



As escórias das Ferrarias da Província de Lugo (Espanha)

Province of Lugo (Spain) smithy slag

Horácio Maia e Costa

Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Rua Dr. Roberto Frias, 4200-465 Porto

Resumo

O estudo pretende comparar as metodologias utilizadas nas ferrarias de Moncorvo com as adotadas em Lugo. O livro de Clodio González-Pérez dá a conhecer a indústria siderúrgica galega até ao século XIX. Moncorvo foi explorado para produzir ferro mas são apenas conhecidos os escoriais. O espólio conservado na Galiza tem elevado valor arqueológico, permitindo observar instalações e recolher escórias. Os minérios eram pobres e a constituição do leito-de-fusão, calculada a partir das escórias, mostra ter-se procedido ao seu enriquecimento. O carvão vegetal necessário provocava escassez de material lenhoso. A água era um recurso energético essencial, substituindo mão-de-obra. Do balanço térmico da operação de redução, concluiu-se: baixo rendimento de ferro e elevado consumo de combustível, levando ao desaparecimento de ferrarias. A caracterização das escórias de Lugo permitiu comparações com as de Moncorvo: existem elementos estruturais muito diferenciados. Os minérios motivaram a ocorrência nas escórias de Lugo de constituintes atribuíveis aos teores mais elevados em alumina e a uma diferente relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$: a fluidez das escórias promovia a dissolução dos óxidos de ferro, dificultando a sua redução. Os consumos de carvão vegetal justificam-se por baixa intensidade de combustão, alto teor em CO, elevada temperatura dos gases e pequena espessura das paredes dos fornos.

© 2014 Sociedade Portuguesa de Materiais (SPM). Publicado por Elsevier España, S.L. Todos os direitos reservados.

Palavras chave: Ferrarias; minérios-de-ferro; carvão-de-madeira; escórias; Lugo (Espanha); materialografia.

Abstract

The study of Lugo (Spain) smithies slag was done in order to compare the technology used in the manufacture of iron using ore from Moncorvo (Portugal) with that one adopted in Galicia, utilizing local iron ore. The book by Clodio González-Pérez is an excellent document to understand the history of the iron industry with an enormous economic and social importance in the nineteenth century and earlier. The interest devoted to the Moncorvo iron ore body and to the works in it, led the author to become aware of industrial activities in the region where iron smithies have been built, whose testimony are, only, slag heaps. The smithies buildings are not yet discovered in spite the studies published about them. Therefore, the smithies buildings, in ruin, existing in Galicia, are very important and should be classified in order to be recovered, at least in partly, concerning its archaeological value. The visit to the Lugo smithies allowed to observe the facilities and technological resources involved and take slag samples which study is reported here. It allowed a detailed analysis of the metallurgical process, concerning raw materials consumed, and sought to justify the limonitic ore enrichment process, assuming that, the high iron content of the burden, calculated from the chemical analysis of slag, would require fragmentation (crushing), manual separation (hand picking), clay removal and calcinations. The charcoal consumed in reduction, was examined, taking in account the knowledge gained, by the economic and social importance assumed, for industry and the people, the felling of the forests. The shortage of firewood, surrounding the smithies and villages, compelled increasing of transport costs. Technical elements collected and chemical, metallographic and microprobe analysis were carried out and allowed a proposal of the thermal balance of the process, to justify low iron yield and high charcoal consumptions, leading to economic and social problems over time and to cause the premature death of some smithies. The knowledge gained by the Lugo slag characterization is important to allow a comparison with those of Moncorvo. It is important to emphasize that there are no significant structural differences in the slag from Moncorvo or that from Lugo. However, comparing the chemical and mineralogical compositions of the ores utilized, we find differences that caused the occurrence in the Lugo slag, higher content of alumina and different $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio in the burden. These differences determine a higher fluidity of molten slag, allowing the dissolution of a relatively large quantity of iron oxide, which reduction is more difficult. The total heat loss may be justified by the small combustion intensity, determined by low wind flow and low thickness of refractory walls. Heat losses due to gases sent to the atmosphere with high percentage of CO and high temperature are relevant for the charcoal consumption, an expensive material.

© 2014 Sociedade Portuguesa de Materiais (SPM). Published by Elsevier España, S.L. All rights reserved.

Keywords: smithies; iron ore; charcoal; Lugo (Spain); slag; materialography.

1. Introdução

Dos vários estudos feitos [1-17] e, em particular, depois de termos estudado os escoriais de Moncorvo (Portugal) [14] e as escórias recolhidas no escorial de Felgar [13], admitimos que, dada a proximidade geográfica, deveria ter havido alguma ligação entre as ferrarias que laboraram nesta região de Portugal e as que ao longo do século XIX e anteriores produziram ferro na Galiza espanhola.

A publicação do livro “A Produccion Tradicional do Ferro en Galicia: As Grandes Ferrerías da Provincia de Lugo” da autoria de Clodio González Pérez [1] tem, do ponto de vista histórico, uma importância fundamental para o conhecimento da indústria do ferro em Espanha e em particular na Galiza. Com efeito, trata-se de um estudo sistematizado, exaustivo em pormenores técnicos de cada uma das unidades industriais, que inclui, senão a totalidade, pelo menos um grande número das ferrarias que laboraram na Província de Lugo, contribuindo decisivamente para o reconhecimento da importância económica e social de que se revestiram para o desenvolvimento da região e das populações envolvidas [11]. Trataremos do enquadramento da indústria, procurando indicar as dificuldades por que passou e que determinaram a extinção prematura de algumas das unidades; apontaremos a importância das matérias-primas - minérios, combustíveis e água - necessárias à produção qualitativa e quantitativa de ferro pudelado, utilizado na construção de obras de arte [8], ainda hoje de grande utilidade e admiradas, dada a competência e o profissionalismo dos seus projectistas e executantes.

Em todos os trabalhos que se dedicaram a esta temática, falta a quantificação do ferro que necessariamente foi utilizado nas diversas regiões espanholas e exportado para outros países, nomeadamente Portugal. Aqui, foram construídas e existem, na actualidade, ainda em serviço, algumas obras de arte (pontes rodoviárias e ferroviárias, elevadores, grades de prisões, etc.), de um conjunto muito mais vasto que entretanto esgotou a sua vida útil e foi abatido. Para suprir a necessidade de ferro, tecnicamente qualificado, houve que recorrer à sua importação, quer sob a forma de semi-acabados (barras, chapas, perfis) ou de acabados, prontos para serem integrados em estruturas de grande dimensão e responsabilidade, como era o caso das pontes de caminhos-de-ferro. Dada a proximidade e o fácil acesso, aos portos marítimos de Portugal, de navios oriundos dos portos da Galiza, é de admitir o escoamento de parte da produção desta região espanhola para Portugal. Há referências [1] de

exportações de ferro para Portugal, mas o facto de não se encontrarem datadas não permite o seu relacionamento com a construção de obras de arte como, por exemplo, as pontes ferroviárias de Dona Maria (Porto) [9], Viana do Castelo, da Beira Alta e da Beira Baixa (Praia do Ribatejo). O estudo de documentos arquivados, relativos a importações, nos espólios das Alfândegas nacionais, poderia trazer alguma luz e completar a história da indústria do ferro, pujante no Século XIX, em toda a Europa. Tal como nos outros estudos que realizámos sobre a indústria de ferro de Moncorvo [2,13], também neste iremos debruçar-nos sobre aspectos técnico-científicos, interessantes para o conhecimento de uma actividade industrial que contribuiu decisivamente para uma evolução muito positiva, da Europa em geral e de Portugal, em particular, no decurso do Século XIX.

2. As Ferrarias da Província de Lugo

O autor teve oportunidade de visitar algumas das Ferrarias da província de Lugo, acompanhado e ciceronado por Clodio González Pérez [1], naturalmente a pessoa que melhor conhece a sua implantação no terreno e a sua história. Para os estudiosos de Arqueologia Industrial, recomenda-se vivamente, para além do livro citado [1], os muitos outros documentos que na sua bibliografia foram incluídos. Igualmente se recomendam os estudos que fazem parte do livro “O Museu de Ferro de Moncorvo” [2] e da publicação brasileira “História da Siderurgia de São Paulo, Seus Personagens, Seus Feitos” [6]. Infelizmente, a maior parte das ferrarias visitadas encontra-se em ruína total ou em muito mau estado de conservação (Figs. 1 a 5). O acesso não é fácil e já não contém os equipamentos que as terão integrado. No entanto, em alguns casos, os edifícios, os acessos, as valas de desvio dos ribeiros, as barragens de armazenamento da água e os canais que conduzem a água até às rodas hidráulicas foram reconstruídas para a moagem de cereais ou para manter os locais aprazíveis, reconvertendo-os em complexos turísticos. Foi, por isso, possível imaginar as estruturas de algumas das ferrarias, nomeadamente a localização das suas instalações com o objectivo de utilizar a força motriz hidráulica na substituição o trabalho braçal, sempre penoso, não só no processo de obtenção do ferro (accionamento de foles para a insuflação de vento nas forjas tipo Catalã), como também no accionamento de equipamentos de forjamento necessários à produção de lingotes de ferro e/ou sua transformação em barras, chapas ou perfis.

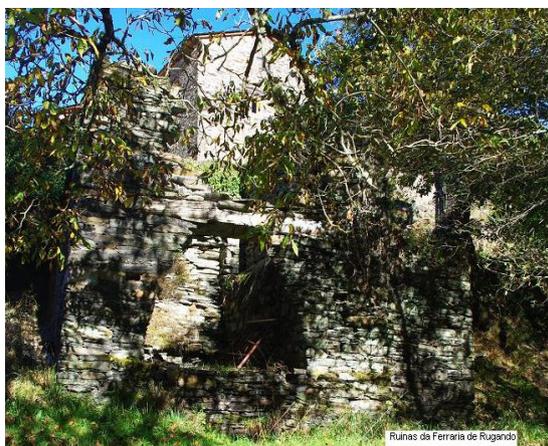


Fig. 1. Ferraria de Rugando. Observam-se ainda as estruturas edificadas sem equipamentos.

Uma das antigas Ferrarias-Penacoba- junto do ribeiro Penacoba, que terá trabalhado pelo menos desde o final do Século XVIII (1780?) até ao final do Seculo XIX (1866), encontra-se parcialmente reconstruída, dispondo de uma roda hidráulica que promovia o accionamento dos foles necessários à insuflação de vento, de forma contínua, na forja Catalã e ao reaquecimento dos lingotes no decurso da forjagem (Fig. 4); uma outra roda hidráulica accionava um martelo pilão (mazo) (Fig. 5) e respectiva bigorna. A laboração terá terminado depois de nela ter sido construída uma forja de ferreiro, faltando por isso, o reactor de redução - a forja Catalã. Era nosso objectivo recolher, na vizinhança das ferrarias visitadas, escórias produzidas no decurso da sua actividade industrial. Procurou-se nos locais de vazamento mais previsíveis, naturalmente na proximidade dos cursos de água, encontrar escórias solidificadas e mantidas "in situ" mas nem sempre com êxito.



Fig. 2. Ferraria de Seoane do Courel. Foi transformada em empreendimento turístico.



Fig. 3. Ferraria de Seoane do Courel. Canal de desvio, equipado com comportas (cunhas) e alavancas cujo accionamento pelo "ferreiro" (feron) permitia que a água promovesse o funcionamento das rodas hidráulicas ligadas aos foles e aos equipamentos de forjamento (martelo pilão).

Mesmo assim, foi possível recolher amostras em três ferrarias das muitas visitadas; dado o seu pequeno afastamento geográfico considera-se que serão representativas das escórias produzidas na região tendo em consideração a origem dos minérios, dos carvões e das metodologias de fabrico, que, certamente, não diferirão substancialmente umas das outras. Dado que os minérios utilizados provinham do jazigo de ferro com características semelhantes e exploração a céu aberto (Formigueiros, Fig. 6) ou mista a céu aberto e subterrânea (Roques) e os combustíveis eram produzidos localmente pelo recurso às espécies florestais dominantes (urze, pinheiro e carvalho) as características das escórias não deverão ser muito diferenciadas.



Fig. 4. Ferraria de Penacoba. Observam-se os foles para insuflação de vento nas forjas de reaquecimento dos lingotes, o sistema de accionamento e o eixo de ligação à roda hidráulica situada no exterior.



Fig. 5. Ferraria de Penacoba. Sistema de forjamento mostrando a bigorna e o martelo-pilão accionado por uma roda hidráulica situada no exterior.

No entanto, são referidas jazidas de menor importância exploradas para abastecimento de ferrarias da sua vizinhança, que delas eram proprietárias, e também minérios importados da região de Viscaya que seriam de melhor qualidade, e davam lugar a um maior rendimento ferro. Neste último caso, o transporte era feito por via marítima a partir dos portos próximos dos jazigos de ferro. Os navios eram directamente fretados para o efeito, ou serviam para o transporte de produtos de baixa densidade (linho, lã) que, por isso mesmo, carregavam minérios que serviam de lastro. Os documentos citados na Obra [1] acima referida, sendo importantes para este trabalho, deixam algumas indeterminações, que procuraremos enunciar e levantar na medida do possível.

Dúvidas semelhantes se apresentam relativamente ao consumo de combustível pois, as quantidades de carvão utilizadas variavam significativamente consoante a metodologia de fabrico e o grau de acabamento do produto saído da ferraria.

Com efeito, ao combustível necessário à redução haverá que adicionar o carvão para as operações de forjamento, que variava consoante se tratasse de produzir lingotes, barras, chapas ou perfis.

Fixando-nos apenas no combustível [16] necessário à redução pois, era desta operação que resultava a maior parte da escória que pretendemos analisar, os valores dependeriam muito do teor em ferro dos minérios, da composição química dos leitos de fusão e do rendimento ferro.

Os leitos de fusão eram constituídos, sem quaisquer adições, pelos minérios explorados nos jazigos acima referidos, depois de um tratamento de enriquecimento a que eram submetidos. Com efeito, segundo os documentos citados na Obra [1], os transportes, carros de bois ou outros, não admitiam o carregamento de fragmentos de pequenas dimensões.



Fig. 6. Jazigo de ferro de Formigueiros. Observam-se algumas das zonas objecto de exploração a céu aberto.

Por isso, havia um entreposto, que recebia os minérios em blocos e os tratava de modo a melhorá-los e a adaptá-los ao carregamento nos reactores de redução. Assim, na preparação das cargas das forjas Catalãs, haveria um pré-tratamento que consistia na fragmentação dos blocos, para constituir uma carga, com elevada densidade a granel, embora sem perda de permeabilidade aos gases. A fragmentação promovia a libertação de estéreis, que eram eliminados por escolha manual, e promoviam o enriquecimento em ferro do minério a carregar. Será de admitir que, dada a estrutura sedimentar do jazigo, a continuidade do minério de ferro limonítico (concrecionado ou poroso) era interrompida por intercalações de argila, cuja eliminação era provavelmente executada recorrendo à utilização de jactos de água. A água que molhava e impregnava os fragmentos teria de ser eliminada ulteriormente.

A utilização de minérios de Viscaya seria mais rentável por, nestes, o teor em ferro ser mais elevado

A calcinação dos concentrados limoníticos, utilizando, para o efeito, fogueiras alimentadas com ramos de árvores, seria uma prática corrente, não só para a secagem mas também para a eliminação da água de hidratação dos minérios. Embora, seja referido no estudo de D. Primitivo Hernández Sampelayo [15] a ocorrência de compostos cálcicos, o elemento cálcio tem um teor muitíssimo baixo nas escórias; por isso, carbonatos ou outros minerais contendo cálcio deverão ter sido extensamente eliminados durante o processo de concentração. Também nesse mesmo estudo é referida a presença de pirites mas, nas escórias, não ocorrem nem sulfuretos nem sulfatos.

3. Leitos de fusão

Em apenas três das Ferrarias visitadas, foi possível recolher escórias que se encontravam ou dispersas em escoriais sob a forma de fragmentos de dimensões

diversas ou “in situ” onde sofreram a solidificação por imersão em água que escorria da alimentação das rodas hidráulicas. Estas escórias constituem o ponto de partida do estudo que vai seguir-se.

Com o objectivo de identificação de cada uma das amostras analisadas e observadas procedemos à sua marcação:

Amostra I- Rugando: dois fragmentos de grande dimensão;

Amostra II- Soldon: vários fragmentos de tamanhos diversificados;

Amostra III- Penacoba: fragmentos arrancados de escoriais solidificadas e mantidas “in situ”.

As amostras foram trituradas e recolhidos pequenos fragmentos que foram moídos e homogeneizados para análise química ou submetidos a um processo de montagem em resinas para observação em microscopia óptica de luz reflectida e em microsonda.

Com base nas análises químicas das escórias (Quadro I), ressalta o facto de os leitos de fusão serem “ácidos” uma vez que os teores em elementos alcalino-terrosos (CaO, MgO, etc.) não serem significativos, ao mesmo tempo que são elevados os teores em sílica. Assim, a relação CaO/SiO₂ é muito baixa o que determina elevadas perdas de ferro dissolvido nas escórias sob a forma de silicatos (fayalite), dificultando o processo de redução, como veremos quando da observação microscópica das amostras. o elevado teor em Al₂O₃ obriga à procura de outros constituintes nomeadamente (FeO.Al₂O₃) (hercinite).

Quadro I. Análises químicas das escórias

Componentes	Amostras		
	I	II	III
SiO ₂	14,64	19,26	12,98
Al ₂ O ₃	6,77	7,41	4,00
Fe ₂ O ₃ (2)	77,85	68,79	75,88
MnO	0,54	0,87	0,37
CaO	0,57	0,27	0,30
MgO	0,31	0,26	0,32
Na ₂ O	<0,20	<0,20	<0,20
K ₂ O	0,84	0,93	0,33
TiO ₂	0,30	0,37	0,37
P ₂ O ₅	0,45	0,22	0,17
Perdas ao rubro (1)	-2,29	1,77	5,72

Notas: Os resultados deverão ser considerados como semi-quantitativos, face ao elevado teor em Fe₂O₃, muito superior ao referencial de maior concentração das rectas de calibração (38%).

(1)- A amostra I apresenta uma perda ao rubro negativa (ganho em massa de 2,29%) devido a oxidação da wustite

-Os resultados foram calculados a partir do teor em Fe analisado.

-Os elementos “traços” não são quantitativamente significativos.

-O teor em F é muito baixo e <52ppm.

Por sua vez, os teores em K₂O são significativos e poderão promover a formação de sílico-aluminatos de potássio (leucite). Se não for possível identificar estes

constituintes ao microscópio óptico procuraremos fazê-lo quando das observações em microsonda.

Se admitirmos, como aceitável, ser o rendimento ponderal ferro 33%, isto é, cada tonelada de leito de fusão produzir, em média, 330kg de ferro [1] poderemos, com base na composição da escória, calcular a composição do leito de fusão (carga mineral). Para isso, vamos admitir que o ferro reduzido se encontra no leito de fusão, constituído exclusivamente por minério, sob a forma de hematite (Fe₂O₃) e, por sua vez, esta se encontra livre, facilitando a redução a ferro, ainda que parcialmente, dado o elevado potencial químico de O₂ deste óxido. Assim, 330kg de Fe resultam da redução de 471kg de Fe₂O₃ e passarão à escória 1000-471= 529 kg do leito de fusão, a que devem somar-se as cinzas do combustível, ou seja 5% da massa do carvão (330x6x0.05=99kg).

Deste modo, depois de subtraída a massa de oxigénio eliminado pela redução da hematite (O₃Fe₂) a wustite (FeO) {[(400:160)x16]=40kg}, e considerando que a quantidade de escória que acompanha o ferro metálico é insignificante, temos como massa de escória 1000+99-(471+40)=588kg.

Considerando os valores médios inscritos Quadro I, depois de se eliminarem as perdas ao rubro obtemos como composição do leito de fusão

Silica	8,5%	84,6 kg
Alumina	3,2%	31,7 kg
Hematite	86,7%	867,8 kg
Outros óxidos	1,6%	15,9 kg
Total	100%	1000,0 kg

A partir destes elementos, é possível calcular a real composição da escória, admitindo que o ferro que nela se encontra estará inteiramente sob a forma de FeO e, quando ela foi vazada, não continha elementos voláteis. Assim, a composição da escória corrigida será a seguinte:

-Sílica	17,1%	109,6kg
-Alumina	6,4%	56,7kg
-FeO	73,4%	406,1kg
-Outros óxidos	<u>3,2%</u>	<u>15,9kg</u>
Total	100,0%	588,3kg

Pode daqui deduzir-se a distribuição dos constituintes da escória. Para isso, irá admitir-se que todo o ferro que passa à escória se encontra no estado de FeO e, quando ligado, está sob as formas de silicato de ferro (2FeO.SiO₂) (fayalite) e de FeO.Al₂O₃ (hercinite). Com efeito, a alumina contida, ao dissolver-se na escória, promoverá uma sua maior fluidificação, podendo dar lugar a um novo constituinte (FeO.Al₂O₃)

(hercinite) quando do arrefecimento e solidificação; o ferro restante encontra-se sob as formas de wustite (Fe_xO) e de Fe_{met} ; este, sendo muito disperso e de massa reduzida, não vai ser contabilizado.

Os outros óxidos metálicos, dados os seus baixos teores, estão dissolvidos na escória de silicato de ferro, embora seja de admitir que o K_2O possa promover a formação de um silico-aluminato de potássio (leucite). A composição da fase silicatada será, por isso, quimicamente bastante complexa e poderá dar lugar à precipitação de diversos constituintes, para além da wustite, quando o arrefecimento for lento e se atingirem condições próximas de equilíbrio. A composição química da escória determina a temperatura de fusão, sendo esta tanto mais baixa quanto maior for o número de componentes. Como a diferença entre o ponto de fusão e a temperatura máxima atingida é pequena, a fluidez da escória não deve ser suficiente para que se verifique a homogeneização do fundido; por isso, também o teor em carbono, nela dissolvido, não será significativo. Por sua vez o ferro, que não chega a fundir, não dissolverá carbono e, por isso, será tratado como ferrite. A escória que acompanha o ferro recolhido será, em massa, pouco significativa, embora lhe transmita uma estrutura particular, dado o seu "alinhamento" normal à direcção de forjamento.

No entanto, é de admitir, através das observações microscópicas e respectivas micrografias, que apresentaremos mais adiante, que, no decurso da fusão e à medida que a temperatura se torne mais elevada, o teor em FeO do fundido aumente. Ao solidificar como um hiper-eutético, precipitará wustite pró-eutética, conforme pode deduzir-se do diagrama de estado $\text{SiO}_2\text{-FeO}$ adiante referido. De notar que, em certos locais do reactor de redução, onde a temperatura terá sido mais elevada ($>1200^\circ\text{C}$), o ambiente mais redutor e maior a fluidez da escória, termodinamicamente a fayalite sofre uma dissociação, designada pelos investigadores como uma "dissociação termodinâmica" (devido à impossibilidade de observação da estrutura do líquido). Porém, é identificada, nalgumas amostras, uma estrutura "ledeburítica" que parece resultar da decomposição do silicato de ferro ($2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$) em sílica e wustite, o que denuncia a existência, no fundido, de uma real dissociação que se mantém quando do arrefecimento e solidificação. A forma achatada da curva de liquidus do diagrama de equilíbrio binário $\text{SiO}_2 - \text{FeO}$, para valores de x_{FeO} entre ± 0.58 e ± 0.75 , admite a existência de uma elevada actividade da SiO_2 e do FeO , o que é garantia da denominada "dissociação termodinâmica".

A existência de outros óxidos na solução fundida para além da SiO_2 e do FeO pode "reforçar" a actividade destes componentes e, conseqüentemente, promover a

ocorrência de um "desvio positivo" e uma mais extensa dissociação da fayalite, determinando, quando da solidificação, a ocorrência da estrutura, aqui designada como "ledeburítica", dada a sua parecença com a estrutura eutética da ledeburite que se observa nos ferros fundidos fosforosos. Também outros constituintes, nomeadamente aluminatos de ferro (hercinite), podem resultar da alumina dissolvida no fundido, conforme se depreende da análise do diagrama de estado ternário $-\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO}$. Dado que o arrefecimento da escória é muito brusco, efectuado frequentemente por imersão em água, o produto resultante deve apresentar-se vitrificado e com uma composição global próxima da do leito de fusão depois de subtraído o ferro que passou ao estado metálico. No entanto, os constituintes não são estequiométricos e, dada a elevada actividade do FeO , o seu teor será, no fundido, com certeza mais elevado que o que corresponderia à estequiometria da fayalite e da hercinite. A observação, incluso na matriz vítrea de fayalite, de um constituinte de cor cinzenta escura, em certos locais cristalizado, deverá ser hercinite ($\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{FeO}$), embora não tenha sido possível identificá-lo microscopicamente. Assim, para além de algum ferro metálico, que se encontra sob a forma de glóbulo ou de pequenos grãos, vamos ter uma escória onde, de uma maneira simplificada, serão distinguíveis 75% de Fayalite (dissolvendo aluminatos e silico-aluminatos) e 25% de Wustite.

Se computarmos, o que anteriormente foi referido, relativamente ao ferro, poderemos estabelecer o balanço de ferro do leito de fusão depois da eliminação de todos os produtos voláteis (água de humidade e de composição, CO_2 eventual, etc.) e da adição do ferro resultante das cinzas do combustível (~ 38 kg):

-Ferro reduzido	330 kg
-Ferro como wustite	114 kg
-Ferro como $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2 + \text{FeO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$	<u>203 kg</u>
Total	647 kg

Assim, teríamos um leito de fusão com um teor em ferro de cerca de 61%. Foi possível colher, por mero acaso, um fragmento de escória (Fig. 21), onde se pode observar o minério que terá sofrido uma forte calcinação em ambiente oxidante: mostra, como constituintes, grãos de magnetite parcialmente transformados em hematite; não é possível observar grãos de estéril, o que significa ser muito elevado o teor em ferro da alimentação. O valor calculado parecendo muito elevado pode justificar-se, uma vez que o minério saído do jazigo e transportado para um entreposto de distribuição e venda, seria aí submetido, como acima foi referido, a uma fragmentação, seguida de uma concentração, por escolha manual e eliminação

de compostos argilosos com “jactos” de água, e de uma calcinação para eliminação dos compostos voláteis, nomeadamente a água de humidade e de composição, por se tratar de um minério limonítico, muito poroso.

4. Combustíveis

O combustível utilizado na redução dos óxidos de ferro a ferro metálico era, naturalmente, o carvão de madeira, fabricado localmente, a partir das espécies arbóreas, para o efeito abatidas. No caso das Ferrarias da Província de Lugo, as espécies arbóreas mais utilizadas seriam o pinheiro, o carvalho e o castanheiro, embora seja referido pelos historiadores que o carvão preferido, para a redução, seria o de urze, um arbusto que possui uma raiz (cepa) subterrânea que dá, por pirólise, um produto com elevada resistência mecânica e elevada reactividade [16].

Para melhorar a qualidade dos minérios a carregar, como leito de fusão, e transportar para o exterior dos equipamentos de redução as operações de secagem e de desidratação, promovia-se uma calcinação usando fogueiras alimentadas por matéria vegetal (lenha) que era obtida quando da limpeza dos troncos das árvores abatidas.

A quantidade de carvão necessária à alimentação das forjas catalãs era muito elevada, da ordem de 6/7kg por quilograma de ferro [6]. A esta quantidade deverá acrescentar-se o carvão para alimentação das forjas de reaquecimento dos “lingotes” de ferro a serem trabalhados mecanicamente para eliminação da escória e transformação em barras, chapas e perfis.

Para se compreender a importância do carvão no processo de obtenção de ferro nas forjas Catalãs, bastará determinar a quantidade de madeira, resultante do abate das florestas e a impossibilidade da reflorestação em tempo útil para evitar a desertificação dos terrenos. Esta quantificação permite compreender a vida efémera de algumas unidades industriais e a sua laboração descontinuada, dificultando a sua viabilidade económica e social. Se a estas dificuldades juntarmos a variação sazonal dos caudais de água dos ribeiros que, no tempo seco, durante alguns meses por ano, impediam o funcionamento dos equipamentos das ferrarias, e a oposição dos habitantes das aldeias quando sentiam dificuldade em se abastecerem de lenha para as suas necessidades domésticas, existem razões para que a indústria fosse definhando até se extinguir definitivamente.

Os dados conhecidos, objecto de recentes estudos científicos [16] apontam para rendimentos em carvão de madeira muito variáveis, consoante a natureza do material lenhoso, da velocidade de aquecimento, da atmosfera dos fornos, da pressão de trabalho, da temperatura limite atingida e da composição do produto

obtido, nomeadamente o teor em matérias voláteis do carvão produzido. Não iremos analisar cada um destes parâmetros. Simplesmente referiremos que, nas condições existentes no século XIX e anteriores, o carvão era obtido em fornos (fornilhos) [7] que não eram mais do que cavidades abertas no solo onde eram amontoados, de maneira ordenada, troncos de árvores ou material lenhoso arbustivo que, em seguida, eram incendiados recorrendo a caruma ou material lenhoso seco de pequena dimensão. A carga dos forninhos procurava a maior densidade possível do material lenhoso, o que dependia da secção dos toros. Depois de iniciada a ignição, a operação desenvolvia-se à pressão atmosférica, a progressão da combustão era controlada, cobrindo a carga lenhosa com uma camada de terra húmida, de modo a evitar entradas de ar parasita. Nesta camada de terra ou argila, eram abertos orifícios que permitiam o controlo da entrada de ar e da saída dos gases da combustão obrigando a que prosseguisse uniformemente, em todas as secções do forninho, e terminasse logo que os fumos caíssem, demonstrando que todo o material lenhoso estaria transformado em carvão. Com esta metodologia de fabrico era impossível controlar a velocidade de aquecimento, a temperatura máxima atingida, os teores em matérias voláteis e em carbono fixo. O carvão produzido, para fins metalúrgicos, deveria ter um teor em matérias voláteis relativamente baixo (10 a 15%) para que a sua temperatura de inflamação fosse elevada e a maior parte do carbono fixo só fosse combustado quando os fragmentos atingissem a zona da tubeira (algaraviz), através da qual era insuflado vento “frio” e onde deviam produzir-se temperaturas superiores a 1200°C. Esta temperatura seria a mínima necessária para que a redução da hematite a ferro metálico acontecesse, as partículas deste pudessem coalescer e formar glóbulos tão grandes quanto possível, para facilitar a sua descida, por gravidade, até ao cadinho, e para que a escória, pastosa, pudesse fluir, saindo para o exterior do reactor e aí ser recolhida e vazada numa escombreira ou aterro. Para além deste consumo de carvão haveria ainda a considerar o necessário ao aquecimento intermédio para realizar as operações de forjamento obrigatórias para a eliminação da escória, que acompanhava o “bolo” de ferro à saída do cadinho, e à obtenção de barras, chapas ou perfis. Este consumo deveria rondar os 6/7kg/kg de ferro. Assim, teríamos um consumo de carvão acima de 12kg/kg de ferro acabado. O rendimento em carvão, resultante da carbonização de matéria lenhosa seca seria, utilizando esta metodologia de fabrico, bastante baixo, e certamente inferior a 20%. Admitindo este valor como o limite superior do rendimento carvão, por tonelada de ferro produzida seriam necessárias cerca de 12 toneladas de carvão e um consumo de material lenhoso seco de

aproximadamente 60 toneladas. Os consumos de lenha para realizar a calcinação (operação necessária à eliminação de humidade e também de água de constituição dos minérios limoníticos) aumentavam ainda os consumos de material lenhoso. Estes valores relativos ao consumo são da mesma ordem de grandeza dos mencionados para a siderurgia brasileira da mesma época: 1:13,7 [6]. Por isso, não é de admirar a angústia e a oposição das populações residentes na proximidade das ferrarias, inconformadas perante o abate das florestas de onde se abasteciam para prover às suas necessidades domésticas.

Consumos de carvão tão elevados dão lugar a perdas de calor muito consideráveis para o aquecimento dos refractários das paredes dos reactores de redução. A produtividade sendo muito reduzida, como resultado dos baixos caudais do vento disponíveis para a combustão, contribuía necessariamente para os muito elevados consumos de combustível. Comparando estes valores com os que actualmente são registados na produção de gusa nos altos-fornos, constatamos que são três vezes superiores. Daí que possa considerar-se que as perdas de calor que se verificariam nas forjas Catalãs fossem superiores a 50% do calor produzido pelas reacções exotérmicas e que a temperatura dos gases, que se escoavam para atmosfera, fosse muito elevada.

5. Balanço térmico

A partir dos elementos disponíveis, anteriormente referidos, vamos apresentar um balanço térmico global, de uma operação realizada numa forja Catalã, considerando que:

- o ferro reduzido resulta apenas do minério, onde se encontra sob a forma de hematite livre, depois de ter sido submetido a uma calcinação, num ambiente oxidante, para eliminação de todos os componentes volatilizáveis (água, CO₂, S, etc.);
- a escória resulta da reacção da sílica e da alumina com os óxidos metálicos, nomeadamente o óxido de ferro, reduzido a FeO, formando fayalite, hercinite e outros silico-aluminatos;
- a wustite (FeO) que, fazendo parte da escória, se apresenta como uma fase separada, será considerada, neste balanço, como resultante da redução da hematite;
- o combustível será tido com a seguinte composição: carbono fixo: 80%; matérias-voláteis: 15%; e cinzas: 5%; à falta de outros dados, estas, serão consideradas como constituídas por 25% de SiO₂, 50%, de FeO e 25% de Al₂O₃;
- o vento, que entra na forja, é o necessário à combustão do carbono fixo do combustível; é insuflado através da tubeira, directamente da atmosfera (“frio” e seco);

- o ferro produzido é constituído apenas por ferrite isto é, os outros óxidos da carga não são reduzidos; as inclusões de escória não têm uma massa significativa;
- a temperatura reinante na zona da tubeira é de 1200°C, sendo o gás resultante da combustão integralmente constituído por CO isto é, o CO₂ que se forma, enquanto houver oxigénio livre, é transformado, dada a elevada temperatura, em CO por reacção com o C do combustível (reacção de Boudouard); a redução da hematite a FeO e depois, parcialmente, a ferro metálico, acontece acima da zona da tubeira, quando a temperatura for superior a 700°C, pela utilização do CO como reductor; o CO₂ resultante não reage com o C do combustível, segundo a reacção de Boudouard, para regenerar CO, devido à baixa temperatura;
- as matérias voláteis do carvão serão eliminadas antes da combustão, do carbono fixo, nas tubeiras;
- as perdas de calor através das paredes e no aquecimento do refractário serão tidas como 50% do calor produzido pelas reacções exotérmicas.

Assim, o balanço térmico será elaborado tendo como base 1000kg de leito de fusão. Será um balanço global, permitido pela aplicação do 1º Princípio da Termodinâmica. Deste modo, todos os reagentes (minérios, combustível e vento) são introduzidos à temperatura de 25°C, todas as reacções são contabilizadas à temperatura de 25°C e os produtos (ferro, escória e gases) e as perdas conterão todo o calor produzido na operação, contabilizado a partir do arrefecimento desde a temperatura de saída do reactor até à temperatura de 25°C.

Entradas

- 1-Combustão do C a CO
- 2-Combustão do CO a CO₂
- 3-Calor de formação da escória

Saídas

- 4-Desoxigenação do Fe₂O₃ a FeO
- 5- Desoxigenação do FeO a Fe
- 6-Calor sensível do ferro
- 7 –Calor sensível da escória
- 8-Calor sensível do gás
- 9-Perdas

1-Combustão do C_{fixo} a CO

Considera-se que todo o carbono fixo é combustado a CO:

$$\frac{330 \times 0,80}{12} \times 28 = 3696 \text{ kg de CO}$$

$$3696 \times \frac{28,1}{28} = 3709,2 \text{ th}$$

2-Combustão de CO a CO₂

Utilizando o oxigénio da desoxigenação da hematite a FeO e Fe_{met}:

$$\text{Oxigénio da redução:} \\ \frac{330 \times 48}{112} + \frac{400 \times 16}{160} = 181,4 \text{kg}$$

donde CO₂ formado

$$\frac{181,4 \times 44}{16} = 498,9 \text{kg}$$

Calor resultante

$$\frac{498,9}{88} \times 135,4 = 76,6 \text{th}$$

3-Formação da escória:

Massa de escória: Conforme cálculo anterior a massa de escória é igual a 588kg, englobando todos os componentes resultantes do minério e das cinzas do combustível; no entanto, haverá que retirar a wustite incluída na matriz mas, não combinada:

Total de escória: 588,3kg

Massa de escória sob a forma de FeO: $0,25 \times 588,3 = 147,1 \text{kg}$

A composição da escória sendo desconhecida, adoptou-se para calor de formação 125th/ton, determinado noutras metalurgias, nomeadamente no alto-forno.

Calor de formação da escória:

$$\frac{588,3 - 147,1}{1000} \times 125 = 55,15 \text{ th}$$

4-Desoxigenação do Fe₂O₃ a FeO

$$\frac{610 \times 160}{112} \times 69,1 = 376,3 \text{th}$$

5-Desoxigenação de FeO a Fe

$$\frac{330}{56} \times 63,6 = 374,8 \text{th}$$

6-Calor sensível do ferro a 1200°

Admite-se que o ferro (ferrite) não funde:

$$\frac{330}{56} \times 10,0 = 58,9 \text{th}$$

7-Calor sensível da escória a 1200°C:

Vai adoptar-se a fórmula de Pavlov adaptada para calcular o calor sensível da escória:

$$\frac{588,3}{1000} \times [422,5 + 0,4 (1200 - 1450)] = 248,5 \text{th}$$

8-Calor sensível do gás:

O vento necessário e suficiente para combustar o C do combustível a CO é

$$\frac{330 \times 0,8 \times 6}{12} = 132 \text{ kmol de C}$$

que necessitam de 66 kmol de oxigénio.

Volume de ar estequiométricamente necessário à combustão na zona da tubeira ou seja $66 \times 32 = 2112 \text{ kg}$ ou 1478.4 m³ de oxigénio ou ainda 7040,0 m³ de vento seco.

Deste modo os gases que vão abandonar o reactor têm a seguinte composição:

CO ₂	254,0 m ³
CO	2712,8 m ³
N ₂	5561,6 m ³
Total	8.528,4 m ³

A que deveremos adicionar as matérias voláteis do carvão ou seja $330 \times 6 \times 0,15 = 297 \text{ kg}$. Se estas forem constituídas por 50% de H₂O, 35% de CO₂ e 15% de CH₄ o volume de gás correspondente é 300,0 m³ assim distribuídos: 184,8 de H₂O; 52,8 de CO₂; e de 62,4 de CH₄.

Deste modo a composição dos gases será a seguinte:

CO ₂	306,8 m ³	3,5 %
CO	2712,8 m ³	30,7 %
N ₂	5561,6 m ³	63,0 %
CH ₄	62,4 m ³	0,7 %
H ₂ O	184,8 m ³	2,1 %
Total	8828,4 m ³	100,0%

Balanço térmico :

Entradas

1-Combustão de C a CO	3709,2 th
2-Combustão de CO a CO ₂	767,6 th
3-Calor de formação da escória	55,2 th
Total	4532,0 th

Saídas

4-Desoxigenação do Fe ₂ O ₃ a FeO	376,3th
5-Desoxigenação do FeO a Fe	374,8th
6-Calor sensível do ferro	58,9 th
7-Calor sensível da escória	248,5th
8-Calor sensível do gás (diferença)	2207,5th
9-Perdas	1266,0 th
Total	4532,0 th

Conhecida a composição do gás e o calor específico médio de cada um dos seus componentes, no estado

gasoso, é possível calcular a temperatura dos gases que abandonam o reactor. Assim,

Quadro 2 (a) (b) (c). Cálculo da temperatura dos gases que abandonam o reactor

(a)

Gás	Volume m ³	Volume mol
CO ₂	306,8	13,7
CO	2712,8	121,1
N ₂	5561,6	248,3
CH ₄	62,4	2,8
H ₂ O	184,8	8,3
Total	8828,4	394,2

(b)

Gás	Calor específico médio kcal/mol.°C	
	700°C	800°C
CO ₂	11,28	11,50
CO	7,34	7,43
N ₂	7,27	7,35
CH ₄	13,39	14,54
H ₂ O	8,74	8,89

(c)

Gás	Quantidade de calor th	
	700°C	800°C
CO ₂	108,2	126,0
CO	622,2	719,8
N ₂	1263,6	1460,0
CH ₄	26,2	32,6
H ₂ O	50,8	59,0
Total	2071,0	2397,4

A partir destes valores pode determinar-se a temperatura dos gases à saída do reactor, interpolando as quantidades de calor calculadas a 700 e a 800°C. Assim, o valor aproximado da temperatura dos gases será de ≈742°C. Temperaturas desta grandeza tornavam bastante penoso o trabalho de carga do leito de fusão obrigando à protecção dos trabalhadores e a reparações frequentes da chaminé ou à manutenção de um telhado da instalação bastante afastado da goela da forja Catalã.

6. Observação microscópica e com microsonda

6.1. Observação microscópica

As amostras foram montadas em resina para preenchimento dos poros abertos e de seguida foram polidas para observação microscópica em luz reflectida. Foram feitas fotomicrografias, que se apresentam em seguida, com identificação dos constituintes observáveis e comentários oportunos (Figs. 7 – 26).

6.1.1. Amostras colhidas na Ferraria de Rugando (Figs. 7-14)

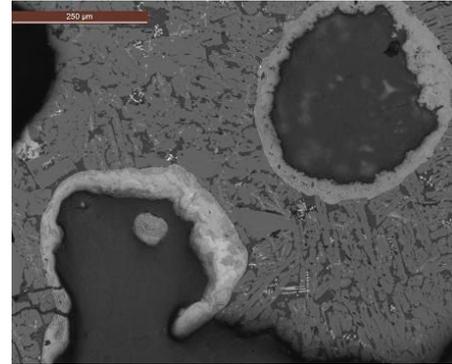


Fig. 7. Observa-se uma estrutura de fayalite parcialmente cristalizada e hercinite (?) e vacúolos de gás “forrados” por um sedimento de deposição secundária devido à imersão prolongada em água. Amostra I; ampliação 100x; sem ataque.

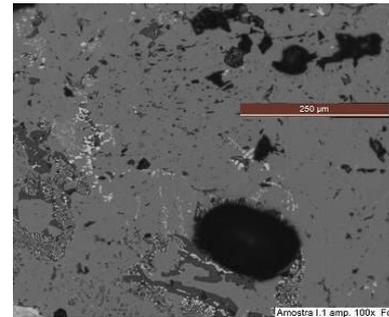


Fig. 8. Matriz de fayalite vítrea e hercinite (?) com vacúolos de gás e inclusões de dendrites de wustite, pouco significativas. Ocorrem ainda estruturas “ledeburíticas” pouco desenvolvidas. Amostra I.1; amp 100x; sem ataque.

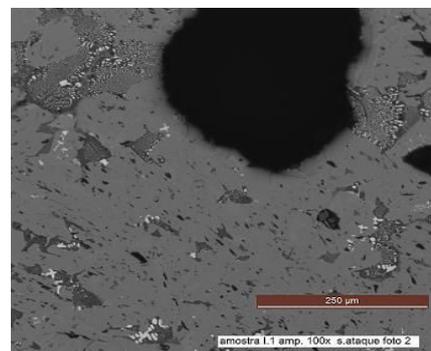


Fig. 9. Semelhante à anterior. Porém, mostra algumas “ilhas”, com uma estrutura “ledeburítica”, resultantes de uma solução fundida e dissociada de fayalite que, sendo muito viscosa e tendo sido arrefecida rapidamente solidificou, como se tratasse de um eutético. Amostra I; amp.100x; s/ ataque.

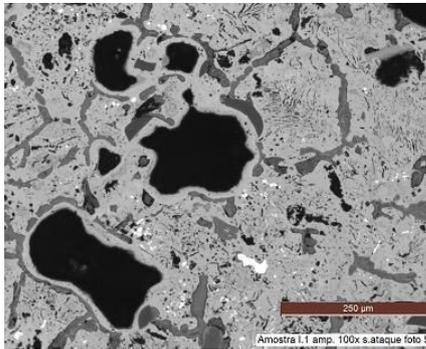


Fig. 10. Constituinte cinzento escuro hercinite(?) “isolando” placas de fayalite; vacúolos revestidos por produtos de corrosão; partículas de ferro metálico. Amostra I.1; amp. 100x; s/ ataque.

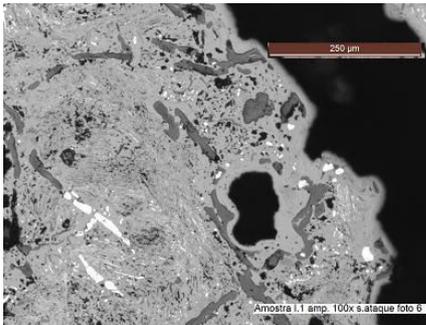


Fig. 11. Semelhante à anterior, mostra glóbulos e partículas de ferro metálico em grande quantidade. Amostra I.1; amp 100x; s/ ataque.

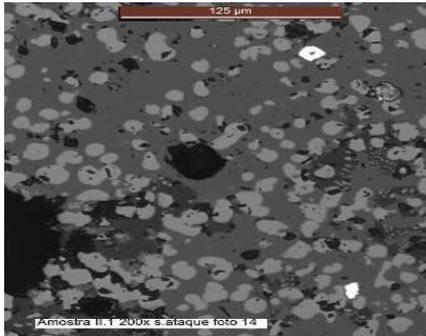


Fig. 12. Pormenor da figura anterior, mostrando partículas de wustite, glóbulos e partículas de ferro metálico isoladas, numa matriz silicatada e vítrea. Amostra I.1; amp 500x s/ ataque.

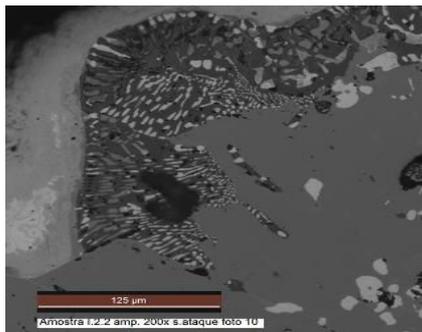


Fig. 13. Estrutura “ledeburítica” mostrando uma matriz de sílica na qual estão incluídas partículas de wustite; A matriz de fayalite vítrea mostra também inclusões de wustite dispersas. Amostra I.2.2; amp. 200x; s/ ataque.

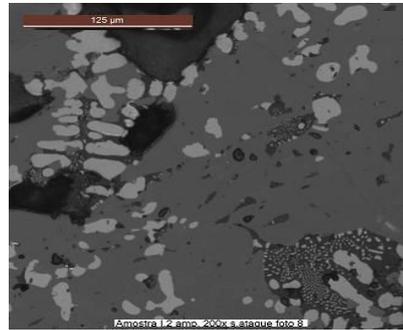


Fig. 14. Matriz vítrea compacta de fayalite com dendrites de wustite bem diferenciadas e zonas de estrutura “ledeburítica” características, confinadas por grãos de wustite; grãos de wustite bordejando alguns vacuoles. Amostra I.2; amp 200x; s/ ataque.

6.6.1.2. Escórias colhidas na Ferraria Soldon (Figs 15-20)

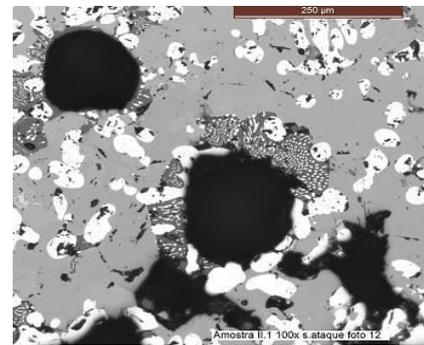


Fig. 15. Matriz de silicato vítrea, com vacúolos de gás com numerosas inclusões de dendrites de wustite dispersas e estruturas ledeburíticas na vizinhança dos vacúolos (regiões de mais elevada temperatura e contendo gás). Amostra II.1; amp 100x; sem ataque.

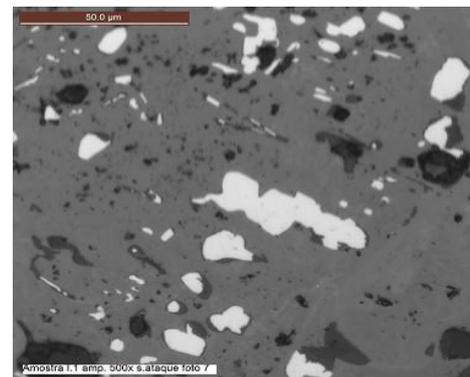


Fig. 16. Microestrutura semelhante à anterior. De notar a presença de grãos de ferro metálico, não globulizados que terão sido aprisionados pela escória viscosa e impedidos de atingir o cadinho. Amostra II-1; amp 100x; sem ataque.

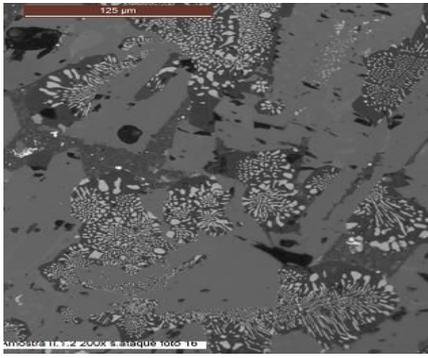


Fig. 17. Numerosas “ilhas” de estrutura ledeburítica numa matriz de fayalite e provavelmente de hercinite. Os grãos de wustite de pequena dimensão estão incluídos numa matriz de sílica (?) como resultado da diferenciação da fayalite a elevada temperatura (>1200°C) que se mantém quando da solidificação. Amostra II.1.2; amp 200x; sem ataque.

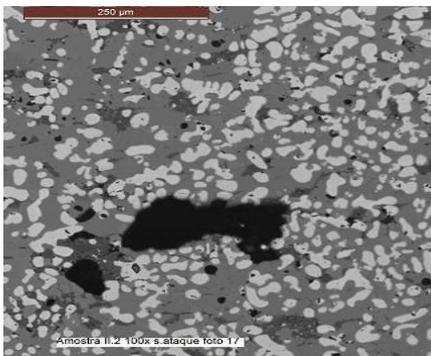


Fig. 18. Matriz de silicato de ferro vítreo com numerosas dendrites de wustite incluídas, afectando a forma globular ou alinhamentos de maior ou menor extensão. Amostra II.2; amp 100x; sem ataque.

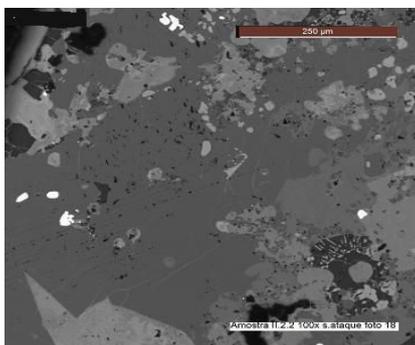


Fig. 19. Silicatos de ferro vítreos e cristalizados constituindo a matriz onde se observam grãos de ferro globulizados ou não. Notar os cristais de silicato projectados no interior do silicato vítreo. Amostra II.2.2; amp 100x, sem ataque.

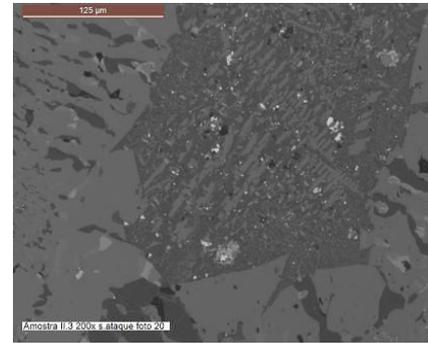


Fig. 20. Cristais de fayalite afectando formas tabulares, numa matriz de silicatos vítreos. Amostra II.3; amp.200x; sem ataque.

6.1.3. Amostras colhidas na Ferraria de Penacoba (Figs 21-26)

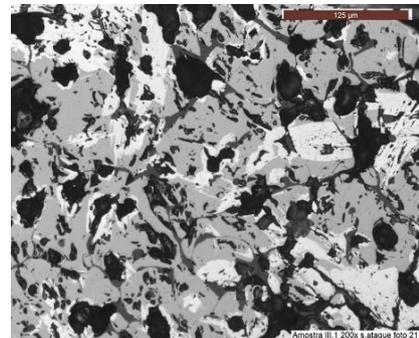


Fig. 21. Minério de ferro que constituiria o leito de fusão e que não foi submetido a redução embora se observe a coalescência dos grãos em contacto. Observa-se também a transformação parcial da magnetite (cinzenta) em hematite (branca) resultante de oxidação produzida durante o processo de calcinação que terá antecedido o carregamento na forja Catalã. Amostra III.1; amp 200x; sem ataque.

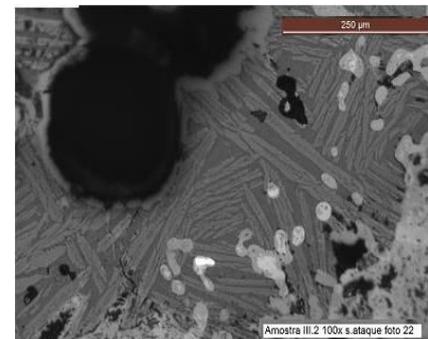


Fig. 22. Cristais de fayalite bem desenvolvidos numa matriz de silicatos. Corrosão da fase wustite e deposição de material de corrosão, não identificado, revestindo os vacúolos. Amostra III.2. Amp 100x; sem ataque.

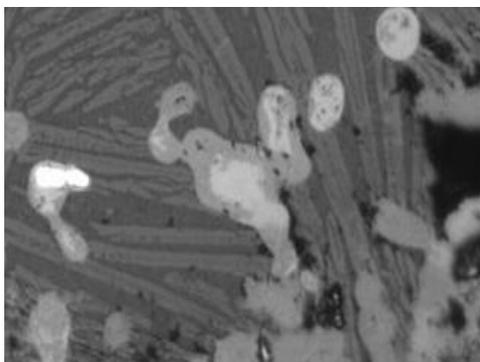


Fig. 23. Pormenor da fig. 22 para mostrar uma dendrite de wustite em curso de redução a ferro e dendrites de wustite em processo de corrosão. Amostra III.2; amp 500x; sem ataque.

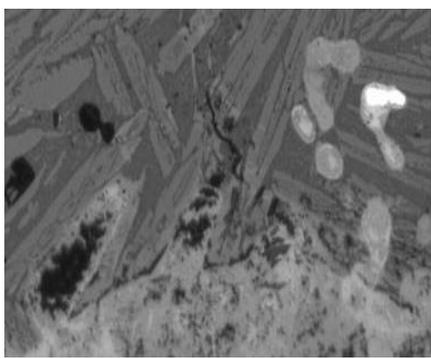


Fig. 24. Pormenor da Fig. 22 para mostrar um vacúolo parcialmente preenchido por um processo de sedimentação secundário e em crescimento para o interior (“geode”): pontes de material de deposição secundário atravessando um vacúolo. Amostra III.2; amp 500x; sem ataque.

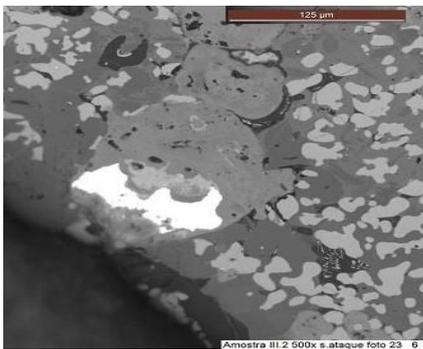


Fig. 25. Pormenor de um fragmento de ferro retido na escória de silicato, junto de um vacúolo de gás, na interface de uma dendrite de wustite; numerosas dendrites de wustite dispersas na matriz vítrea. Amostra III.2; amp 500x; sem ataque.

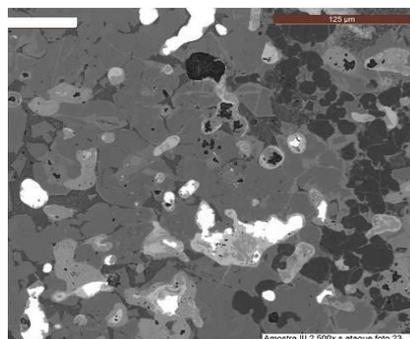


Fig. 26. Pormenor da amostra anterior que mostra um grande número de glóbulos de ferro metálico, alguns mantidos na interface dos grãos de wustite de onde resultaram, retidos na escória e impedidos de atingirem o cadinho; o constituinte cinzento escuro, cristalizado poderá ser hercinite. Amostra III.2; amp 500x; sem ataque.

Como tinha sido previsto anteriormente, as escórias apresentam como constituintes fundamentais:

- uma matriz compacta e em geral vítrea, com alguns componentes diferenciados e de cor cinzenta mais clara (fayalite) ou mais escura (hercinite), resultantes do facto de se não ter atingido uma fusão plena com a “digestão” e solução dos elementos minerais que faziam parte do leito de fusão e das cinzas dos combustíveis; serão analisados durante a observação em microsonda para a sua caracterização química e se possível estrutural; notar desde já que em certos casos a fayalite cristaliza e apresenta (Fig. 22-24) a sua forma característica, filamentosa;

- vacúolos quase sempre de forma “esférica” devido à retenção de gases produzidos durante os processos de combustão e de redução dos óxidos de ferro a ferro metálico; o “escape” desses gases para a atmosfera do forno é difícil dada a viscosidade elevada da escória silício-aluminosa. Nalguns casos (Fig. 7, 10, 22, 24) os vacúolos estão “forrados” por uma camada de deposição secundária que deverá ser óxido de ferro hidratado;

- numerosas dendrites de wustite resultantes da solidificação de um fundido de composição hipereutética e da dissociação da fayalite no decurso da fusão (“dissociação termodinâmica”); a impossibilidade de se atingir o equilíbrio quando do arrefecimento e da solidificação rápida pode ser responsável pela profusão de um tão grande número de dendrites de wustite. Com efeito, o diagrama de equilíbrio $\text{SiO}_2\text{-FeO}$ (Fig.27) mostra que a fayalite apresenta um ponto de transformação congruente e a possibilidade, quando da existência em excesso de FeO , da formação de fundidos hiper-eutéticos. A forma muito achatada da curva de liquidus prenuncia uma dissociação importante da fayalite ao fundir.

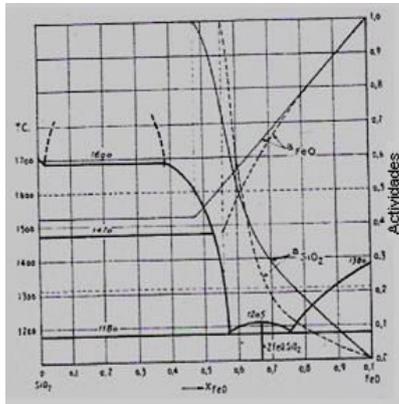


Fig. 27. Diagrama de estado $\text{SiO}_2\text{-FeO}$ e curvas de actividades dos constituintes a 1600°C e 1315°C , segundo Pearson e Turkdogan.

Quando do arrefecimento, conducente à solidificação, a solução hiper-eutética precipitará numerosas dendrites de wustite (FeO) pro-eutética; à temperatura eutética, em condições de equilíbrio, ocorreria a formação de fayalite e de wustite afectando uma estrutura eutética que aqui é designada como “estrutura ledeburítica” por ser semelhante à do constituinte ledeburite que se observa nas gusas fosforosas. Embora se encontre esta estrutura, particularmente na vizinhança dos vacúolos de gás e onde a temperatura terá sido mais elevada e o arrefecimento mais lento, não será fácil esta evolução próxima do equilíbrio. Por isso, será de considerar a presença de uma escória vítrea contendo um excesso de óxido de ferro e outros componentes de óxidos metálicos. Não será também de excluir a ocorrência de outros constituintes resultantes dos selevados teores em Al_2O_3 e FeO no fundido considerando que promoverão uma fluidificação do líquido e eventualmente aumentarão a actividade da SiO_2 e do FeO ; -ferro metálico afectando a forma de grãos ou de glóbulos. De notar que o ferro metálico ocorre, quase sempre, ligado a dendrites de wustite e na sua interface.

6.2. Observação com microsonda

A análise das amostras com microsonda tinha como objectivo a determinação da composição química dos constituintes observados em microscopia óptica de reflexão de modo a garantir que não foram cometidos erros de interpretação (Figs. 28-30).

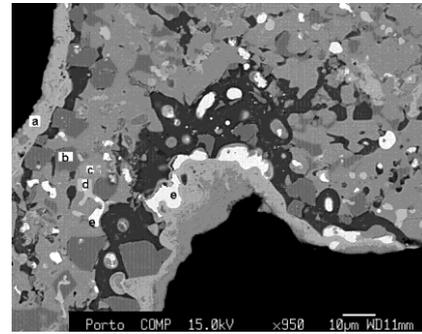


Fig. 28. Amostra I.1.2- Mostra os seguintes constituintes: a-Oxido de ferro hidratado (deposição secundária); b- $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-FeO}$ (hercinite); c- 2FeO.SiO_2 (fayalite); d-Wustite (Fe_xO); e- Fe_{met}

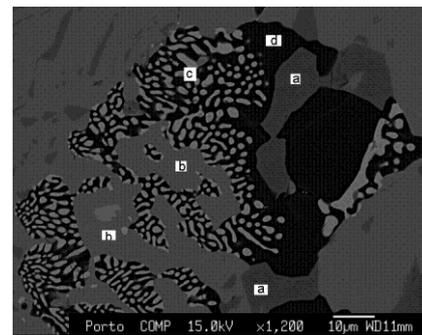


Fig. 29. Amostra I.2.2- Analisa a estrutura ledeburítica: a- $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-FeO}$ (hercinite); b- 2FeO.SiO_2 (fayalite); c-Eutético “ledeburítico”; d- $\text{SiO}_2(?)$ [teor elevado em SiO_2 , resultante da decomposição da fayalite).

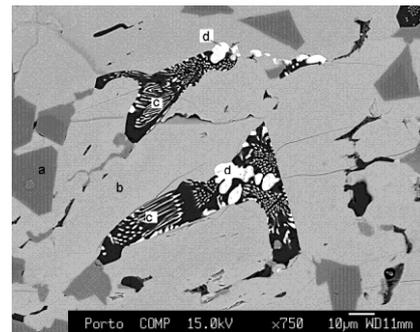


Fig. 30. Amostra II.1.2- Pormenor para mostrar os constituintes: a- $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_x\text{O}$ (hercinite); b- 2FeO-SiO_2 (fayalite); c-Eutético ledeburítico; d-- Fe_{met}

As análises pontuais realizadas, sobre os constituintes da Fig. 30, deram os seguintes resultados (% massa):

Quadro 3. As análises pontuais realizadas sobre os constituintes da Fig. 30 (% massa)

Elementos %	Constituintes			
	a	b	c(1)	d (2)
SiO ₂	0,589	29,34	0,679	
K ₂ O	0,009	-	0,283	
FeO	47,01	66,69	94,75	(~100)
CaO	0,030	0,07	0,003	
Al ₂ O ₃	52,82	0,26	0,084	
MnO	0,3	1,113	0,313	

(1)- O constituinte analisado é a wustite do eutético;

(2)- A análise é de cerca de 100% Fe_{met}

Outros constituintes metalográficos menores foram também observados e analisados. Num deles, a composição aponta para um feldspato potássico, sendo porém bastante estranho o muito elevado teor em potássio dado que na análise elementar realizada (Quadro I) o teor naquele elemento ser inferior a 1%:

SiO ₂	56,35%
K ₂ O	16,96%
FeO	1,58%
CaO	0,033%
Al ₂ O ₃	25,64%
MnO	0,014%

As análises pontuais padecem de alguma dificuldade dado que, sendo a área do constituinte de pequena dimensão, o feixe electrónico pode englobar constituintes vizinhos e dar lugar a valores apenas aproximados. Estes, no entanto, permitem avaliar se a interpretação realizada em microscopia óptica está correcta e corrigir dúvidas no caso contrário. Com efeito, como se verifica nesta observação com microsonda, foram destacados novos constituintes, cuja composição química se afasta da que se admitia ser a normal da matriz-fayalite com elementos menores dissolvidos. Isto significa que os silicatos, na presença de componentes com relativamente elevado teor como é o caso da alumina e do óxido de ferro, não os “digerem” nem os neutralizam, antes os segregam e por isso, dão lugar a novos constituintes como é o caso do Al₂O₃-FeO (hercinite) e feldspato potássico (leucite). Assim, no sistema ternário (Fig.31) SiO₂-Al₂O₃-FeO para teores de 13% de Al₂O₃, 45% de FeO e 42% de SiO₂, verifica-se a ocorrência das fases fayalite (2FeO.SiO₂), tridimite (SiO₂) e hercinite [(Mg,Fe)O,Al₂O₃] que funde a cerca de 970°C. Por outro lado, no caso do mesmo sistema ternário, a mulite (3Al₂O₃,2SiO₂) a cerca de 1.100°C reage com o magma fundido dando lugar a tridimite e hercinite. Estamos, por isso, perante a situação de ter de considerar as possíveis reacções que ocorrerão entre os componentes do sistema ternário SiO₂-Al₂O₃-FeO (Fig. 31) ao analisarmos as fases que se observam nas amostras de escória em que as temperaturas atingidas

não deverão ter ultrapassado, em muito, os 1200°C e onde os teores em óxido de ferro serão naturalmente elevados e variáveis.

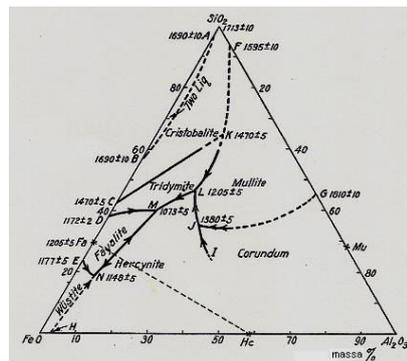


Fig. 31. Diagrama de estado SiO₂-Al₂O₃-FeO.

A observação em microscopia óptica revela-se, assim, insuficiente para a caracterização das escórias ferrosas resultantes do fabrico de ferro nas ferrarias que dispunham da forja Catalã como reactor de redução e usando como combustível carvão vegetal.

7. Conclusões

As ferrarias existentes na Galiza e, em particular, na Província de Lugo, constituíram uma indústria de grande importância económica e social, na medida em que produziam ferro que era consumido em Espanha e exportado para os países vizinhos, nomeadamente Portugal. Apesar dos esforços feitos, não foi possível saber nem as datas nem as quantidades que, ao longo do tempo, foram importadas por Portugal e que, no final do século XIX, deram lugar a infra-estruturas extremamente importantes nomeadamente pontes de caminho-de-ferro;

O processo de fabrico, implicava a exploração a céu aberto e subterrânea, de minérios de ferro nos jazigos de Formigueiros, de Roques e outros, de menor dimensão, conhecidos na Região. Estes minérios, em fragmentos de elevada dimensão, eram transportados para um “entreposto” e distribuídos pelas diversas ferrarias; entretanto eram fragmentados e sujeitos a escolha manual e lavagem com água, para eliminação de estereis e para uma melhor densificação do enchimento das cubas das forjas Catalãs. Antes da carga, os minérios eram calcinados, provavelmente para eliminação da água de constituição e da humidade, transferindo assim para o exterior do reactor de redução uma operação elevada consumidora de energia e evitando o consumo de um combustível caro e raro, como era o carvão vegetal. Para o efeito eram usados ramos de árvores, provavelmente resultantes do abate das florestas, e rejeitados pelos fabricantes de carvão;

Em paralelo com a exploração de minério de ferro, era fabricado carvão vegetal, em fornos, utilizando para o efeito, cepa (raízes) de urze ou troncos de árvores abatidas dos bosques existentes na proximidade das ferrarias. O carvão constituía o produto mais importante a envolver no processo. Com efeito, a proporção, em massa, ferro produzido-carvão utilizado até à obtenção de lingotes, barras ou perfis seria de aproximadamente 1:12. Se se considerar que o rendimento de fabrico de carvão não ultrapassaria 20%, a quantidade de madeira consumida por quilograma de ferro era muitíssimo elevada e dava lugar a abates consideráveis de árvores, desertificando as serras e obrigando as populações a deslocar-se até lugares distantes para recolherem a lenha necessária às suas necessidades domésticas. Por isso, as populações insurgiram-se contra as ferrarias, limitando ou impedindo mesmo o seu funcionamento; O rendimento ponderal em ferro, com utilização dos minérios autóctones, não seria superior a 33%, embora partindo de leitos de fusão muito ricos em ferro; As perdas de calor através do refractário do forno de redução eram muito elevadas, devido à baixa produtividade da operação e ao tempo muito longo necessário à obtenção da temperatura de fusão da escória; As temperaturas dos gases à saída do forno seriam, naturalmente, muito elevadas, dada a reduzida altura da “cuba” expondo os trabalhadores a um ambiente bastante insalubre; A utilização de energia hidráulica para accionamento dos foles de sopragem do vento nos reactores de redução, para o reaquecimento do ferro e movimentação do martelo pilão, necessária ao forjamento, estava muito generalizada e traduzia-se numa grande economia de mão-de-obra. O desvio das ribeiras através de canais, para manter um nível de queda elevado, necessário ao accionamento de rodas hidráulicas, constituía uma metodologia normal, embora com investimentos consideráveis. Não parece ter havido, o recurso a trompas hidráulicas para a sopragem de vento, processo que no século XIX era bem conhecido; Não foi possível examinar o ferro produzido por não serem conhecidas ou já não existirem obras de arte na qual ele terá sido utilizado. Se analisado poderia ser determinada a região em que a produção teria tido lugar, recorrendo ao exame da escória que faz parte da estrutura do ferro; a determinação, recorrendo à análise em microsonda, dos componentes químicos menores que a constituem, permitiria determinar a origem do minério utilizado nos leitos de fusão; Em Moncorvo, embora não havendo ruínas das ferrarias para visitar, admite-se que as metodologias de fabrico adoptadas seriam semelhantes às utilizadas nas ferrarias galegas. No entanto, nos casos do Carvalhal,

de Felgar e de Carviçais não existem por perto cursos de água que pudessem conduzir à utilização de energia motriz hidráulica no accionamento dos foles e dos equipamentos de forjagem; nos casos de Souto da Velha e de Chapa Cunha a utilização de força motriz hidráulica seria possível. No entanto, só neste último caso se encontra uma vala de desvio para garantir um nível de queda necessário à criação de energia hidráulica utilizável. Como aqui não foram encontradas escórias, embora haja relatos de ali ter havido uma ferraria [18] a mesma estrutura terá sido, mais tarde, utilizada, para a moagem de cereais;

Os jazigos de ferro de Formigueiros e de Roques que alimentaram uma grande parte das Ferrarias da Província de Lugo eram de origem sedimentar tal como os de Moncorvo. No entanto, estes sofreram, ulteriormente à sedimentação, uma metamorfose muito intensa e por isso, a limonite original foi transformada em hematite (martite + especularite). Os teores em elementos menores tais como P, K e Ti são semelhantes nas escórias das respectivas ferrarias; Embora seja de admitir, dada a proximidade geográfica, não foi possível garantir que tenha havido a “circulação” de pessoal técnico e/ou dirigente entre as ferrarias de um lado e de outra da fronteira Portugal-Espanha.

Agradecimentos

Em primeiro lugar, e de maneira muito particular, cumpre-me agradecer a Clodio González Pérez que me proporcionou e ciceronou a visita a algumas das Ferrarias da Província de Lugo a fim de recolher as amostras de escórias que foram analisadas neste trabalho. Quero ainda relevar e agradecer-lhe o apoio prestado na pesquisa e fotocópia de elementos relativos aos Jazigos de Formigueiros e de Roques. Sem a colaboração de Clodio González Pérez este trabalho não seria possível. Na pessoa da Directora do CINFU, Eng^a. Helena Oliveira, quero agradecer a autorização concedida para utilizar o Laboratório de Metalografia deste Centro onde foram realizadas as montagens, o polimento, a observação microscópica e a fotomicrografia das amostras das escórias de que se encarregou o Técnico Paulo Martelo, cujo profissionalismo, disponibilidade e simpatia me cumpre enfatizar e agradecer. Um agradecimento muito especial ao LNEG-Laboratório Nacional de Energia e Geologia, nas pessoas do seu Director, Prof. Doutor Mário Machado Leite, que autorizou, e das Dr.^{as} Adelaide Ferreira, Eng^a Tec. Maria Eugénia Moreira e Doutora Fernanda Guimarães, que realizaram, respectivamente, as análises das amostras de escórias por Absorção Atómica, por Fluorescência de Raios X e

em Microsonda, sem as quais não teria sido possível executar os estudos que constam deste trabalho.

Referências

- [1] Clodio González Pérez, Grandes Ferrerías da Provincia de Lugo; Servicio Publicacions/Deputacion Provincial- Lugo (1994).
- [2] Museu do Ferro & da Região de Moncorvo- Estudos-Catálogo, **1**, (2002).
- [3] J. Silva Carvalho, A Ferraria da Foz de Alge-Período de José Bonifácio de Andrada e Silva (1802-1819), Estudos, Notas e Trabalhos do Serviço de Fomento Mineiro, **VIII**, 3-4 (1953).
- [4] J. Silva Carvalho, A Ferraria da Foz de Alge-Período de Alexandre António Vandelli, Estudos, Notas e Trabalhos do Serviço de Fomento Mineiro, **IX**, 1-4 (1954).
- [5] J. Silva Carvalho, A Ferraria de Foz de Alge-Período de Guilherme de Eschwege, Estudos, Notas e Trabalhos do Serviço de Fomento Mineiro, **X**, 1-2 (1955).
- [6] Jesuíno Felicíssimo Jr., História da Siderurgia de São Paulo, seus personagens, seus feitos, ABM (1969).
- [7] Maria da Assunção Carqueja Rodrigues, Adriano Vasco Rodrigues, Felgar, Edição dos Autores (2006).
- [8] Horácio Maia e Costa, O ferro das grades da Cadeia da Relação do Porto, *Fundição-Revista da Associação Portuguesa de Fundição* **209** (1998).
- [9] Horácio Maia e Costa, O Ferro da Ponte Maria Pia, Ponte Maria Pia - A Obra-prima de Seyring, Ordem dos Engenheiros- Região Norte (2005).
- [10] José Arthur Penna, A forja Catalã de Jean Monlevade e seu produto, *Metalurgia ABM*, 31, 217 (1975).
- [11] Felipe A. Calvo, José M. Guilemany, La metalurgia desde su historia- Separata de *Colada* (1984).
- [12] Felipe A. Calvo, Los Metales del Descubrimiento, Leccion Inaugural del Curso Académico 1984-85- Centro Regional Asociado de Palência.
- [13] Horácio Maia e Costa, As escórias de Felgar/Moncorvo, *Cienc. Tecnol. Mater.* **21**, 96 (2009).
- [14] Horácio Maia e Costa, Os escoriais de Moncorvo, *Cienc. Tecnol. Mater.* **21**, 58 (2009).
- [15] D. Primitivo Hernández Sampelayo -Criaderos de Hierro de España (TomoIV)- Hierros de Galicia (Tomo III- Fascículo Primero) - Memorias del Instituto Geológico y Minero de España (1935).
- [16] Michael Jerry Antal Jr., Morten Gronli, The Art, Science, and Technology of Charcoal Production, *Ind. Eng. Chem. Res* **42**, 1619 (2003).
- [17] Historical Metallurgy, *The Journal of the Historical Metallurgy Society*, **27** (1993).
- [18] M. Link, Voyage en Portugal fait depuis 1797-1799 par le Comte de Hoffmannsegg, **3**, Dentu, Imprimeur Libraire – Paris (1808).