

AS ESCÓRIAS DE FELGAR/MONCORVO

HORÁCIO MAIA E COSTA

Prof. Catedrático Jubilado
Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto
Rua Dr. Roberto Frias, 4200 – 465 Porto, Portugal
hmaiafc@sapo.pt

RESUMO: Neste trabalho faz-se o estudo de escórias antigas, existentes no interior da Aldeia de Felgar do Concelho de Torre de Moncorvo, reunidas num monte de modo a constituírem a base da Capela de Santa Bárbara, construída para perpetuar a memória dos mineiros empenhados na exploração do Jazigo de Ferro de Moncorvo (Cabeço da Mua) e dos fundidores que terão trabalhado na Ferraria de Felgar, de onde serão oriundas as escórias.

As escórias de Felgar não se encontram datadas, pelo que não foi possível relacionar a tecnologia aqui utilizada com a que terá sido adoptada noutras ferrarias da mesma Região, conhecidas pelos depósitos de escórias a que deram origem e que também não estão datadas. A datação permitiria ainda relacionar estas Ferrarias com as que se conhecem em Espanha, distribuídas pelo Norte e Leste, e que estão já bem documentadas historicamente.

Este estudo pretende caracterizar metalurgicamente as escórias de Felgar a partir do conhecimento da sua composição química e da estrutura metalográfica. A partir destes estudos admitiu-se que a tecnologia do processo de redução do minério hematítico-magnetítico silicioso do Jazigo de Ferro de Moncorvo (recolhido dos eluviões), com um teor em ferro da ordem dos 50%, terá sido a Forja Catalã. Infelizmente não foram ainda descobertas as ruínas das instalações fixas das Ferrarias o que, a acontecer, traria uma mais valia considerável para o conhecimento das estruturas industriais que teriam sido edificadas.

Das escórias não fazem parte elementos básicos, nomeadamente óxido de cálcio.

Foi feito o estudo termodinâmico das escórias e deduzido o processo de redução. No caso das escórias foi possível observar a estrutura correspondente à dissociação dos silicatos de ferro (fayalite) após fusão a cerca de 1300°C e a redução da wustite, resultante, pelo carbono, através de estudos efectuados em microsonda. A estrutura de ferro e de sílica em camadas é de grande interesse uma vez que se trata de uma redução na interface wustite- sílica, promovida pelo C difundido, percorrendo uma trajectória em sentido contrário à do CO. O escoamento do CO faz-se através de camadas porosas ao mesmo tempo que o ferro e de sílica porosa se depositam.

É também demonstrado, termodinamicamente, que a redução dos óxidos de ferro a ferro metálica se torna possível a partir de temperaturas próximas de 700°C.

Palavras Chave: escórias, Aldeia de Felgar, jazigo de ferro, fundição.

RÉSUMÉ: Dans ce travail, il sont étudiés des scories anciennes, existant dans le village de Felgar de la municipalité de Torre de Moncorvo, rassemblées sur un tas dans le but de former la base de la chapelle de Santa Barbara, bâti pour perpétuer la mémoire des mineurs engagés dans l'exploration les gisements de fer de Moncorvo (Colinne de Mua) et fondeurs qui ont travaillé à la Ferronnerie de Felgar, d'où la scorie a été produite. Les scories de Felgar ne sont pas datées. Par cela il n'a pas été donc possible de relier la technologie utilisée ici avec d'autres qui ont été adoptées dans la même région, connues par les dépôts de scories qui ne sont pas aussi datées. Par conséquence il n'a pas été encore possible faire la liaison entre cette ferronnerie et les ferronneries connus en Espagne, distribuées par l'Est et le Nord, et aujourd'hui, historiquement bien documentées. Cette étude vise la caractérisation métallurgique des scories de Felgar à partir de la composition chimique et de la structure metallographique. Après ces études on a reconnu que la technologie des processus de réduction de l'hématite-magnétite silicieuse du gisement de Moncorvo (recueillis à partir des eluviões) avec une teneur en fer de l'ordre de 50%, a été la Forge Catalan. Malheureusement ils ne sont pas été encore découvertes les ruines des installations fixes de la Ferronnerie. Le lit de fusion utilisé ne contient pas des éléments basiques. L'étude thermodynamique a été faite concernant les scories et le processus de réduction. Dans le cas des scories a été possible d'observer la structure correspondante à la dissociation des silicates de fer (fayalite), après la fusion autour de 1300°C, et la réduction de la wustite par le carbone, utilisant la microsonde. Le fer réduit et la silice se présentent dans la structure comme lamelles ce qui est d'un grand intérêt considérant que la réduction du fer a été réalisée à l'interface wustite-silice par du C diffusé. La diffusion du CO, produit de la réaction de réduction, dans une direction opposée à du C, se fait à travers des lamelles qui doivent être poreuses. Les dépôts de silice montrent une silice "granuleuse" (poreuse). Il est aussi démontré que la réaction de réduction du fer à partir du minerai est possible à partir de ~700°C.

Mots Clé: scories, village de Felgar, gisement de fer, fonderie.

ABSTRACT: In this work it was made the study of old slags, existent within the Village of Felgar, Municipality of Torre de Moncorvo, gathered on a heap in order to form the basis of the Chapel of Santa Barbara, built to perpetuate the memory of miners engaged in exploration of the iron ore deposits from Moncorvo (Mua) and founders that have worked on Smithy (Ferraria) of Felgar, where the slag was produced.

The slag of Felgar is not dated; so, it was not possible to relate the technology used here with that other ones have been adopted in the same region, known for deposits of slag. As this slag isn't dated the link of this smithy with the smithies that are known in Spain, distributed by North and East, and already well historically documented, is not possible. This study aims to characterize metallurgically the slag of Felgar from the knowledge of chemical composition and metallographic structure. From these studies we are acknowledged that the technology of the reduction process of this hematite-magnetite siliceous ore (collected from Moncorvo eluvial deposits), with an iron content in the order of 50%, has been the Catalan Forge. Unfortunately the ruins of this Smithy are not yet discovered. This discovery would be very important to the knowledge of the industrial structures that would have been built here.

The thermodynamic study was made on the slag and the process of iron reducing, deducted. It was possible to observe the structure resulting from dissociation of iron silicates (fayalite) after melting, around 1300°C, producing silica and wustite (Fe_xO); the wustite reduction by carbon, was made through studies in microprobe. The structure of iron and silica in layers is of great interest since it is the demonstration that the wustite reduction happened in the interface wustite-silica by diffused C, as reagent, and the diffusion of CO, as reaction product, displacing in opposite directions through porous layers and deposition of porous silica. Thermodynamic study was made on the reduction process of iron ore. The studies admit to infer the reduction was possible, in solid state, at the ~700°C. For that, iron metal produced was taken up solid from the Catalan Forge.

Keywords: slags, Village of Felgar, iron ore deposits, foundry.

1. INTRODUÇÃO

Desde muito cedo que o Jazigo de Ferro de Moncorvo foi objecto de estudos caracterizadores do jazigo e do minério nele contido e de trabalhos conducentes à extracção e tratamento (enriquecimento e purificação) do minério com a finalidade de produzir ferro. Os romanos terão sido os primeiros povos a promover a utilização dos minérios colhidos em diversos locais e a realizar operações metalúrgicas nas quais terão fabricado ferro. O interesse pelo minério de Moncorvo manteve-se, com altos e baixos, até aos nossos dias e, se não fosse o facto de ter sido abandonado o Plano Siderúrgico Nacional em 1985, teríamos hoje em marcha uma actividade mineira de grande relevo Regional e Nacional.

O estudo que neste trabalho vai ser feito, de escórias colhidas no interior da povoação de Felgar, pretende iniciar uma análise estrutural, tendo como intenção contribuir para o conhecimento das metodologias de fabrico adoptadas pelos nossos antepassados e se possível, corrigir algumas das afirmações encontradas em trabalhos de arqueologia, cuja importância para o conhecimento da actividade metalúrgica que terá tido lugar na Região de Moncorvo deve ser devidamente enfatizada.

Devem ser realçados porque são a base de apoio e de partida deste meu trabalho, as publicações reunidas nos livros: Museu do Ferro & da Região de Moncorvo (2002), nomeadamente os Capítulos II, IV, V, VI e VIII, e Felgar (2006) (páginas 261-304), da autoria de Maria da Assunção Rodrigues e Adriano Vasco Rodrigues.

De notar entretanto, que não se encontram devidamente caracterizados os fornos de redução utilizados em Moncorvo pois, nas diversas escavações arqueológicas realizadas



Fig. 1. Capela de Santa Bárbara, Felgar, assente sobre um “monte” de escórias, devidamente murado para evitar a sua dispersão. Observam-se dois blocos de escórias recolhidos no Carvalhal (?).

só foram encontrados vestígios que não chegam para a esquematização do seu perfil e dos processos de insuflação de ar adoptados. Um outro facto que tem escapado aos pesquisadores diz respeito ao fabrico do carvão necessário ao processo de redução, sabendo-se que os consumos específicos seriam muito elevados, como irá ser indicado mais adiante.

Também não foram feitas análises das peças de ferro que, se presume, terão saído das ferrarias e dos forjadores de Moncorvo e por isso, as ferramentas e outros artefactos entretanto recolhidos e caracterizados como sendo de fabrico local poderão ter origem diversa. Conviria portanto, colher amostras destas peças e ferramentas e caracterizá-las de maneira inequívoca utilizando os meios laboratoriais, de grande potencialidade, actualmente disponíveis. A observação dos constituintes metalográficos presentes nas peças, nomeadamente as inclusões de escória, seria da maior importância para essa análise.



Fig.2. Bloco de escórias oriundo do Carvalhal (?) localizado junto das escadas de acesso à Capela de Santa Bárbara, Felgar, como elemento decorativo.

A metalurgia praticada em Moncorvo, nunca atingiu grande relevância quantitativa pois, ninguém refere a existência de estruturas metálicas que incluam ferro desta origem, mesmo em tempos mais recentes em que foram construídas em Portugal obras de engenharia de grande vulto nomeadamente as grades da Cadeia da Relação do Porto (1767 e 1860) ou as pontes metálicas de Dona Maria (Porto) (1867), de Viana do Castelo, etc. etc.

E é de estranhar esta situação considerando que havia contactos entre Moncorvo e a região norte de Espanha (Galiza, Astúrias e Biscaya) onde existia um grande número de ferrarias (mais de 3.000) e ali terão sido contratados técnicos para trabalharem em Moncorvo. Uma estranheza maior é de considerar, quando se analisa o facto de terem sido reactivadas as Ferrarias da Foz do Alge (1802) onde o minério utilizado era de qualidade muito inferior à do de Moncorvo e para onde foram contratados técnicos metalúrgicos estrangeiros (suecos e alemães) tidos como sendo bons profissionais. Será de destacar neste considerando, entre outros técnicos, o Barão Guilherme d'Eschewege que tendo sido contratado na Alemanha pelo nomeado (1802) Inspector de Florestas e Minas do Reino, Director das Ferrarias da Foz do Alge e Professor de Metalurgia da Universidade de Coimbra, José Bonifácio de Andrada e Silva é mais tarde referenciado em Moncorvo e ainda, antes de 1812, em Cangonhas, na região de Minas Gerais (Brasil)

2. EQUIPAMENTOS UTILIZADOS

É muito elevada a quantidade de escórias amontoada em Felgar. A composição das escórias geradas numa instalação siderúrgica pode variar consideravelmente consoante o processo de redução utilizado. No caso de Moncorvo seria de grande interesse ter uma ideia, ainda que rudimentar, do tipo de equipamentos ali instalados para a produção de ferro. Dos trabalhos publicados, relativos a períodos muito diversos, relatando pesquisas bibliográficas, observações e escavações, não é possível tirar conclusões relativamente aos equipamentos que terão sido utilizados: apenas são referidos vestígios de revestimentos, supostamente de fornos, e ferramentas auxiliares, nomeadamente cadinhos em granito, o que é pouco esclarecedor quando se pretende fazer uma análise das escórias que existem em grande quantidade e se encontram bem conservadas. A construção, ainda que hipotética, de uma réplica do forno romano do Carvalhal, no decurso de escavações realizadas em 1963, cujo desenho, em corte, se encontra publicado em Felgar (2006) (página 295) não parece representar um “forno siderúrgico de redução”. Com efeito, o facto de ser fechado por meio de uma abóbada fixa, reduziria consideravelmente a possibilidade de se proceder, previamente à operação de fabrico de ferro, à secagem e cozedura dos refractários e realizar ulteriormente o carregamento dos elementos constitutivos do “leito de fusão” e de combustível, à medida que estes fossem sendo consumidos pelo desenvolvimento do processo. Racionalmente, os fornos de redução terão que ser concebidos de modo a poderem ser carregados ao longo de um período de tempo normalmente longo pelo que o seu interior deve ser facilmente acessível do exterior. O forno em apreço, seria interessante para a produção do carvão de madeira (vegetal) necessário para o aquecimento e redução. Ainda hoje, os fabricantes de carvão vegetal (carvão de choça), recorrem a fornos deste tipo: abertas covas no terreno nelas são empilhadas cepas de urze, raízes de aroeira ou toros de madeira que em seguida são incendiadas e depois cobertas por uma camada de terra argilosa formando “abóbada”. Nesta construção são abertos orifícios para a entrada do ar necessário à combustão, que se inicia por recurso a caruma e ramos secos de pequena dimensão. A combustão, controlada pelo fecho de alguns orifícios e abertura de outros, prossegue até que o fumo observado do exterior desapareça. O apagamento ocorre pelo fecho de todos os orifícios com supressão do comburento oxigénio e demora dois a três dias. Deverá ter havido em Moncorvo um grande número de fornos de carvão deste tipo pois, as necessidades de combustível eram muito grandes. Pelo que a bibliografia refere o rácio em peso carvão/ferro seria, no mínimo, da ordem de 14/1 para a redução e a refinação (forjagem). Esta obrigava a aquecimentos sucessivos intercalados pela martelagem das lupas (fragmentos de ferro e escória) de modo a ligá-las entre si para o fabrico de barras. A martelagem das lupas, aquecidas ao rubro, destinava-se a eliminar, tão completamente quanto possível, as inclusões de escória, “purificando” o ferro.

Embora não sejam conhecidos os fornos usados na redução, não se estará longe da realidade se se admitir que seriam fornos verticais abertos, de secção circular ou rectangular, designados por Forja Catalã. Poderá haver dentro deste tipo

de forno algumas variantes com diversas designações nas quais se incluirão os fornos Biscainhos, os fornos Italianos, etc., de maior ou menor altura da “cuba” e secção rectangular ou circular ao nível da soleira. Diversos seriam também o processamento do carregamento, a composição das cargas consoante o minério e o seu tratamento prévio, o escoamento das escórias e recolha do ferro metálico (lupas) do “cadinho” e naturalmente o processo de sopragem recorrendo a foles ou a trompas. Mas, os resultados eram muito semelhantes pois, o que se pretendia era obter um ferro “maleável” no sentido de ser um produto “macio”, facilmente “forjável” para a remoção da escória que o acompanhava. O ferro era obtido por redução no estado sólido dos óxidos de ferro, assunto a que nos referiremos pormenorizadamente mais adiante. Com efeito, sabiam os “metalurgistas” (fundidores) da época que era difícil obter elevadas temperaturas e que, no caso em que isso acontecesse, o ferro recolhido (gusa) era quebradiço e impossível de forjar. Quando a “cuba” da Forja Catalã cresceu em altura dando lugar aos fornos alemães designados por Stuckofen, o rendimento de utilização do calor gerado pela combustão aumentou consideravelmente tendo sido atingidas temperaturas que provocavam a fusão do ferro e a incorporação de carbono, de silício e de outros elementos (manganés, fósforo, enxofre). O produto, designado por gusa, tem baixo ponto de fusão mas depois de solidificado é frágil e não pode ser forjado. Por isso, entre 1720 e 1784 foram feitos grandes esforços para “maleabilizar” este ferro. O processo que terá tido maior sucesso deve-se aos esforços de Henry Cort que, em 1784, conseguiu “afinar” a gusa. A metodologia usada recorria à agitação do “metal pastoso” (pudle) com uma barra de ferro até que ele se convertesse em ferro maleável pela oxidação do carbono, silício e manganés. Era o chamado método indirecto por contraponto ao método directo da Forja Catalã em que se obtinha, por redução, ferro macio dada a sua elevada pureza e muito baixos teores em carbono. O ferro macio (maleável) era também o resultado do permanente e íntimo contacto do metal com uma escória muito oxidada. Esta eliminaria o carbono que eventualmente o ferro dissolvesse, nas zonas de mais elevada temperatura, como a que, naturalmente, ocorria na frente da tubeira através da qual era soprado vento e se produzia, por combustão de carbono, dióxido de carbono (CO₂).

Admitindo que em Moncorvo foi instalada a Forja Catalã, fica por determinar qual o método de sopragem do vento. Certamente que nalguns casos ter-se-ia recorrido a foles embora noutros, onde houvesse acesso a ribeiros com elevados caudais ou se pudesse recorrer ao armazenamento (embalse) da água em barragens, a utilização de trompas se tornaria possível. Parece ser este o caso, admitido para a Ferraria da Chapa Cunha. As rodas hidráulicas eram também a solução não só para accionamento dos foles como para o accionamento de martelos utilizados na forjagem das “lupas” de ferro maleável com o objectivo de aumentar a sua densidade e qualidade promovendo a remoção da escória arrastada com o metal.

A falta de fragmentos de ferro metálico, colhidos nos locais onde se encontram armazenadas as escórias, torna difícil a identificação do processo, das temperaturas atingidas, quer

na produção quer na forjagem, e o grau de qualidade do “ferro” a que se teria chegado. A observação metalográfica de amostras de ferro “maleável” revelar-se-ia por isso, de grande importância.

3. ESCÓRIAS DE FELGAR

Vai apresentar-se um estudo de amostras das escórias recolhidas no interior da povoação de Felgar, amontoadas, segundo supomos, para as preservar da destruição e erigir um “monumento” em honra dos mineiros e dos fundidores. Daí o aproveitamento do monte de escórias para a construção, no seu cume, de uma capela a Santa Bárbara padroeira dos mineiros e fundidores

Não se quer pôr em causa os estudos arqueológicos realizados que pretendem ligar este monte de escórias à existência naquele lugar de fornos que, ao serem reconstruídos, seriam localizados no cimo do monte de escórias. Parece porém, esta opinião pouco verosímil, para quem faz da metalurgia a sua profissão e considera as escórias como um resíduo com pouco ou nenhum interesse económico, ainda por cima difícil de recolher, de transportar e de verter em escombrelas, dada a elevada temperatura a que estas operações terão de ser realizadas. O que seria normal é que se procurasse evacuá-las directamente para uma escombrela situada a nível inferior ao do forno de onde provêm, à medida que atingissem o exterior atravessando o furo de sangria. Para além disso, qualquer instalação de fabrico, mesmo a mais rudimentar, exigiria a construção de uma estrutura fixa composta por edifícios cobertos, para proteger os equipamentos de intempéries, de armazéns de minérios e de carvões, de equipamentos de sopragem e de forjamento, etc., etc. incompatível com alterações em curtos espaços de tempo.

O ferro metálico (“lupa”), resultante da coalescência dos grãos de ferro à elevada temperatura (>1300°C) atingida, vinha localizar-se, dada a sua maior densidade, na soleira do forno (cadinho) de onde seria recolhido, envolvido e misturado com escória, no estado pastoso, sofrendo de imediato um primeiro forjamento. Ao longo das diversas fases de tratamento as “lupas” terão de ser aquecidas a fim de eliminar ao máximo as escórias contidas e assim, melhorar a qualidade e as propriedades mecânicas do produto final. No entanto, este aquecimento feito em forjas e em contacto directo com carvão poderá provocar uma ligeira cementação observável quando do estudo de amostras de peças ao microscópio. Inclusões de escória permanecem sempre, em maior ou menor extensão, na estrutura das barras de ferro elaboradas desta maneira o que torna possível a sua análise química e metalográfica e o relacionamento com os minérios de onde provêm. A existência de elementos menores (P, Ti, etc.) nas inclusões de escória podem servir para determinar o local de fabrico ou pelo menos excluir algumas localizações atribuídas à sua origem. Considerações semelhantes poderão ser feitas quando se pretendem relacionar as escórias recolhidas e armazenadas, com os minérios de onde, hipoteticamente, poderão provir.

Têm sido estudados ferros produzidos nos Séculos XVIII e XIX e aplicados em obras de engenharia nacionais de grande significado histórico, como são as grades da Cadeia da Relação do Porto, a Ponte Maria Pia, a Ponte de Viana do Castelo e outras pontes ferroviárias da mesma época e já destruídas depois de serem retiradas de serviço e também internacionais como é o caso da Torre Eiffel, que permitiram trazer para a ribalta a indústria siderúrgica, baseada em Ferrarias, que, na Europa, atingiu grande significado. São conhecidos técnicos portugueses e europeus (suecos e alemães) que em Portugal continental e nas suas colónias desenvolveram grande actividade neste sector: contratados para as ferrarias nacionais, foram depois deslocados para o Brasil, no final do período (primeiro quartel do século XIX) em que este se manteve ainda como uma colónia, e aí puderam pôr em prática uma nova indústria baseada em recursos naturais (minérios e carvões vegetais) de grande vulto que são reconhecidos, na actualidade, como reservas potenciais e reais de interesse mundial. O estudo de amostras de ferro que sejam tidas como produzidas em Moncorvo acrescentaria um conhecimento da realidade que se esconde por detrás do grande volume de escórias que é conhecido, e se encontra inventariado, embora pouco preservado.

3.1 Composição química das escórias

Amostras das escórias de Felgar foram submetidas a análise por fluorescência de Raios X tendo sido obtidos os seguintes resultados:

Quadro 1

Composição %	Felgar 1	Felgar 2	Felgar 3
SiO ₂	≈27,0	≈22,5	≈26,0
Fe ₂ O ₃	≈63,5	≈67,5	≈65,0
Al ₂ O ₃	≈6,5	≈6,0	≈6,0
K ₂ O	≈1	≈1	<1

Deve observar-se que a composição foi calculada tendo em atenção os valores elementares de Fe, Si, Al e K. Como será mostrado mais adiante a “composição mineralógica” das escórias mostra que estas são formadas por uma matriz constituída por silicatos de ferro (fayalite) e por silico-aluminatos de ferro onde são incluídos vacúolos de gás, dendrites de wustite e eventualmente magnetite e raros glóbulos e franjas de ferro metálico.

Os valores indicados na tabela acima (Quadro 1) teriam de ser corrigidos considerando que no tratamento das amostras para análise (aquecimento ao ar com borato de lítio para agregação das partículas) ter-se-á verificado a oxidação do ferro, traduzida por uma perda ao rubro positiva (ganho de peso):

Quadro 2

Amostra	P. R. %
Felgar 1	+4,20
Felgar 2	+5,19
Felgar 3	+4,13

Embora a análise feita por fluorescência de Raios X tenha sido muito completa verifica-se que os teores noutros elementos são pouco significativos nomeadamente o que se refere ao cálcio. Mais adiante será discutida esta situação para procurar interpretar e justificar as razões da não adição de elementos básicos. Importantes serão todavia, os teores residuais em fósforo e em titânio quando se tornar possível analisar os ferros saídos destas instalações siderúrgicas e determinar, nas inclusões de escória, a presença desses elementos (dopantes) a fim de comprovar ou talvez antes excluir a sua origem.

Considerando o facto acima referido (matriz de silicatos e de silico-aluminatos de ferro onde se inserem dendrites de wustite), tornou-se necessário proceder a uma análise química convencional (volumétrica) para determinar o teor em Fe²⁺ e calcular a percentagem em FeO nas amostras. A partir destes valores e do conhecimento do teor em ferro total determinado por fluorescência de Raios X, tornou-se possível conhecer a percentagem em Fe₂O₃. Assim, no Quadro 3 inscrevem-se os valores da composição, mais próximos da realidade:

Quadro 3

Composição %	Felgar 1	Felgar 2	Felgar 3
SiO ₂	≈27,0	≈22,5	≈26,0
Fe ₂ O ₃	≈8,9	≈11,2	≈10,8
FeO	49,1	50,7	48,8
Al ₂ O ₃	≈6,5	≈6,0	≈6,0
K ₂ O	≈1	≈1	<1

Da análise dos valores inscritos no Quadro 3 verifica-se que, como era de esperar, a maior parte do ferro se encontra ligada aos silicatos e silico-aluminatos de ferro. No entanto, um teor ainda considerável de Fe³⁺ indica que parte do ferro se encontra, dado o ambiente redutor em que o processo decorre, sob a forma de Fe₃O₄.

O recurso ao diagrama de equilíbrio ternário FeO-Fe₂O₃-SiO₂ mostraria que a composição das escórias se encontra na fronteira da fayalite-magnetite.

De notar ainda, a elevada quantidade de ferro perdido nas escórias, como era de esperar, apesar de a redução ocorrer, na quase totalidade, no estado sólido e antes de haver condições de fusão e formação de fayalite e de silico-aluminatos de ferro.

3.2. Observação microscópica

Amostras de fragmentos das escórias de Felgar foram montadas em resinas, dada a sua elevada porosidade, a fim de poderem ser polidas para observação em microscopia óptica de reflexão. Foram recolhidas fotomicrografias, de que se incluem a seguir as mais interessantes e significativas, para uma diagnose do processamento metalúrgico.

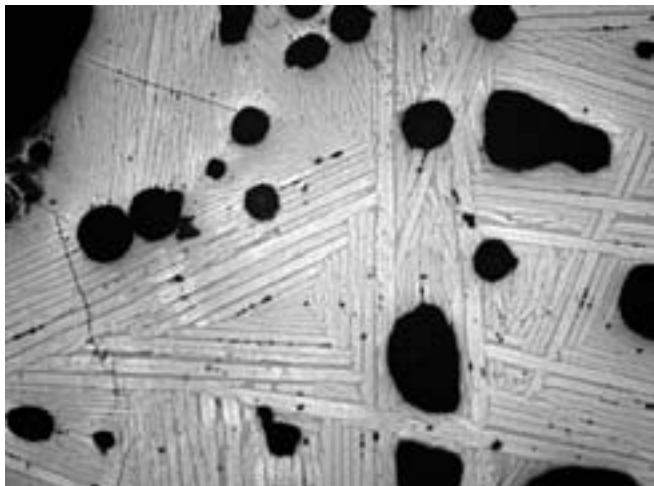


Fig. 3. Matriz de silicato de ferro (fayalite) cristalizado e de silicato de alumínio não cristalizado e vacúolos de forma “esférica” por terem “alojado” gás sob pressão. Amostra 2. Amp. 100x.

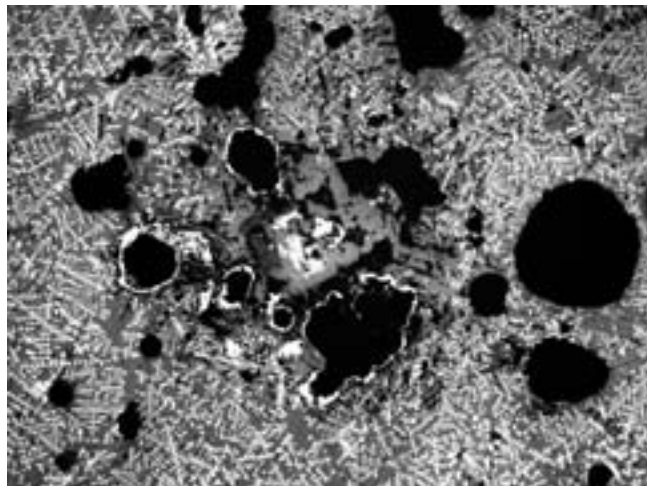


Fig. 4. Dendrites de wustite (Fe_xO), numa matriz de silicatos de ferro e alumínio, precipitadas durante a solidificação de uma solução sobressaturada de silicatos e Fe_xO . Franjas de Fe_{met} “forrando” alguns vacúolos, denotando a presença de CO. Amostra 2. Amp. 100x

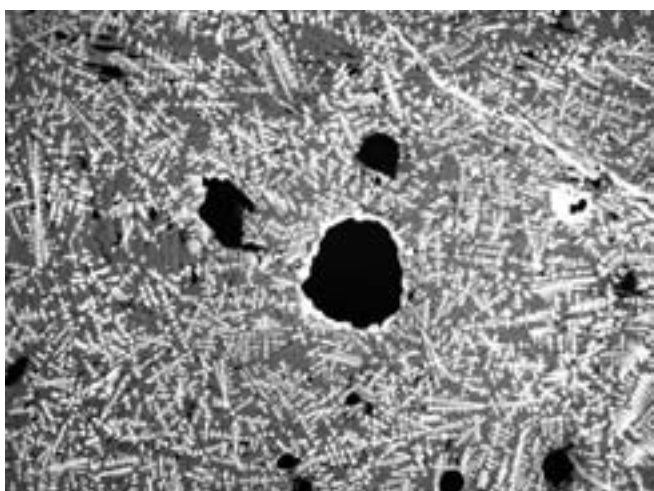


Fig. 5. Semelhante à figura anterior. Mostra ainda um glóbulo de Fe_{met} e uma fissura preenchida por Fe_{met} . Amostra 2. Amp 100x.

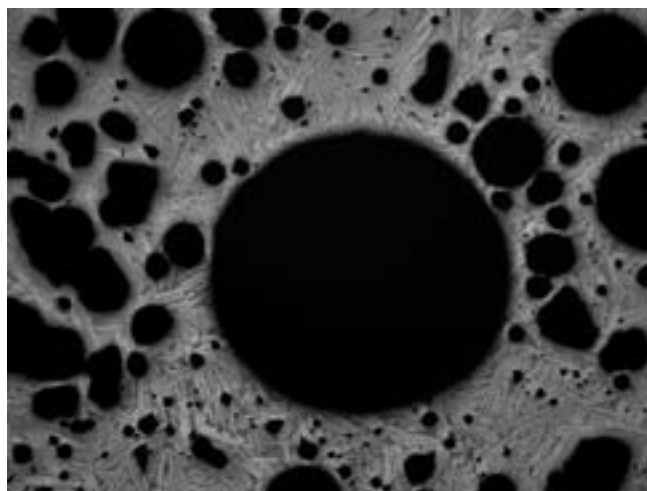


Fig. 6. Pormenor de um vacúolo esférico a partir do qual “irradiam” cristais de fayalite separados por zonas de silicatos de alumínio e ferro. Estrutura muito porosa devido à presença de poros de todas as dimensões. Amostra 3. Amp. 50x

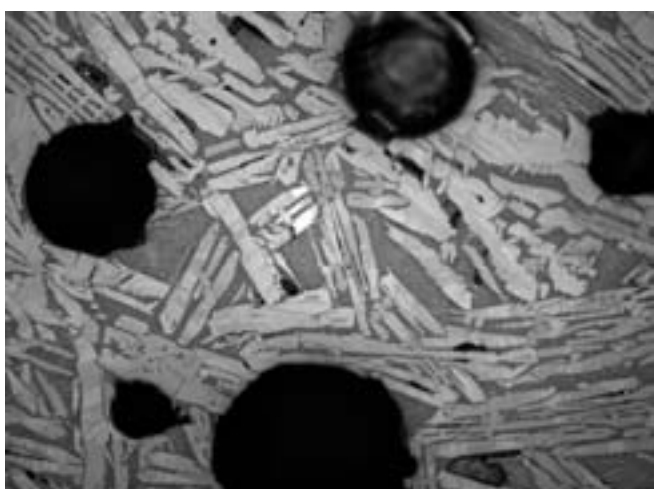


Fig. 7. Pormenor da figura anterior mostrando cristais de fayalite numa matriz de silico-aluminatos de ferro não cristalizados. Amostra 4. Amp. 200x .

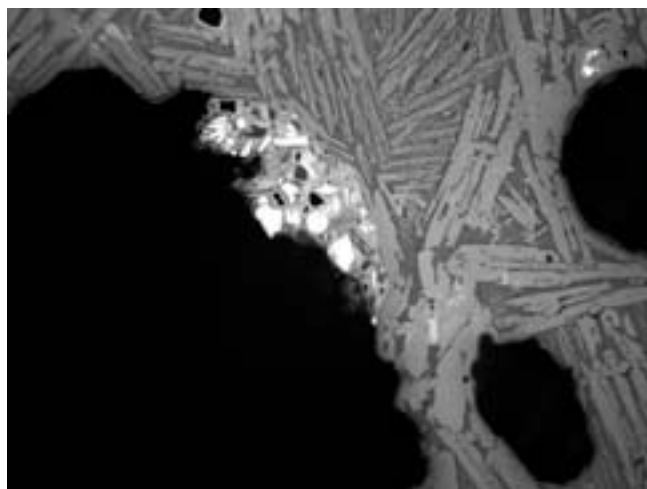


Fig. 8. Estrutura de silicatos partindo de um vacúolo na envolvente do qual se observa ferro metálico sob a forma de glóbulos e de lamelas Amostra 4. Amp. 200x

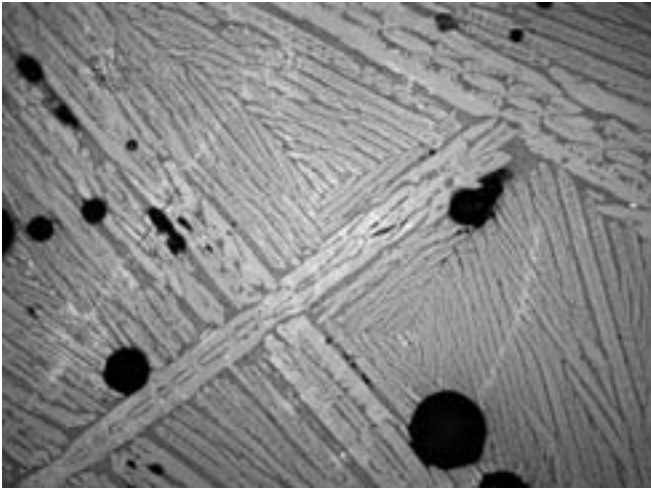


Fig. 9. Escoria de silicato de ferro (fayalite) em lamelas bem desenvolvidas, denotando algumas descontinuidades resultantes de segregações de elementos dissolvidos (Al_2O_3 , FeO , etc.) que não tiveram tempo para cristalizar. Amostra 1. Amp. 200x

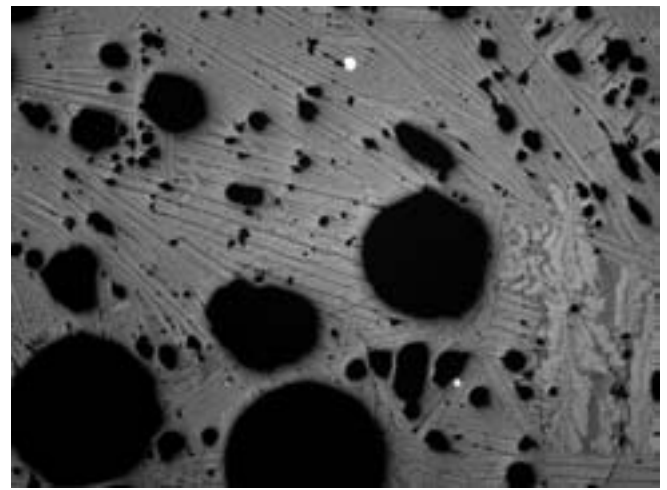


Fig. 10. Fayalite e silicatos de alumínio. Notar a presença de uma dendrite de fayalite crescendo a partir do líquido em solidificação e segregando diversos componentes que são "impedidos" de cristalizar. Dois glóbulos de ferro metálico que não conseguiram libertar-se e atingir o cadinho. Amostra 3.1. Amp. 50x

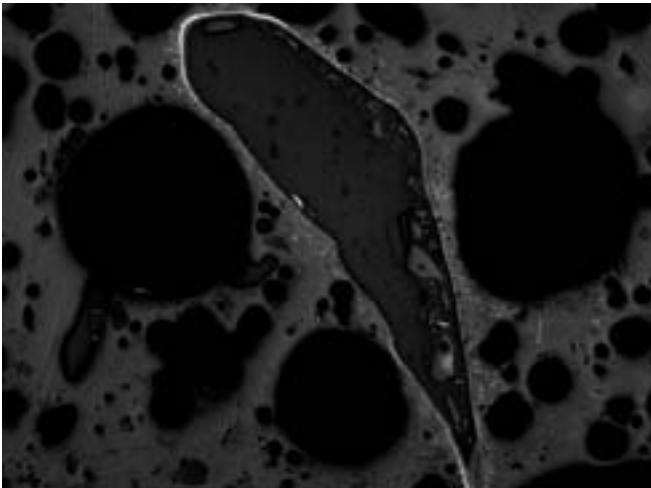


Fig. 11. Visão global de uma fractura, ocorrida no decurso do processo de redução, que se manteve aberta, permitindo que nas suas bordas se tivesse verificado a redução da fayalite num meio muito redutor apesar da baixa temperatura localmente atingida. Amostra 1. Amp. 50x .

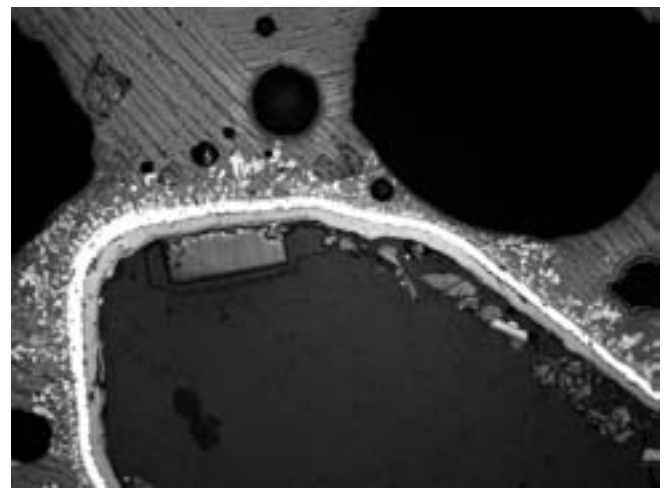


Fig. 12. Pormenor da figura anterior, mostrando a maneira como se processa a redução da fayalite. Ver mais adiante (observação em microsonda) a explicação termodinâmica do processo. Amostra 1. Amp. 200x

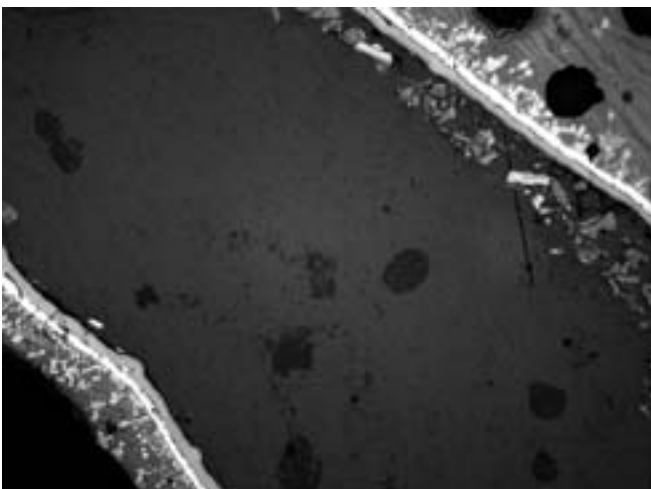


Fig. 13. Zona intermédia da fig. 11 e na continuidade da figura anterior . Mostra uma banda de sílica, uma banda de Fe_{met} e dendrites de FeO na continuidade do Fe_{met} e no seio da fayalite, de que terão resultado. Amostra 1. Amp. 200x.

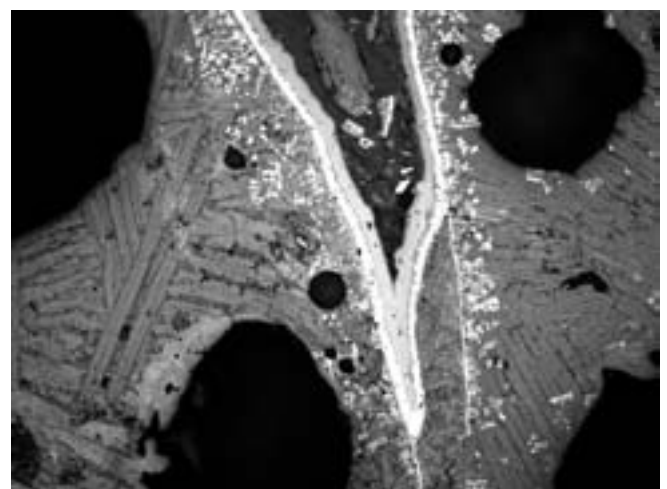


Fig 14. Zona terminal da figura 11; mostra fissuras de menor "abertura" preenchidas por Fe_{met} . Notar a presença interior de uma "banda" de SiO_2 e a inclusão na matriz (fayalite) de dendrites de FeO na continuidade da "banda" de Fe_{met} . Am 1. Amp 200x

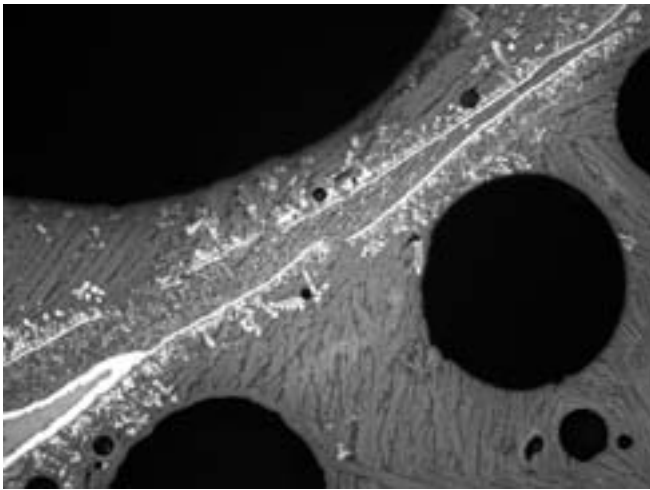


Fig 15. Aspecto de uma fissura com características semelhantes às das figuras anteriores. Amostra 1. Amp.200x

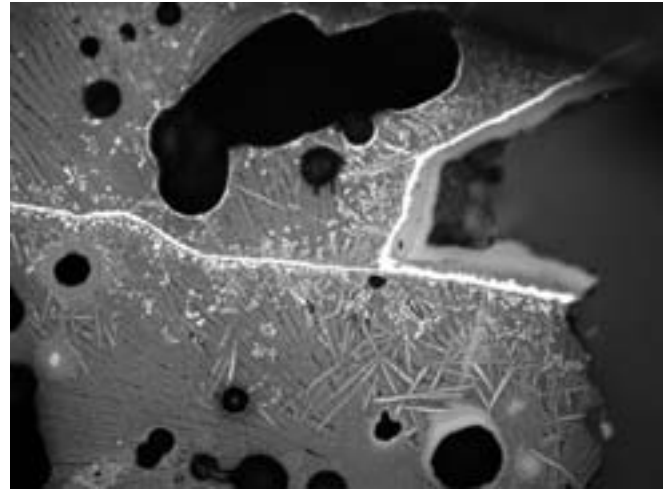


Fig.16. Fissura semelhante à anterior mostrando as bandas de sílica e de ferro; fayalite e dendrites de FeO, que se projectam na matriz segundo uma estrutura de Widmanstätten. Am.1. Amp 200x.

As fotomicrografias permitem identificar diversos constituintes com predominância de silicatos e de silico-aluminatos de ferro e um número muito elevado de vacúolos resultantes do aprisionamento de gás, sob pressão, numa escória líquida embora pouco viscosa. A forma esférica dos vacúolos é o resultado de o gás que preenche as bolhas se encontrar sob pressão que tenderá a aumentar pela contracção da cavidade no decurso da solidificação, considerando que o material é impermeável. No entanto, o arrefecimento conducente à solidificação, promoveria igualmente a diminuição do volume gasoso e eventualmente, poderia verificar-se a reacção seguinte se o gás, como é de admitir, tivesse um teor elevado em CO:



Esta reacção, a ter lugar, ocorre com elevada diminuição de volume e depósito de carbono.

A presença de CO nos vacúolos e o depósito de C poderão ser tidos como a causa de se observar um grande número de vacúolos revestidos interiormente de ferro metálico e de glóbulos de ferro ocós.

Interessante é também o facto de se observar como constituinte, incluído na matriz silicatada, a wustite. Trata-se de um óxido de ferro metaestável de composição indefinida (Fe_xO) a qual depende da temperatura de redução e do ambiente redutor em que a redução se processa. Se o arrefecimento ocorresse de maneira lenta (próxima das condições que levam ao equilíbrio) a wustite daria lugar à seguinte reacção



No entanto, um constituinte de maior significado, embora com uma localização muito precisa em fracturas e fissuras é o ferro metálico que terá resultado de um processo de redução, pouco comum, envolvendo a fayalite. A esta questão nos referiremos mais adiante, depois de terem as amostras sido analisadas à microsonda, a fim de dar a conhecer a composição química pontual dos diversos constituintes micrográficos e de se ter

revelado, através do “mapeamento”, a localização de alguns daqueles constituintes.

A solução líquida (pastosa) a uma temperatura de cerca de 1300°C sofre, durante o arrefecimento e solidificação, transformações importantes: os silicatos de ferro (fayalite) ao cristalizarem, sob a forma de lamelas, segregam silico-aluminatos de ferro e óxidos diversos que se depositam na interface das lamelas e mesmo no seu interior dando lugar a constituintes não cristalinos de cor cinzenta. É de admitir que, dada a prevalência de ferro sob a forma de óxido, se este se não reduzir ao estado metálico antes da ocorrência da fusão e da consequente reacção que conduz à formação de silicatos e de silico-aluminatos de ferro, tornar-se-á muito difícil a sua redução. A explicação dos fenómenos que poderão eventualmente ocorrer neste processo seria ainda mais complexa se, do “leito de fusão”, fizesse parte um composto básico como o carbonato de cálcio como demonstraremos mais tarde. Por isso, não será de admirar a não presença, nas escórias, de quantidades significativas de ferro metálico: este é reduzido no estado sólido e deixa por isso, de poder reagir e de ser incorporado nos silicatos.

3.3 Observação com microsonda

A observação com microsonda ocorreu em dois momentos distintos. No primeiro, procurou identificar-se os constituintes procedendo à análise química pontual e no segundo, ao “mapeamento” desses mesmos constituintes com o objectivo de determinar a sua localização e distribuição.

3.3.1 Análises químicas pontuais

As análises efectuadas permitem confirmar as informações recolhidas quando da análise metalográfica realizada com o microscópio óptico. É de notar que os desvios da composição e a complexidade desta resultam do facto da área ocupada por alguns dos constituintes ser muito pequena e por isso, o analisador incluir os constituintes envolventes, conforme se indicará, quando se proceder a uma diagnose mais ajustada à realidade.

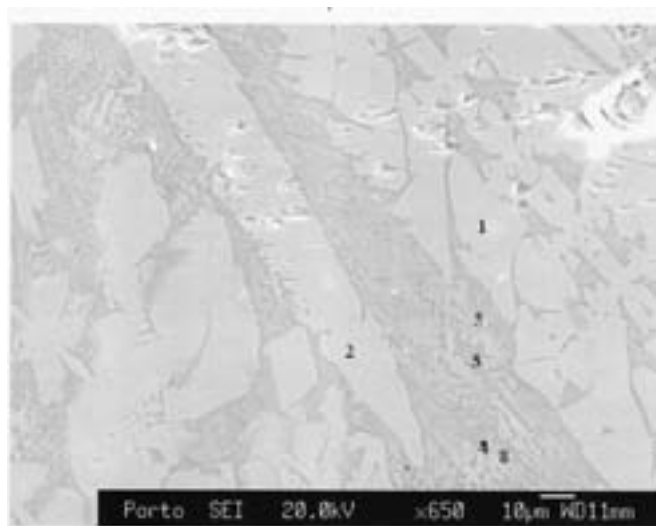


Fig.17. Amostra 1. 1-fayalite; 2-fayalite; 3-Silico-aluminato de ferro; 4-Silico-aluminato de ferro; 5-fayalite; 6 e 7-wustite; 8-silico-aluminato de ferro.

Nota: os pontos 6 e 7 não estão marcados por serem glóbulos de ferro demasiado pequenos.

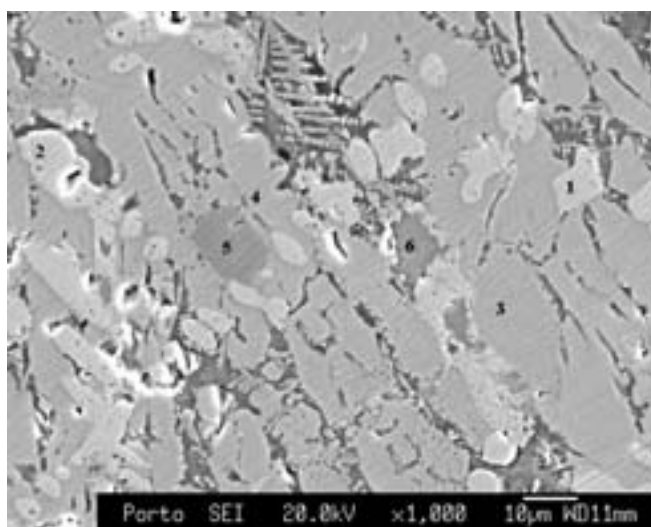


Fig 18. Amostra 2: 1-Wustite; 2-Wustite; 3-Fayalite 4-fayalite; 5- aluminato de ferro; 6-silico- aluminato de ferro; 7-aluminato de ferro.

Nota: o ponto 7 não se encontra marcado por corresponder a uma área demasiado pequena.

Amostra 1 – Análises químicas pontuais (%)

Elemento/Pontos	1	2	3	4	5	6	7	8
SiO ₂	29,87	29,74	44,54	34,22	29,36	0,11	0,28	40,38
FeO	70,41	70,55	23,73	31,3	68,66	92,18	97,76	27,58
Al ₂ O ₃	-	-	17,46	25,18	1,84	-	-	19,9
TiO ₂	-	-	0,72	1,32	0,34	-	-	1,20
P ₂ O ₅	-	-	1,43	0,48	0,58	-	-	1,00
K ₂ O	-	-	13,7	8,92	0,91	-	-	6,02
CaO	-	-	0,48	0,20	0,00	-	-	0,89
ZnO	-	-	-	0,02	0,06	-	-	-
Total	100,28	100,29	101,43	101,64	101,76	92,92	98,04	96,97

Observações: Os teores em Ti, P e K são nalguns casos muito elevados o que traduz alguma nocividade e problemas à utilização do minério de Moncorvo para determinadas aplicações. O teor em CaO é muito baixo o que significa que não foram carregados no forno metalúrgico nem carbonatos de Ca (castinas) nem CaO.

Amostra – 2 Análises químicas pontuais (%)

Elemento/pontos	1	2	3	4	5	6	7
V ₂ O ₃	0,37	0,41	-	-	-	0,01	1,16
SiO ₂	1,11	1,07	29,08	29,65	-	8,85	-
FeO	91,29	90,92	70,44	70,93	50,49	68,33	49,91
TiO ₂	0,74	0,87	-	-	0,67	0,06	0,48
Al ₂ O ₃	1,81	2,41	-	-	-	0,03	47,81
Cr ₂ O ₃	-	-	-	-	-	0,03	-
P ₂ O ₅	-	-	-	-	-	0,82	-
Total	95,33	95,68	99,52	100,58	98,85	81,56	99,36

Observações: Os pontos 1 e 2 correspondem a wustite e os pontos 3 e 4 a fayalite; o ponto 7 corresponde a aluminato de ferro com V e Ti.

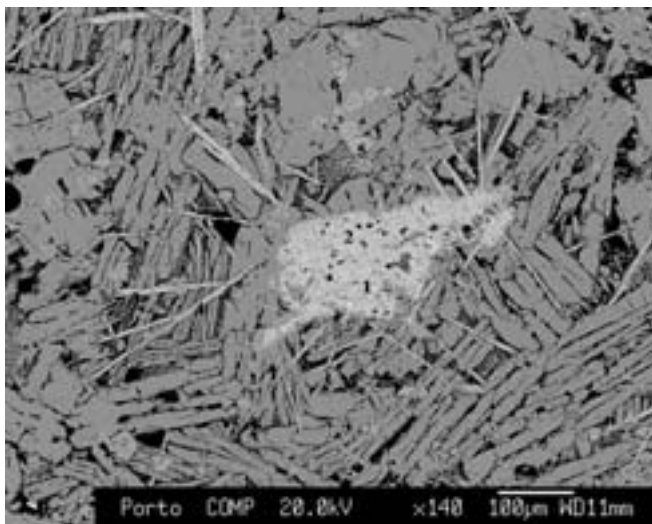


Fig. 19. Amostra 4: 1, 2- wustite; 3, 4- alumino-silicato de ferro; 5, 6- aluminato de ferro; 7- fayalite.

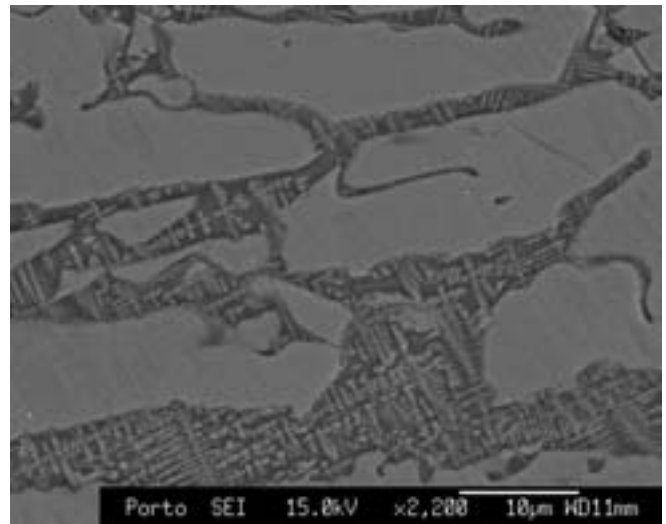


Fig 20. Fotomicrografia de microsonda. Mostra a fayalite compacta e sob a forma de dendrites no seio dos silico-aluminatos.

Amostra 4 – Análises químicas pontuais (%)

Elementos/pontos	1	2	3	4	5	6	7
CaO	-	-	-	0,03	-	-	-
SiO ₂	1,62	3,54	9,45	10,01	1,19	1,97	29,42
FeO	89,54	89,02	82,2	83,44	79,49	82,73	70,61
TiO ₂	0,11	0,10	0,51	0,45	1,34	1,21	0,05
Al ₂ O ₃	2,21	1,43	4,54	3,98	14,09	10,95	0,17
ZnO	-	0,03	-	0,03	0,06	-	-
P ₂ O ₅	0,08	0,13	0,08	0,19	0,01	0,02	0,27
K ₂ O	-	-	0,13	0,43	0,11	-	0,00
Total	93,56	94,25	96,91	98,56	96,28	96,89	100,53

Observações: Os pontos marcados mostram todos um elevado teor em FeO e poderiam ser considerados como wustite. A análise pontual, considerando que são constituintes de uma área pequena, pode abranger outras fases e daí os teores significativos de outros elementos.

3.3.2 Mapeamento

A microsonda permite realizar mapas (scanning) mostrando a distribuição dos elementos químicos nas áreas escolhidas. Foram por isso, realizados mapas de duas estruturas metalográficas de grande interesse para se poder deduzir o que terá ocorrido durante o processo de redução e, a partir dos factos apurados, procurar uma explicação termodinâmica e física dos fenómenos

envolvidos. De notar desde já que as observações foram limitados a casos de interesse científico manifesto, pois não se encontram normalmente citados exemplos tão expressivos, determinados como possíveis a partir de considerações teóricas envolvendo reacções heterogéneas de difusão de gases através de materiais porosos.

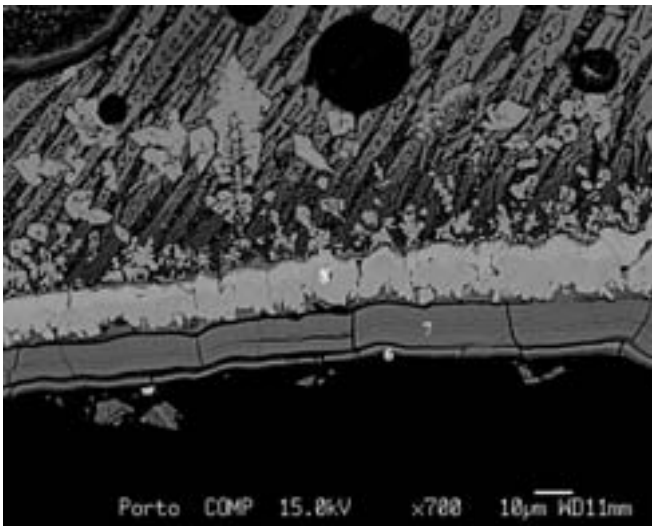


Fig 21. Micrografia obtida com microsonda pormenorizando a micrografia microscópica da Fig. 11 e seguintes. Observam-se várias “camadas” sobrepostas resultantes da matriz de silico-aluminatos de onde provêm. O ferro metálico (8) encontra-se envolvido por duas camadas de sílica: exterior (7) e (6) e interior a menos desenvolvida. A interior ocupa a interface entre o ferro e a matriz. Nesta matriz silicatada observam-se lamelas de fayalite e dendrites de wustite que terão resultado da dissociação da fayalite nos seus componentes. A wustite terá depois sido reduzida a ferro metálico tendo este migrado e sido fixado sobre o ferro que serviu como núcleo de cristalização. Uma observação cuidada da micrografia permite verificar a formação de “franjas” de sílica que separam as dendrites de wustite do ferro metálico. No entanto, nalguns pontos o ferro metálico projecta-se no interior da matriz através das dendrites de wustite de onde provêm. As dendrites muito desenvolvidas são também constituídas por FeO. Nos mapas, a seguir inseridos, é possível detectar a presença de componentes de impossível observação em microscopia óptica tais como o fósforo e o carbono [depósito a partir do CO (?)].

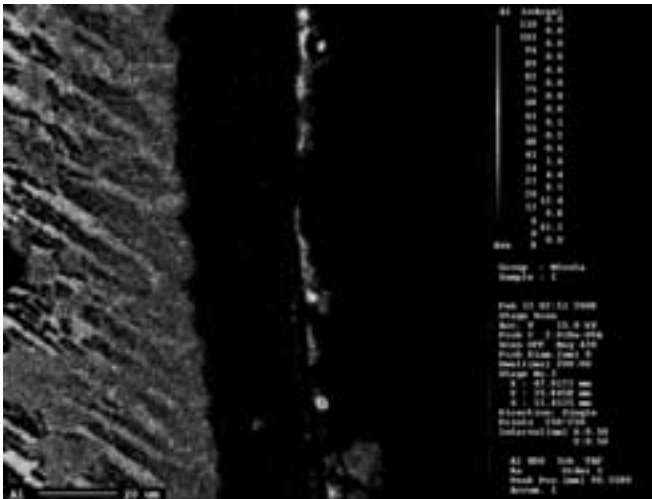


Fig. 22. Mapa do [Al]

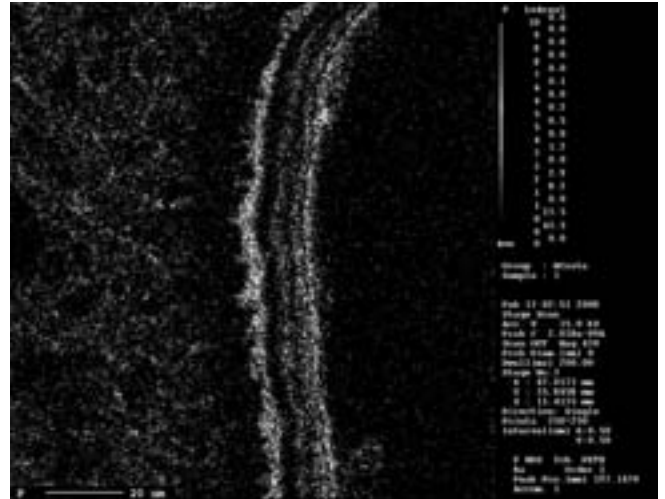


Fig. 23. Mapa do [P]

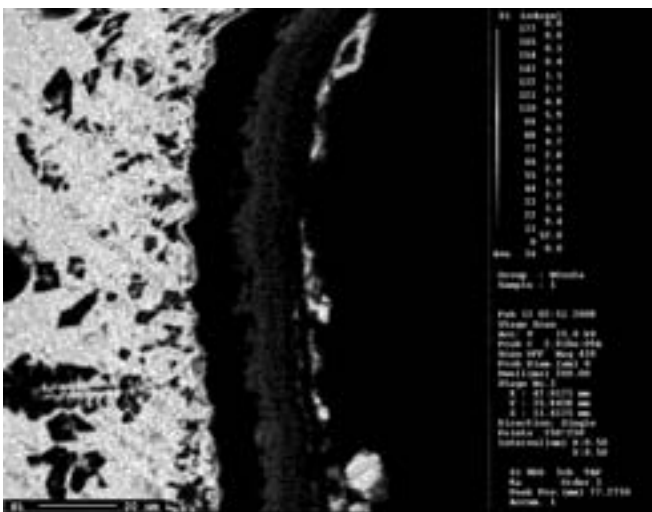


Fig. 24. Mapa do [Si]

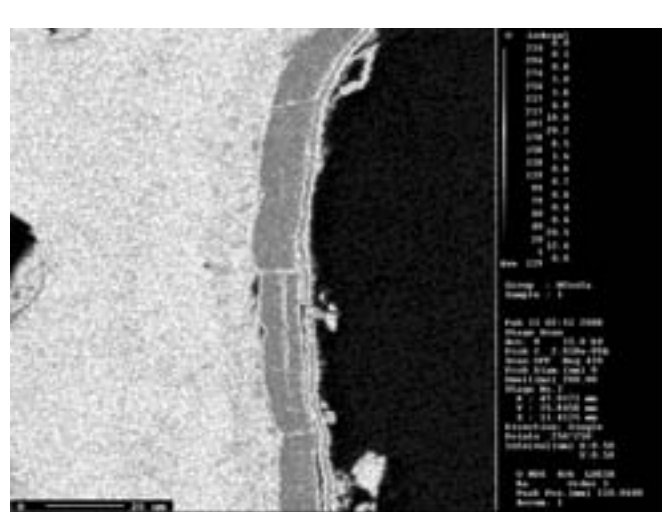


Fig. 25. Mapa do [O]

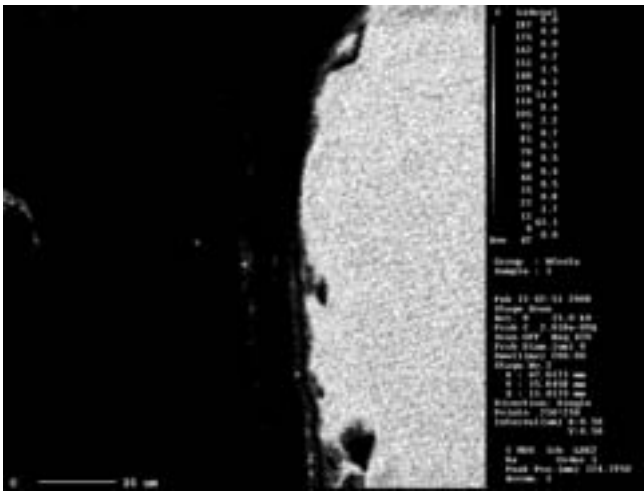


Fig. 26. Mapa do [C]

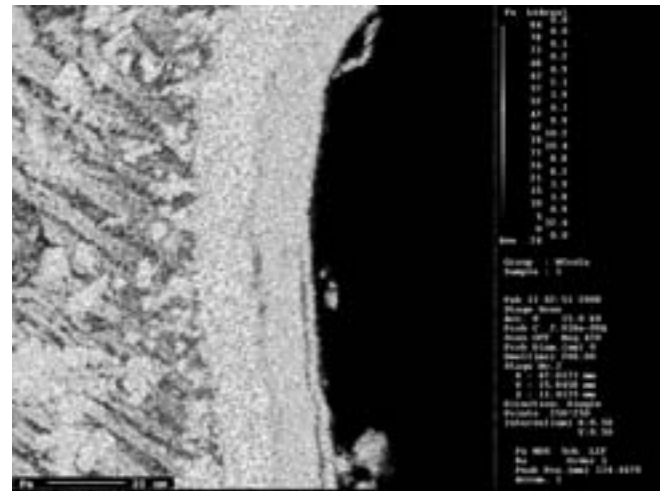


Fig. 27. Mapa do [Fe]

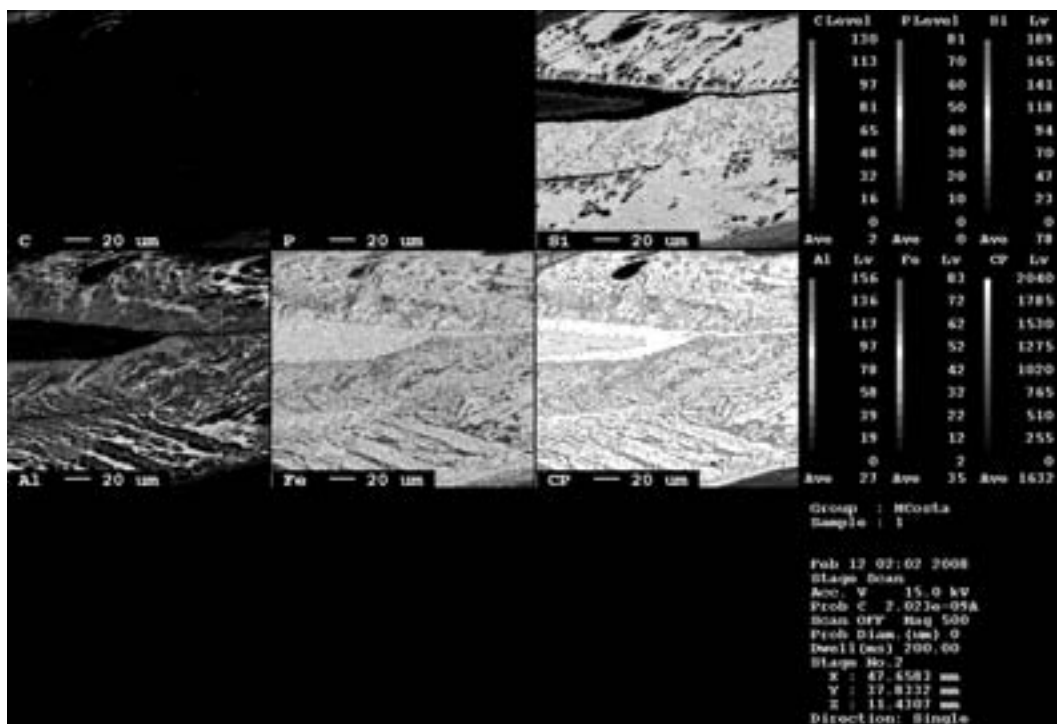


Fig. 28. Fotomicrografia e conjunto de mapas de uma zona da amostra 1 mostrando a distribuição dos componentes Si, Al e Fe. Não foram encontrados nem C nem P. Nesta zona da amostra observam-se os mesmos constituintes que os da Fig. 21 e com um enquadramento semelhante: envolvimento do ferro metálico por "camadas" de sílica; continuidade do ferro na matriz silico-aluminosa através de dendrites de wustite.

Nos mapas estão inequivocamente localizados os componentes de maior interesse o que permite teorizar, ("imaginar") o processo de redução do ferro ocorrido no estado sólido a partir da fayalite.

4. PROCESSO DE REDUÇÃO

Embora possa ter havido, em períodos mais recuados, processos conducentes à obtenção de ferro metálico, com muito pequena capacidade, como seriam os cadinhos aquecidos em forjas, com ventilação forçada pelo recurso a foles de accionamento manual, o elevado volume de escórias que se encontra "amontoado" em Felgar e que será apenas uma parte, estamos certos de que o volume original das escórias produzidas, aponta

para a utilização de equipamentos muito mais evoluídos. Com efeito, se atendermos às "notícias" que informam da presença em Portugal e em Moncorvo de técnicos provenientes do Norte de Espanha, nomeadamente Galiza, Astúrias, Biscaia, etc. teremos que admitir que os fornos instalados só poderiam ser semelhantes aos existentes nas ferrarias espanholas. Esses fornos seriam naturalmente as "Forjas Catalãs" ou equipamentos semelhantes de maior ou menor altura onde se processava a redução dos minérios de Moncorvo nomeadamente do Cabeço da Mua e do Carvalhal, com teores em ferro relativamente elevados se se considerar que eram eluvionares e expurgados, natural e/ou artificialmente, de parte dos estéreis (quartzo e silicatos) que os acompanham no jazigo. Os redutores seriam, naturalmente, carvões de madeira produzidos a partir de cepas

de arbustos (urzes) ou de árvores (pinheiros e carvalhos) expressamente abatidas para o efeito.

A massa de carvão necessária para a produção de ferro refinado seria extremamente elevada considerando que o rendimento de utilização do calor era muitíssimo baixo e haveria ainda a considerar, para além do aquecimento, a alimentação de reacções endotérmicas de secagem e de decomposição da alguns dos componentes do “leito de fusão”. Tal como não foi ainda possível encontrar e caracterizar os fornos de redução também não existem elementos seguros relativos aos fornos de produção de carvão que teriam de ser em muito maior número que aqueles.

Admitindo que os reactores metalúrgicos seriam as “Forjas Catalãs” ou equipamentos do mesmo tipo, poderemos assimilá-los a fornos de cuba verticais, de pequena altura, reduzidos à cuba, onde o processo de aquecimento e redução teria lugar. Na zona inferior do forno seriam recebidos o ferro metálico e a escória líquida. Esta, seria escoada para o exterior, pelo furo de sangria, quando o seu volume atingisse o nível superior do cadinho; o ferro reduzido, que se mantinha sólido [(pastoso (?))], teria de ser retirado periodicamente e manualmente, envolvido pela escória que enchia o cadinho, depois de removida uma parte da parede frontal, incluindo o furo de sangria.

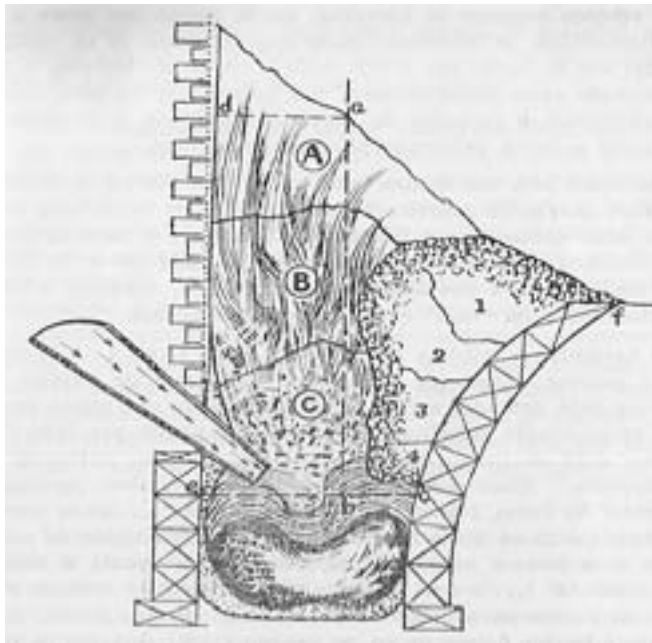


Fig. 29. Forja Catalã (Corte). Escala 1/20

Notas: Há outros esquemas de funcionamento da forja Catalã. No desenho junto duas situações poderão verificar-se:

- a “cuba” é cheia com carvão e o minério é disposto de modo a percorrer o “trajecto” definido por 1,2,3 e 4 sendo atravessado pelos gases que saem da zona da tubeira. Será o caso em que o minério não foi previamente preparado;
- o cadinho é cheio com carvão e o minério, que terá sido previamente calcinado, é carregado, em camadas separadas entre si por camadas de carvão; os gases produzidos na zona da tubeira vão a, travessar toda a carga aquecendo e reduzindo o minério. Neste segundo caso (a-b-c-d) a forja poderá assimilar-se à cuba de um forno vertical (alto-forno) aberto e carregado manualmente, dispondo de uma só tubeira e onde apenas a escória fundirá e poderá escoar para o exterior através do furo de sangria frontal. O ferro envolvido e misturado com escória, não sendo líquido, terá de ser recolhido directamente do cadinho destruindo a parte inferior da parede frontal do forno.

A insuflação de vento faz-se apenas por uma tubeira que atravessa a parede posterior da cuba e penetra no interior do “cadinho” mais ou menos profundamente; é inclinada para que o vento combuste o carvão que enche o cadinho; como na zona frontal da tubeira existe uma atmosfera com oxigénio em excesso a combustão produz CO_2 ; assim, as temperaturas serão aí mais elevadas o que é fundamental para que o Fe_{met} reduzido no estado sólido possa coalescer e globulizar.

A insuflação do vento (sopragem) podia ser feita recorrendo a foles de accionamento manual ou hidráulico; nalguns casos, quando havia disponibilidade de água, os foles seriam substituídos por trompas semelhantes à do desenho da figura 30.

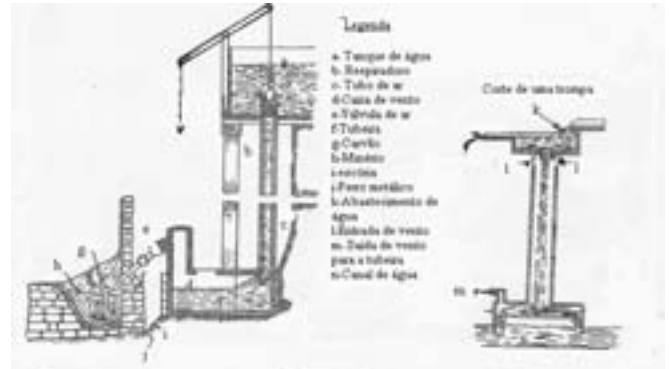
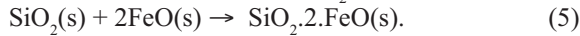
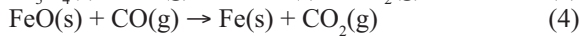
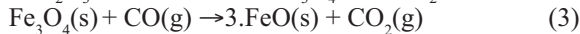
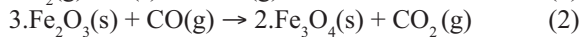
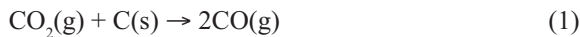


Fig. 30. Sistema de sopragem de uma Forja Catalã utilizando uma trompa de água.

Recorrendo aos conhecimentos do que ocorre no alto-forno, vai considerar-se separadamente o funcionamento da Forja Catalã como permutador de calor e como reactor. Assim, ter-se-á o seguinte:

- Permuta de calor:** O calor é gerado pela combustão de carbono usando como comburente o vento, soprado através da tubeira, cujo volume dependerá do equipamento de sopragem (descontínuo- fole ou contínuo-trompa hidráulica). Na zona de saída da tubeira, e como resultado da reacção de combustão do carvão, enquanto se verificar a existência de excesso de oxigénio produzir-se-á CO_2 a que corresponde uma quantidade de calor da ordem das 7.000 kcal/kg. Portanto, na zona em frente da tubeira reinará a mais elevada temperatura de todo o reactor e existirá uma atmosfera oxidante. No caso em apreço, a temperatura deverá atingir valores superiores a 1300°C o que é determinante para que ocorra a formação e fusão da escória e a coalescência do ferro metálico que, vindo de zonas superiores sob a forma de partículas muito diminutas [lamelas (?)], coalesce e “globuliza” dando lugar às chamadas “lupas”. Ao mesmo tempo ocorrerá a fusão da escória que, depois de cheio o cadinho, “transborda” através do furo de sangria. O gás ao abandonar a zona da tubeira vai percorrer ascendentemente a cuba permutando calor com os produtos (carvão e minério) descendentes aquecendo-os e saindo depois para o exterior através da chaminé, ainda com elevado potencial térmico. O calor disponível no gás que abandona a zona da tubeira será o responsável pela alimentação de todas as reacções endotérmicas, nomeadamente a de reformação do gás (CO) necessário à redução dos óxidos de ferro;

b- Reactor: As reacções, para além da reacção de combustão do C, que em maior ou menor extensão se verificarão são as seguintes:



Formação de silico-aluminatos de ferro (6)

Das reacções acima a mais importante é a (1) (reacção de Boudouard) que ocorre em duas circunstâncias: a primeira para promover o equilíbrio CO/CO_2 que, na presença de C, e a uma dada pressão, depende apenas da temperatura; a segunda para repor o teor em CO do gás depois deste ter sido parcialmente consumido nas reacções (3) e (4) transformando-se em CO_2 . A reacção (5) é indesejável, na medida em que ao transformar o FeO livre, num silicato baixa a sua actividade e evita que a redução a ferro prossiga nas condições de funcionamento do reactor. Porém, é uma reacção inevitável considerando que a SiO_2 é um ácido e o FeO é uma base. Nas práticas siderúrgicas actuais a SiO_2 dos minérios é neutralizada pela adição de CaO que, sendo uma base mais forte que o FeO, evita que a reacção (5) ocorra em grande extensão. A reacção (5) é assim responsável pelo muito baixo rendimento em ferro da operação realizada na Forja Catalã e pelo elevado teor em ferro das escórias. Todavia, a não utilização de calcários ou de cal justifica-se plenamente. Com efeito, se se analisarem os diagramas de equilíbrio $\text{SiO}_2\text{-FeO}$ (Fig. 31) e $\text{SiO}_2\text{-CaO}$ (Fig. 32) verifica-se que a fayalite funde a cerca de 1205°C , temperatura esta que é ultrapassada na forja Catalã, na zona da tubeira, enquanto que no caso do sistema $\text{SiO}_2\text{-CaO}$ o ortossilicato- $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{CaO}$ - funde acima de 2.000°C e mesmo o metassilicato - $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ - funde acima de 1600°C .

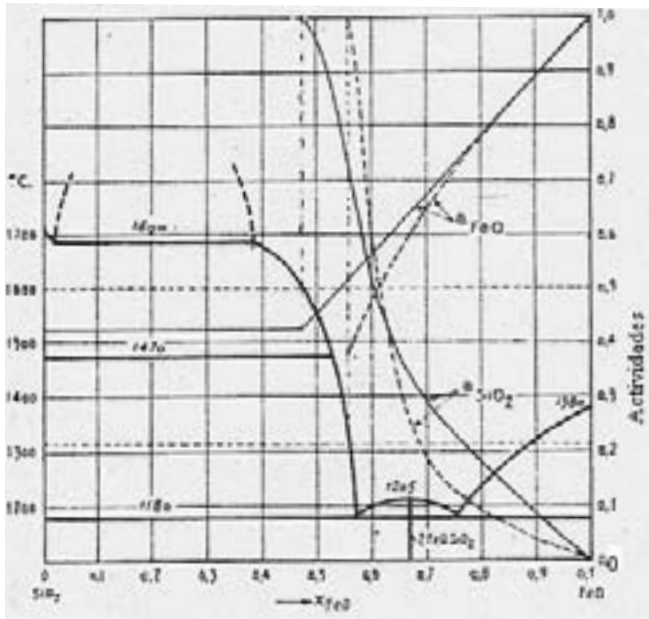


Fig. 31. Diagrama de estado $\text{SiO}_2\text{-FeO}$ e curvas de actividade dos constituintes a 1600 e 1315°C — 1600 ---- 1300 (Pearson+Turkdozan)

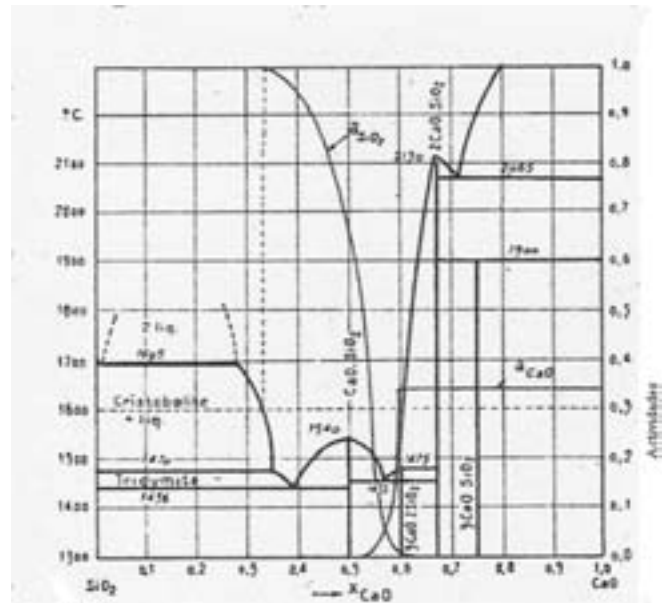


Fig. 32. Diagrama de estado $\text{SiO}_2\text{-CaO}$ e curvas de actividade a 1600°C (Segundo Richardson)

Assim, a adição de CaO à carga teria como inconvenientes: aumentar a diluição do ferro, aumentar a temperatura de fusão e aumentar as necessidades de calor para o aquecimento acima de $\approx 1300^\circ\text{C}$. A fusão não ocorreria e por isso, a eliminação da escória seria muito mais difícil. No caso de se utilizar um calcário (CaCO_3) haveria ainda a considerar gastos de calor para promover a sua dissociação. Na prática actual, todas estas operações são realizadas fora dos reactores metalúrgicos, recorrendo à sinterização. Nos reactores metalúrgicos modernos (altos fornos), as temperaturas atingidas nas tubeiras atingem os 2.000°C , a escória é vazada a cerca de 1450°C e a gusa, devido ao elevado teor em C, é vazada líquida a cerca de 1300°C .

De notar entretanto, que a curva de “liquidus” da fayalite, no diagrama de equilíbrio, é muito “achatada” o que significa que este constituinte se encontra “dissociado” no estado líquido. Este facto é relevante quando se pretenda explicar a ocorrência de ferro metálico afectando a forma de “camadas” em vez de glóbulo, como são os casos que se observam nas figuras 11 a 16, 21 e 28.

Simultaneamente, haverá que notar que o ferro metálico se encontra envolvido por “camadas” de sílica e se projecta através da matriz de silico-aluminatos sob a forma de dendrites de wustite, directamente ligadas às lamelas de fayalite.

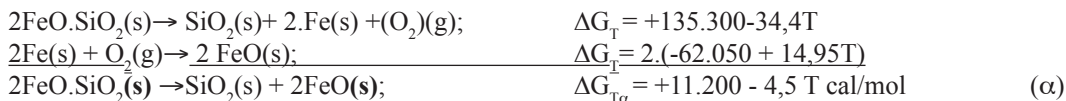
Admitindo que a fayalite se forma e funde à temperatura de $\approx 1205^\circ\text{C}$ e que o aquecimento prossegue até à temperatura de $\approx 1300^\circ\text{C}$, considera-se que, tratando-se de um ortossilicato, os componentes SiO_2 e FeO se encontram “livres” no seio do líquido, por ter ocorrido a reacção de dissociação. A viscosidade do líquido é muito baixa e da ordem de $0,2/0,3$ poise. Verifica-se ainda que na composição da fayalite, analisada pontualmente à microsonda, existe sempre um ligeiro excesso de FeO.

Havendo em contacto com a fayalite fundida, um elevado excesso de carbono, à medida que a temperatura sobe este vai

dissolver-se no líquido criando um ambiente altamente redutor. À temperatura de 1300°C, os produtos da reacção de redução do silicato de ferro pelo C - SiO₂ e Fe metálico - são sólidos e precipitam sobre núcleos que germinaram previamente. Com efeito, não se pode esquecer que, enquanto o meio fundido se manteve oxidante, no equilíbrio estabelecido entre a sílica e o óxido de ferro (wustite) este tem uma composição “indefinida”-FeO_x (na estrutura cristalina cúbica de faces centradas de átomos de oxigénio existem alguns interstícios que se encontram vazios quando deveriam ter sido preenchidos por átomos de ferro): o Fe_xO não existe como “fase pura” e x

pode tomar um valor compreendido entre 1,05 e 1,20 quando a temperatura varia entre 574 e 1424°C. Admite-se que esta situação se mantém no estado fundido. Assim, será possível explicar a ocorrência de “camadas” de ferro metálico e de SiO₂ perfeitamente delimitadas e o facto de o ferro se não encontrar globulizado devido à baixa temperatura em que a reacção de redução ocorre. De recordar que o ferro reduzido tem um muito baixo teor em carbono (<0,1%) e por isso a temperatura de fusão será próxima de 1500°C.

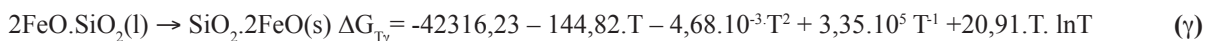
Vamos agora examinar o problema do ponto de vista termodinâmico:



$$\text{Para } T = 1473 \text{ K (1200 } ^\circ\text{C)} \quad \Delta G_{1473(\alpha)} = +4,57 \text{ kcal/mol};$$

Assim, a fayalite apresenta-se como um composto definido e estável enquanto o estado sólido se verificar.

Considerando entretanto, a fusão da fayalite e calculando a variação de entalpia livre correspondente temos:



Somando as variações de entalpia livre das reacções (α) e (γ) vem:

$$\Delta G_{T(\alpha+\gamma)} = -31116,23 - 149,32 \cdot T - 4,68 \cdot 10^{-3} T^2 + 3,35 \cdot 10^5 T^{-1} + 20,91 \cdot T \cdot \ln T$$

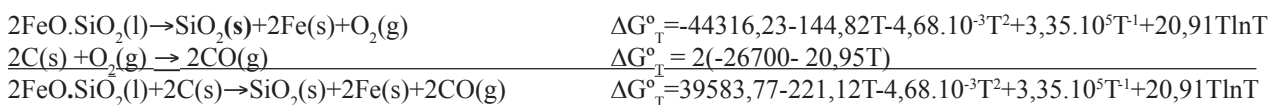
À temperatura de 1325°C ou 1598 K

$$\Delta G_{1598(\alpha+\gamma)} = -34.990,85 \text{ cal/mol} = -34,99 \text{ kcal/mol}$$

Assim, no estado fundido a reacção de dissociação da fayalite em SiO₂ e FeO é, do ponto de vista termodinâmico, possível. No entanto, para não se tornar necessário tomar posição relativamente à estrutura do líquido esta situação é apresentada como “dissociação termodinâmica”. Não deve esquecer-se que a fayalite é um ortossilicato, pelo que existe, no estado fundido,

uma grande “liberdade” na distribuição e “movimentação” dos tetraedros SiO₄²⁻ e os componentes básicos -FeO.

Considerando agora a possibilidade de redução por intermédio do C sólido que, se admite, se dissolve no silicato líquido temos (kcal/mol):



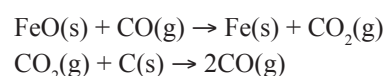
Para T = 1598 K (1325°C)

$$\Delta G_{1598}^\circ = -79027,25 \text{ cal/mol} = -79,03 \text{ kcal/mol}$$

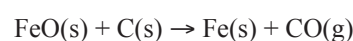
Este resultado leva à conclusão de que a redução da fayalite líquida pelo C(s) é termodinamicamente possível e as observações efectuadas à microsonda comprovam-no. Porém, torna-se necessário admitir que o ferro metálico e a sílica, ambos no estado sólido, são suficientemente porosos para que o escoamento do CO para a atmosfera decorra sem que a pressão seja muito diferente da pressão de trabalho.

Para concluir a análise termodinâmica é ainda interessante conhecer a temperatura a partir da qual é possível reduzir a wustite FeO_x(s). À wustite corresponde o menor potencial químico de oxigénio relativamente ao do dos outros óxidos

(hematite e magnetite) e por isso, é a mais difícil de reduzir. A reacção de redução é uma reacção heterogénea entre o FeO sólido e o redutor CO, gasoso, na presença de C. Para se poder compreender a maneira como o processo decorre deverá considerar-se o seguinte esquema:



cujo resultado é equivalente a



Para maior facilidade de cálculo, a wustite foi considerada como tendo a composição estequiométrica FeO com uma elevada actividade, uma vez que, no minério, os óxidos de ferro de

onde ela resulta, estão individualizados das gangas estéreis e, durante o aquecimento, que precede a redução, a possibilidade de reacção com a sílica é insignificante. Assim:



$\Delta G_T = 0$ para uma temperatura de ≈ 985 K ou ≈ 712 °C.

Logo, termodinamicamente, a redução da wustite é possível a temperaturas superiores a 712°C.

5. CONCLUSÕES

Pretendemos com este trabalho iniciar o estudo das escórias encontradas na Região de Moncorvo ligadas à actividade siderúrgica que envolveu o jazigo de ferro com o mesmo nome. As conclusões inseridas a seguir poderão vir mais tarde a ser ampliadas e confirmadas por novas análises a escórias e outros materiais a serem recolhidos durante visitas aos locais onde, através de estudos arqueológicos anteriores, foram encontrados vestígios de actividades metalúrgicas baseadas na utilização de minérios do jazigo de ferro de Moncorvo.

5.1 As escórias reunidas em Felgar correspondem, em nossa opinião, a um “monumento” erigido por alguém que quis perpetuar e homenagear os profissionais que dedicaram a sua vida à actividade mineira e/ou siderúrgica explorando o jazigo de ferro de Moncorvo com o objectivo de fabricar ferro metálico a partir dos minérios recolhidos; para evitar que as escórias amontoadas fossem, mais tarde, dispersas, os promotores do “monumento” cuidaram de o “selar” localizando no seu coroamento uma Capela em honra de Santa Bárbara padroeira dos mineiros e dos “fundidores”;

5.2 A “ferraria” de Felgar, deverá ter tido um elevado significado na economia local, dada a grande quantidade de escórias produzidas; admite-se que a quantidade recolhida e amontoadas para servir de base ao “monumento” será uma pequena parte da que foi produzida. A restante terá sido dispersa e incorporada nas terras cultivadas, tanto mais que dados os teores em fósforo e em potássio seria considerada como um adubo; também é provável que escórias de outra proveniência (Carvalho) possam ter sido transportadas para Felgar a fim de ser possível atingir a cota do coroamento da base da Capela;

5.3 Não são conhecidos os equipamentos utilizados na Ferraria de Felgar. No entanto, deverá ter havido uma estrutura fixa construída para albergar e proteger das intempéries, para além dos trabalhadores, os fornos, necessários para a redução do minério, os foles, para a sopragem do vento, forjas, para “refinação” do ferro e fabrico de barras e de chapas, equipamentos e acessórios para recolha das escórias e seu transporte e vazamento em escombrelas, armazéns para guardar minérios, antes e depois da sua calcinação, carvões,

para o aquecimento do forno e para o forjamento e refinação do ferro, e o ferro destinado a expedição para os clientes;

5.4 Considerando que o processo metalúrgico era baseado na utilização da Forja Catalã ou equipamento semelhante (cuba de secção rectangular ou cilíndrica) a tonelagem de carvão necessária ao fabrico de ferro, quantitativa e qualitativamente utilizável, situar-se-ia entre 13 e 20 tons/ton de ferro metálico, tomando em consideração os dados conhecidos da metalurgia brasileira do primeiro quartel do Século XIX; admitimos que os minérios teriam um teor de cerca de 45% de Fe e que a recuperação deste seria da ordem de 35%;

5.5 Os leitos de fusão não incluíam escorificantes tais como cal ou calcário. Esta prática deveria resultar do conhecimento de que tais adições teriam como consequência o empobrecimento do “leito de fusão” e obrigariam a um gasto de muito maior quantidade de combustível para se atingirem as temperaturas necessárias à fusão da escória;

5.6 A observação pormenorizada das escórias obrigou à realização de análises químicas por fluorescência de Raios X e clássica volumétrica, à análise metalográfica por microscopia óptica de reflexão e à análise química pontual e metalográfica em microsonda. Estas observações permitem afirmar que o processo de redução do óxido de ferro a ferro metálico ocorreu no estado sólido. Esta possibilidade, suportada termodinamicamente, torna-se viável a partir de 700°C. No entanto, para que a escória funda e permita a separação e aglutinação das partículas de ferro as temperaturas deverão subir para valores superiores a 1300°C. Para que o ferro aglomere e globulize, dando lugar a “lupas”, deverão ter sido atingidas temperaturas superiores a 1350°C, o que só se consegue na zona próxima da saída da tubeira onde, devido ao excesso de oxigénio e à temperatura atingida pelo carbono, a combustão produz dióxido de carbono;

5.7 Nas escórias de Felgar são raros e de reduzidas dimensões os glóbulos de ferro aprisionados. No entanto, observa-se ferro metálico ocorrendo em “bandas ou camadas” envolvidas por sílica sacaroide (?). O ferro metálico com esta forma localiza-se no interior dos vacúolos, afectando a forma esférica devido ao gás aprisionado sob pressão, ou revestindo fissuras e fracturas que permaneceram abertas durante o processo de redução;

5.8 O estudo termodinâmico realizado permite concluir que a fayalite ($2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$) ao fundir se dissocia nos seus constituintes sílica e wustite, o que é designado, para evitar de se tomar posição relativamente à estrutura do líquido em fusão como “dissociação termodinâmica”. No meio muito redutor em que a fusão ocorre é, porém, de admitir que efectivamente a dissociação se verifica e dá lugar à precipitação de sílica e de wustite que são sólidas às temperaturas atingidas, que determinam a fusão da fayalite. Considerando o baixo potencial químico de oxigénio do meio fundido, determinado pela dissolução neste de carbono, e a elevada actividade da wustite, precipitada a partir da fayalite, admite-se como possível a sua redução a ferro metálico e sua deposição afectando a forma de “banda” envolvida por camadas de sílica. A temperatura atingida, não permite que o ferro metálico (sólido) dissolva C em elevada quantidade sendo designado como “maleável” (plasticamente deformável quando martelado). No entanto, a coalescência dos grãos de ferro não ocorre e não se forma glóbulo. Este, a formar-se, dada a sua elevada densidade relativamente às baixas densidade e viscosidade da escória, atravessá-la-ia e atingiria a soleira (base do cadinho). Tudo isto pode ser observado nas fotomicrografias obtidas na microsonda e comprovadas pela análise química pontual e pelos mapas resultantes do varrimento das amostras;

5.9 A análise efectuada seria mais completa a partir do momento em que fosse possível observar fragmentos de ferro metálico “bruto de fusão” e refinado, saídos da Ferraria de Felgar. A observação e análise das inclusões de escória nas peças e/ou utensílios fabricados trariam informações complementares relativamente aos processos de fabrico;

5.10 A ausência de elementos sobre a origem e propriedades do carvão vegetal utilizado nas ferrarias, apresenta-se como uma dificuldade complementar na análise dos processos de fabrico.

AGRADECIMENTOS:

Este trabalho é o resultado de uma conversa tida com o Arqueólogo Dr. Jorge Custódio que me proporcionou uma visita e recolha de amostras, no “Monte de Escórias” que suporta a Capela de Santa Bárbara, em Felgar. Por isso e pelos ensinamentos que colhi dos seus trabalhos sobre as ferrarias e forjas de Moncorvo lhe estou agradecido.

Porém, na materialização dos estudos foi determinante a ajuda recebida:

- do CINFU, onde se prepararam as amostras e onde me permitiram realizar os estudos em microscopia óptica de reflexão. Por isso, os meus agradecimentos à Directora, Eng^a. Helena Oliveira e ao Técnico, Paulo Martelo;
- do Laboratório do INETI no Porto onde foram realizadas as análises químicas das amostras por Fluorescência de Raios X e por volumetria e as observações, análises pontuais e registos micrográficos em Microsonda. Por isso, um agradecimento especial ao seu Director Professor Doutor Mário Machado Leite e agradecimentos muito expressivos ao Dr. J. M. Farinha Ramos, Doutora Fernanda Guimarães, Eng^a. Maria Eugénia Moreira e Dr^a. Marta Themudo.

BIBLIOGRAFIA

- Museu do Ferro & da Região de Moncorvo- Estudos-Catálogo-Vol.1 -2002;
- Carvalho, Eng. J. Silva-A Ferraria da Foz de Alge-Período de José Bonifácio de Andrada e Silva (1802-1819). In Estudos, Notas e Trabalhos do Serviço de Fomento Mineiro- Vol VIII- Fasc 3-4-1953;
- Carvalho, Eng. J. Silva-A Ferraria da Foz de Alge-Período de Alexandre António Vandelli. In Estudos, Notas e Trabalhos do Serviço de Fomento Mineiro-Vol. IX- Fasc. 1-4-1954;
- Carvalho, Eng. J. Silva- A Ferraria de Foz de Alge-Período de Guilherme de Eschwege- Estudos, Notas e Trabalhos do Serviço de Fomento Mineiro-Vol.X- Fascs. 1-2-1955
- Felicíssimo Jr. -Jesuino - História da Siderurgia de São Paulo, seus personagens, seus feitos. ABM 1969;
- Rodrigues, Maria da Assunção Carqueja & Rodrigues, Adriano Vasco- Felgar- Edição dos Autores-2006;
- Rey, M. et Autres - Chimie des Laitiers – Centre D’Études Supérieurs De La Sidérurgie- 1957;
- Kozakevitch, P et Autres.- Physique des Laitiers- Centre D’Études Supérieurs De La Sidérurgie- 1957;
- Eitel, Wilhelm- The Physical Chemistry of the Silicates- The University Chicago Press-1954;
- Costa, Horácio Maia e - O ferro das grades da Cadeia da Relação do Porto. In Fundação-Revista da Associação Portuguesa de Fundação nº 209-1998;
- Costa, Horácio Maia e - O Ferro da Ponte Maria Pia- In Ponte Maria Pia- A Obra Prima de Seyrig- Ordem dos Engenheiros- Região Norte -2005;
- Penna, José Arthur – A forja Catalã de Jean Monlevade e seu produto. In Metalurgia ABM-Vol.31-nº217-Dez. 1975;
- Calvo, Felipe A. e Guilemany, José M.- La metalurgia desde su historia- Separata de Colada1984;
- Calvo, Felipe- Los Metales del Descubrimiento- Leccion Inaugural del Curso Académico 1984-85- Centro Regional Asociado de Palência;
- Dutilloy, D; Guosh, P. C.; Rist A.- La Reduction d’un Morceau d’Oxyde de Fer par un Gaz- IRSID- RE-19- Avril 1963;
- Kubaschewski, O.; Evans, E. LL.- Metallurgical Thermochemistry – 1958.