

MEMORIA

SOBRE A NECESSIDADE DA CREAÇÃO

DA

INDUSTRIA METALLURGICA

DO

ANTIMONIO
biblioteca EM RIA
PORTUGAL



AVEIRO

IMPRESA AVEIRENSE

1890

MEMORIA

bibRIA

Reg. 060766

MEMORIA

SOBRE A NECESSIDADE DA CREAÇÃO

DA

INDUSTRIA METALLURGICA

DO

ANTIMONIO

EM
bib**R**IA
PORTUGAL



AVEIRO

—
IMPRESA AVEIRENSE

—
1890

bibRIA

MEMORIA

«Pratica-se entre nós parte da metallurgia do cobre e em acanhadas proporções a do chumbo, estanho, prata e ouro, mas a maior parte dos nossos mineraes são exportados para os tornarmos a receber depois de terem soffrido lá fóra transformações que constituem outras tantas industrias que já era porventura tempo de crear entre nós.» (1)

Exprimem claramente estas palavras dos distincto engenheiro e habil conductor de minas, que elaboraram o catalogo descriptivo referente ás industrias mineiras na Exposição de 1888, um facto de ha muito evidenciado; mas a que urge pôr termo, não por méra questão de patriotismo, mas porque o raciocinio e a analyse dos factos levam a concluir que a riqueza mineira do nosso paiz é bastante grande para que Portugal tenha justificada importancia no mercado dos metaes.

Foi com effeito a exposição mineira de 1888 uma revelação para o proprio paiz, que, na

(1) Vid. Exposição nacional das industrias fabris, realisada na Avenida da Liberdade em 1888 — Catalogo descriptivo da secção de minas. — Grupos I e II coordenado sob a direcção de José Augusto C. das Neves Cabral por Severiano Augusto da Fonseca Monteiro e João Augusto Barata, pag. 19.

sua maioria, ignorava as grandes riquezas, que contém o seu sólo; e, embora se não possa por ella ajuizar dos progressos, que n'este ramo da actividade industrial se tem desenvolvido entre nós, convém lembrar que esta industria é bastante importante para que no biennio de 1884-85 a produção em minerios e combustiveis fosse em media e numeros redondos de 123:500 tonelladas metricas, representando um valor de 1:327 contos de réis, produzindo um lucro, que pôde avaliar-se em 422:500\$000 réis e rendendo para o Estado a somma de 21:200\$000 rs. (1)

Não basta porém desenvolver a industria extractiva. Como complemento indispensavel da lavra de minas está a metallurgia. Esse o motivo porque se passa a expôr a conveniencia de estabelecer uma officina metallurgica, com séde no Porto.

Quem lançar os olhos para o mappa da região mineira do Douro, appenso ao catalogo descriptivo já citado, observa a grande quantidade de minas de carvão e antimonio principalmente, que se encontram entre o rio Douro e a linha do caminho de ferro do Minho e Douro; isto é, nos locaes d'onde o transporte será relativamente facil, quer pela via fluvial, quer por terra. Maior importancia ainda adquirirá a cidade do Porto, quando se prolongar a linha de Mirandella a Foz Tua até á região mineira do districto de Bragança, d'onde transportará os productos das minas de Valle da Mulher, Candedo, Cabecinho do Prado, Ribeira de Ma-

(1) Vid. ob. cit. pag. 19.

ções e outras (1) e ainda quando se construir a rede ferro-viaria de Tras-os-Montes, que fará affluir á principal cidade do norte do paiz, de Moncorvo o ferro em tão grande quantidade que, a respeito d'elle, se lê no Catalogo já citado. «E' indubitavel que as minas de ferro de Moncorvo possuem uma quantidade de mine-rio capaz de alimentar uma grande industria» (2); de Bragança, o estanho, que, apesar de abundante, não tem tido lavra desenvolvida por causa das más condicções de transporte do mine-rio (3); de Macedo de Cavalleiros e Bragança, o chumbo, cujo transporte da mina de Chacim até á estação de Mirandella n'um percurso de quarenta kilometros custa 2\$500 réis por tonelada de mineral (4) e por fim o marmore e o alabastro das pedreiras de Santo Adrião, que já se tem applicado em algumas construcções de luxo e cuja exploração «é uma empreza de grande futuro pela magnifica qualidade dos seus productos, tendo só a luctar com maus trans-portes.» (5)

O ennucciado de todas estas riquezas mi-neraes já de si faria conceber a importancia que pôde tomar o Porto como mercado de me-taes, se a descripção que das riquezas metal-liferas da região do Douro se faz no Catalogo

(1) Vid. Catalogo descriptivo já citado pag. 216 e seg.

(2) Vid. ob. cit. pag. 29.

(3) Vid. ob. cit. pag. 161.

(4) Vid. ob. cit. pag. 171 e 172.

(5) Vid. ob. cit. pag. 437.

descriptivo da Exposição de 1888 não viesse em apoio d'esta asserção. Com effeito eis a descripção que se encontra a pag. 224 e seguinte d'aquelle notabilissimo trabalho.

REGIÃO DO DOURO

O terreno occupado por esta região não tem menos de 10 kilometros de largura por 60 de comprimento e forma uma grande faxa, que desde alem de Vallongo se estende para SE. até ao concelho de Castello de Paiva. Compõe-se das rochas estratificadas mais antigas, isto é, dos schistos pertencentes aos periodos siluriano, cambriano e laurentiano.

Os schistos argillosos tegulares, cinzentos escuros, os schistos argillo-talcosos, os argillo-micaeos, os schistos mais ou menos siliciosos, as grau-wackes mais ou menos finas e siliciosas, e, finalmente, as quartzites, são as rochas sedimentares que constituem as formações geologicas que encerram os jazigos metalliferos de toda esta região. Não é raro encontrarmos distinctos exemplares de conglomerados, schistos e grès, que denotam a presença do terreno hulheiro. Effectivamente uma bacia carbonifera, cuja largura varia n'algumas centenas de metros, se estende na direcção N. 30° O., n'uma distancia de 60 kilometros.

A disposição orographica de todos os accidentes principaes é sensivelmente a mesma, e podemos considerar todas as rochas sedimentares d'esta região metallifera muito proximamente concordantes com a orientação media das cumiadas das serras. N. 10° O. magnetico, pondo de parte os numerosos desvios de orientação, devidos a infinitos con-

torcimentos e deslocações que essas rochas soffreram ao serem levantadas dos niveis em que foram depositas para tomarem o relevo, que ora teem, e constituirem massiços com alguns centos de metros de altura, acima do nivel actual das agoas do Oceano.

N'esta faixa de terreno schistoso em que se encontram numerosos veios de quartzo, geralmente metallisados pela stibina (sulfureto de antimonio) e pelo ouro nativo, não se observa um phenomeno bastante vulgar na maior parte das regiões mineiras conhecidas no nosso paiz e no estrangeiro, que é o parallelismo dos filões metalliferos ou de grupos d'esses filões.

Na região antimonifera do Douro os jazigos correm em todos os rumos e as suas inclinações são variadissimas. Parece-nos extremamente difficil, se não impossivel, estabelecer systemas e determinar caracteres differenciaes dos individuos de cada systema.

A falta de parallelismo das fendas seria devida aos enormes impulsos produzidos pela formação das rochas eruptivas, os gránitos, que se encontram tanto a E. como a O. ? E' muito possivel e até bastante accetavel que tenha sido essa a causa.

Um outro facto, que se observa em muitas regiões mineiras, é que todos os filões que correm em determinados rumos são sempre mais ricos na sua metallisação do que aquelles cuja direcção é differente. Este facto tambem não succede n'esta região. Encontram-se filões bem metallisados correndo em direcções diversas e formando por vezes um angulo de 90°.

Assim tambem n'estes jazigos se não observa relação alguma entre a sua maior ou menor metal-

lisação e o seu pendor, quer no sentido quer na amplitude.

Egualmente ao que succede em todos os jazigos ainda mesmo nos mais productivos, é o andamento regular d'estes filões, tanto em direcção como em profundidade, sujeito á successão de zonas alternadamente pobres e ricas, pois é sabido que a regularidade geometrica e a continuidade absoluta da metallisação são excepções rarissimas na lavra dos filões.

Muitas vezes zonas de uma esterilidade absoluta são immediatamente seguidas por concentrações metallíferas de extraordinaria riqueza, e é esta a regra geral no andamento de todos os filões da região antimonifera do Douro.

Os romanos exploraram em larga escala todo este territorio desde a serra de Santa Justa, em Valongo, até ás margens do rio Arda, no concelho de Castello de Paiva. Foi enorme a lavra e attingiu proporções collossaes. Em nenhuma região do paiz se encontram trabalhos antigos tão profundos, tão extensos e com desmontes tão desenvolvidos. É difficil precisar as epochas de lavra e dizer qual a substancia metallifera que despertou a cobiça dos romanos, mas não nos parece que fosse o antimónio, pelas limitadas applicações que tinha na antiguidade, é muito mais provavel que fosse o **OURO** o objecto principal da sua exploração. Numerosos apparatus de trituração, restos de fornos e até indicios da lavagem do ouro, attestam a nossa ultima asserção e demonstram um grau notavel de adiantamento na arte de minas e na metallurgia.

Na mina de Cabranca, nas margens do Arda, encontrou-se um forno com escorias siliciosas e antimonias e existe um plano inclinado talhado na

rocha com sulcos abertos em diversos sentidos, o qual consideramos restos da lavagem do ouro.

Os vestígios de trabalhos antigos foram os indícios quasi geraes que guiaram os modernos descobridores e os incitaram a manifestar a maior parte das minas de antimónio onde se está exercendo actualmente a nossa actividade industrial mineira.

A mina de Valle de Achas e Ribeiro da Igreja, descoberta em 1807 nunca teve lavra desenvolvida nem deu lucros de modo a chamar a attenção dos capitalistas. Data de 1865 o começo da lavra da mina de antimónio de Mont'Alto e foi o estado prospero em que durante muitos annos se manteve esta mina que deu logar á procura e descoberta de jazigos simillhantes n'esta região, os quaes começaram a ser manifestados em 1877, augmentando constantemente o pedido de concessões, principalmente depois da descoberta do ouro, em 1880, nas minas da Tapada e Ribeiro da Serra e, em 1881, na mina de Mont'Alto, chegando-se á conclusão de que quasi todas as gangas quartzosas da maior parte dos jazigos de antimónio da região do Douro o conteem em quantidade apreciavel para merecer a pena o seu tratamento ou a sua exportação. Hoje o campo metallifero da região que descrevemos está quasi totalmente coberto de concessões, muitas em lavra activa e uma grande parte em reconhecimento e pesquisas.»

Por esta descripção se vê o quanto será proveitoso para o paiz o estabelecimento d'uma officina para o tractamento metallurgico do antimónio, não só pela importancia remuneradora que pode trazer-lhe a fundição do antimónio, mas ainda pelo ouro que se recolherá e

que, actualmentê, é obtido pelas fundições estrangeiras, que compram o minerio d'antimonio, sem pagar o ouro, que elle contém.

Segundo analyses, a que se dedicou um dos abaixo assignados, encontra-se em cada kilogramma de minerio de antimonio, em media, nove centigrammas de ouro ou seja noventa grammas por tonellada. Regulando o preço do antimonio em 1887 em numeros redondos por 47\$000 réis a tonellada e sendo o preço do ouro em egual anno de 600 réis a gramma pode afoitamente dizer-se que só com a exportação do antimonio das minas da região do Douro perdeu o paiz a importante somma de **109:350\$000** rs. que é ao que corresponde o valor do ouro contido nas 2025 tonelladas de minerio que n'aquelle anno produziram as minas de Mont'Alto, Tapada e Valle d'Achas.

Para obviar a este estado de coisas é que os abaixo assignados veem propor o estabelecimento d'uma fundição de antimonio.

II

Antes de se estudarem os processos metallurgicos do antimonio, convém indicar algumas das suas applicações industriaes mais conhecidas.

Uma das propriedades mais caracteristicas d'este metal é a de se ligar facilmente com outros metaes e, de resto, todas as applicações industriaes d'elle se baseiam n'esta propriedade, que justificaria a opinião d'aquelles que fazem derivar o nome d'elle das duas palavras gregas *anti* (anti) *mnos* (só.) A's ligas que com

elle se fabricam communica geralmente a sua fragilidade e muitas d'ellas endurece-as, conforme succede com os caracteres de imprensa.

Na liga para os typos de imprensa usam-se 4 a 5 partes de chumbo por 1 de antimonio, devendo augmentar-se a proporção de antimonio, quando se querem fundir placas stereotypicas, que precisam de ser mais duras, attendendo a que teem que servir para muito mais tiragens e que não precisam de tanta flexibilidade como os typos soltos.

A melhor liga porém de caracteres de imprensa compõe-se geralmente de 78 partes de chumbo, 12 de antimonio, 9 de estanho e 1 de cobre. Esta liga é mais dura, menos quebradiça e mais fuzivel do que a precedente. Os caracteres que dá são mais suaves, o que melhor os apropria para a impressão, mas convém notar que esta liga ainda é bastante cara.

Outra applicação importante d'este metal encontra-se nas baixellas imitando a prata, que diariamente se tornam mais vulgares e facilmente são adquiridas, attenta a sua barateza, pelas classes menos abastadas. (1) Entre essas ligas notam-se o *britannia*, que se compõe de 9 partes de estanho e 1 de antimonio, o *metal da rainha* composto de 75 partes de estanho, 8 de antimonio, 8 de bismutho e 9 de chumbo, o *peltre* muito usado nos paizes pobres d'Allemanha e que se forma com 100 partes de estanho e 17 de antimonio.

(1) Vid. Revista de la Exposicion Universal de Paris (1889) F. L. Dumas director L. de Fourcaud redactor em chefe (ed. hespanhola) pag. 342.

Tambem se tem empregado ha alguns annos sob o nome de *antifriiction* nas chumaceiras dos wagons de caminhos de ferro substituindo os bronzes. Alem de mais baratas estas chumaceiras são muito mais duradouras do que as de bronze.

Ainda para os eixos de outras machinas tem esta liga a vantagem de se fundir sobre o proprio eixo que ha de descansar na chumaceira composta da *antifriiction*, de maneira que se economizam as despezas de polido e ajuste, a que dão lugar as chumaceiras de bronze. Pela sua dureza a *antifriiction* destroe-se pouco pelo attricto. (1)

Outras applicações industriaes tem as combinações do antimonio, porque o oxydo de antimonio, por exemplo, usa se na preparação do vermelho de anilina, producto de um emprego vulgarissimo na tinturaria. Na pintura tambem se tentou empregal-o em substituição do branco de zinco, mas ainda esta applicação não entrou no dominio da pratica, certamente pelo preço elevado do antimonio. O sulfureto tem igualmente usos embora restrictos, principalmente no fabrico das polvoras especiaes e dos fulminantes.

Pela fixidez que communicam ás côres, de cuja composição fazem parte, tem os compostos d'este metal algumas applicações na pintura. O amarello de Napoles e o vermelho de ci-

(1) Para outras applicações ainda pode ver-se Barinaga y Corradi — *Curso de metalúrgia especial explicado en la Escuela de Minas de Madrid*, pag. 77 e seg.

nabrio d'antimonio são a prova d'esta asserção. (1)

E' certo porém que se até agora não tem havido mais applicações d'este metal é isso devido ao seu preço elevado, por isso que, se se obtivesse em outras condições de barateza, decerto que de ha muito seria empregado, por exemplo, na galvanisação dos metaes oxydaveis conforme propôz Mr. Simonin.

III

Raras vezes se encontra este mineral na natureza ou isolado ou em antimonietos simples. Geralmente o minerio appresenta-se em combinações complexas que, além do metal, contem prata, chumbo, ferro, cobre etc. e, em muitas occasiões ainda, enxofre e arsenico.

O principal minerio de que se extrahе o antimonio é o sulfureto designado pelos mineralogistas com o nome de *stibina* ou *stibnite* e que se appresenta em cristaes prismaticos encimados por pyramides (2) revestindo uma structura prismatoide fibrosa divergente (3)

(1) Vid. R. Wagner — *Nouveau traité de Chimie Industrielle* traduc. francesa do Dr. L. Gauthier vol. 1.º pag. 137 e 138.

(2) Vid. de Lapparent *Cours de Minéralogie* pag. 447.

(3) Vid. Dr. Gonçalves Guimarães *Tratado elemental de Mineralogia* pag. 97 e Ed Jannettaz *Les roches* pag. 433.

N'este minerio encontra-se 72,80 por cento de metal. (1)

A *berthiéríte* é um metasulfantimoni- to (2) isto é um sulfureto duplo de antimónio e ferro com uma riqueza variavel de antimónio aonde se encontram de 53 a 61 por cento de metal. (3)

A *valentinite* ou *exitela* e a sua variedade a *senarmontite* são oxidos de antimónio da formula chimica $Sb^2 O^3$. Encontram-se na provincia de Constantina (Algeria) em cristaes ou massas compactas, aonde se acham cerca de 84,32 por cento de antimónio. (4) A maior parte é consummida na fabrica de Septêmas de que adeante se fallará. Crystalisa em prismas brancos brilhantes pertencentes ao systema inequiaxial (Leeson) (5), prismatico (Miller) ou orthorhombico (Haussmann) (6) quando se apresenta sob a forma de exitela e em octaedros esbranquiçados e translucidos de brilho resinoso na senarmontite. (7)

Longamente veem descriptas as propriedades chimicas d'este metal e dos seus compostos no tractado de chimica de William Odling e por isso se dispensa tanto essa descripção como as classificações e nomenclatura dos

(1) Vid. Barinaga y Corradi ob. cit. pag. 64.

(2) Vid. W. Odling *Manual of chemistry* e tradueç. franceza do Dr. Ed Willm primeira parte pag. 426.

(3) (4) Vid. Barinaga y Corradi ob. cit. pag. 64.

(5) Vid. W. Odling. ob. cit. pag. 24.

(6) Vid. Dr. G. Guimarães obr. cit. pag. 46.

(7) Vid. W. Odling ob. cit. pag. 47 e de Lapparent ob. cit. pag. 447.

saes duplos d'antimonio e outros metaes, que menciona o livro referido, (1) convindo porem lembrar a propriedade de que se serve a analyse qualitativa para o revelar.

Em qualquer soluçào em que exista o antimonio, conhece-se sempre por meio da capsula ou lamina de platina em presença do acido chlorhydrico e do zinco. Para realizar a experiencia basta lançar uma gota da soluçào, que contiver o metal, sobre a placa ou capsula de platina, junctar-lhe uma gota de acido chlorhydrico e depois um pequeno pedaço de zinco. A reacçào dá-se immediatamente formando mancha negra, que é composta do metal, que se liberta, adherindo á platina. Nas analyses chemicas o processo empregado é o seguinte. Dada a soluçào aquosa de um sal, para se saber se contem antimonio, acidula-se com algumas gotas de acido chlorhydrico, juncta-se-lhe em seguida acido sulphydrico e aquece-se levemente continuando a juntar acido sulphydrico bastante para que se evidencie o cheiro d'este reagente. Se o precipitado resultante da reacçào tiver a côr alaranjada pode concluir-se que a soluçào contem antimonio, que se precepita no estado de sulfureto e para revelar o metal bastará empregar uma gota do liquido primitivo na reacçào caracteristica da capsula de platina, como acima se referiu. (2)

(1) Vid. W. Odling. ob. cit. pag. 408 e seg. e especialmente pag. 426.

(2) Para a analyse qualitativa do antimonio vid. Santos Silva—*Elementos de analyse chimica qualitativa* pag. 72 e seg. e pag. 82, 83 e 84.

IV

Os processos industriaes até hoje seguidos para obter o regulo (1) de antimónio consistem em fundir o metal liquatando-o previamente ou sem previa liquação.

O methodo de liquação previa emprega-se para os sulfuretos e tem por fim separal-os das gangas que os envolvem e que forem menos fusiveis do que o minerio. Obtido o sulfureto fundido, é em seguida reduzido por meio do ferro e d'um sal alcalino, que tem por effeito auxiliar a formação de escorias. Foi durante largo tempo o unico methodo empregado e por isso existem muitissimos processos para conseguir a liquação que se pode fazer em cadinhos ou fornos de reverbero.

Por serem pouco economicos os methodos de fundição em cadinhos seguidos no Hartz (Wolfsberg, na Allemanha) e em França (Malbosc, methodo antigo e La Lincouln) (2) não se descrevem nem tão pouco o processo de Schmölnitz, na Hungria, que é identico áquelle que se emprega em La Lincouln e que embera rea-

(1) Os alchimistas attribuiram ao antimónio grandes virtudes e fundaram n'elle as suas melhores esperanças para a descoberta da pedra philosophal. Pela facilidade com que este metal se liga com o ouro deram-lhe o nome de *regulus* (pequeno rei) attribuindo-lhe um pouco da nobreza com que exornaram o ouro, ainda hoje conhecido vulgarmente pelo nome de *metal nobre* (Barinaga y Corradi *Curso de metalúrgia especial* pag. 70 nota).

(2) A descripção detalhada d'estes methodos encontra-se no *Curso de metalúrgia especial* de D. Luiz Barinaga y Corradi pag. 66 e seg.

lise uma economia de combustivel demanda muito tempo para se executar. No tractado de Chimica Industrial de R. Wagner vem descrito com toda a clareza este processo (1), em que se quebram muitos cadinhos, tornando-o por isso dispendioso.

D'entre os processos com liquação previa em cadinhos é sem duvida o mais economico, sob o ponto de vista da mão d'obra, o methodo moderno de Malbosc, que miudamente descreve o Snr. Engenheiro Barinaga y Corradi. (2)

Todos os methodos enumerados se resumem contudo em aquecer o minerio em cadinhos duplos. Carrega-se o minerio no cadinho superior servindo o cadinho inferior para recolher o sulfureto enriquecido pela liquação. A perda que se obtem por este processo é de 25 a 30 por cento e as despesas a fazer orçam por 5580 reis por tonellada, conforme o detalhe seguinte. (3)

Hulha 650 kilos.	13 francos
Mão d'obra 10 jornaes	15 ,
Diversos e imprevistos	3 ,

Total. 31

devendo observar-se que o preço dos jornaes (270 reis) não é superior áquelle que entre nós

(1) Vid. R. Wagner—*Nouveau traité de Chimie Industrielle* Tom. 1.º pag. 135 e fig. 53 e 54.

(2) Vid. Barinaga y Corradi ob. cit. pag. 67.

(3) Vid. U. Le Verrier, *Cours de métallurgie professé à l'École des mines de Saint-Etienne, Métallurgie des métaux autres que le fer*, pag. 188.

se paga e que a tonellada de carvão regula no nosso paiz por 5400 reis, o que augmenta a despesa indicada com mais 6 francos approximaadamente.

Afim de economisar o combustivel empregam-se tambem na liquação os fornos de reverbero, em que todavia as percas do metal ainda são maiores do que para a liquação em cadinhos (1); tanto que no Curso de metallurgia o Snr. Engenheiro Barinaga aconselha este methodo (2), quando o minerio fôr barato e abundante e a mão d'obra e combustivel forem caros.

Não é portanto um processo que deva aconsellar-se e por isso apenas se cita para mostrar o estado da metallurgia do antimonio. De resto longamente o descrevem tanto o Curso de metallurgia especial (3) já tantas vezes citado neste trabalho como o tractado de chimica industrial de R. Wagner (4).

O sulfureto de antimonio obtido por liquação é conhecido na industria pelo nome de *antimonio cru* e contem uma percentagem de 60 a 65 por cento de antimonio metallico, de que ha que extrahir o regulo ou metal.

Para esse effeito pulverisa-se em mós o sulfureto obtido e em seguida ostula-se e reduz-se.

A ostulação deve fazer-se em fórnos de

(1) U. Le Verrier, Ob. cit., pag. 188 e seg. Barinaga y Corradi. Ob. cit., pag. 70.

(2) Vid. Ob. cit., pag. 69.

(3) Vid. Ob. cit., pag. 69.

(4) Vid. R. Wagner, Ob. cit., pag. 135 e fig. 55.

reverbero e ao rubro brando para evitar a fusão. Esta operação dá lugar a uma perda de 4 a 5 por cento de antimónio por volatização e gasta de 900 a 1\$000 reis de carvão por tonelada de mineral.

A redução executa-se em cadinhos ou reverberos, sendo este ultimo processo mais economico e o que menos perdas dá.

Nos cadinhos carregam-se 12 kilogrammas de minerio com 10 por cento de carvão de anthracite e 7 a 15 por cento de carbonato de sodio. Fazem-se 4 a 5 operações em 24 horas, queimando 700 a 800 kilos de carvão por tonelada de mineral. Um cadinho resiste a 6 ou 7 operações. (1)

Segundo Karsten (2) a transformação do timonio crú em regulo, por meio dos cadinhos executa-se fundindo 100 partes de antimónio e 42 de ferro, mas obtem-se assim uma liga bastante refractaria e difficil de refinar, visto que é preciso submettel-a a uma temperatura muito elevada o que dá lugar a grandes perdas. (3)

(1) Vid. U. Le Verrier, Ob. cit., pag. 189.

(2) Citado por Barinaga y Corradi, ob. cit., pag. 70.

(3) O antimónio é extremamente fusivel principalmente no estado de sulfureto ou stibina. De facto para a apreciação da fusibilidade dos mineraes empregam-se duas escalas; a de v. Kobell, que partindo dos mineraes dotados de maior fusibilidade tem como primeiro grau a stibina (*stibnite*) muito fusivel na chamma d'uma vela; a escala de Szabó parte dos mineraes infusiveis para aquelles que facilmente se fundem e dá como typo dos mineraes que se fundem antes de chegar ao contacto da chamma de Bunsen a stibuite (Vid. Dr. Gonçalves Guimarães *Tratado elementar de Mineralogia* pag. 160 e 163).

Para evitar estes inconvenientes mistura-se no cadinho um sal alcalino e carvão conforme acima se indica, mas por este processo ainda se perde cerca de 8 por cento de metal.

Pela formula dada por Berthier e que consiste em misturar 65 a 67 partes de regulo de antimonio com 100 partes de sulfureto, 50 a 55 de pedaços de ferro, 50 de carbonato de sodio e 10 de carvão obtem-se um metal sufficientemente puro.

Nos casos de redução do metal em fornos de reverbero é preciso construil-os de forma especial que vem descripta nos tractados respectivos (1) perdendo-se pouco mineral, mas fazendo-se uma certa despeza em combustivel.

O methodo de fundição sem liquação previa só convem, nas localidades em que o minerio é barato e abundante e aonde predominem os oxydos e oxysulfuretos, conforme succede com a senarmontite e valentinite, que proveem d'Argelia, da Corsega e da Toscana. Estes minerios dão cerca de 45 por cento d'antimonio, quando se fazem ensaios por via secca e geralmente não são comprados a *standard* mas sim a olho.

As operações a executar consistem :

I em calcinar o minerio perdendo-se n'esta operação, que dura 2 a 3 horas, 2 por cento de metal, depois de ter havido uma perda de 15 por cento do pezo do minerio empregado.

II em fundir o metal calcinado em fornos apropriados e com fundentes alcalinos (ordina-

(1) Vid. Barinaga y Corradi, Ob. cit., pag. 71.

riamente o sal commum e carbonato e sulfato de sodio). Esta operação dura 5 a 6 horas e obtem-se 42 a 43 por cento do mineral empregado. Para diminuir a grande perda de metal, resultante d'esta operação, carrega-se o forno de fundição com o negro de fumo resultante de uma fundição precedente, visto que junto com elle se acha uma grande porção de metal que assim se aproveita. O gasto de carvão regula por 150 kilogrammas por cada 100 kilos de minerio.

III em refinar o mineral obtido usando-se para esse effeito cadinhos ou fornos de reverbero. Esta operação dura 5 a 6 horas empregando-se n'ella 200 a 250 kilogrammas de carvão por cada 500 kilos de mineral.

Ainda se usam os fornos de manga para a redução do mineral pobre; mas além das perdas consideraveis que, por este meio, se soffrem (1) o antimonio obtido contém muito ferro por causa de se usar este ultimo metal como fundente. De resto ainda com este processo é necessario calcinar o minerio, fundil-o e por fim reduzil-o para obter o metal de commercio.

Em Inglaterra usa-se um methodo conhecido pelo nome de *methodo marcial* (2) em que se suprime a calcinação; mas, além de levar 8 a 10 horas cada operação, em que se fundem 150 kilogrammas de minerio, precisa-se fazer uma *affinage* ou purificação fundindo de novo o metal em cadinhos e dentro d'um forno de

(1) Vid. U. Le Verrier Ob. cit. pag. 189.

(2) Vid. W. Odling Ob. cit. pag. 409.

reverbero. O metal assim obtido deve conter uma forte proporção de ferro, segundo a opinião do sr. engenheiro Barinaga y Carradi. (1)

A despeza de todas as operações metalurgicas acima descriptas usando os cadinhos regula por 204 francos ou sejam 8 libras, emquanto que empregando os fornos de reverbero anda essa despeza por 30\$000 réis, conforme os detalhes dados pelo sr. engenheiro de minas U. Le Verrierr

Resumindo o processo de fundição com liquação prévia exige tres operações distinctas perdendo-se pelo menos 30 por cento do metal.

O processo sem previa liquação exige tambem tres operações, exceptuando o methodo marcial, que se não recommenda pela impureza dos productos que dá, mas que ainda exige duas manipulações. Por este processo perde-se pelo menos 45 por cento de metal e gastam-se pelo menos 12 horas para fundir uma tonellada de minerio. Com o methodo marcial ainda mais tempo se gasta na fundição.

V

Em vista d'estes factos os abaixo assignados estudaram um methodo para fundir o antimonio n'uma só operação, empregando productos auxiliares da calcinação e fundentes que tornassem ao mesmo tempo pratico e eco-

(1) Para os detalhes das operações descriptas n'este capitulo vid. Barinaga y Carradi Ob. cit. pag. 65 a 77 e U. Le Verrier ob. cit. pag. 188 e 189.

nomico o seu processo. Foi o que conseguiram, conforme se verá pela descrição seguinte do aparelho cuja exploração propoem.

O forno metallurgico reductor Pontvianne é um aparelho composto de quatro fornallhas para fundir metaes. (1) No meio de cada fornalha existe um cadinho vertical fixo formado de material refractario exteriormente e recoberto no interior por uma camada impermeavel. Dois dos cadinhos teem uma divisão intermedia, enquanto que os outros dois não teem divisão alguma. Na maneira de se usar do aparelho se verá o motivo d'esta differença nos cadinhos e, para conveniencia de exposição, chamar-se-ha aos cadinhos com a divisão interior cadinhos duplos e aos outros cadinhos simples.

As quatro fornallhas são de tijolo refractario recobertas de chapa de ferro e encimadas por eupulas hemiesphericas d'onde parte um tubo curvo em angulo recto pondo as retortas em communicação com as camaras superiores de condensação (V), de maneira que os gazes, que se formam nos cadinhos, vão directamente ter ás camaras de condensação.

A galeria para conducção do fumo passa por baixo da camara de calcinação (E) e, por meio de tubos curvos (h), communica com a parte da fornalha aonde se lança o combustivel, de maneira que os productos da combus-

(1) Não sendo possível junctar os desenhos referentes ao aparelho podem contudo ser vistos todos os dias em casa dos auctores d'esta memoria em Villa Nova de Gaya (Arenho) ou em Aveiro.

ção, depois de servirem para fundir o minerio contido na retorta vão aproveitar-se em calcinar os mineraes, que se encontram na câmara de calcinação, misturados com productos chimicos apropriados.

Para o tractamento de minerios pobres, isto é com menos de 20 ou 30 por cento de metal, emprega-se para ajudar a calcinação a fornalha auxiliar (R) elevando-se assim a temperatura á saída da camara de calcinação. D'essa camara caem os mineraes na tina de bascula (O) passando d'ella para o sotão (O'), cuja temperatura pouco elevada condensará os productos calcinados.

Pela porta (D) são retirados os productos condensados, juntando-se-lhe os fundentes necessarios e carregando as retortas com a mistura por meio da vigia (d), que serve para se observar o estado da marcha da fusão e a cadência, que a ella corresponde.

Os productos metallicos, que se volatilizam, passam atravez dos condensadores (V), aonde arrefecem e se oxydam, retirando em seguida pelas portas (m) os productos solidos oxydados e evolando-se os gazes não metallicos, por isso que dentro dos condensadores se collocarão substancias que facilitem as reacções, que determinam a oxydação dos metaes.

Alem de servir principalmente para a redução dos sulfuretos e oxydos naturaes de antimonio desde o minerio do typo 90 por cento até áquelle que apenas contiver 10 por cento de metal pode com este forno reductor fundir-se a blenda (sulfureto de zinco), a blenda argentifera, a cassiterite (oxydo de estanho), a

galena (sulfureto de chumbo) e outros mineraes ainda.

Os productos chimicos empregados na fundição são alcalino-terrosos preparados pelo inventor A. PONTVIANNE, para o effeito da fundição.

VI

Feita a descripção do apparelho eis a maneira de o usar.

Dois casos se podem dar ou se reduz um mineral rico ou se tracta d'um mineral pobre.

Na redução d'um sulfureto rico, isto é d'um typo superior a 20 por cento de metal fazem-se as operações seguintes :

1.º Pulverisa-se o sulfureto d'antimonio e misturam-se-lhe os productos chimicos necessarios para a calcinação carregando com elles a respectiva camara (E).

2.º Passados 20 minutos approximadamente precipita-se o minerio calcinado pela porta (X) para o sotão (O'), aonde se deixa arrefecer.

3.º Em seguida misturam-se-lhe os fundentes apropriados e pelo vigia (d) carregam-se os cadinhos simples, que já se acham envolvidos pelo combustivel que se introduziu nas fornalhas pelas portas (B).

4.º Sustenta-se a combustão até que os cadinhos cheguem ao rubro cereja claro.

5.º Passadas duas horas abrem-se os purgadores (K) e recolhe-se o producto fundido em fôrmas de ferro recobertas com argilla especial do fabrico do inventor A. PONTVIANNE.

6.º Deixam-se arrefecer as fôrmas depois

do que se viram com a bocca para baixo batendo-as no fundo com um maço de madeira para destacar o pão que se separa da escoria que o recobre.

Na redução d'um sulfureto pobre, isto é que tem uma percentagem de 10 ou 20 de metal, é preciso enriquecel-o e para isso fazem-se as seguintes modificações ao processo anterior:

1.º Não se pulverisa o minerio deixando-o em granulos de pequenas dimensões.

2.º Auxilia-se a calcinação por meio da fornalha (R), cujos productos incandescentes da combustão passam em frente da porta (X) da camara de calcinação de maneira que o minerio antes de cair no sotão (O') passa atravez d'um meio em que existe uma temperatura elevada.

3.º Depois de arrefecido o mineral calcinado e misturado com os fundentes proprios, carregam-se os cadinhos duplos, seguindo-se d'ahi por deante o mesmo processo que para o tractamento do minerio rico.

Os productos chimicos que se empregam na calcinação são alcalino-terrosos preparados especialmente pelo abaixo assignado A. PONT-VIANNE.

Na calcinação do sulfureto d'antimonio do typo 70 por cento usam-se tres substancias alcalino-terrosas.

Para os sulfuretos do typo medio de 40 % empregam-se duas substancias alcalino terrosas e uma terrosa.

Os sulfuretos do typo 10 % exigem para calcinar-se duas substancias rectificadas alcalino terrosas.

Na fundição usam-se tres substancias alcalino terrosas compostas e duas substancias terrosas neutras, seja qual fôr o typo do minerio d'antimonio.

VII

O systema proposto tem as seguintes vantagens :

1.º Economia de tempo por isso que este systema gasta o maximo duas horas para fundir o minerio, emquanto que qualquer dos systemas acima apontados exige pelo menos 12 horas.

2.º Economia nas evaporações, em que pelo menos se perde 30 % pelos systemas apontados, emquanto que pelo systema actual apenas se perde quando muito 5 % do minerio.

3.º Economia nos productos chimicos empregados, que realisam uma economia de 20 % sobre aquelles que se usam nas fundições actuaes.

4.º Pureza do mineral fundido por isso que em Inglaterra e em quasi todos os processos acima expostos se emprega em fortes proporções o ferro como fundente, emquanto que no actual systema se não usam substancias que possam combinar-se com o antimonio dando origem a combinações chimicas ou cristaes isomorphos.

5.º Economia de combustivel, por isso que em todos os systemas até hoje conhecidos é necessario forçar a tiragem, por meio de aparelhos destinados a tal effeito, emquanto que o pre-

sente forno não tem tiragem forçada e portanto gasta menos 300 por cento de combustível do que os fornos acima indicados.

6.º Economia de cadinhos, por isso que sendo fixos os do forno actual, não estão sujeitos a bruscas variações de temperatura emquanto que nos systemas já expostos passam elles sem transição de temperaturas de 700 graus a 18 ou 20 graus, o que justifica o grande numero dos que se quebram.

7.º Facilidade de carga e descarga dos cadinhos, por isso que não é necessario movê-los para os vasar em fôrmas e sabe-se quanto é difficil a manobra de corpos aquecidos a altas temperaturas, para não ser preciso mais longamente ponderar as vantagens que d'aqui adveem.

André Pontvianne.

José Maria de Mello de Mattos.