveis pelo calor; para alguns é necessário que se proceda em presença de ar; o cloreto, o acetato, o oxalato, o sulfureto, o carbonato etc., prestam-se à preparação do óxido de berílio. O nitrato de berílio calcinado em cadinho de platina produz o óxido correspondente; o sulfato de berílio aquecido ao vermelho branco, reduz-se a óxido, geralmente impurificado por traços de  $O_3S$  (2);

c) calcinando-se o hidróxido de berílio a 440°C; esta reação tem início nas proximidades de 280°C (8).

O carbono, o silício e o boro reduzem o óxido de berílio na temperatura do forno elétrico.

#### **Forma cristalizada:**

Densidade: 3,015 (Lebeau).

Forma cristais hexagonais, cuja dureza iguala a do córindon (3).

Obtém-se:

a) partir do óxido amorfo sublimando-o em altas temperaturas;



b) fundindo óxido amorfo com sulfatos alcalinos e separando-se os cristais por resfriamento (8).

Hidróxido de berílio:  $(\text{OH})_2\text{Be}$

Densidade: 1,909.

Quando recentemente precipitado apresenta-se sob forma de massa gelatinosa, branca, volumosa, semelhante à do hidróxido de zinco. É levemente solúvel na água, nos álcalis, nos carbonatos alcalinos e no álcool (3).

Apresenta-se sob diferentes estados alotrópicos, segundo o método de preparação; assim, conhecem-se as variedades  $\alpha$  e  $\beta$ . A variedade  $\alpha$  tem composição química determinada, cristaliza com uma molécula de água,  $(\text{OH})_2\text{Be} \cdot \text{OH}_2$ , e se obtém precipitando-se um sal solúvel de berílio por uma solução alcalina. A variedade  $\beta$  ou hidróxido gelatinoso é obtida pela precipitação do sulfato de berílio pelo amoníaco; contém uma quantidade variável de água, dependente da temperatura em que se operou (8).

A variedade  $\alpha$ , quando aquecida até  $200^\circ\text{C}$  mantém-se inalterada; entre  $200^\circ\text{C}$ - $280^\circ\text{C}$  perde parte da água de cristalização, possuindo porém, a possibilidade de reabsorvê-la da atmosfera, após resfriamento. Aquecida, porém, ao vermelho, transforma-se de forma irreversível em hidróxido anidro  $(\text{OH})_2\text{Be}$ .

A variedade  $\beta$ , pelo aquecimento perde água, e entre  $150^\circ\text{C}$ — $180^\circ\text{C}$  transforma-se na variedade  $\alpha$  (3).

Sulfureto de berílio: SBe

Densidade: 2,36.

É um corpo branco acinzentado; segundo Goldschmidt tem um índice de refração igual a 1,740. Cristaliza no sistema cúbico. É dificilmente solúvel na água, que o decompõe parcialmente (8).

Biltz observou nele certa fosforescência azul, atribuída por Tiede e Goldschmidt à presença de vestígios de ferro, quando obtido a partir dos elementos.

O sulfureto de berílio aquecido em presença do ar queima dando gás sulfuroso e óxido de berílio; decompõe-se quando exposto ao ar húmido e à ação do gás carbônico existente. É bastante estável em contacto com a água fria; o mesmo não se verifica com a água em ebulição.

O cloro transforma-o em cloreto, enquanto o bromo e o iodo não têm ação sobre o mesmo. Os ácidos, ainda que diluídos, o decompõem; o ácido nítrico inflama-o.

Obtém-se:

a) segundo Wöhler, a partir de seus elementos; uma corrente de vapor de enxôfre passando sobre o metal aquecido forma o sulfureto;

b) aquecendo o berílio entre  $900^{\circ}\text{C}$ - $1.000^{\circ}\text{C}$  em corrente de hidrogênio carregada de gás sulfídrico (Zachariasus (3).

Sulfito de berílio:  $\text{SO}_3\text{Be}$

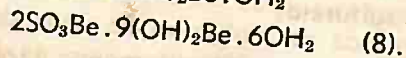
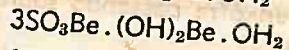
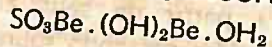
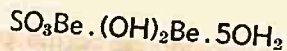
É sólido; apresenta-se sob a forma de placas hexagonais com brilho sedoso; decompõe-se pelo calor; sómente é estável quando guardado em ambiente seco; em presença de água hidrolisa-se rapidamente, dando origem a sais básicos ainda mal estudados, devendo ser provavelmente considerados, não como compostos definidos, mas como soluções sólidas de sulfito normal em hidróxido de berílio, com certo número de moléculas de água. Assim, obtém-se vários tipos dos chamados sulfitos básicos de berílio:

$\text{SO}_3\text{Be} \cdot (\text{OH})_2\text{Be} \cdot x\text{OH}_2$ ; apresenta-se pastoso, elástico como borracha, insolúvel em álcool;

$\text{SO}_3\text{Be} \cdot (\text{OH})_2\text{Be} \cdot 2\text{OH}_2$ ; obtém-se saturando pelo gás sulfuroso uma suspensão de hidróxido de berílio em água;

$3\text{SO}_3\text{Be} \cdot (\text{OH})_2\text{Be} \cdot x\text{OH}_2$ ; obtém-se dissolvendo o sulfito de berílio em água com o auxílio de gás sulfuroso, tendo em suspensão hidróxido de berílio  $(\text{OH})_2\text{Be} \cdot x\text{OH}_2$ .

De modo semelhante obtém-se outros compostos cujas fórmulas são as seguintes:



O sulfito de berílio anidro foi obtido por Berthier, Böttinger, Atterberg, Krüss e Morath, fazendo reagir gás sulfu-



roso dissolvido em álcool absoluto sobre hidróxido de berílio recentemente obtido. É solúvel em álcool (3).

### SULFATOS DE BERÍLIO

O sulfato de berílio existe nas formas anídra e hidratada, ligado a diferentes moléculas de água.

Sulfato de berílio anidro:  $\text{SO}_4\text{Be}$

Densidade: 2,443 (Petterson e Nilson).

É pulverulento, quasi insolúvel em água fria; solúvel em água quente.

Obtém-se:

- a) segundo Lebeau, fazendo-se reagir ácido sulfúrico concentrado sobre óxido de berílio; na operação final, o ácido em excesso não pode ser totalmente eliminado por evaporação sem o risco de uma decomposição parcial do sulfato obtido (Parson);
- b) empregando-se o hidróxido de berílio em lugar do óxido e utilizando o mesmo processo Lebeau;
- c) pela retirada de moléculas de água dos diversos sulfatos de berílio com graus diferentes de hidratação; entre  $380^\circ\text{C}$ - $400^\circ\text{C}$ , segundo Matignon e G. Marchal, a desidratação do sulfato tetra-hidratado conduz ao corres-



pondente sal anidro. O sulfato tetra-hidratado sob a ação do ácido sulfúrico perde sua água e póde ser lavado com água fria sem os riscos de nova hidratação; o resíduo pulverulento de sulfato anidro é sêco em dessecador.

O sulfato de berílio é estável ao ar até 560°C (Krauss e Gerlach).

### SULFATOS HIDRATADOS:

Segundo Krauss e H. Gerlach existem os seguintes sulfatos hidratados:  $\text{SO}_4\text{Be} \cdot 4\text{OH}_2$ ;  $\text{SO}_4\text{Be} \cdot 2\text{OH}_2$ ;  $\text{SO}_4\text{Be} \cdot \text{OH}_2$ .

#### $\text{SO}_4\text{Be} \cdot 4\text{OH}_2$ :

Obtém-se:

a) dissolvendo-se hidróxido de berílio puro em ácido sulfúrico de densidade 1,070 e aquecendo-se levemente.

A solução, se preciso, é concentrada em banho maria; pelo resfriamento depositam-se cristais que são lavados com álcool e sêcos sôbre papel de filtro.

b) hidratando-se o sulfato anidro com água quente; a solução é concentrada em dessecador com ácido sulfúrico, até o aparecimento dos cristais.

O sulfato tetra-hidratado é bastante estável à temperatura ambiente; exposto ao ar perde lentamente a água de hidratação e só depois de 14 dias verifica-se a perda de 0,0001gr para cada molécula-grama. Pelo tratamento com ácido sulfúrico concentrado pode ser transformado em sulfato anidro.

$\text{SO}_4\text{Be} \cdot 2\text{OH}_2$

Obtém-se:

a) aquecendo-se o sulfato tetra-hidratado a  $120^\circ\text{C}$ ; os cristais do tetra-hidrato perdem o brilho, conservando a forma (F. Krauss e H. Gerlach). Certos investigadores acharam que o bi-hidrato pode ser obtido em temperaturas menores; assim Matignon e Marchal verificaram a  $93^\circ\text{C}$  a transformação do tetra-hidrato em bi-hidrato;

b) deixando-se em repouso bastante tempo uma solução saturada a  $18^\circ\text{C}$  de sulfato tetra-hidratado com o dobro de seu volume de ácido sulfúrico.

$\text{SO}_4\text{Be} \cdot \text{OH}_2$

Segundo F. Krauss e H. Gerlach a existência do sulfato mono-hidratado é ainda duvidosa; parece existir quando se procura formar o bi-hidratado e o sulfato anidro. Kaltzo e Atterberg desidrataram o sulfato tetra-hidratado entre  $150^\circ\text{C}$ - $200^\circ\text{C}$  e o obtiveram (8).

$\text{SO}_4\text{Be} \cdot 30\text{H}_2$ ;  $\text{SO}_4\text{Be} \cdot 50\text{H}_2$ ;  $\text{SO}_4\text{Be} \cdot 60\text{H}_2$ ;  $\text{SO}_4\text{Be} \cdot 70\text{H}_2$ ;

Assinalamos ainda os sulfatos de berílio tri, penta, hexa e hepta hidratados; sua existência é ainda duvidosa e os processos de obtenção, falhos.

### SULFATOS BÁSICOS DE BERÍLIO:

Segundo vários pesquisadores, não são compostos químicos definidos e sim soluções sólidas obtidas pelo sulfato de berílio,  $\text{SO}_4\text{Be}$ , dissolvido em hidróxido de berílio,  $(\text{OH})_2\text{Be} \cdot x\text{OH}_2$  (L. Parsons). Os seguintes compostos enquadram-se na categoria dos sulfatos básicos:

$\text{SO}_4\text{Be} \cdot 4(\text{OH})_2\text{Be} \cdot 20\text{H}_2$ ;  $\text{SO}_4\text{Be} \cdot 2(\text{OH})_2\text{Be} \cdot 20\text{H}_2$ ;  
 $\text{SO}_4\text{Be} \cdot 5(\text{OH})_2\text{Be} \cdot 30\text{H}_2$ ;  $\text{SO}_4\text{Be} \cdot 5(\text{OH})_2\text{Be} \cdot 50\text{H}_2$ ;  
 $\text{SO}_4\text{Be} \cdot 7(\text{OH})_2\text{Be} \cdot 20\text{H}_2$ ;

em soluções aquosas, segundo N. V. Sidgwick e N. B. Lewis, esses sulfatos básicos devem ser considerados como possuindo iões complexos formados de agrupamentos de OBe junto ao berílio, agrupamentos esses que podem alcançar até o número 4:  $[\text{Be}(\text{OBe})_4]^{++}$ . As moléculas de OBe desses complexos podem ser, em parte, substituídas por moléculas de água (8).

Obtém-se: tratando-se uma solução aquosa de sulfato de berílio,  $\text{SO}_4\text{Be}$ , pelo hidróxido de berílio  $(\text{OH})_2\text{Be} \cdot x\text{OH}_2$ .

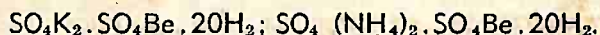
Das quantidades postas em jogo resultam compostos diferentes segundo se depreende das fórmulas acima. Sêcos a  $100^\circ\text{C}$ , apresentam-se sob a forma de massa mole

que, por resfriamento, endurece e toma aspecto vítreo. Pela calcinação transformam-se em óxido de berílio, com aumento considerável de volume (8).

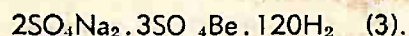
### SULFATOS DUPLOS DE BERÍLIO:

Obtêm-se facilmente pela simples mistura de soluções aquosas de sulfato de berílio e sulfatos alcalinos, desde que se correspondam as concentrações molécula a molécula; por evaporação do solvente obtêm-se corpos cristalizados.

Britton e Allmand estudaram os seguintes sulfatos duplos:

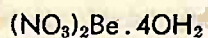


Atterberg conseguiu obter um sal duplo de berílio e sódio correspondente à seguinte fórmula:



### NITRATOS DE BERÍLIO:

Conhecem-se dois nitratos de berílio:



Ponto de fusão: 60,5°C.

É solúvel no álcool e no éter.



Obtém-se: dissolvendo-se hidróxido de berílio  $(\text{OH})_2\text{Be} \cdot x\text{OH}_2$ , ou carbonato básico de berílio, em pequeno excesso de ácido nítrico concentrado.

$(\text{NO}_3)_2\text{Be} \cdot 30\text{H}_2$

Obtém-se: pelo mesmo processo do nitrato quadri-hidratado ou ainda, segundo J. M. Ordway, tratando-se a solução de nitrato de bário por uma solução de sulfato de berílio e evaporando o filtrado em dessecador com ácido sulfúrico; obtém-se cristais que facilmente se liquefazem. Decompõe-se entre  $200^\circ\text{C}$ - $250^\circ\text{C}$  dando como resíduo o óxido correspondente.

Carboneto de berílio:  $\text{CBe}_2$

Obtém-se:

- a) aquecendo-se, em altas temperaturas berílio e carvão; a  $1.300^\circ\text{C}$  a reação é rápida;
- b) passando-se uma corrente de óxido de carbono sobre berílio aquecido à temperatura elevada;
- c) aquecendo-se uma mistura de óxido de berílio e carvão (forno de arco voltáico); o produto final contém cerca de 86% de  $\text{CBe}_2$ .

O carboneto de berílio tem cor cinzenta conseqüente do excesso de carvão; ao microscópio, entretanto, observam-se cristais amarelos.

Fischer e Brünner, partindo de uma mistura de óxido de berílio e carvão, aquecida a 1.900°C em atmosfera de hidrogênio, conseguiram um produto com 92% de carbono de berílio, de cor vermelho-tijolo:



Pela água, pelos ácidos diluídos e álcalis, o carboneto de berílio se decompõe(17).

Perclorato de berílio:  $(\text{ClO}_4)_2\text{Be} \cdot 4\text{OH}_2$

Cristalizado, apresenta-se sob a forma de agulhas incolores, extremamente higroscópicas. É solúvel em álcool, acetona e mistura álcool-éter.

Resulta da ação do ácido perclórico sobre óxido de berílio, ou ainda, da dupla troca entre perclorato de bário e sulfato de berílio, ambos em solução:



A solução saturada de perclorato de berílio tem aspecto xaroposo e guardada em dessecador com ácido sulfúrico deposita cristais em forma de agulhas finas; sua cristalização é facilitada pela presença de ácido perclórico livre (8).

Preparamos perclorato de berílio pelos processos acima descritos e ainda a partir do fluoreto duplo de berílio e sódio obtido segundo Copaux e ao qual já tivemos ocasião de fazer acentuadas referências no capítulo correspondente aos processos de desagregação do berílio.

Tratamos esse fluoreto duplo em cápsula de platina pelo ácido sulfúrico concentrado, eliminamos o ácido fluorídrico formado; dissolvemos o produto residual em água e após tratamento pelo amoníaco obtivemos o berílio precipitado sob a forma de hidróxido. Secamos e calcinamos este hidróxido até transformá-lo em óxido; com ácido perclórico concentrado e quente ( $d=1,67$ , cerca de 70%) obtivemos o perclorato.

Em nossos ensaios utilizamos perclorato de berílio obtido segundo o processo mencionado, a partir do minério berilo, quer pela desagregação com fluossilicato de sódio, quer pela fusão com carbonato de sódio. Em ambos os processos de desagregação obtivemos um produto puro que utilizamos para nossas experiências. Na transformação do hidróxido em óxido de berílio, bem como para a preparação do sulfato utilizado para a reação de dupla troca, adotamos o processo já citado.

Entre as propriedades interessantes do perclorato de berílio assinalamos o seu poder de dissolver a celulose. Procedemos a ensaios preliminares e verificamos perfeitamente esta propriedade em função da concentração e da temperatura.

Pelo processo clássico, separamos as celuloses  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  com o fito de estudar a solubilidade de cada variedade; para as celuloses  $\beta$  e  $\gamma$  procedemos a verificações qualitativas e constatamos a solubilidade de ambas.

Nos ensaios com a celulose  $\alpha$  utilizamos primeiramente perclorato de berílio cristalizado que por esmagamento, homogeneizamos com a celulose; a massa resultante não possuía as características do material empregado; esta mistura em grande parte se dissolve em água e, aque-



cida brandamente, carboniza com extrema facilidade. O resíduo calcinado queima a custa do oxigênio fornecido pelo perclorato e o resíduo final é de óxido de berílio.

Ensaíamos o perclorato de berílio, em solução a 90%, sobre a mesma variedade de celulose e observamos que pelo calor (97°C), dá-se em grande parte o mesmo fenômeno de carbonização já observado no ensaio anterior, embora mais lento. Não nos foi possível deduzir quaisquer resultados sobre o quantum de celulose solúvel em perclorato de berílio a 90% nestas condições. Prosseguindo em nossas tentativas, preparamos soluções de perclorato de berílio de concentrações diversas e ensaiamos pesos conhecidos de celulose com essas soluções, à temperatura ambiente ( $\pm 27^\circ\text{C}$ ). Deixamos os materiais em contacto pelo espaço de cinco dias, após os quais tratamos com água destilada (40 cm<sup>3</sup>), fervemos rapidamente e filtramos em Gooch tarado. A parte residual, depois de lavada com água quente, foi seca até peso constante e pesada. O quadro abaixo exprime nossos resultados:

Ensaio de solubilidade da celulose  $\alpha$  pelo perclorato de berílio

Celulose $\alpha$ em gr:	Perclorato de berílio %:	Volume das solu- ções de perclorato utilizado (cm <sup>3</sup> ):	Celulose $\alpha$ dissolvida %:
1,0454	90	5	5,33
1,2956	90	5	5,27
1,1200	80	5	2,78
1,3600	80	5	2,68
1,6100	70	5	2,59
1,4200	70	5	2,64
1,2118	60	5	2,60
1,2100	60	5	2,58



Procedemos a ensaios utilizando uma solução de perclorato de berílio a 90% como já havíamos feito nos ensaios anteriores, submetendo, porém, a mistura a um aquecimento entre 60°C-70°C durante 1-2 minutos, agitando para melhor homogeneizar a temperatura.

Os resultados, bem mais elevados, provam a influência da temperatura em operações semelhantes:

**Ensaio de solubilidade da celulose  $\alpha$  pelo perclorato de berílio entre 60°C-70°C**

Celulose $\alpha$ em gr:	Perclorato de berílio %:	Volume das solu- ções de perclorato utilizado (cm3):	Celulose $\alpha$ dissolvida %:
1,6980	90	5	17,80
1,8158	90	5	17,62

Nossos ensaios foram realizados com perclorato de berílio contendo pequena quantidade de ácido perclórico livre; nessas condições, pode parecer à primeira vista que a dissolução da celulose  $\alpha$  ensaiada prende-se a esse ácido que, como sabemos, é também um dissolvente desse material. Segundo Andress e Reinhard as soluções de ácido perclórico inferiores a 9,3 N não dão produtos de adição com a celulose; as que atingem ou ultrapassam aquela concentração formam um produto de adição correspondente à fórmula:  $2C_6H_{10}O_5 \cdot ClO_4H$ . A pequena quantidade de ácido perclórico livre existente em nosso sal seria, segundo esses pesquisadores, absorvida pela celulose e facilmente eliminada por lavagens sucessivas com água.

Inúmeros sais possuem a propriedade de dissolver a celulose tal qual o perclorato de berílio; a questão da solubilidade prende-se às seguintes propriedades desses sais: formar um hidrato, suas soluções aquosas possuírem grande viscosidade e seu calor de diluição ser positivo dentro de certos limites(30).

Submetemos à calcinação, em cadinho de porcelana, a celulose residual proveniente de nossos ensaios de solubilidade; no resíduo, depois de tratado pelo ácido sulfúrico, encontramos francamente o elemento berílio. Esta experiência nos fez supor a existência de resíduos de perclorato de berílio não eliminados pelas nossas consecutivas lavagens, quando procedemos ao ensaio. Passamos a novas verificações, tomando certa quantidade de celulose  $\alpha$  (2gr.), já tratada pelo perclorato de berílio e fervemos em dois litros de água destilada durante 24 horas, compensando as evaporações, de modo a chegar, no final de 24 horas, ao mesmo volume de líquido inicial. A celulose separada da água, foi lavada, depois seca e calcinada como no ensaio anterior; no resíduo, constatamos a existência de berílio. Concluimos que a celulose  $\alpha$  tratada pelo perclorato de berílio, conforme assinalamos, sofre uma dupla reação como esse sal: uma parte se dissolve e o resíduo celulósico retém pequena quantidade do perclorato. Na água em que fervemos a celulose  $\alpha$ , embora reduzida a um volume final de 5cm<sup>3</sup>, não constatamos o elemento berílio, provando-se, com este ensaio, a fixação do perclorato de berílio, em parte, pela celulose residual.

A celulose  $\alpha$  residual apresenta-se com aspecto bem diverso do aspecto primitivo; sua estrutura fibrosa é mais fina e ao tato é bastante friável. Assemelha-se às celuloses que sofreram os processos parciais de hidrólise, passando a constituir corpos não definidos, conhecidos sob o nome genérico de hidroculose.

Oxifluoreto de berílio:  $20\text{Be} \cdot 5\text{F}_2\text{Be}$

Peso específico a  $15^\circ\text{C}$ : 2,3.

Ponto de fusão:  $750^\circ\text{C}$ .

Incolor.

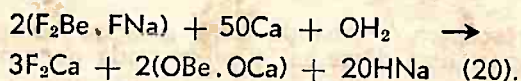
Higroscópico, formando com a água soluções cuja concentração máxima atinge 80%.

No processo Stock-Goldschmidt o emprêgo, para constituir o banho eletrolítico, de uma mistura de fluoreto de bário e de fluoreto duplo de berílio e sódio, justifica-se plenamente. As desvantagens oriundas da alta temperatura, bem como o enriquecimento do banho em fluoreto de bário são manifestas, e determinam um processo descontínuo.

O advento do processo eletrolítico do oxifluoreto de berílio, preconizado pela Sociedade Siemens & Halske, patentear o progresso atingido pela metalurgia do berílio, removendo os inconvenientes operatórios do processo Stock-Goldschmidt, e marcou mais um passo na conquista da solução do problema metalúrgico deste elemento de escolha. Lebeau teve a primazia na obtenção e descrição do oxifluoreto de berílio; obteve-o preparando primeiramente fluoreto de berílio, por dissolução do respectivo óxido em solução aquosa de ácido fluorídrico, e depois de eliminada a água da solução, submetendo-o à temperatura compreendida entre  $400^\circ\text{C}$ - $800^\circ\text{C}$ , do que resultou um composto residual identificado como oxifluoreto de berílio.

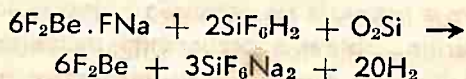


O minério berilo, composto predestinado, pela sua abundância, a ser fonte de berílio metálico, tem sido estudado quanto às possibilidades que oferece de ser transformado em fluoreto de berílio e, conseqüentemente, em oxifluoreto. Copaux idealizou a desagregação d'êste minério pelo fluossilicato de sódio, afim de obter o fluoreto duplo de berílio e sódio. A transformação do fluoreto duplo em oxifluoreto foi cabalmente obtida pela Sociedade Siemens & Halske pelo seguinte método: a solução aquosa de fluoreto duplo de berílio e sódio, obtida segundo Copaux, é tratada pela cal:



Por lavagens sucessivas com água e filtrações, separa-se o precipitado, composto de fluoreto e berilato de cálcio; tratado pelo ácido fluorídrico, o berilato de cálcio é transformado em fluoreto de berílio, enquanto o fluoreto de cálcio, permanecendo insolúvel, é facilmente separado por filtração. Evaporada a solução de fluoreto de berílio o sal residual é transformado pelo calor em oxifluoreto, segundo Lebeau.

Um processo interessante e bastante econômico para a obtenção do oxifluoreto de berílio foi estudado sob os auspícios da Companhia D'Alais, Frogés et Camargue: na solução de fluoreto duplo de berílio e sódio, faz-se reagir ácido fluossilícico e sílica precipitada:



O fluossilicato de sódio formado é separado e, depois de convenientemente sêco, empregado no ataque inicial do berilo pelo processo Copaux (20).



O fluoreto de berílio assim obtido, depois de sêco, é transformado em oxifluoreto.

### **Fluoreto duplo de berílio e sódio**

Os processos de obtenção do fluoreto duplo de berílio e sódio são, para a indústria metalúrgica do berílio, de extrema importância, constituindo ponto essencial, básico, sempre que se tem em vista partir do minério berilo.

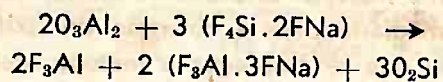
A importância desse sal é evidenciada por uma dupla finalidade: como material diretamente eletrolisável, e como produto intermediário para a obtenção do oxifluoreto de berílio, sempre que se empregue o método eletrolítico da Sociedade Siemens & Halske (1923).

Sob o ponto de vista químico, o berilo é bastante estável; sua desagregação pode ser conseguida pela fusão com hidróxido de sódio, com carbonato de sódio e com outros compostos semelhantes, sem contudo representarem essas fusões processos bastante satisfatórios para serem industrializados.

O único método eficaz e prático (Copaux, 1910) é baseado no aquecimento, em temperatura conveniente, de uma mistura íntima de partes iguais de berilo pulverizado e fluossilicato de sódio. Nessa reação, Copaux utilizou a ação desagregadora do fluoreto de silício formado, fluoreto esse conseqüente da decomposição térmica do fluossilicato de sódio. Verificou êle que embora essa decomposição se dê completamente a 750°C, a temperatura ótima de desagregação do berilo pelo fluoreto de silício é de 850°C.

Nas temperaturas compreendidas entre 650°C-700°C é possível obter uma desagregação semelhante, porém as reações são mais lentas, em consequência não só da fraca decomposição do fluossilicato de sódio, como da ação mais vagarosa do fluoreto de silício sobre o berilo; em compensação, o material resultante, menos aglomerado, presta-se melhor às operações finais de extração do fluoreto duplo formado.

Processam-se as seguintes reações:



A sílica e o possível óxido de ferro existentes não reagem, permanecendo inalterados. O tempo de reação é de algumas horas e o produto final apresenta-se endurecido, de cor vermelho-parda, variando a intensidade de coloração com o teor de ferro existente no minério empregado. Trituração e lixiviação com água quente seguem-se após completo resfriamento.

A solução resultante, fruto de repetidas lixiviações, contém fluoreto duplo de berílio e sódio; depois de mantida entre 40°C—50°C é submetida ao borbulhamento de uma corrente de ar com o fito de oxidar o possível fluoreto ferroso formado, decompondo-o por hidrólise em hidróxido férrico, facilmente separável por filtração; assim, o filtrado resultante, após evaporação, deposita cristais de fluoreto duplo de berílio e sódio,  $\text{F}_2\text{Be} \cdot \text{FNa}$  (20).

O ideal, na desagregação, é operar em mufla, dispondo o material de forma a poder ser revolvido com frequência, facilitando a ação do oxigênio do ar na transformação do ferro em óxido.

O emprêgo de mufla ou forno elétrico como meio de aquecimento, impõe-se, evitando os inconvenientes decorrentes da atuação dos produtos de combustão sobre o material; uma chama como fonte calorífica não é recomendável. O vapor de água gerado pela combustão é duplamente nocivo, hidrolisando parte do fluoreto de silício formado, dando sílica e ácido fluorídrico. O ácido fluorídrico resultante, atuando sobre o óxido de berílio, transforma-o em fluoreto; a sílica por sua vez, forma crosta na superfície do material, com evidente prejuízo da ação do ar como fator de oxidação (1).

Existem dois fluoretos duplos de berílio e sódio, correspondentes às formulas:  $F_2Be.FNa$  e  $F_2Be.2FNa$ . O primeiro, forma-se na desagregação do berilo pelo fluossilicato de sódio, quando o material desagregante atua em proporções que não permitem a formação excessiva de fluoreto de sódio; o segundo tem lugar sempre que se cristaliza o primeiro em presença de fluoreto de sódio, em excesso.

Executamos o processo Copaux em cadinho de ferro e em forno elétrico, controlando perfeitamente a temperatura. O cadinho de ferro, em semelhante operação, porta-se admiravelmente, e o material resultante é facilmente removível sem deixar grandes vestígios de corrosão. Um cadinho empregado em semelhante desagregação resiste perfeitamente a uma dezena de operações sucessivas e seu desgaste é bem mais acentuado externamente do que na parte em contacto com os materiais em reação.



Utilizamos berilo procedente do Estado de Minas Gerais, oriundo do distrito de São José de Brejaúba, município de Conceição, antigo Conceição do Sêrro, jazida da qual é concessionária a Companhia de Mineração de Brejaúba.

Submetemos esse minério a ensaios de desagregação pelo fluossilicato de sódio; tomamos amostras de dois gramas, previamente pulverizadas e homogeneizadas com o dobro de seu peso de fluossilicato de sódio; nossas experiências realizaram-se à 700°C e o tempo de desagregação foi de três horas. Depois de lixiviação, seguida de peroxidação do material dissolvido, obtida por meio de uma corrente de ar que se faz borbulhar na solução mantida entre 40°C-50°C, com o fito de acelerar a reação, obtivemos, evaporando o solvente, um resíduo cristalino, incolor, de fluoreto duplo de berílio e sódio,  $F_2Be.2FNa$ , isento de ferro e de alumínio. Verificamos que a corrente de ar, utilizada na peroxidação do ferro, tem efeito acentuado quando se opera a quente; a frio, a reação é vagarosa e ensaiamos a passagem de uma corrente de ar durante 12 horas sem obter a oxidação total do ferro existente.

O quadro abaixo ilustra nossas determinações:

Processo Copaux por nós aplicado ao berilo de Brejaúba (O resíduo obtido foi dessecado à 100°C até peso constante).		
Peso do berilo utilizado:	Peso do fluossilicato empregado:	Peso do resíduo obtido: $F_2Be.2FNa$
2,0 gr	4,0 gr	1,3903 gr
2,0 „	4,0 „	1,3898 „
2,0 „	4,0 „	1,3913 „
2,0 „	4,0 „	1,3914 „
2,0 „	4,0 „	1,3955 „
2,0 „	4,0 „	1,3896 „



Efetuamos, ainda, uma série de ensaios nos quais variamos o peso do fluossilicato de sódio em relação a um peso fixo de berilo, com o propósito de verificar a influência deste desagregante. O quadro abaixo retrata nossas experiências

(cada determinação representa a média de dois ensaios):

Influência dos teores de fluossilicato de sódio na desagregação do berilo.		
Peso do berilo em gr:	Peso do fluossilicato de sódio em gr:	Peso do resíduo em gr:
2,0	3,5	1,3863
2,0	3,0	1,1500
2,0	2,5	0,9928
2,0	2,0	0,9550
2,0	1,5	0,6634
2,0	1,0	0,6548
2,0	0,5	0,4250

Em experiências posteriores, verificamos que as proporções de fluossilicato de sódio em relação ao berilo, quando ultrapassam a relação 2:1, em nada influem sobre o aumento de rendimento do fluoreto duplo.

A dosagem do berílio metálico no produto por nós obtido acha-se condensada no quadro seguinte, onde se pode verificar o rendimento em metal, comparativamente ao teor de berílio do minério de Brejaúba.

---

**Determinação do berílio metálico no fluoreto duplo de berílio e  
sódio por nós obtido:**

---

15,9% de OBe	}	média 15,89% de OBe ou 5,7% de Be metálico
15,9% " "		
15,9% " "		
15,87% " "		

---

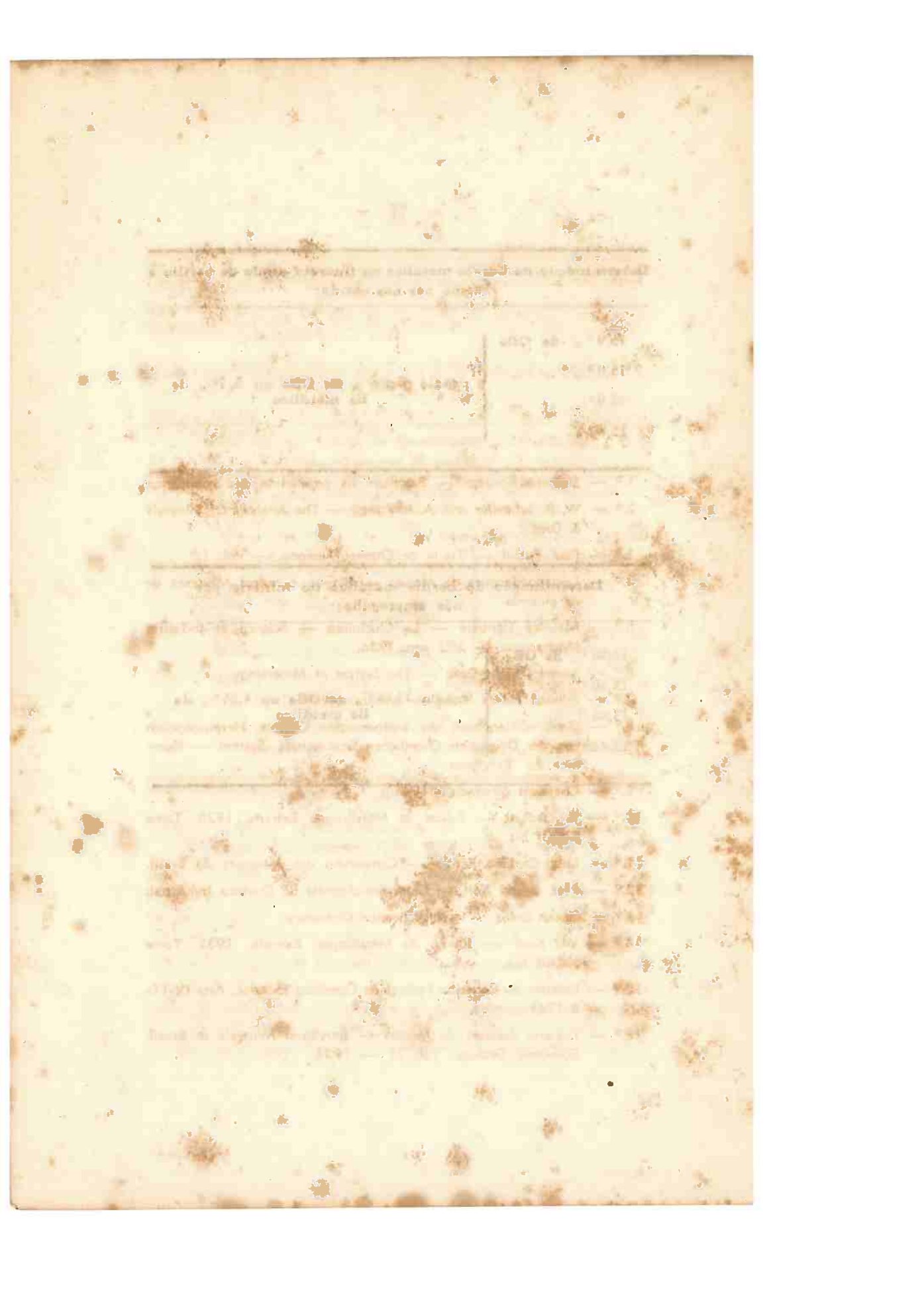
---

**Determinação do berílio metálico no minério por  
nós empregado:**

---

13,50% de OBe	}	média 13,48% de OBe ou 4,85% de Be metálico
13,50% " "		
13,45% " "		
13,48% " "		

---



## BIBLIOGRAFIA

- 1.º — Siemens Konzern — Beryllium its production and application
- 2.º — W. R. Schoeller and. A. R. Powell — The Analysis Of Minerals & Ores
- 3.º — Paul Pascal — Traité de Chimie Minérale — Vol. 1.º
- 4.º — Luciano Jacques de Moraes — Beryllio e outros Mineraes de de glucinio
- 5.º — Maurice Dérivé — Le Glucinium — Science et Industrie Mécanique — 20.º ano, 1936.
- 6.º — James Dwight Dana — The System of Mineralogy
- 7.º — Edward Henry Kraus — Mineralogy
- 8.º — Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. Herausgegeben von der Deutschen Chemischen Gesellschaft. System — Nummer 26: Beryllium.
- 9.º — Chemical Abstracts - 1941
- 10.º — R. Gadeau — Revue de Metallurgie. Extraits, 1935. Tome XXXII bis.
- 11.º — Luiz Caetano Ferraz — Compendio dos Mineraes do Brasil.
- 12.º — Prof. Bruno Kerl — Gran. Enciclopedia de Quimica Industrial.
- 13.º — Hackh Grant — Hack's Chemical Dictionary
- 14.º — W. Kroll — Revue de Metallurgie. Extraits, 1935. Tome XXXII bis.
- 15.º — Boletim do Conselho Federal de Comércio Exterior. Ano IV-11-8-1941
- 16.º — Luciano Jacques de Moraes — Beryllium Minerals in Brazil. Economic Geology. Vol. 28 — 1933.



- 17.º — Ullmann — Enciclopédia de Química Industrial. Seccion IV. Vol. VI.
- 18.º — M.G. Noble — Emplois industriels du béryllium. Révue de Fonderie Moderne — 1934.
- 19.º — J. Laissus — Le glucinium. — Bulletin de L'Association Technique de Fonderie — 1933.
- 20.º — Robert Gadeau — Le Glucinium. Revue de Metallurgie — Memoires — 1935, XXXII
- 21.º — C. L. Mantell — Industrial Electro-Chemistry. Chemical Engineering Series — 1940.
- 22.º — Ludwig Vanino — Präparative Chemie — 1.ª parte
- 23.º — Maurice Dérivé — Revue Des Produits Chimiques — 1934
- 24.º — R. W. Winters and L. F. Yntema — The preparation of Beryllium Chloride from Beryl. American Electrochemical Society. Transactions 1929 — Vol. LV.
- 25.º — Ministerio das Relações Exteriores do Brasil — Relação da Condições Geográficas, Econômicas e Sociais. 1940—1941.
- 26.º — Boletim do Conselho Federal de Comércio Exterior. N.º 7 e 8 — Fev.º, 1942.
- 27.º — J. Laissus — Diffusion du Glucinium dans les allages ferreux — Bulletin de L'Association Technique de Fonderie. 1937.
- 28.º — J. Laissus — Les Alliages de fer et de glucinium — Bulletin de L'Association Technique de Fonderie — 1937.
- 29.º — J. Laissus — La Diffusion du Glucinium dans le Nickel — Revue de Metallurgie. 1938. Tome XXXV.
- 30.º — V. Grinard — Traité de Chimie Organique. Tome VIII. Fasc. II.
- 31.º — E. Calvet — Berílio ou Glucínio. Química Inorganica. Vol. I.
- 32.º — V. Villavecchia — Dizionario di Merceologia. Vol. I.
- 33.º — Secretarias de Agricultura dos Estados do R. Grande do Norte e Baía.
- 34.º — Ronald J. M. Payne—Some attempts at making beryllium-magnesium alloys. The Journal of the Institute of metals. Vol. 49. 1932.

- 35.° — J. Laissus — Cementation du fer et des alliages ferreux par le glucinium. *Revue de Metallurgie*. — *Memoires*. 1935 — Tome XXXII.
- 36.° — Sloman H. A. — Beryllium and its Alloys. *The Metal Industry*. N.° 6. Fev.°, 1934.
- 37.° — Anonimo — Traitement du Béryl en vue d'en extraire le glucinium. *Le Génie Civil*. Agosto, 1931.
- 38.° — Paul M. Tyler — Recent Developments in Beryllium. *Metal Industry*. Vol. LIV N.° 14. 1939.
- 39.° — R. Rimbach and A. J. Michael — *Metal Progress*. Vol. 21. Maio, 1932.
- 40.° — *La Chimica e L'Industria* — Leghe di berillio. Soc. An. Processi Privative Industriali.
- 41.° — *Chemical Abstracts* — 1938.
- 42.° — *Chemical Abstracts* — 1939.



