

### Nota sobre as escórias encontradas no Castro de Carvalhelhos (1)

1 — *Análise Química* — A análise das escórias feita no Laboratório do Serviço de Análises do I. S. T. (2) forneceu os seguintes resultados:

Sílica ( $\text{SiO}_2$ ) . . . . .	21,46 %
Ferro (Fe) . . . . . 45,06	
Ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) . . . . .	64,43 %
Alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) . . . . .	9,34 %
Titânio ( $\text{TiO}_2$ ) . . . . .	0,96 %
Manganês ( $\text{MnO}$ ) . . . . .	0,40 %
Fósforo ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ) . . . . .	0,30 %
Enxofre (S) . . . . .	0,005 %
Cobre (Cu) . . . . .	vestígios
Estanho ( $\text{SnO}_2$ ) . . . . .	2,03 %

O boletim de análise contém a seguinte observação: “Apesar de se tratar de um produto muito rico em ferro, não é de eliminar a hipótese de se tratar de uma escória da metalurgia do estanho, dada a presença nítida deste elemento que não existe normalmente em minérios de ferro”.

2 — *Observação Macroscópica* — A observação macroscópica, da amostra que nos foi fornecida, mostra a existência de duas espécies de material: — Um muito poroso e de baixa densidade aparente, outro compacto e de elevada densidade.

Enquanto que o material poroso não é facilmente atraído pelo íman, o compacto tem elevada permeabilidade magnética.

Nos fragmentos porosos observam-se inclusões de quartzo.

3 — *Discussão* — Do conhecimento da análise química e da observação macroscópica é possível fazer algumas considerações a respeito destas escórias.

A composição química por si só tem muito pouco interesse no estudo de escórias. Admite que o ferro se encontra no seu máximo estado de oxidação, quando a elevada permeabilidade

(1) Colheita do Professor Doutor Santos Júnior.

(2) Análise fornecida pelo Prof. Eng.º A. Herculano de Carvalho, Director do Laboratório de Análises do Instituto Superior Técnico de Lisboa, a solicitação do Prof. Doutor Santos Júnior.

magnética observada indica a sua combinação como magnetite, não sendo de excluir a possibilidade de, pelo menos em parte, estar ligado à sílica formando silicatos — fayalite ( $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ ). Com os outros elementos passar-se-ão factos semelhantes. A alumina, por exemplo, resultará do próprio minério de ferro e encontrar-se-á sob a forma de alumina livre e/ou aluminosilicato de ferro. O estanho poderá encontrar-se sob a forma de estanho metálico livre (situação mais frequente), estannatos de ferro, ou uma liga Fe-Sn.

O estado de combinação dos constituintes dos leitos de fusão dependerá, principalmente, das temperaturas atingidas durante as operações de redução. Assim, será possível que nas escórias porosas venham a encontrar-se os constituintes originais ou os produtos resultantes das reacções em fase sólida. Não será de excluir a possibilidade de o  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ter sido em parte reduzido e no contacto com os grãos de quartzo ter dado lugar a fayalite. Nos fragmentos compactos, resultantes de solidificação a partir do estado fundido, os produtos obtidos corresponderão à mais elevada afinidade entre os constituintes. Com efeito, as reacções possíveis no estado sólido, são somente as exotérmicas e as que correspondem à combinação das substâncias em contacto.

Durante a fusão, os compostos resultantes de reacções no estado sólido dissociam-se e a combinação, no arrefecimento, será aquela que corresponde à maior afinidade química. No arrefecimento formar-se-ão, por isso, constituintes iguais ou diferentes dos obtidos por reacção no estado sólido, mas sempre com estrutura cristalina mais perfeita.

De estranhar nestas escórias, a não existência de cal, fundente hoje normalmente utilizado por ser mais barato e de mais fácil aquisição. Estranho é, igualmente, um tão elevado índice de basicidade. Este define-se como a relação  $\text{FeO}/\text{SiO}_2$ . De acordo com a análise química o seu valor seria:

$$i = \frac{\text{FeO}}{\text{SiO}_2} = \frac{57,68}{21,46} = 2,68$$

Na prática, o índice de basicidade das escórias da metalurgia do estanho está compreendido entre 1 e 1,3. Com efeito, sendo o estanho uma substância anfotérica dá com a sílica, silicatos de estanho e com os óxidos de ferro estannatos de ferro. O índice de basicidade deverá ser, por isso, escolhido de modo que a escória possa cumprir o seu papel de fundente e depurador, evitando tanto quanto possível, as perdas em metal.

De notar ainda um tão baixo teor em Sn das escórias. Normalmente, as perdas em Sn são bastante elevadas e cifram-se em valores que ultrapassam em geral 10% e atingem por vezes 40%.

A temperatura atingida em determinadas zonas do forno parece ter sido muito elevada, ultrapassando talvez os 1.300° C. Sendo assim, e admitindo que o operador do forno não dispunha da análise química das matérias-primas, usava como precaução minério de ferro em excesso. Como o ponto de fusão da magne-

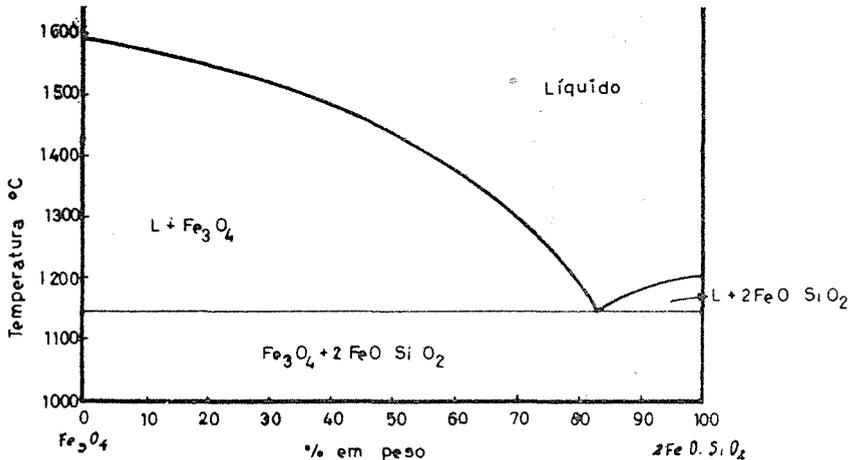


Fig. 1 — Diagrama de equilíbrio experimental do sistema  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-}2\text{FeO.SiO}_2$  (Segundo Ostrovsky e Olsansk — 1956).

tite é de 1.600° C haveria a garantia de que exclusivamente a parte do óxido de ferro, que pudesse combinar-se com a sílica no estado sólido poderia fundir. Na realidade a fayalite —  $2\text{FeO.SiO}_2$  — funde a 1.205° C quando no estado puro, mas forma-se por reacção no estado sólido a temperaturas de 990° C (WEGMAN) a 1.153 (LITVINOVNA). Por sua vez a fayalite pode dissolver magnetite (resultante da redução da hematite) baixando o seu ponto de fusão para 1.142° C (fig. 1).

Todas estas considerações, nos levam a formular a hipótese seguinte:— O leito de fusão usado seria constituído por um enorme excesso de fundente — minério de ferro — o qual só em parte foi digerido devido às temperaturas reinantes não serem suficientemente elevadas para que a digestão completa fosse possível. Por isso, uma parte importante do fundente não foi utilizado e daí a ilusão deixada pela análise química, de um índice de basicidade elevado e reduzidas perdas em Sn.

4 — *Observação Microscópica* — A observação microscópica destina-se a confirmar a hipótese anteriormente formulada.

Para a observação microscópica, várias amostras foram montadas em resinas polimerizáveis e em seguida serradas e polidas.

As superfícies polidas foram observadas e fizeram-se microfotografias dos aspectos mais interessantes.

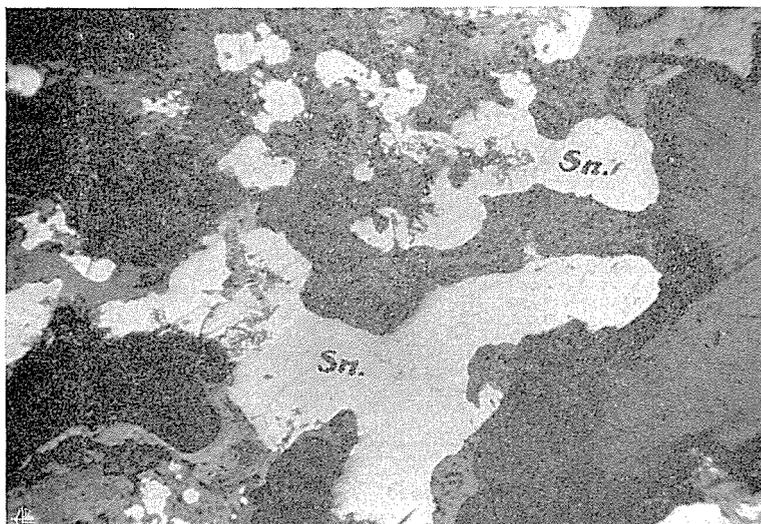


Fig. 2 — Microfotografia 1 mostrando estanho metálico ocupando os espaços vazios da estrutura formada por minério de ferro sinterizado. Amostra 1  
Luz reflectida natural. Ampl. 40 x

A microfotografia 1 (fig. 2) mostra estanho metálico ocupando o espaço aberto (cavidades, poros, fracturas) resultante da sinterização do minério de ferro usado com fundente. Este, só nas proximidades das inclusões de quartzo se apresenta fundido.

A microfotografia 2 (fig. 3) mostra uma estrutura mais compacta apresentando ainda alguns poros numa escória de fayalite em parte vitrificada, na qual existem cristais de magnetite mais ou menos corroídos.

A microfotografia 3 (fig. 4) devido à sua reduzida ampliação mostra uma massa porosa com várias inclusões esféricas de estanho metálico. A forma esférica destas inclusões demonstra que o estanho metálico foi a última substância a solidificar, a partir de um «magma» em que havia insolubilidade total dos dois compo-

mentos (escória-estanho) não só no estado sólido como também no estado líquido.

A microfotografia 4 (fig. 5) é uma ampliação da microfotografia 3. Nela se podem distinguir várias manchas claras e uma matriz em parte cristalizada (riscos) e em parte vítrea. Numa tentativa de determinar qual a composição da matriz procedeu-se ao ataque da

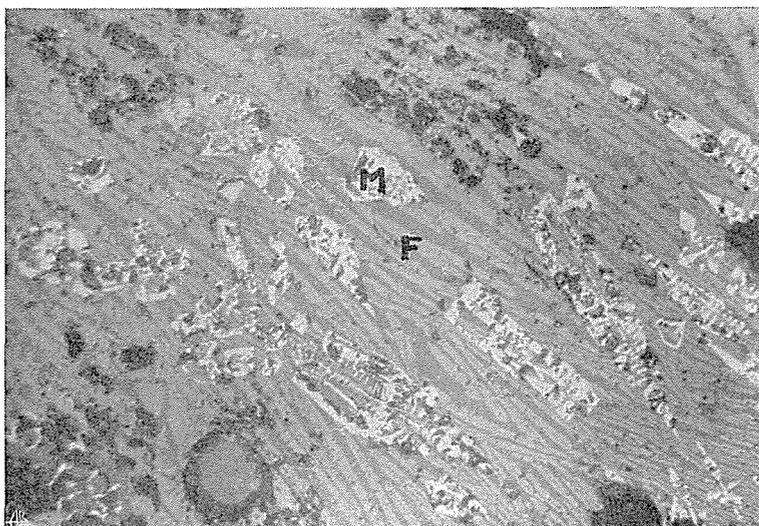


Fig. 3 — Microfotografia 2 mostrando grãos de magnetite bastante corroídos numa escória silicatada em grande parte cristalizada.

M — Magnetite — F — Fayalite Amostra 4  
Luz reflectida natural. Ampl. 160 x

amostra com  $\text{Cl NH}_4$  a 4%. A microfotografia 7 (fig. 6) mostra os glóbulos de estanho atacados e um aspecto da matriz em que sobressaem dendrites estreladas em vias de crescimento, de identificação difícil [ $\text{FeSn}_2$ (?)] e numerosos bastonetes (provavelmente silicatos) numa escória vítrea.

A microfotografia 5 (fig. 7) mostra uma zona da escória solidificada, com composição hipoeutética. Nela se distinguem dendrites de magnetite pró-eutética e um eutético magnetite-fayalite bem diferenciado. A fayalite apresenta-se cristalizada e a magnetite liga-se por vezes a magnetite pró-eutética.

Da observação das microfotografias parece poder concluir-se que a hipótese formulada é correcta. Ficará apenas por identificar

uma fase, de grande interesse, cuja composição terá que ser determinada radiograficamente.

Não restam dúvidas quanto à utilização de um óxido de ferro como fundente, o qual só em parte foi activamente utilizado durante a redução.

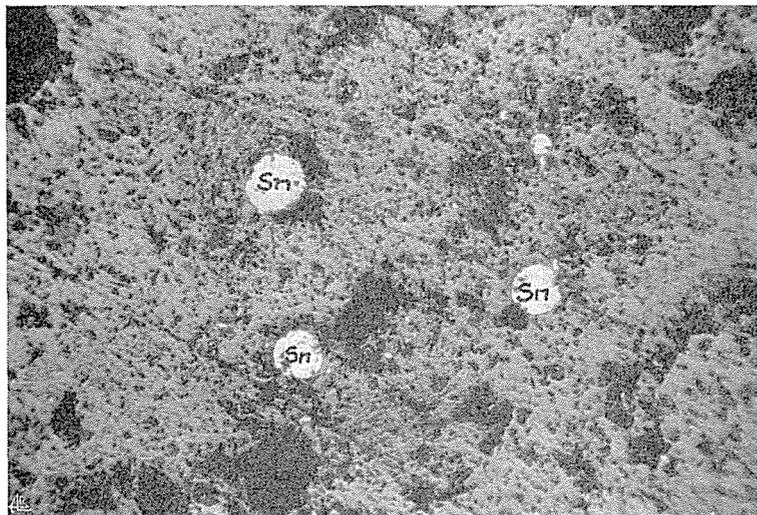


Fig. 4 — Microfotografia 3 mostrando escória porosa glóbulos de estanho metálico de forma esférica. Amostra 5  
Luz reflectida natural. Ampl. 40 x

Se a fase não identificada for uma liga Fe-Sn ficará confirmada a elevada temperatura reinante durante a redução e a relativamente elevada perda em Sn.

### Conclusões

1.º — Da análise química, observação macroscópica e observação microscópica, verifica-se que o fundente utilizado foi um óxido de ferro (hematite ou limonite);

2.º — O elevado índice de basicidade  $\left(\frac{\text{Fe O}}{\text{Si O}_2}\right)$  é apenas aparente pois, há uma importante quantidade de óxido de ferro que não tomou parte no processo;

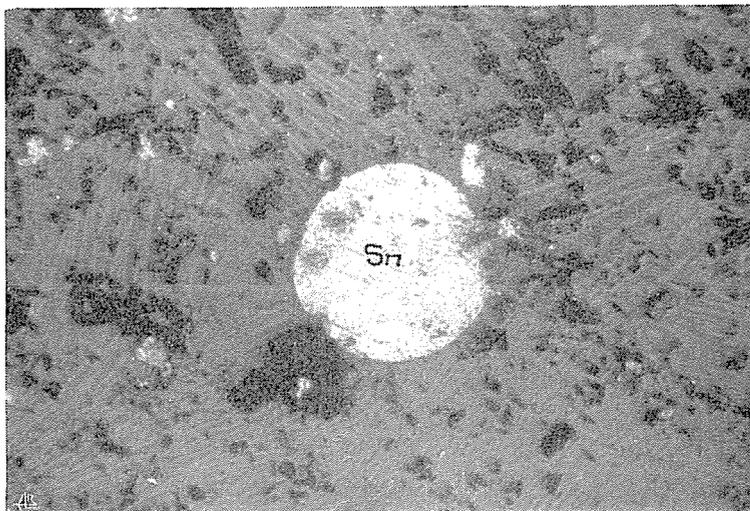


Fig. 5 — Microfotografia 4. Pormenor da microfotografia anterior mostrando um glóbulo de Sn metálico numa escória diferenciada e em parte cristalizada. Pequenas manchas claras de difícil diagnose. Luz reflectida natural. Ampl. 160 x

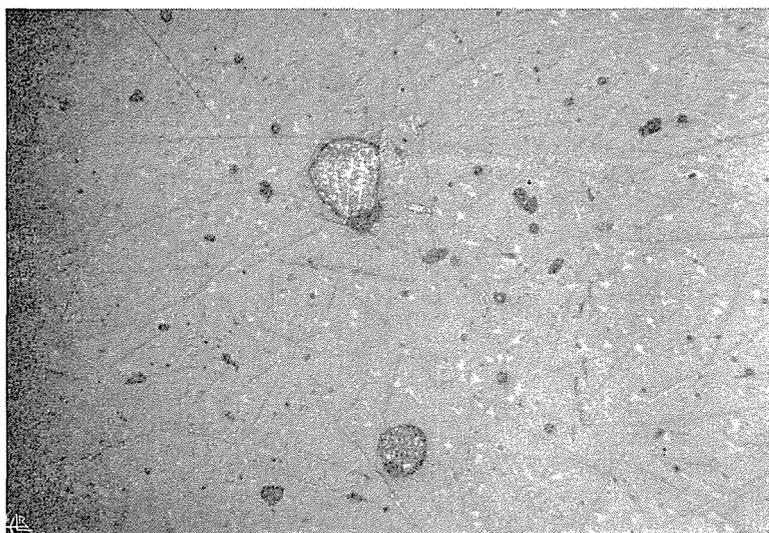


Fig. 6 — Microfotografia 7 — Aspecto da amostra 5 depois de ataque com  $\text{Cl NH}_4$  a 4 0/0. Mostra glóbulos de estanho metálico atacados e pequenas dendrites estreladas [ligam<sup>to</sup> Fe-Sn (?)] numa matriz com bastonetes mais ou menos desenvolvidos. Luz reflectida natural. Ampl. 80 x

3.º — A perda em estanho, bastante baixa, é também aparente, devido às considerações formuladas no número anterior;

4.º — A observação da fracção compacta das escórias revela que se devem ter atingido elevadas temperaturas no forno ( $> 1.300^{\circ}\text{C}$ ) o que dá lugar, normalmente, a perdas elevadas em Sn;

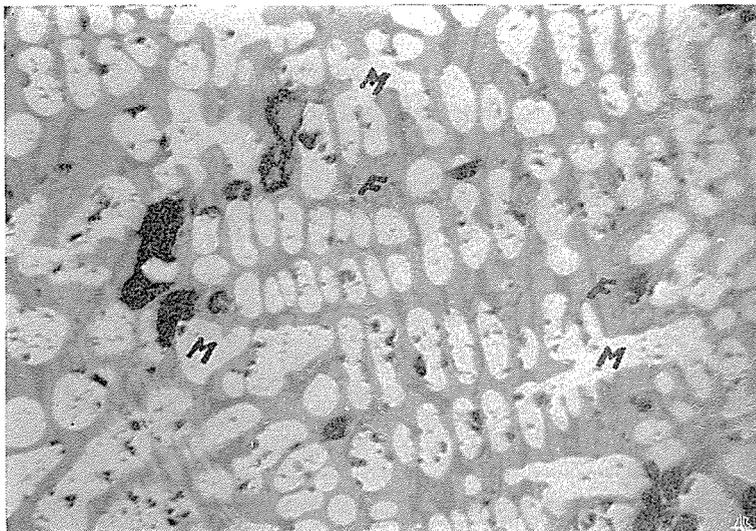


Fig. 7 — Microfotografia 5 — Amostra 7. Revela o aspecto da solidificação de uma liga  $\text{Fe}_3\text{O}_4 - 2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$  de composição hipoeutética. A escória-fayalite — está quase completamente cristalizada. Dendrites de magnetite de geração pró-eutética ligadas a magnetite eutética são observadas. Luz reflectida natural. Ampl. 160 x

5.º — Uma análise de alguns fragmentos compactos poderia ter interesse na confirmação da afirmação anterior;

6.º — A utilização de um excesso de óxido de ferro, se se pode considerar como antieconómico, revela, no entanto, um conhecimento importante do mecanismo de redução e fusão. A utilização de um excesso de óxido de ferro corresponde a uma maneira engenhosa de colmatar a falta de conhecimento da composição química do minério de estanho, principalmente do seu teor em  $\text{SiO}_2$ .

HORÁCIO MAIA E COSTA

Eng.º de Minas (U. P.)  
Assistente da Faculdade de Engenharia  
Bolseiro do I. A. C.