

ANNA STEIN

A técnica de refino de ferro-gusa em forno baixo

SÃO PAULO
2013

Departamento de Engenharia
Metalúrgica e de Materiais da
Escola Politécnica da USP

ANNA STEIN

A técnica de refino de ferro-gusa em forno baixo

Trabalho de formatura apresentado à
Escola Politécnica da Universidade de
São Paulo, no âmbito do curso de
Engenharia de Materiais

SÃO PAULO
2013

ANNA STEIN

A técnica de refino de ferro-gusa em forno baixo

Trabalho de formatura apresentado à
Escola Politécnica da Universidade de
São Paulo, no âmbito do curso de
Engenharia de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Fernando José Gomes Landgraf

SÃO PAULO
2013

Não é surpreendente portanto que, nas ciências em geral, tenha-se se suposto ao invés de se concluir, que as suposições tenham se tornado cada vez mais fortes em razão do peso de autoridade que elas adquiriram, e que elas tenham sido enfim adotadas como verdades fundamentais.

- *Antoine de Lavoisier, 1789*

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente ao Governo do Brasil que, em subsidiando a educação superior, permitiu-me uma formação acadêmica que a minha família provavelmente não teria tido condições de pagar. Há muitos problemas com o modelo brasileiro de educação, mas eu não posso negar que fui uma grande beneficiária dele.

Agradeço ao Governo da França por, através do programa Eiffel de bolsas de estudo, permitir-me complementar minha formação nesse país e adquirir fluência na sua língua, que foi instrumental para o desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço à Associação dos Engenheiros Politécnicos pelo suporte financeiro durante meus dois primeiros anos de universidade, e a Nicolau Arbex Sarkis, diretor do Grupo Poliedro à época, por ter me concedido uma das então raras bolsas de estudo da sua escola.

Agradeço imensamente ao meu orientador, Prof. Fernando José Gomes Landgraf, pelas aulas inspiradoras nos primeiros semestres do curso de engenharia, que influenciaram decisivamente na minha opção pela Engenharia de Materiais. Agradeço ainda pela orientação, paciência e apoio no desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço ao Prof. Paulo Eduardo Martins Araújo pelas várias ricas discussões acerca dos temas tangentes à este trabalho, ao Prof. Guilherme Lenz pela revisão detalhada, assim como ao Prof. Cesar Azevedo e ao Prof. Francisco Assis Queiroz pela participação no início do trabalho.

Agradeço finalmente à minha mãe, que sempre me apoiou, e cujo incentivo continua a me ajudar a ir mais longe.

RESUMO

A Real Fábrica de Ferro de São João do Ipanema operou durante 85 anos, mas não há informações suficientes sobre seus modos de produção.

Acredita-se que ela tenha se valido do método indireto de refino em câmara baixa, cujo auge pré-data o desenvolvimento da Química moderna e que, por essa razão, figura raramente em manuais atuais sobre o tema.

Este trabalho pretende ajudar a preencher uma lacuna nas referências em língua portuguesa sobre esse método, de modo a facilitar as pesquisas do grupo de arqueometalurgia dedicado à jogar luz sobre o projeto pioneiro que foi a R.F.F. São João do Ipanema no cenário da indústria brasileira.

O uso de textos do séc XVIII faz necessário apresentar a base do raciocínio da época para poder discutir certos conceitos recorrentes, como o flogisto ou a plombagina.

Finalmente, é preciso destacar que as informações presentes neste trabalho são de natureza teórica – interpretações modernas acerca de referências históricas associadas ao refino em câmara baixa – já que não se tem notícias de recriação prática desse método.

Palavras-chave: arqueometalurgia, refino em câmara baixa, Real Fábrica de Ferro de São João do Ipanema, siderurgia brasileira.

ABSTRACT

The Royal Ironworks in São João do Ipanema operated for 85 years, but there is little information about its exact methods. It is believed that it employed the finery route, whose heydays predate the development of modern Chemistry, reason why it is not often mentioned on nowadays manuals on the subject.

This work intends to help filling a gap on the lack of references in Portuguese language about this method, in order to facilitate the research carried out by the archaeometallurgy group studying the R.F.F. São João do Ipanema.

The use of 18th century texts made it necessary to present the contemporary reasoning in order to allow the discussion of recurrent concepts such as phlogiston and plombagine.

Finally, it is important to note information in this work is theoretical in nature – modern interpretations based on historical evidence linked to the finery process – as reenactments of the method are unknown to the author.

Keywords: archaeometallurgy, finery, Real Fábrica de Ferro de São João do Ipanema, Brazilian ironworks.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

<i>Figura 1: ferro-gusa</i>	22
<i>Figura 2: ferro-forjado</i>	22
<i>Figura 3: aço</i>	22
<i>Figura 4: Depósitos de magnetita a céu aberto. Ela é magnética e atraí ímãs.</i>	22
<i>Figura 5: Esquema de forno de redução direta</i>	23
<i>Figura 6: Bloom de ferro obtido por redução direta, circa 2000</i>	24
<i>Figura 7: Vazamento de ferro-gusa como ilustrado na Encyclopédia de Diderot, 1765</i>	25
<i>Figura 8: Vazamento de ferro-gusa, fundição Iroquois, Chicago, EUA, entre 1890 e 1901</i>	25
<i>Figura 9: Refinaria</i>	28
<i>Figura 10: a câmara de refino [14, p. 1590]</i>	28
<i>Figura 11: Concepção 3D da área de trabalho do forno de refino</i>	29
<i>Figura 12: Operação do forno, em ilustração da Encyclopédia, 1765</i>	30
<i>Figura 13: Refino valão</i>	31
<i>Figura 14: Refino rivois</i>	32
<i>Figura 15: Diferentes tipos de escória.</i>	35
<i>Figura 16: Os vários estágios do refino segundo Réaumur, 1722 [18, p. 775]</i>	37
<i>Figura 17: Comparação entre a teoria de redução de enxofres e sais (E&S) e a de aumento do flogisto</i>	39
<i>Figura 18: As substâncias simples segundo Lavoisier</i>	41
<i>Figura 19: Diagrama de Ellingham para óxidos</i>	45
<i>Figura 20: Cristal cúbico de corpo centrado</i>	47
<i>Figura 21: Cristal cúbico de face centrada</i>	48
<i>Figura 22: Proximidade entre as estruturas CCC e CFC</i>	48
<i>Figura 23: Evidenciação dos espaços intersticiais nas estruturas CCC e CFC</i>	49
<i>Figura 24: Estrutura cristalina da cementita. Em destaque, prismas Fe₆ trigonais, vazios ou preenchidos com um carbono.</i>	50
<i>Figura 25: Diagrama Ferro-Carbono simplificado</i>	51
<i>Figura 26: Ligas de ferro conforme concentração de carbono (em peso)</i>	52
<i>Figura 27: Solidificação de ferro-gusa com 3,8% de carbono</i>	53
<i>Figura 28: Variação da taxa de resfriamento crítica para formação dos diversos tipo de ferro-gusa.</i>	54
<i>Figura 29: Refino de ferro-gusa branco</i>	56
<i>Figura 30: Cinglagem</i>	59

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	19
1.1 JUSTIFICATIVA.....	19
1.1.1 <i>Objetivos.....</i>	19
2 PRODUZINDO FERRO.....	21
2.1 O MATERIAL COMERCIAL CHAMADO FERRO.....	21
2.2 MINÉRIOS DE FERRO.....	22
2.3 A PRODUÇÃO DE FERRO ANTES DO SURGIMENTO DO REFINO	23
2.4 O PRODUTO DO ALTO-FORNO.....	25
2.4.1 <i>Os tipos de ferro-gusa.....</i>	26
2.4.2 <i>Obtenção do ferro-gusa branco</i>	26
2.5 O REFINO	27
2.5.1 <i>A refinaria</i>	27
2.5.2 <i>Geometria da câmara de refino</i>	28
2.5.3 <i>Operação.....</i>	29
2.5.4 <i>Refino valão.....</i>	30
2.5.5 <i>Refino rivois.....</i>	31
3 DEPURAÇÃO QUÍMICA.....	33
3.1 VISÃO NO SÉC. XVIII.....	33
3.1.1 <i>Os elementos clássicos.....</i>	33
3.1.1.1 Os 4 elementos de Empédocles	33
3.1.1.2 O 5º elemento de Aristóteles	33
3.1.1.3 As 3 substâncias de Paracelso	34
3.1.2 <i>Fenomenologia do Refino</i>	34
3.1.3 <i>A redução dos enxofres e sais.....</i>	35
3.1.4 <i>O aumento do flogisto.....</i>	37
3.1.5 <i>Remoção da plumbagina.....</i>	39
3.1.6 <i>A ruptura de Lavoisier.....</i>	40
3.1.7 <i>O ferro-gusa oxigenado.....</i>	42
3.2 VISÃO ATUAL.....	43
3.2.1 <i>O elemento químico Ferro</i>	43
3.2.2 <i>Estabilidade dos óxidos.....</i>	44
3.2.3 <i>Fases do Ferro</i>	47
3.2.3.1 Ferrita	47
3.2.3.2 Austenita.....	47
3.2.3.3 Transição de fases.....	48
3.2.3.4 A presença do Carbono.....	49
3.2.3.5 Cementita	49
3.2.4 <i>Escória</i>	50
3.2.5 <i>Diagrama de fases Fe-C</i>	51
3.3 INTERPRETAÇÃO DO REFINO À LUZ DOS CONHECIMENTOS ATUAIS	51
3.3.1 <i>Ferro-gusa branco e ferro-gusa cinzento.....</i>	52
3.3.2 <i>Ferro-gusa "fácil de refinar".....</i>	54
3.3.3 <i>Simulação teórica de um refino de ferro-gusa branco.....</i>	55

4	DEPURAÇÃO FÍSICA	59
5	DESENVOLVIMENTO SIDERÚRGICO POSTERIOR	61
6	REFERÊNCIAS.....	63

1 Introdução

1.1 Justificativa

No fim do séc. XVIII o governo português financiou as chamadas expedições filosóficas portuguesas. A coroa tinha particular interesse no aumento da produção de pedras preciosas e na diversificação da produção mineral, numa tentativa de acompanhar os avanços da Revolução industrial [1].

Um estudo de 1803 conclui que o Morro do Araçoiaba seria adequado para a implementação de um *estabelecimento montanístico* – ou seja, uma fábrica de ferro – dado que ela contava com boas reservas de minério e mata abundante (da qual se produziria o carvão vegetal, o combustível industrial de então) [2].

Assim, em 1810 foi fundada a Real Fábrica de Ferro de São João do Ipanema. Primeiramente dirigida por uma equipe de suecos, e em seguida por alemães, ela acumulou dificuldades técnicas e operacionais por todo o período em que esteve em funcionamento [3], [4].

Ao longo de sua história, a Fábrica de Ipanema produziu ferro por meio de mais de uma técnica. Embora os processos detalhados careçam de documentação, há evidências de que o refino de ferro-gusa em câmaras baixas tenha tido um papel central na história da fábrica [5]. Esse método se tornou obsoleto antes do séc. XX e não consta mais na maior parte da literatura técnica.

Após ser fechada em 1895, a Fábrica de Ipanema caiu no esquecimento. O grupo de estudos em arqueometalurgia do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade de São Paulo é um dos atores na busca do resgate da memória desse empreendimento pioneiro na história tecnológica do Brasil.

1.1.1 Objetivos

A arqueometalurgia é um campo interdisciplinar, no qual frequentemente se sobrepõem questões de engenharia e questões históricas. Coerentemente, seus grupos de estudos tendem a apresentar uma saudável diversidade de campos de formação acadêmica.

O objetivo do presente trabalho é descrever as principais nuances da técnica de refino de ferro fundido em forno baixo, de modo a ajudar a preencher a lacuna da respectiva literatura técnica em português, assim

como expor particularidades do raciocínio científico do séc. XVIII e evidenciar consequentes dificuldades de compreensão dos fenômenos envolvidos na produção de ferro e aço.

Dada a natureza interdisciplinar das equipes que motivaram este trabalho, ele tem como objetivo coadjuvante a divulgação de conhecimentos da engenharia metalúrgica, de modo que as informações nele contidas sejam acessíveis à compreensão de pessoas de qualquer formação.¹

¹ Nota sobre traduções e termos em outros idiomas

Muitas das fontes consultadas estão em língua estrangeira. Quando julgado interessante ou necessário, o texto original é apresentado, acompanhado de traduções livres da autora. No intuito de simplificar o texto, termos em outras línguas são precedidos pelo respectivo código ISO 639-1:2002 de representação de nomes de idiomas, por exemplo: amor (en: love, de: Liebe), ou seja, amor, em inglês *love*, em alemão *Liebe*. Os códigos utilizados neste trabalho são:

de: alemão

en: inglês

fr: francês

it: italiano

2 Produzindo ferro

2.1 O material comercial chamado ferro

Quando as pessoas falam de objetos feitos de ferro, elas falam de um material composto de vários elementos, embora o predominante seja o elemento químico Ferro.

Como comparação, poderíamos pensar em arroz cozido: todo mundo chama o prato apenas de “arroz”, embora seja sabido que ele é feito com vários outros ingredientes, como sal, alho ou manteiga, dependendo da receita. E mesmo elementos comumente descartados, como a casca, podem ter utilidade em preparos específicos, como no caso do arroz integral.

Assim, o ferro se compara ao arroz no sentido em que é a base para o preparado homônimo. O carbono seria o sal, o mais importante ingrediente minoritário da mistura, cuja falta ou excesso podem mudar radicalmente o resultado. Os temperos seriam os outros elementos presentes em pequenas quantidades, adicionados para funções específicas. E finalmente, a casca seria a escória, um sub-produto normalmente eliminado.

Uma das complicações de se discutir a siderurgia antes do aparecimento do conceito de elemento químico é justamente essa sobreposição de significados da palavra ferro: hora o material, hora o componente. Para evitar ambiguidades, neste trabalho será adotada a seguinte nomenclatura:

1. ferro-gusa: é o produto do alto-forno. Duro, frágil e de leve brilho metálico.
2. ferro, ferro maleável, ferro-doce: é o ferro comercialmente puro. Preto, dúctil, fácil de forjar.
3. aço: um material tecnológico de composição razoavelmente variável. Prateado, mais dúctil que o ferro-gusa, mas mais resistente que o ferro-doce.



Figura 1: ferro-gusa²



Figura 2: ferro-forjado³



Figura 3: aço⁴

2.2 Minérios de ferro

Um mineral é um composto cristalino de composição definida. Quando em algum lugar se encontra uma maior concentração maior do que o normal de um mineral, fala-se em depósito mineral. E caso seja economicamente viável extrair algo de valor desse mineral, ele passa a ser chamado de minério [6].



Figura 4: Depósitos de magnetita a céu aberto. Ela é magnética e atraí ímãs.⁵

No entanto, o minério não aparece sozinho, ele tipicamente faz parte de uma rocha composta de vários outros minerais. A mineração começa portanto em processos para concentrar ao máximo o minério, eliminando a

² Figura 1: The Steel Import Group, Czech Republic <http://steelimportgroup.en.ecplaza.net/sell-pig-iron-pl1-pl2--104414-368544.html>

³ Figura 2: Extraído de <http://www.decoracionalcabaza.com>

⁴ Figura 3: PHT Manufacture Co.Ltd <http://www.tradekaza.com/sell-leads-detail/S00047440/piston-rod-guide-rod-shaft-steel-bars.html>

⁵ Imagem extraída de: Cime du Fer, França. Foto do artigo *Roman-early medieval iron mining and smelting at high altitude in the Alps (Argentera-Mercantour massif - Alpes-Maritimes, France)*, disponível em <http://www.antiquity.ac.uk/projgall/morin313/>

ganga – ou seja, os demais minerais sem interesse – em ações que se chamam beneficiamento.

O beneficiamento nunca é perfeito e o produto sempre terá alguns outros minerais além do minério de ferro. Durante os processos siderúrgicos de fabricação do ferro ou aço, eles formarão a escória.

2.3 A produção de ferro antes do surgimento do refino

Segundo Mourão, o primeiro povo a dominar uma técnica de produção de ferro foram os chalibas, em cerca de 1.400 AC [7, p. 1].

A forma mais primitiva de fabricação de ferro consiste em um buraco revestido de pedras e de algum sistema para injeção de ar na carga [7, p. 3]. Ao longo do tempo, essas cavidades foram sendo aperfeiçoadas e ganharam aspectos de fornalhas ou pequenas chaminés.

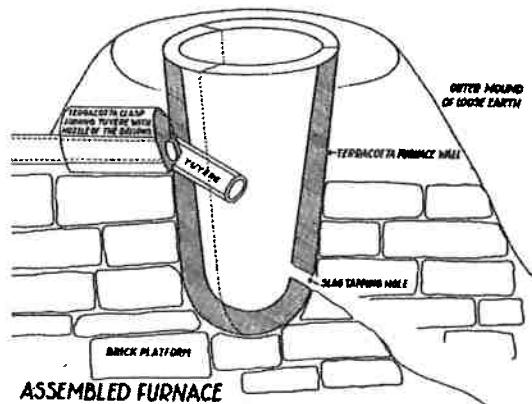


Figura 5: Esquema de forno de redução direta⁶

Uma camada de carvão vegetal era acesa ao ponto de incandescência no fundo dessas fornalhas, que eram então carregadas por cima com camadas sucessivas de minério de ferro e mais carvão [8, p. Bloomery], com o fogo alimentado naturalmente por uma abertura ou por foles de couro acionados por tração animal, manual, ou hidráulica [9, p. § 10].

A temperatura da área de trabalho não era alta o suficiente para fundir o ferro, mas suficiente para fundir a escória.

⁶ Ilustração retirada do site <http://www.gympiepyramid.org/slag.html>

O minério se transformava em ferro, reduzindo-se e se aglutinando em glóbulos de metal, que ficavam misturados com o minério ainda não transformado e com partículas de escória derretida, formando uma massa esponjosa chamada *bloom*⁷ [10, p. 5].

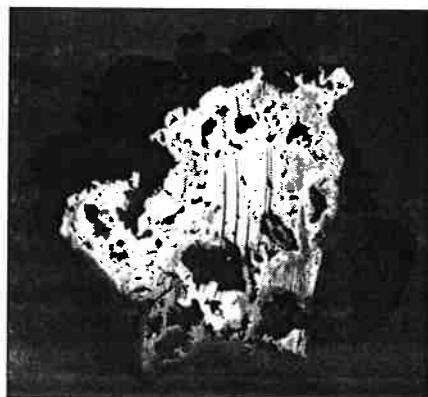


Figura 6: Bloom de ferro obtido por redução direta, circa 2000⁸

Dependendo de variantes técnicas de cada fornalha, o bloom teria de 5 kg a 100 kg [11, p. Blommery Process], mas as suas impurezas exigiam vários ciclos de forjamento e reaquecimento para tornar o material utilizável, que se chamaría ferro forjado quando pronto.

Ainda assim, esse processo produz ferro metálico diretamente, e é portanto conhecido como **redução direta**.

No intuito de aumentar a produção, a dimensão das fornalhas foi naturalmente sendo aumentada e os fornos cresceram em altura. O empilhamento de mais camadas de minério e carvão e um sistema de ventilação aprimorado permitiam que esses fornos altos atingissem temperaturas mais elevadas, suficientes para fundir o ferro produzido. Entretanto, o produto desses fornos altos, ou alto-forno como o termo ficou consagrado, não era mais um metal dúctil desejado, e sim um material frágil, chamado ferro-gusa. [8, p. Bloomery]

A solução foi introduzir uma segunda etapa, um tratamento para transformar o ferro-gusa em ferro maleável ou em aço. Tal técnica foi chamada de refino (en: finery, fr: affinage des fontes). [11, p. Finery Process]

⁷Uma outra acepção para a palavra bloom também existe, conforme consta no dicionário Inglês-Português de Metalurgia, Materiais e Mineração, de autoria de Stephan Wolynec,: o bloom seria um tarugo quadrado laminado a quente.

⁸Bloom de redução direta obtido nos Estados Unidos por Lee Sauder e Skip Williams, entusiastas que no fim dos anos 1990 decidiram reproduzir antigos métodos africanos de produção de aço. Disponível em <http://iron.wlu.edu/>.

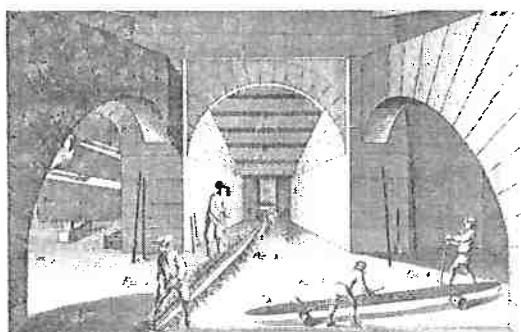
Embora houvesse necessidade uma etapa adicional, o processo de obtenção de ferro via refino era muito mais produtivo que o de redução direta, justificando a sua aplicação e os investimentos feitos no seu desenvolvimento.

2.4 O produto do alto-forno

O alto-forno era, no século XVIII, um empilhamento de camadas de carvão vegetal e de minério de ferro, às quais também se adicionavam fundentes. À medida que a carga era consumida, seu nível baixava e se ganhava espaço para adição de mais carga pela abertura superior.

O algaraviz, uma tubulação terminando no interior do forno, ligeiramente acima da abertura inferior, conduzia ar insuflado por foles, animando as chamas. O material fundido seria vazado pela abertura inferior em moldes grosseiros caso a destinação fosse o refino, ou em moldes mais bem acabados caso fosse uma peça de fundição.

Em se tratando de peças destinadas ao refino, uma das formas de manuseio consistia em cobrir a região da saída do forno com areia e cavar veios de alimentação, com vários pequenos lingotes em ângulos retos em relação ao canal principal, conforme se observa nas imagens abaixo.



9

Figura 7: Vazamento de ferro-gusa como ilustrado na Encyclopédie de Diderot, 1765



Figura 8: Vazamento de ferro-gusa, fundição Iroquois, Chicago, EUA, entre 1890 e 1901¹⁰

Tal material é o chamado ferro-gusa (fr: fer de gueuse, it: ghisa), nomenclatura provavelmente vinda do verbo alemão *gießen*, vazar [12, p. 852]. A configuração como mostrada na imagem acima lembra leitões sendo amamentados por uma porca e gerou o termo em inglês *pig iron*, ferro-

⁹ Encyclopédie – Forges, 2^a seção, prancha VIII, 1765. Disponível em http://artflx.uchicago.edu/images/encyclopedie/V21/plate_21_12_18.jpeg

¹⁰ Disponível no acervo do Wiki Commons (https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Casting_pig_iron,_Iroquois_smelter,_Chicago.jpg), fonte original: Divisão de impressões e fotografias da Biblioteca do Congresso, Washington, EUA

porquinho [10, p. 6]. No entanto, o termo mais geral em inglês é *cast iron*, ferro lançado. Em francês se fala também *fonte*, aquilo que foi fundido.¹¹

2.4.1 Os tipos de ferro-gusa

Desde o início do séc. XVIII, o ferro-gusa é classificado de acordo com a cor da sua superfície de fratura, que pode variar de branca à cinzenta.

Naquela época, não havia unanimidade sobre as razões que levavam ao produto ser tornar de um ou outro tipo. Segundo Étienne Bouchu, na Encyclopédie de Diderot, apud Le Coze [13]:

Je suis obligé d'avouer qu'on n'est point parvenu à savoir ce qui, à travail égal, distingue les fers entr'eux. On se contente de dire en général que les mines sont de différentes espèces, & que conséquemment leur produit doit être différent.

“Sou obrigado a confessar que não se sabe o que, dadas as mesmas condições de trabalho, distingue os ferros entre eles. Temos de nos contentar em dizer que, de modo geral, as minas são de diferentes tipos, e que portanto seus produtos também devem o ser”.

Esse comentário expõe a dificuldade da época de se compreender os fenômenos ocorridos nos fornos, e muito se discutiu sobre a influência da qualidade da matéria-prima, assim como a do manejo do alto-forno.

Apesar dessas incompreensões, fato era que o ferro-gusa branco era considerado o mais fácil de refinar tanto em ferro como em aço; já o ferro-gusa cinzento seria visto como destinado à fundição de peças, ou menos entusiasticamente ao refino em aço. O refino de ferro-gusa severamente cinzento era visto como atividade não economicamente viável.

2.4.2 Obtenção do ferro-gusa branco

Através de cuidadosas experiências no início do séc. XVIII, René-Antoine de Réaumur, um proeminente cientista francês, já tinha concluído que era possível transformar o ferro-gusa cinzento em branco. [14, p. 1586]

Ele notou igualmente que uma mesma peça de ferro poderia apresentar ambos os tipos de ferro-gusa, e que o tipo cinzento costumava aparecer nas porções interiores e grossas das peças. Ele preconiza então a produção de peças finas como método de obtenção do ferro-gusa branco.

¹¹ A origem de todos esses termos é muito controversa. Uma outra vertente etimológica sugere por exemplo que *pig iron* seria assim chamado por ser um tipo de ferro “sujo”.

Esse era o caso de uma técnica conhecida em várias regiões, cujo nome em francês era *mazéage*. Ela consistia exatamente em fundir o gusa e rapidamente o verter para solidificação em placas finas [14, p. 1587]. Essa técnica tinha sucesso em transformar o ferro-gusa cinzento em branco, mas era considerada cara e complexa [15, p. 135].

Le Coze descreve um outro processo, atribuído a Percy [14, p. 1587]: após uma fusão em vento oxidante, utiliza-se um algaraviz (tubo) para se jogar água, em fortes jatos, diretamente sobre o banho de metal líquido. O resultado, chamado *fine metal*, é uma camada de ferro-gusa branco de alguns centímetros de espessura, destinado ao refino em câmara baixa ou à pudlagem¹².

2.5 O refino

Após a saída do alto-forno, as barras ou lingotes de ferro-gusa eram levados para a refinaria, onde ele seria transformado de um material duro e quebradiço ao ferro ou aço desejados [14, p. 1585].

O procedimento exato variava fortemente de uma oficina a outra. Além disso, cada refinaria tinha suas especificidades e truques, considerados segredos industriais, o que em parte explica a ausência de registros detalhados da técnica.

Dado que o refino cedeu espaço para a pudlagem ainda no séc. XIX, muito do conhecimento sobre ele se perdeu, e só nos resta deduzir através da análise de produtos e documentos da época, à luz dos conhecimentos atuais, como se produzia ferro através desse método.

2.5.1 A refinaria

A refinaria se encontrava sempre perto de um curso d'água, que era utilizado para acionar os foles dos fornos e os martelos de cinglagem (cf página 59).

¹² Pudlagem é uma outra técnica de refino de ferro-gusa que consiste em se adicionar minério (ou mesmo ferro) ao ferro-gusa líquido em agitação na soleira de um forno revérbero [7, p. 11].

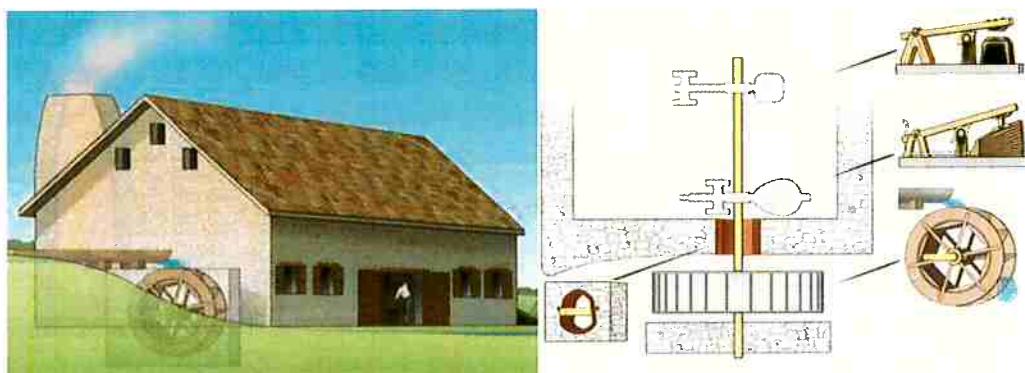


Figura 9: Refinaria¹³

A chaminé evidencia a localização do forno de refino, em cuja base se encontrava a câmara de refino, onde se realiza a primeira etapa do processo.

2.5.2 Geometria da câmara de refino

Segundo Le Coze [14], o refino se dava normalmente numa a câmara baixa de 60 cm x 50 cm, com altura em torno de 30 cm. A essa altura diminuta se deve a referência a essa técnica como sendo “refino em fornos baixos”.

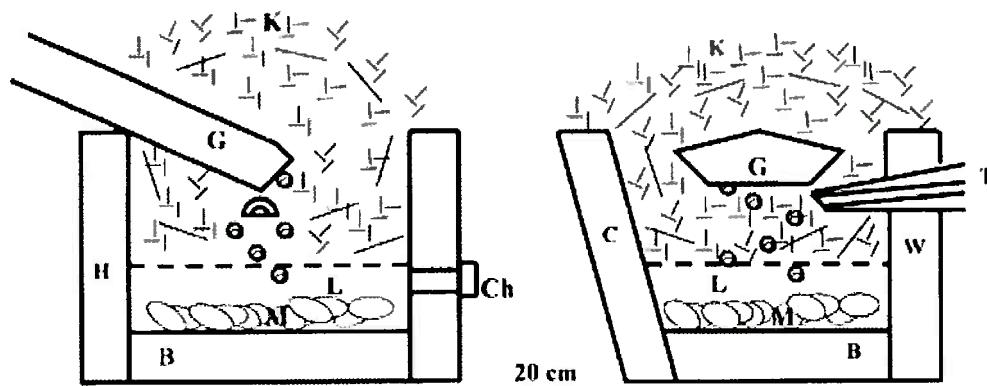


Figura 10: a câmara de refino [14, p. 1590]

G: ferro-gusa; T: tubo de ventilação (algaraviz); K: carvão vegetal; Ch: orifício de retirada da escória;

Nessa área de trabalho descrita era possível tratar uma carga de 140 kg quando se queria refinar em ferro, e 90 kg para refinar em aço [14, p. 1589].

O forno de refino é construído de materiais refratários, ou seja, de materiais resistentes a altas temperaturas. As paredes da câmara de trabalho são revestidas por placas de ferro-gusa. Caso não houvesse esse revestimento, a escória do refino iria atacar a parede que, uma vez fundida, reagiria com o ferro, diminuindo o rendimento da reação.

¹³ Imagens extraída de <https://www.marylandaviation.com/ironforge/how.html>

Mais ou menos no meio da câmara sai o algaraviz, um tubo destinado à ventilação, importante para animar as brasas. A parede na sua frente é inclinada, para defletir o ar insuflado.

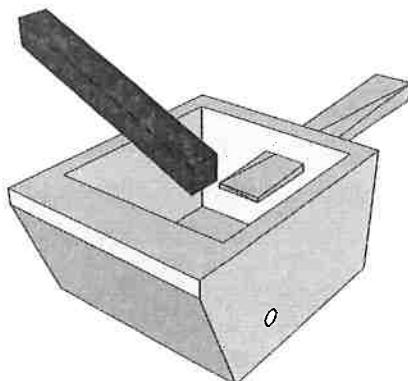


Figura 11: Concepção 3D da área de trabalho do forno de refino

Baseada na imagem anterior. Algaraviz em amarelo, ferro a refinar em cinza escuro.

À meia-altura, uma das paredes tem furos, destinados a evacuar a escória quando necessário (lembrando que ela é menos densa e flutua no ferro líquido). E a parede da frente tem uma abertura por onde se introduz o lingote a ser refinado.

O fundo da câmara é raramente feito em ferro fundido, o mais comum era ser constituído de camadas compactas de escória e carvão.

É importante ressaltar que o lingote a ser fundido se situava acima da saída do algaraviz.

2.5.3 Operação

Ainda segundo Le Coze [14, p. 1589], uma barra de ferro-gusa era parcialmente introduzida no forno de refino, de modo que sua extremidade ficasse na parte central da câmara, circundada por carvão vegetal e logo acima da saída do algaraviz, ou seja, da extremidade do tubo que insuflava ar na câmara.

As temperaturas atingidas no forno de refino eram relativamente baixas, de modo que o metal jamais ficava totalmente líquido. Isso permitia que o operador, com auxílio de uma haste, conseguisse juntar uma massa de metal pastoso no fundo do forno, chamado lupa (fr: loupe).

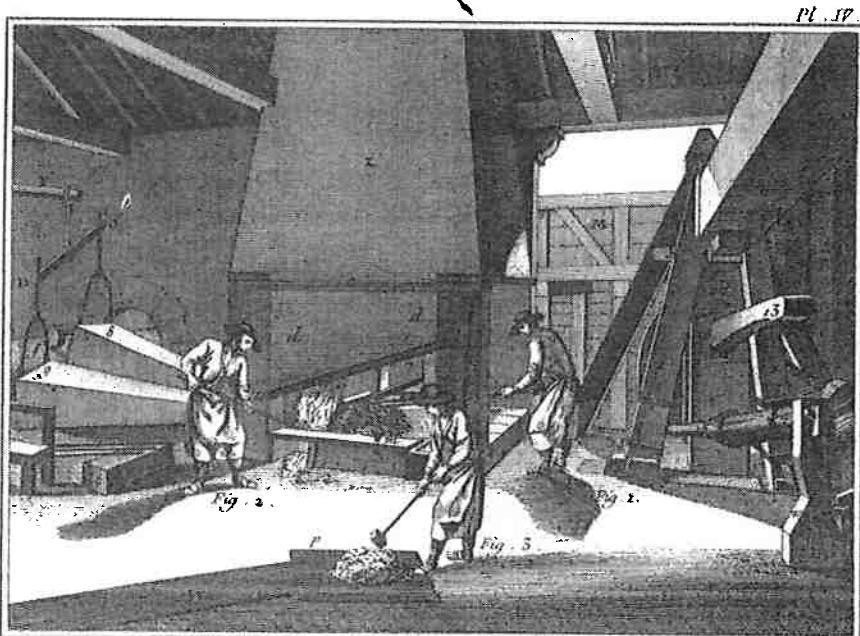


Figura 12: Operação do forno, em ilustração da Encyclopédie, 1765¹⁴

Próximo ao número 7 se vê a barra de ferro-gusa, e no 8 o fole que alimentava o algaraviz.

O ar injetado pelo algaraviz produz uma alta chama que envolve a lupa. À medida que a barra se consume, ela era empurrada para dentro da câmara. Se necessário, a lupa poderia ser elevada à posição original do lingote, na zona oxidante acima do algaraviz para repetição do processo. Porém, a cada repetição o metal se tornava mais difícil de fundir, podendo se chegar ao ponto em que o calor não fosse suficiente para manter o banho líquido, formando-se ao invés disso bolotas envoltas por escória.

Dentre a multíitude de variações da técnicas que existiram na Europa, é possível considerar que o chamado refino valão para produção de ferro seria um extremo, da qual a outra extremidade seria o refino *rivois* para produção de aço.

2.5.4 Refino valão

A Valônia é uma região hoje representada principalmente pela Bélgica francófona. A técnica que leva seu nome refina o ferro-gusa através de fusão gota-à-gota, para produção de ferro-doce.

Le Coze [14, p. 1592] descreve que o metal se funde muito lentamente e pinga na escória líquida. Réaumur faz uma célebre descrição dessa posição quando ele diz que se deve fundir a barragota a gota “comme on laisseroit tomber le bout d'un bâton de Cire d'Espagne posé au dessus d'une bougie”,

¹⁴ Ilustração retirada de <http://artflx.uchicago.edu/cgi-bin/philologic/getobject.pl?c.20:35.encyclopedie0113>

ou seja, como se deixaria pingar a ponta de um bastão de cera colocado acima de uma vela.

Quando se refinando em ferro, o algaraviz era mantido pouco inclinado, mais próximo da horizontal, o que era suficiente apenas para avivar a superfície da lupa abaixo dele, no fundo do forno, mas tinha a contrapartida de concentrar o aquecimento do lingote de ferro-gusa a ser refinado, acima dele. A escória poderia ou não ser retirada.



Figura 13: Refino valão

A barra de ferro-gusa (cinza escuro) era colocada envolta em carvão, acima do algaraviz (marrom). Gotas de metal fundido caiam no fundo do forno, formando um banho.

2.5.5 Refino rivois

Rives é uma cidade localizada próximo a Grenoble, na região alpina da França. Sua técnica era usada para a produção de aço.

Segundo Le Coze [14, p. 1592], o ferro-gusa era fundido e tombava no fundo do forno, onde era deixado várias horas em repouso sob uma camada de escória líquida.

Em se refinando em aço, o algaraviz era mantido inclinado diretamente para baixo, a fim de manter a lupa o mais fluida possível. O vento era insuflado sobre a escória, que não era retirada.



Figura 14: Refino rivois

A escória protegia o metal líquido da chama do algaraviz, que era diretamente direcionada sobre ela. Por essa razão, não se agitava o banho.

Dentre as várias técnicas semelhantes cujos nomes no presente são às vezes utilizados de maneira intercambiável – método valão, styriano, sueco, galês do sul, Eifler ou de Lancashire – Tunner, apud Percy [16, p. 599], afirma que o refino valão seria estritamente aquele em que a fusão da barra fosse realizada separadamente das outras partes do processo. Tal precisão não é necessária aqui, já que na presente análise os aspectos mais importantes da distinção entre o refino valão e o rivois são o produto final e a agitação ou não do banho (que indica o papel da escória).

3 Depuração química

3.1 Visão no séc. XVIII

Antes da publicação do Tratado Elementar de Química, de Lavoisier, em 1789, os fenômenos químicos eram interpretados através de vários conceitos da Alquimia.

Os fenômenos não mudam: transformação do minério extraído da terra em ferro-gusa duro e quebradiço, e subsequente transformação dele, através do refino, em ferro maleável ou aço resistente. Mas quais explicações os homens de outrora encontraram para justificar o que viam?

3.1.1 Os elementos clássicos

Muitas filosofias e culturas propõem um conjunto de elementos clássicos que refletiriam o estado mais simples das partes e princípios de tudo que existe. Esses elementos frequentemente encontravam correlação na observação das fases físicas da matéria. Dessa forma, *terra* poderia ser interpretado como o equivalente do sólido, *água* como o equivalente do líquido, *ar* como o equivalente do gasoso e *fogo* como o equivalente do plasma, gerando um conjunto de quatro elementos. Um quinto elemento, denotando o imaterial ou o supra-humano (éter, vazio, espaço) era frequentemente incluído [8, p. Classical Elements].

3.1.1.1 Os 4 elementos de Empédocles

Na cultura ocidental, foi o filósofo grego Empédocles que, em cerca de 450 a.c., estabeleceu a ideia de terra, água, fogo e ar como os constituintes fundamentais para todas as estruturas do mundo, que eram formadas de acordo com as diferentes proporções em que esses quatro elementos indestrutíveis e imutáveis estavam combinados. Crescimento, aumento ou diminuição seriam simples efeitos da agregação ou desagregação desses elementos, e nada novo poderia jamais ser criado, a única mudança possível seria na proporção da justaposição desses elementos [8, p. Empedocles].

3.1.1.2 O 5º elemento de Aristóteles

Cerca de cem anos depois, Aristóteles propõe um quinto elemento em adição aos quatro de Empédocles. Ele justifica a adição argumentando que, enquanto todos os outros elementos eram terrenos, e portanto corruptíveis, nenhuma mudança era percebida nos céus e nas estrelas, que não podiam ser portanto feitas de nenhum dos quatro elementos, mas sim de uma quinta substância distinta, imutável e celestial, chamada éter [8, p. Aether].

3.1.1.3 As 3 substâncias de Paracelso

Paracelso, um médico e alquimista suíço nascido em 1493, enriquece a ideia de que, além dos quatro elementos clássicos, o cosmos era composto de outras substâncias espirituais, no caso, mercúrio, enxofre e sal.

Ele não se referia às substâncias simples (da tabela periódica) designadas por essas palavras hoje, mas sim a princípios amplos que incutiam em cada objeto tanto a sua essência interior quanto a sua forma exterior. Eles seriam portanto elementos simbólicos, inacessíveis à experiência, mas portadores de diversas qualidades, e perceptíveis através das propriedades dos compostos em que estavam [16].

Mercúrio representaria então o agente coesivo (fusibilidade e volatilidade); enxofre representaria o agente transformante (inflamabilidade); e sal representaria o agente substanciante (imutabilidade, não-combustibilidade). Assim, ilustrava ele, quando uma madeira queima, a fumaça evidenciava a evasão do princípio mercurial (volatilidade), fazendo com que a madeira perdesse sua coesão e se desintegrasse. As chamas evidenciavam o princípio sulfuroso (inflamabilidade), e as cinzas remanescentes evidenciavam o princípio salino (substância).

3.1.2 Fenomenologia do Refino

No séc. XVIII, após o fim da operação do alto forno, o ferro-gusa era solidificado em barras ou lingotes e então transferido para a refinaria [14, p. 1595]. Como visto na seção 2.5.3, o refino sempre começava com o derretimento dessas barras, que pingavam no fundo do forno e se separavam em duas camadas: uma de material pastoso sobre a qual flutuava outra de material mais fluido.

Dependendo da qualidade do ferro-gusa inicial, i.e se ele fosse *fácil de refinar*, essa camada pastosa já seria ferro capaz de passar para a próxima etapa de refino.



Figura 15: Diferentes tipos de escória.¹⁵

A primeira foi encontrada no que se estima ter sido uma fundição do Império Romano. A segunda é originária de uma siderúrgica Indiana atual (sua cor mais esbranquiçada indica menor conteúdo ferroso).

A outra camada, como era flutuante, poderia ser vazada através de um orifício em altura apropriada. Após solidificação, ela se tornava frágil (fácil de quebrar), e poderia adquirir aspectos vítreo (brilhoso) ou poroso.

3.1.3 A redução dos enxofres e sais

Sobre as operações no alto-forno e o posterior tratamento dado ao ferrogusa, Réaumur dá uma descrição rica no seu “A arte de converter o ferro forjado em aço”, publicado em 1722 [17]:

Toute mine de fer est un mélange de parties terreuses, de parties ferrugineuses & de parties sulfureuses & salines. (...) Que les mines de fer aient été roties, ou qu'elles, ne l'aient pas été, elles ont encore considérablement de soufres quand on les jette dans le fourneau ; là se fait leur fusion ; & ce qu'elle opère principalement, c'est qu'elle met les parties métalliques en état de se séparer des parties terreuses. Ces dernières plus légères surnagent, après avoir été réduites en une espèce de verre ; on donne un écoulement continu à ce verre pour le retirer de dessus le fluide métallique, mais pendant cette première fusion les parties métalliques ne laissent guère échapper de matières sulfureuses & salines, ou n'en laissent pas échapper à beaucoup près assés de sels. Ce qu'il y a à faire pour affiner cette fonte, pour la mettre en état de souffrir le marteau à chaud & à froid , c'est de la dépouiller d'une partie de ce qui lui est resté de matière terreuse , de brûler ses soufres, & lui enlever ses sels superflus, après quoy les parties métalliques étant moins séparées les uns des autres tiendront

¹⁵ Fontes para Figura 15, esquerda: <http://www.antiquity.ac.uk/projgall/morin313/>. Direita: <http://www.oreplus.in/2012/04/pig-iron-slag-suppliers-and-service.html>

*mieux ensemble : mais on brûlera plus ou moins de soufres, on lui
enlèvera plus ou moins de sels, selon qu'on la voudra rendre ou du
fer, ou de l'acier.*

Ou seja: "Toda mina [*minério*] de ferro é uma mistura de partes terrosas, de partes ferruginosas e de partes sulfurosas e salinas. (...) Tenham sido calcinadas as minas de ferro, ou não tenham sido, elas ainda contem considerável quantidade de enxofres quando são jogadas no forno; lá ocorre a sua fusão, que permite às partes metálicas de se separarem das partes terrosas. Essas últimas, mais leves, sobrenadam, após terem sido reduzidas a uma espécie de vidro; esse vidro é vazado continuamente para liberar a superfície do fluido metálico, mas durante essa primeira fusão as partes metálicas não deixam escapar as matérias sulfurosas e salinas. O que se deve fazer para refinar esse ferro-gusa, para o deixar em estado de suportar o martelo a quente e a frio, é de a depurar de uma parte que a restou de matérias terrosas, de queimar seus enxofres e de retirar seus sais em excesso, após o que as partes metálicas estarão menos separadas umas das outras e resistirão melhor juntas: mas se queimará mais ou menos enxofres, retirar-se-á mais ou menos sais, de acordo com o desejo de o transformar em ferro ou em aço".

Considerando as 3 substâncias de Paracelso (cf p. 34), seria possível compreender que refinar o ferro-gusa era retirar os excessos dos princípios inflamável e substanciante, a fim de concentrar as partículas ferrosas o suficiente para que elas recobrassem suas características metálicas.

Segundo Le Coze [14, p. 1589], Diderot acrescenta algumas precisões ao que ocorre durante essa depuração: "Le feu fait fondre & vitrifier les terrestres. (...) Cependant le feu brûle & détruit les soufres & les sels." Isto é, o fogo funde e vitrifica os terrestres. (...) No entanto, o fogo queima e destrói os enxofres e sais.

Réaumur expõe a sequência abaixo¹⁶ para o refino do ferro-gusa (FG), de onde ele parte do ferro-gusa branco e chega ao ferro maleável.

¹⁶ Modernamente, essa sequência é representada pela redução do teor de carbono.

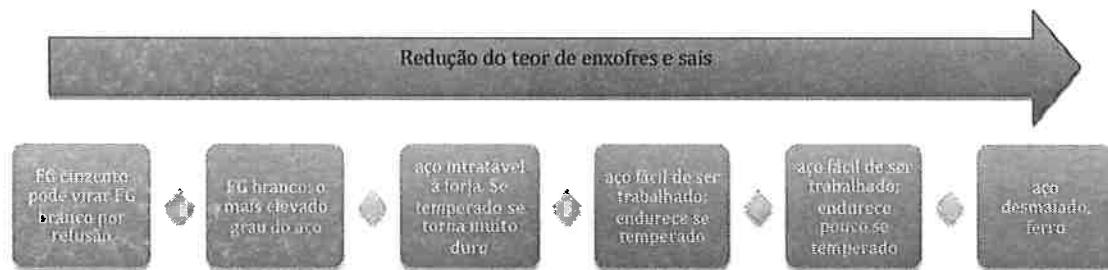


Figura 16: Os vários estágios do refino segundo Réaumur, 1722 [18, p. 775]

Um dos pontos importantes da teoria de Réaumur, descrito por ele após inúmeras experiências, mas esquecido por seus sucessores, é que essa sequência se produz tanto num sentido como no outro, e que não é possível pular etapas: a partir do ferro-gusa, sempre se passa pelo estado de aço antes de se produzir ferro maleável, mesmo que as condições da oficina não permitam que isso seja percebido.

3.1.4 O aumento do flogisto

Em 1667, o alquimista alemão Johann Becher publica uma teoria na qual ele combina o *fogo* e o *ar* dos 4 elementos de Empédocles em um novo elemento chamado *terra pinguis* [8, p. Phlogiston Theory]. Em 1703, o também alquimista Georg Stahl revisa essa teoria e rebatiza o novo princípio de flogisto, que chega à França em 1723, provavelmente levada por Jean-Baptiste de Sénac [14, p. 1589].

Le Coze [18, p. 783] explica que o flogisto era contido em corpos inflamáveis e liberado ao ar durante a combustão. Substâncias flogisticadas continham flogisto e eram deflogisticadas quando queimavam.

Em outras palavras, corpos inflamáveis continham grande quantidade de flogisto, e o processo em que esse flogisto deixava o corpo era justamente a combustão. O fato de que a combustão pára em espaços fechados foi tida como evidência de que o ar tinha uma capacidade limitada de receber, de absorver o flogisto de outros corpos.

Quando o ar estava completamente flogisticado, ele não podia mais permitir a combustão de nenhum metal, nem a calcinação¹⁷ deles. Ele também não poderia mais permitir a vida, já que o papel do ar era remover o flogisto do corpo.

¹⁷ Calcinação, segundo a Wikipédia, é o tratamento térmico aplicado a quaisquer substâncias sólidas (por exemplo minérios) visando a remoção de uma fase volátil quimicamente ligada a um determinado sólido, ou a decomposição térmica (de uma ligação química), ou a produção de um óxido (quimicamente semelhante ao cal), ou a mudança de uma estrutura em substâncias cristalinas.

Quando o oxigênio foi descoberto, acreditou-se que ele era o puro ar deflogisticado, capaz portanto de se combinar com uma maior quantidade de flogisto, fato que explicava por que ele mantinha a combustão por mais tempo.

De início, acreditou-se que o flogisto então seria a pura matéria do fogo. Quando experimentos mostraram que certos minérios ganhavam peso ao serem calcinados apesar de terem perdido flogisto, alguns defensores da teoria argumentaram que ele teria massa negativa [19, p. 37].

O flogisto entra na definição do metal, que seria sua a cal¹⁸ (fr: chaux, en: calx) flogisticada. A operação do alto-forno passa a ser interpretada como a retirada da matéria terrosa e a adição de flogisto à cal contida no minério de ferro, para obtenção do ferro-gusa.

Entretanto, a compreensão da operação de refino se complica, como é evidenciado nesta descrição de Jars, apud Le Coze [14, p. 1589]:

L'objet de l'opération d'affiner le fer de gueuse, est d'achever de séparer les parties terreuses qui sont restées unies au métal, après la première fonte (du minéral). Si l'on veut en obtenir du fer, on ne cherchera pas à y conserver la surabondance de phlogistique qui y est contenue. Si au contraire, le but est d'avoir de l'acier, on doit avoir ces deux objets en vue.

"O objetivo da operação de refino do ferro-gusa é de se conseguir separar as partes terrosas que ainda estão unidas ao metal, após a primeira fusão (do mineral). Caso se deseje obter ferro, não é preciso conservar o excesso de flogisto contido nele. Se, ao contrário, o objetivo for de obter aço, deve-se manter em mente ambos os objetivos"

Assim sendo, o ferro maleável é visto como tendo a mesma quantidade de flogisto que o ferro-gusa, porém menos partes terrosas. Já o aço tem a mesma quantidade de partes terrosas que o ferro maleável, porém mais flogisto.

¹⁸ Cal, aqui, seria o resíduo da queima do metal.

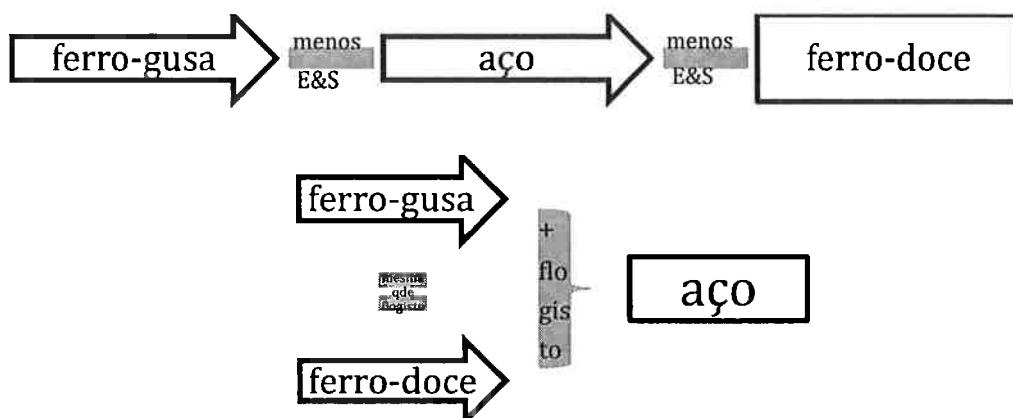


Figura 17: Comparação entre a teoria de redução de enxofres e sais (E&S) e a de aumento do flogisto

A redução dos E&S transforma sucessivamente o ferro-gusa em aço e posteriormente em ferro-doce.

No entanto, segundo a teoria do flogisto, ferro-gusa e ferro-doce tem a mesma quantidade de flogisto, e o aço tem mais que ambos.

Nota-se portanto que o flogisto não é equivalente aos enxofres e sais de Réaumur, e ele não poderia os substituir na sequência da Figura 17-a, já que tanto o ferro-gusa quanto o ferro doce o contem em mesma quantidade.

3.1.5 Remoção da plombagina

A plombagina é uma substância mal-definida, mas certamente contendo bastante carbono [18, p. 777]¹⁹. Segundo Bergman, apud Vandermonde et al. [20, p. 154]:

...pour affiner la fonte ...il faut enlever ou décomposer la plombagine qu'elle contient, & lui donner une plus grande quantité de phlogistique ; opérations qui se font toutes deux en même temps dans l'affinage, parce que la plombagine se décompose, que son air fixe se dissipe, & que son phlogistique se porte sur le métal.

“Para refinar o ferro-gusa, é necessário retirar ou decompor a plombagina que ele contém, e fornecer uma maior quantidade de flogisto; operações essas que se fazem ambas simultaneamente durante o refino, pois a plombagina se decompõe, seu ar fixo se dissipa e seu flogisto é dirigido ao metal.”

¹⁹ Le Coze faz essa afirmação considerando o ponto de vista da época. Hoje se entende a plombagina como sendo sinônimo da grafita (cf <http://www.mindat.org/min-5493.html>).

A eliminação da plombagina parece ter função semelhante à diminuição dos enxofres e sais de Réaumur, embora ela se mantenha associada ao flogisto.

3.1.6 A ruptura de Lavoisier

Em 1789, Lavoisier publica seu Tratado Elementar de Química [21]. Na introdução, ele fala da necessidade de se aperfeiçoar a nomenclatura química para termos mais claros e precisos facilitem a compreensão dessa ciência. Ele evoca o abade de Condillac dizendo “a arte de pensar se resume a uma língua bem feita”, e continua:

Et en effet, tandis que je croyais ne m'occuper que de nomenclature, tandis que je n'avais pour objet que de perfectionner le langage de la chimie, mon ouvrage s'est transformé insensiblement entre mes mains, sans qu'il m'ait été possible de m'en défendre, en un traité élémentaire de chimie.

Ou seja: “Com efeito, enquanto eu acreditava me ocupar somente da nomenclatura, enquanto eu acreditava ter por objetivo aperfeiçoar a linguagem da química, meu trabalho se transformou insensivelmente por entre as minhas mãos, sem que eu pudesse me defender, em um tratado elementar de química.”

Ele explica que os manuais então vigentes não se preocupavam em explicar o básico aos não-iniciados, e argumenta que muitas das suposições da época são incorretas, mas continuam sustentadas pelo amor-próprio de seus defensores. Para corrigir isso, ele propõe de expor a química a partir de seus conceitos básicos, desenvolvendo apenas o que puder ser comprovado pela experiência e pela observação, levando em conta apenas “a parte da química mais suscetível a talvez um dia se tornar uma ciência exata”.

Para tanto, ele publica sua “Tabela de substâncias simples” [21, p. 192], apresentada na Figura 18, e se ocupa de reexplicar todo o conhecimento químico da época à partir dela.

TABLEAU DES SUBSTANCES SIMPLES

	Noms nouveaux.	Noms anciens correspondans.
Lumière.....	Lumière, Chaleur, Principe de la chaleur.	
Calorique.....	Fluide igné, Feu, Matière du feu & de la chaleur.	
Oxygène.....	Air déphlogistiqué, Air empiréal, Air vital.	
Azote.....	Gaz phlogistique, Mofète, Base de la mofète.	
Hydrogène.....	Gaz inflammable, Base du gaz inflammable.	
Soufre.....	Soufre,	
Phosphore.....	Phosphore,	
Carbone.....	Charbon puré	
Radical muriatique.	Inconnu.	
Radical fluorique..	Inconnu.	
Radical boracique..	Inconnu.	
Antimoine.....	Antimoine,	
Argent.....	Argent,	
Arténic.....	Arténic,	
Bismuth.....	Bismuth,	
Cobolt.....	Cobolt,	
Cuivre.....	Cuivre,	
Etain.....	Etain,	
Fer.....	Fer,	
Manganèse.....	Manganèse,	
Mercure.....	Mercure,	
Molybdène.....	Molybdène,	
Nickel.....	Nickel,	
Or.....	Or,	
Platine.....	Platine,	
Plomb.....	Plomb,	
Tungstène.....	Tungstène,	
Zinc.....	Zinc,	
Chaux.....	Terre calcaire, chaux,	
Magnétie.....	Magnétie, base du sel d'Epsom.	
Barite.....	Barote, terre pesante.	
Alumine.....	Argile, terre de l'alun, base de l'alun,	
Silice.....	Terre siliceuse, terre vitrifiable.	

Figura 18: As substâncias simples segundo Lavoisier

Ainda que várias sustâncias nela presentes não correspondam à visão atual de elementos químicos, ele destronou 2.000 anos de reinado da teoria dos 4 elementos de Empédocles, separou a química da alquimia, destituiu a teoria do flogisto e lançou as bases para o desenvolvimento das teorias atômicas.

Segundo Mieli, em [16]:

Algumas vezes acontece que, com uma determinada solução sendo aceita pela maioria dos estudiosos, todo um conjunto de questões longamente discutidas simplesmente desaparece, redirecionando a atenção geral a novas indagações. Esse feito costuma ser alcançado por algum grande estudioso, capaz de, por força de organização e de síntese, organizar logicamente

informações já conhecidas. Eles não são iniciadores, ao contrário, eles concluem e esvaziam uma questão utilizando os trabalhos de seus antecessores.

“Lavoisier não começa uma era, ele gloriosamente a conclui.”

3.1.7 O ferro-gusa oxigenado

A química quantitativa inaugurada por Lavoisier abre todo um novo mundo de análises químicas. Fazendo reagir ferro com água destilada, cujo resultado são óxidos de ferro e oxigênio, Bergman constatou que a dissolução do ferro-gusa gerava menos hidrogênio do que a dissolução do ferro-doce. Ele conclui então que o ferro-gusa já deveria conter um pouco de óxido de ferro (que portanto não reagia com a água e não gerava hidrogênio) [18, p. 777].

Lavoisier reproduziu as experiências de Bergman e anunciou seus resultados da seguinte forma (apud Le Coze):

...la fonte de fer est un mélange d'environ un huitième d'éthiops martial et de sept huitièmes de fer pur ; autrement dit, [...] un quintal de fonte contient un peu plus de trois livres de principe oxygine.

“O ferro-gusa é uma mistura de aproximadamente um oitavo de ethiope marcial²⁰ e sete oitavos de ferro puro; ou seja, (...) um quintal de ferro-gusa contém um pouco mais de três libras de princípio oxigino”

Segundo Le Coze [18, p. 778], a quantidade descrita poderia chegar a até 3% em massa da composição do ferro-gusa.

Para solucionar o problema do ferro-gusa oxigenado, os teóricos entenderam que seria necessário retirar o oxigênio sem retirar completamente o carbono, e para isso o carvão deveria ter contato direto com o metal em refino.

Dado que já se conhecia a pudlagem, procedimento de refino em que o metal não tem contato com o carvão, e que se sabia que ela funcionava e que tinha melhor rendimento do que os processos com contato direto com o carvão, mas que o discurso científico oficial na França dizia que isso era impossível, Le Coze faz uma interessante observação: “a conclusão ou a questão mais tranquilizante ou inquietante é que nesse período os

²⁰ Ethiope: nome dado antigamente a certos óxidos ou sulfetos metálicos [20]. Marcial: relativo ao ferro. Ethiope marcial: dióxido de ferro negro.

operários não estavam a par das considerações dos teóricos, e vice-versa” [18, p. 782].

3.2 Visão atual

3.2.1 O elemento químico Ferro

Lavoisier publicou o seu Tratado Elementar de Química em 1789 e abriu caminho para as teorias atômicas. O elemento químico Ferro, representado pelo símbolo Fe, foi caracterizado como um átomo composto por um núcleo contendo 26 prótons, que no estado neutro tem 26 elétrons orbitando em volta dele [8, p. Iron].

As órbitas possíveis seriam como degraus, ou camadas, e a cada uma delas está associada uma energia, assim como a cada degrau está associada uma altura. Linus Pauling desenvolveu uma teoria para prever quantos elétrons poderiam ficar em cada camada, e essa distribuição é mostrada na vertical à direita: 2 elétrons, 8 elétrons, 14 elétrons e 2 elétrons, totalizando os 26 elétrons do Fe²¹.

26	2
Fe	8
Ferro	14
55.8457	2

A última camada do Ferro poderia comportar até 8 elétron, mas há apenas 2, o que torna o átomo neutro instável e propenso a formar ligações químicas.

Essas ligações podem ser do tipo covalente, em que alguns átomos se estabilizam trocando elétrons entre si, ou do tipo metálica, em que os núcleos compartilham elétrons de vários átomos coletivamente, numa organização comumente chamada de nuvem.

Assim como um trapezista mudando de trapézio, um átomo em ligação covalente precisa “soltar” os elétrons do átomo ao qual está ligado e precisa de muita energia para “saltar” e “agarrar” os elétrons do próximo átomo, que por sua vez precisa estar perto o suficiente para a mudança ocorrer.

Já a ligação metálica é como esse trapezista andando sobre a rede de proteção, em que os fios dela seriam os elétrons: o conjunto de todos os elétrons (todos os fios da rede) estabiliza o núcleo, embora os mais próximos estejam sujeitos a mais força (os fios logo abaixo dos pés do trapezista se alongam muito mais). A retirada de um elétron afeta pouco a configuração, permitindo o deslocamento dos elétrons e portanto a condutibilidade (se um fio fosse tirado de um lugar e colocado em outro, a

²¹ Crédito para a imagem: <http://www.ptable.com/>

resistência da rede como um todo não mudaria muito), e o núcleo pode se mover com relativa facilidade(o esforço de andar na rede é muito menor do que o de saltar de um trapézio ao outro), propiciando maior ductilidade e a maleabilidade.

A natureza parece querer juntar o Ferro com outros elementos, ao invés de com ele próprio, porque vários desses compostos heterogêneos são mais estáveis nas condições ambientais do que o ferro metálico. Isso explica, por exemplo, por que a maior parte do Ferro na crosta terrestre não está sob forma de metal, mas sim na forma de minérios.

A natureza junta, a siderurgia separa: o objetivo de qualquer processo de produção de ferro é justamente isolar esses átomos de Ferro de outros elementos ao qual ele esteja ligado, para que se juntem e recobrem as características metálicas.

3.2.2 Estabilidade dos óxidos

Um Diagrama de Ellingham pode ser interpretado como a relação entre a estabilidade de várias substâncias com a temperatura, para situações de equilíbrio termodinâmico, onde quanto mais baixa a posição da linha, maior a possibilidade de uma reação química ocorrer. Assim, para o diagrama dos óxidos mostrados na Figura 19²², o mais estável – e portanto o que se forma preferencialmente – é o CaO.

²² Adaptada de <http://www.doitpoms.ac.uk/>

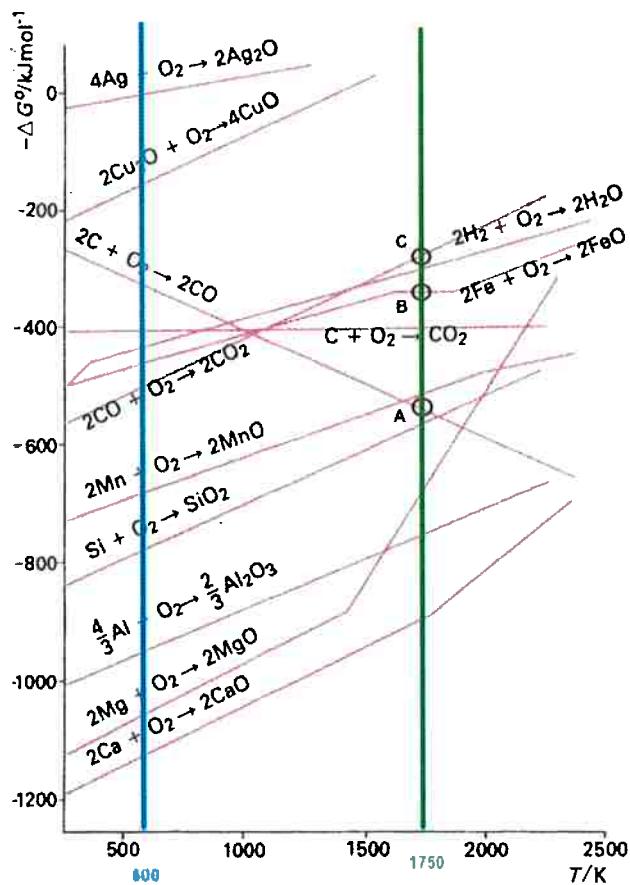


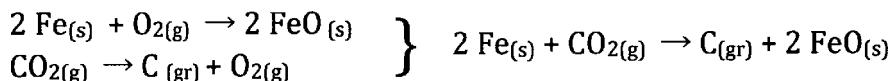
Figura 19: Diagrama de Ellingham para óxidos

Isso quer dizer que na situação hipotética em que todos os metais da figura estivessem na forma metálica e a 600 K (linha azul), o primeiro a reagir com o oxigênio seria o Ca, em seguida o Mg, depois o Al, o Si, e assim sucessivamente. Caso se aumente a temperatura a 1750 K (linha verde), vê-se que o Al reagiria antes do Mg.

Essa raciocínio se mantém mesmo que o composto já tenha reagido. Assim, ao se colocar óxido de alumínio Al_2O_3 junto a cálcio metálico Ca a 1750K, o oxigênio abandonaria o alumínio e se ligaria ao cálcio para formar CaO, reduzindo o alumínio à sua forma metálica.

Embora nem sempre se observe o equilíbrio termodinâmico, o que faz com que as reações assim previstas nem sempre ocorram, essa lógica ajuda a compreender as reações que se passam dentro do alto-forno.

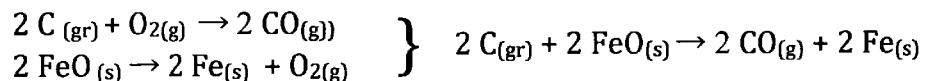
Por exemplo, para uma temperatura de aproximadamente 600 K (325°C), a curva de formação do FeO está abaixo da de formação de CO₂. Isso quer dizer que o FeO tende a se formar, e o CO₂ se decompor:



Ou seja, ao se juntar ferro metálico e gás carbônico a baixas temperaturas, o oxigênio migra para se ligar ao ferro, resultando em carvão e óxido de ferro. Embora isso seja termodinamicamente correto, a reação ocorre muito devagar para que seus resultados sejam significativos. De fato, o gás carbônico da ar não causa aparecimento de carvão ao se cozinhar em panelas de ferro.

Ao se queimar carvão, isto é, ao se fazer reagir carbono com oxigênio, dois produtos podem surgir, o CO e o CO₂. Próximo da temperatura ambiente, a formação do CO₂ é prioritária, então o CO só se produz caso não haja oxigênio suficiente no meio (a famigerada combustão incompleta dos motores mal-regulados).

A cerca de 1.750K (1.450°C), a curva de formação do CO (ponto A na Figura 19) está muito inferior a qualquer outro produto da combustão do carvão (pontos B e C), ou seja, é muito mais estável e se forma antes. Ela é igualmente mais estável do que a curva de formação do FeO, o que quer dizer que, se colocados juntos nessas condições, as reações previstas pela termodinâmica são:



Ou seja, ao se juntar carvão com óxido de ferro a altas temperaturas, o oxigênio prefere se ligar ao carbono, abandonando o ferro. Esse se aglutina para se auto-estabilizar com ligações metálicas, formando o metal. Nesse caso, a temperatura já é alta o suficiente para garantir que a teoria termodinâmica ocorra de fato.

Deve-se notar que essa não é a única reação que ocorre na siderurgia, mas as demais podem ser interpretadas a partir do mesmo princípio.

Uma reação que isola o Fe e o transforma em metal é chamada de redução. Uma que faça Fe metálico se ligar a outros elementos formando um composto se chama oxidação, mesmo que o ligante em questão não seja o oxigênio.

3.2.3 Fases do Ferro

Quando no estado sólido, o ferro metálico pode se ordenar de várias maneiras, cada uma constituindo uma fase sólida. Já o estado líquido não apresenta tantas possibilidades, dele se constitui apenas uma fase.

No estado sólido, os átomos se arranjam em cristais, que são estruturas extremamente ordenadas, onde um mesmo padrão se repete indefinidamente, formando o chamado reticulado cristalino. Cada fase cristalina apresenta teoricamente um único padrão e qualquer desvio desse padrão constitui um defeito cristalino.

3.2.3.1 Ferrita

A ferrita, ou fase alfa, também representada por $\alpha\text{-Fe}$, é uma fase cúbica de corpo centrado (pt: CCC, en: BCC) conforme mostrado na Figura 20, isto é, o padrão que se repete é equivalente a um cubo delimitado por átomos em suas arestas, contendo um outro átomo no meio.

A ferrita apresenta propriedades ferromagnéticas, evidenciadas pelo fato de que ela é atraída por ímãs.

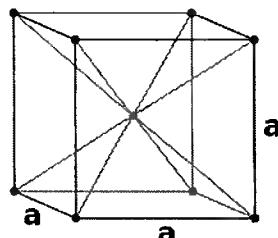


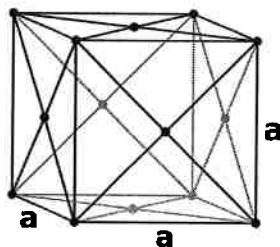
Figura 20: Cristal cúbico de corpo centrado²³

3.2.3.2 Austenita

A austenita, ou fase gama, também representada por $\gamma\text{-Fe}$, é uma fase cúbica de face centrada (pt: CFC, en: FCC), conforme mostrado na Figura 21. Isso significa que o seu padrão básico se constitui de um cubo com um átomo em cada aresta, e um átomo no centro de cada face.

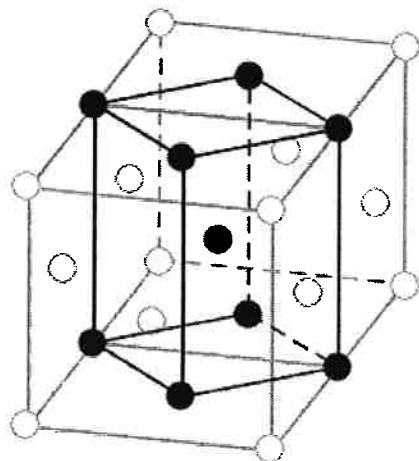
A austenita é paramagnética, e por consequência não é atraída por ímãs.

²³ Fonte: http://chemwiki.ucdavis.edu/Wikitexts/UCD_Chem_124A%3A_Kauzlarich/ChemWiki_Module_Topics/The_Unit_Cell

Figura 21: Cristal cúbico de face centrada²⁴

3.2.3.3 Transição de fases

A princípio, a posição dos átomos nas fases CCC e CFC pode parecer muito diferente para permitir uma transição simples de uma à outra. No entanto, ao analisar um par de estruturas CFC, em cinza na Figura 22, vemos que uma estrutura já próxima da CCC, em preto, se apresenta entre os dois cubos.

Figura 22: Proximidade entre as estruturas CCC e CFC²⁵

Por definição, um cubo tem todas as arestas iguais. Se o tamanho da aresta CFC for a , a altura do poliedro em preto é igualmente a , com base com arestas medindo $\sqrt{2}/2 \times a$, ou seja, aproximadamente $0,7a$.

Isso quer dizer que uma movimentação dos átomos que resulte num efeito de “achatamento” em 30% da altura a a levaria para $0,7a$ e seria portanto suficiente para transformar a fase de CFC em CCC.

²⁴ Fonte: idem figura anterior

²⁵ Imagem extraída de http://www.mtrl.ubc.ca/faculty_&_staff/sinclair_perso/papers/actamater_atomistic2008.pdf

3.2.3.4 A presença do Carbono

Até aqui a presença do carbono foi ignorada para facilitar a compreensão das estruturas cristalinas do ferro, mas na verdade o carbono é tão solúvel em ferro, isto é, mistura-se com ele tão facilmente, que ferro estritamente puro não é uma realidade comercial: todo ferro produzido é sempre uma liga Ferro-Carbono em algum grau.

O Carbono se dissolve através dos interstícios (espaços vazios) da estrutura do ferro²⁶. O volume da estrutura cristalina da austenita é muito maior que o da ferrita, cujos espaços intersticiais tem apenas metade do diâmetro do átomo de carbono. Isso faz com o carbono cause distorções no reticulado da ferrita, desfavorecendo a presença de altas concentrações desse elemento. De fato, a α -Fe é estável apenas para teores de carbono abaixo de 0,025%wt²⁷, enquanto que esse valor chega a 2,04%wt para a γ -Fe.

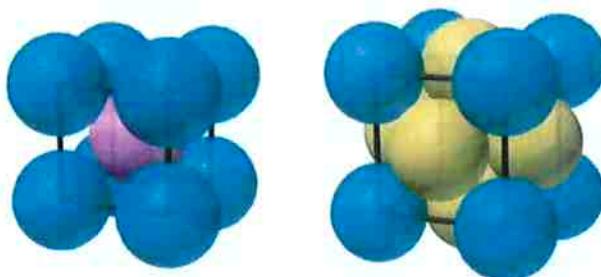


Figura 23: Evidenciação dos espaços intersticiais nas estruturas CCC e CFC²⁸

3.2.3.5 Cementita

Durante a solidificação, a solubilidade do carbono no ferro diminui e ele é “expulso” do reticulado. Em condições de equilíbrio termodinâmico, o carbono se desloca, aglutina-se em grânulos e se auto-estabiliza formando grafita. No entanto, caso o resfriamento seja rápido – o que normalmente é o caso na produção comercial – a capacidade de deslocamento do carbono diminui muito. Rejeitado do reticulado do metal, ele forma um composto cerâmico chamado cementita, de fórmula Fe_3C .

²⁶ Outra opção seria se dissolver por substituição, ocupando uma das posições originalmente dos átomos de Ferro.

²⁷ wt indica que se trata de uma correlação de peso (en: weight), Outra opção seria uma correlação em número de átomos.

²⁸ Fonte: http://www.chem.ufl.edu/~itl/2045/lectures/h_figs/h12_27.jpg

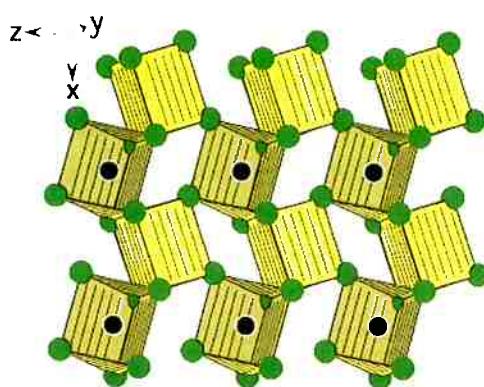


Figura 24: Estrutura cristalina da cementita. Em destaque, prismas Fe_6 trigonais, vazios ou preenchidos com um carbono.²⁹

A cementita, sendo um carbeto de ferro, tem fórmula fixa, o que significa que seu teor de carbono é constante em 6,67%, ao contrário das ligas de ferro que podem ter teor de carbono variável. Ela tem estrutura cristalina ortorrômbica e, assim como a maioria dos materiais cerâmicos, é muito dura e frágil.

Elá não é termodinamicamente estável, então em teoria ela deveria se decompor em grafite e ferrita/austenita, mas a mobilidade do carbono é tão baixa à temperatura ambiente que isso não acontece, dando a ela a classificação de substância metaestável.

3.2.4 Escória

A escória, como visto, é o nome que se dá ao sub-produto das operações siderúrgicas, ou seja, o que resta após o metal ser retirado. Elá é composta de tudo que está presente no minério, mas que é estável demais para sofrer redução durante o processo (em outras palavras, composta dos óxidos na parte de baixo da Figura 19). A sílica, SiO_2 , constitui 60% da crosta terrestre e é coerentemente o principal constituinte da escória.

Embora a temperatura de fusão da sílica seja ainda mais alta que a do ferro, 1.723°C, na presença de FeO ela pode formar faialita, $2 \text{FeO} + \text{SiO}_2 \rightarrow 2 (\text{FeO})\text{SiO}_2$, que tem ponto de fusão ligeiramente inferior a 1.200°C [22, p. 309]. Isso ajuda a tornar a escória líquida a temperaturas relativamente baixas, facilitando a sua separação. Elá é igualmente menos densa que o ferro, então caso ambos estejam fundidos, elá forma uma camada sobrenadante que pode ser facilmente retirada.

²⁹ Fonte: <http://www.hardmaterials.de/html/fe3c.html>

Se a Terra fosse uma siderúrgica, a crosta terrestre seria a parte mais exterior – resfriada e solidificada – da escória flutuando no leito de Ferro e Níquel derretidos que formam o núcleo exterior do planeta.

3.2.5 Diagrama de fases Fe-C

Uma figura que mostre as fronteiras de existência das fases de um material em função da temperatura e de sua composição química é um diagrama de fases. A Figura 25 apresenta o famoso diagrama de fases para ligas Ferro-Carbono.

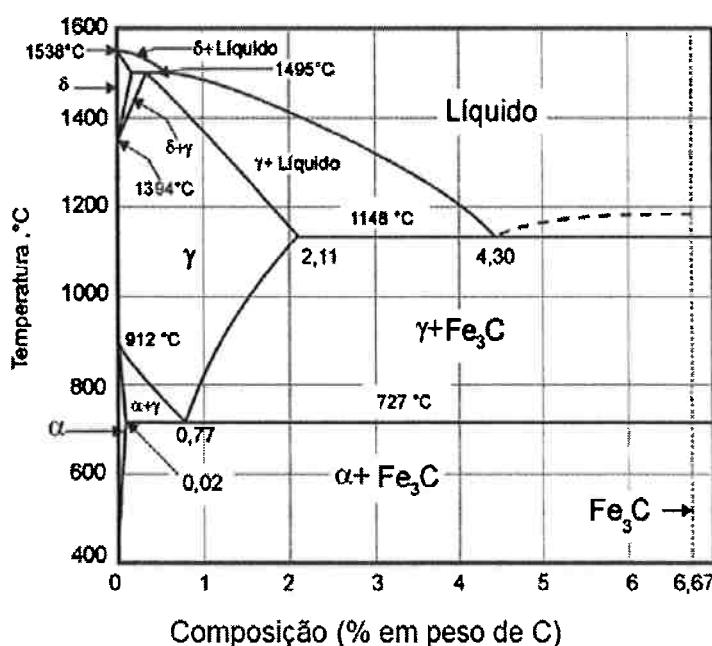


Figura 25: Diagrama Ferro-Carbono simplificado³⁰

A maior parte das fases é representada por uma área no gráfico, já que suas composições podem variar. Esse não é o caso para a cementita, Fe_3C , que existe apenas para 6,67% de carbono conforme descrito no item 3.2.3.5, portanto ela é representada por uma linha.

3.3 Interpretação do refino à luz dos conhecimentos atuais

O refino, sob a ótica da teoria atual, consiste simplesmente em diminuir o teor de carbono contido no ferro-gusa. Uma diminuição severa leva ao ferro-doce, uma diminuição intermediária produz aço.

³⁰ Imagem extraída de http://lh4.ggpht.com/-G1G0GBfM3I0/UQGDxghUuI/AAAAAAAUEU/gNdsmtv328k/image_thumb%25255B3%25255D.png?imgmax=800 e adaptada para a Figura 27 e a Figura 29.

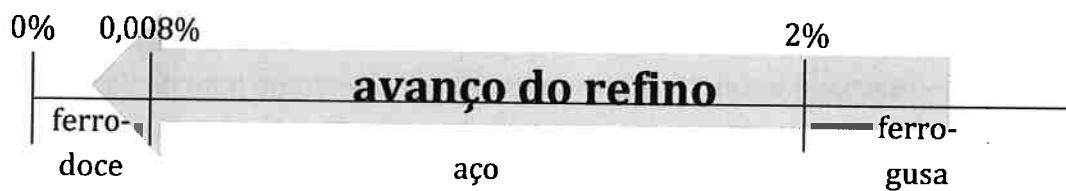


Figura 26: Ligas de ferro conforme concentração de carbono (em peso)

Nota-se imediatamente que Réaumur estava certo quando ele concluiu que não era possível passar do ferro-gusa ao ferro-doce sem antes passar pelo aço (cf seção 3.1.3).

Num processo siderúrgico, o carvão tem portanto três funções:

1. sequestrar o oxigênio ligado ao ferro para reduzir os óxidos de ferro (redutor),
2. queimar para aquecer o forno e possibilitar o item 1 (fonte de energia), e
3. participar da composição do aço, conforme visto acima (elemento intersticial de composição).

No entanto, é necessário falar dos tipos de ferro-gusa antes de entrar no refino propriamente dito.

3.3.1 Ferro-gusa branco e ferro-gusa cinzento

Primeiramente, é preciso saber que a Figura 27 abaixo é uma simplificação do diagrama Fe-C, já que ela não considera as diferenças entre o diagrama ferro-grafita e o ferro-cementita. No entanto, isso não afeta o objetivo desta discussão, que é descrever a solidificação de uma liga hipotética, no caso a de ferro-gusa com 3,8% de carbono. As simulações aqui apresentadas foram adaptadas das descritas por Le Coze [22, p. 304].

A 1.400°C (ponto A da figura Figura 27), o carbono é bastante solúvel no ferro líquido e o líquido tem composição homogênea.

A liga começa então a se resfriar (descemos na linha cinza). Ao chegar a cerca de 1.230°C (ponto B), entra-se num campo de fases misto, onde coexistem o estado líquido e o sólido. Isso indica o início da solidificação, e cristalitos de austenita (γ -Fe, cf seção 3.2.3.2) começam a se formar. A solubilidade do carbono é menor na austenita (ela consegue abrigar uma proporção menor de carbono dentro do seu reticulado cristalino), fazendo com que a concentração de carbono no líquido aumente (NB: composição da liga não mudou, então se a concentração diminui em uma parte, ela tem que aumentar em outra). Como exemplo, observa-se que para 1.200°C, o

Líquido da liga hipotética é capaz de dissolver 4% de carbono, enquanto a γ -Fe dissolve menos de 2%.

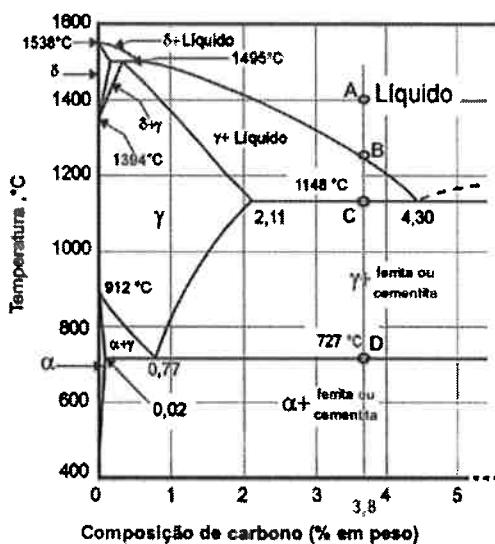


Figura 27: Solidificação de ferro-gusa com 3,8% de carbono

Quando a temperatura cai até 1.148°C (ponto C), entra-se num campo de duas fases sólidas. Isso significa que a solidificação terminou. A segunda fase sólida pode ser cementita ou grafita, dependendo das condições de solidificação. Se ela for grafita, o ferro-gusa será do tipo cinzento, se ela for cementita, ele será do tipo branco.

As inclusões de grafita desviam e multiplicam os planos de fratura, criando uma superfície irregular que absorve a luz, respondendo pelo aspecto escuro; já no ferro-gusa branco as inclusões de cementita permitem a passagem da fratura, gerando uma superfície de fratura mais regular, que absorve menos a luz e ganha aspecto claro.

O ferro fundido portanto não é intrinsecamente nem branco, nem cinzento. Mas então o que finalmente determina se a precipitação será de grafita ou cementita, ou seja, o que define se o ferro-gusa será branco ou cinzento?

Conforme visto na seção 3.2.3.5, e embora características da matéria-prima e da operação do forno influenciem no produto obtido, é a velocidade de resfriamento que provoca o aparecimento de uma ou outra estrutura. Existe uma velocidade de resfriamento crítica acima da qual o carbono não consegue mais se mover no reticulado cristalino, fazendo com que ele se precipite em cementita.

Durante a operação no alto-forno, o minério de ferro se reduz, mas em menores quantidades também se reduzem os minérios de manganês e

parte dos silicatos e fosfatos. Todos esses elementos em solução no ferro alteram o seu comportamento, mas a concentração do silício exerce a maior influência na alteração da velocidade crítica de resfriamento.

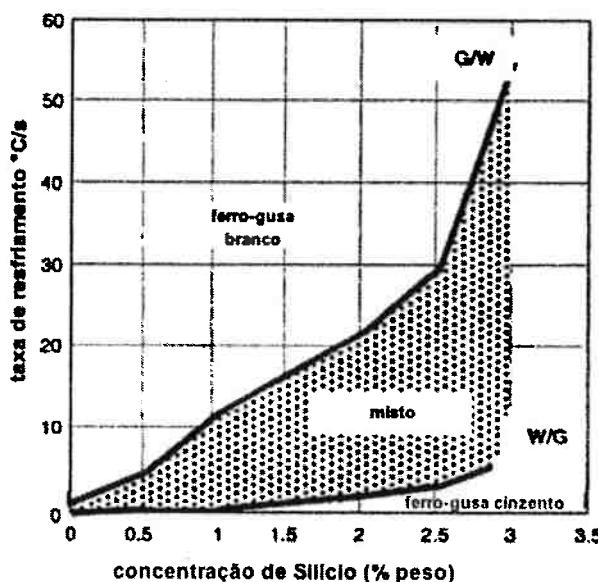


Figura 28: Variação da taxa de resfriamento crítica para formação dos diversos tipo de ferro-gusa.

Dados para uma composição fixa de 3,6% C - 0,5% Mn - 0,05% P - 0,02% S e silício variável.

Adaptado de [23]

Do gráfico ao lado se vê que, para baixas concentrações de Si, praticamente qualquer taxa de resfriamento gerará ferro-gusa branco. À medida que a concentração de silício cresce, a taxa necessária para gerar somente ferro-gusa branco cresce rapidamente.

Assim sendo, é a taxa de resfriamento que seleciona a estrutura branca ou cinzenta do ferro-gusa, mas é sua composição que determina quais são as velocidades críticas abaixo das quais o ferro-gusa cinzento começa a se formar [13]. Esse duplo efeito não era possível de ser perscrutado com os conhecimentos do séc. XVIII, e justifica as dificuldades descritas por Bouchu (cf pág. 26).

3.3.2 Ferro-gusa “fácil de refinar”

A situação teórica de equilíbrio representada pelo diagrama Fe-C seria próxima de um caso onde a temperatura variasse igual e simultaneamente em todos os pontos do material. Esse não é o caso da fusão de uma peça de ferro-gusa no forno de refino, em que a parte exterior da peça atingirá temperaturas mais altas mais rápido.

Segundo Le Coze [22, p. 304], a questão da diferença de temperatura de início de fusão entre ferro-gusa branco e cinzento se explica pela diferença na cinética das reações de dissolução do carbono em forma de cementita (ferro-gusa branco) e grafita (ferro-gusa cinzento).

Ele explica que a grafita, tendo concentração de carbono igual a 100%, encontra muito mais dificuldade que a cementita (de concentração de carbono da ordem de 6%) de difundir seus átomos de carbono.

Ademais, a cementita tem uma estrutura de interface com a austenita, enquanto que a grafita tem interface incoerente. Assim sendo, a dissolução do carbono na austenita é mais fácil quando o carbono está sob forma de cementita do que quando está como grafita.

Além disso, os ferros-gusas cinzentos tendem a ter uma composição de silício³¹ mais elevada³². Esses fatores contribuem para uma maior dificuldade de dissolução do carbono no ferro-gusa cinzento.

Ainda segundo Le Coze, essa dificuldade de dissolução resulta em maiores temperaturas de fusão quanto maior a concentração de grafita, ou seja, quanto mais cinzenta for o ferro-gusa.

Portanto, dada uma composição de ferro-gusa, o do tipo branco será mais fácil de refinar pois começará a fundir a temperaturas mais baixas.

3.3.3 Simulação teórica de um refino de ferro-gusa branco

Esta seção adapta a simulação teórica para o processo de refino apresentada por Le Coze [22]. Os valores citados são fictícios, apenas para auxílio à compreensão.

Dado que se trata de ferro-gusa branco, é razoável pensar que há pouco ou nenhum silício na sua composição, então a sua influência no processo será desconsiderada nesta simulação

Imaginemos uma barra de ferro-gusa branco, de composição 3,9% C, introduzida no forno de refino, cuja a área de trabalho esteja a cerca de 1.300°C.

³¹ Modernamente, fala-se em composição de “equivalente carbono”, um índice que considera diversos elementos além do carbono e do silício.

³² Note, do diagrama anterior, que quanto maior a concentração de silício, maior é a taxa de resfriamento máxima possível abaixo da qual se forma ferro-gusa cinzento. Para concentrações de silício suficientemente altas, mesmo resfriamentos relativamente bruscos ainda vão produzir a estrutura de ferro-gusa cinzento.

O vento do algaraviz é direcionado contra a barra envolta por carvão, jamais diretamente sobre a barra (ou sobre a lupa elevada, se for o caso). Assim que a barra esquenta até a temperatura do ponto A, ela começa a fundir. Ao ganhar uma massa crítica, uma gota cai e sofre reações intensificadas durante a passagem em frente ao algaraviz.

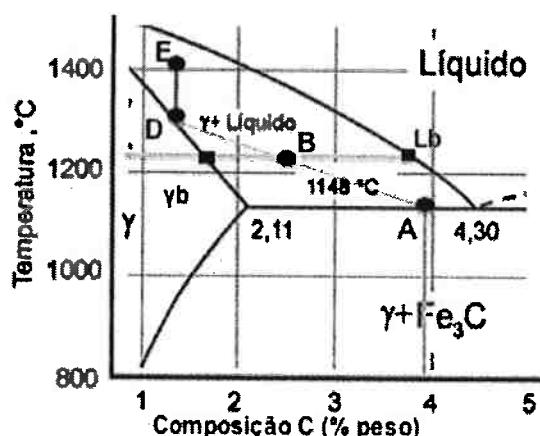


Figura 29: Refino de ferro-gusa branco

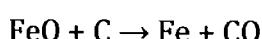
A reação preponderante não é a de oxidação do carbono pelo oxigênio do vento, como se poderia imaginar, e sim a oxidação do ferro a FeO.

É preciso lembrar que o metal contém tipicamente mais de 95% de Fe, que estará portanto mais disponível na superfície de reação da gota. Ainda que o carbono se oxide em prioridade, há ar suficiente para oxidar também o ferro, formando FeO.

Entretanto, o FeO se funde apenas em temperaturas acima de 1.400°C, o que quer dizer que a gota fica revestida de óxido sólido. Le Coze [22, p. 306] relata que essa capa de óxido de ferro pode ser tão espessa que a gota adquire aspecto de substância sólida, e ao cair no fundo do forno não é possível saber se seu interior está sólido ou líquido.

Essa camada impede o contato entre a parte pastosa/fluida das várias gotas, atrapalhando a reação. Por isso, é importante adicionar um fluidificante, tal como areia silicosa, que formará faialita (cf descrição de sua formação em 3.2.4), uma substância que se liquefaz a temperaturas bem menores.

Uma vez fluidificado, o FeO servirá à descarbonetação do banho segundo a reação:



A conversão do carbono presente no metal em monóxido de carbono, que escapa para a atmosfera, reduz o teor de carbono no ferro-gusa, purificando-o³³.

Enquanto isso, o material dentro do forno continuou se aquecendo, tanto por absorção do calor gerado pela queima do carvão, quanto pelo calor gerado na oxidação do ferro e do carbono. Imaginemos que a um dado momento, a temperatura esteja em 1.220°C e o teor tenha se reduzido dos 3,9% iniciais para 2,5%. Essa situação corresponde ao ponto B da Figura 27.

No entanto, esse teor de 2,5% C corresponde ao teor médio do conjunto. Do diagrama, obtem-se a informação de que a austenita sólida (na verdade pastosa) já apresenta teor de apenas 1,7% C (ponto γb), enquanto que o líquido ainda está a 3,8%C (ponto Lb).

As reações prosseguem até que chegue ao ponto D, onde o teor foi reduzido até o limite das condições de operação, isto é, da temperatura de trabalho do forno (nesta simulação, 1.300°C). Nesse ponto, todo o líquido foi consumido. Caso se deseje continuar o refino, ou ele deve ser realizado no estado sólido, ou se deve elevar a lupa, retornando-a à posição de fusão (onde estava inicialmente a barra) e aumentar a temperatura do forno por exemplo até a temperatura do ponto E.

Como comparação, no primeiro ciclo o refino se iniciou no ponto A, a aproximadamente 1.128°C. Para este exemplo, o segundo ciclo começará no ponto D, a 1.300°C. Daí a constatação dos antigos, descrita no item 2.5.3, de que a cada ciclo o metal se tornava mais difícil de refinar.

³³ Purificação: desoxidação do ferro-gusa

4 Depuração física

Terminada a etapa de refino propriamente dito, a lupa era levada ao malho, era um grande martelo-pilão mecânico, tipicamente hidráulico, onde se executava a cinglagem – do francês *cinglage*: ato de bater com auxílio de uma ferramenta. Ela consiste em fazer passar um pedaço de metal aquecido por um martelo enquanto o forjador repetidamente estica e junta a massa incandescente.



Figura 30: Cinglagem³⁴

Essa etapa fazia parte da depuração física, em que o impacto do martelo ajudava a expelir inclusões de escória e participava igualmente na continuação da redução do teor de carbono no metal, por meio de uma descaburação em etapa sólida. Durante esse procedimento acontecia a conformação grosseira do metal em barras.

Em seguida, a peça era levada a um outro forno, onde ela seria aquecida ao ponto de poder ser forjada em barras.

³⁴ Imagem extraída de <https://www.marylandaviation.com/ironforge/how.html>

5 Desenvolvimento siderúrgico posterior

O primeiro alto-forno estaria localizado perto de Liége e dataria do séc. XV [10, p. 6]. No entanto, foi apenas em 1708 que Abraham Darby I conseguiu produzir ferro usando coque ao invés de carvão mineral [10, p. 7], no que é considerado um dos grandes avanços que permitiram a produção massiva de ferro, utilizado como matéria-prima na revolução industrial [8, p. Abraham Darby I] .

Em 1742, Benjamin Huntsman passou a produzir aço em cadinhos, o de mais alta qualidade da sua época [23, p. 6]. Em 1784, Henry Cort patenteou o processo de pudlagem [10, p. 8], que viria a se incorporar no mais importante processo de produção de ferro para a revolução industrial [8, p. Puddling].

James Neilson percebeu que injetar ar aquecido, ao invés de ar em temperatura ambiente, aumentava a eficiência energética, propiciando a economia de cerca de um terço da carga de carvão anteriormente necessária [8, p. James Beaumont Neilson], e patenteou essa ideia em 1828 [10, p. 22].

Mas foi Bessemer em 1856 que deu o grande salto: ele desenvolveu um método que realizava o refino sem usar nenhum combustível – ou, melhor dizendo, utilizando um combustível gratuito: o ar. Além disso, seu conversor permitia uma produção muito mais elevada. Enquanto a pudlagem produzia 254 kg em 2h, o processo de Bessemer produzia inicialmente 365 kg em 0,5h, e logo foi aperfeiçoado para produzir 5t e subsequentemente 30t nesse mesmo período [10, p. 24].

A grande desvantagem do processo Bessemer era não eliminar o fósforo por ventura contida no minério. Esse elemento faz o aço se tornar quebradiço, e minérios livres de fósforo são menos frequentes e mais caros [24]. Em 1878, Sidney Gilchrist Thomas publicou sua solução para esse problema, envolvendo o uso de substâncias básicas no revestimento do forno [8, p. Sidney Gilchrist Thomas].

Outros métodos de produção surgiram, como o Siemens em 1865, mas foi em 1948 que Robert Durrer desenvolveu modificações para o processo Bessemer em que o fluxo de ar era trocado por fluxo de oxigênio puro. Tal processo ficou conhecido como Linz-Donawitz, e sua alta performance fez com que, em 40 anos, praticamente todo a produção japonesa e mais da metade da produção mundial utilizassem esse método [11, p. basic oxygen process (>BOP)].

6 Referências

1. FRANCISCO, R. P. Viagens Filosóficas. **Revista Eletrônica de Ciências**, São Carlos, n. 35, fevereiro 2007. Acessado em http://cdcc.sc.usp.br/ciencia/artigos/art_35/aprendendo.html.
2. SANTOS, N. P. **A fábrica de ferro São João de Ipanema: economia e política nas últimas décadas do Segundo Reinado (1860-1889)**. Universidade de São Paulo. São Paulo, p. 181. 2009.
3. ARAÚJO, P. E. M.; LANDGRAF, F. J. G.; SPORBACK, S.-G. Start up da siderurgia no Brasil. **Revista Metalurgia e Materiais**, 66, março/abril 2010. 197-202.
4. FACIABEN, M. E. **Tecnologia siderúrgica no Brasil do séc XIX**. Universidade de São Paulo. São Paulo, p. 175. 2012.
5. FERRAND, P. Industria do Ferro: seu estado actual no Brazil. **Diario Official dos Estados Unidos do Brazil**, 17 março 1894. Edição fac-simile acessada no endereço <http://www.jusbrasil.com.br/diarios/1603340/dou-secao-1-17-03-1894-pg-3>.
6. GROSSI, J.; VALENTE, J. Guia Pratico para Calculo de Recursos e Reservas Minerais. **Geólogo**, junho 2003. Disponivel em: <<http://www.geologo.com.br/JORC.ASP>>. Acesso em: 1 julho 2013.
7. MOURÃO, M. B.; (COORD.). **Introdução à Siderurgia**. São Paulo: ABM, 2007.
8. WIKIPEDIA. Disponivel em: <<https://en.wikipedia.org/>>. Consulta efetuada a múltiplos verbetes, nas edições em língua portuguesa, francesa e inglesa, tais como: minério; Paracelse; chaux (matière); pig iron; classical elements; etc.
9. LANDGRAF, F. J. G.; TSCHIPTSCHIN, A. P.; GOLDENSTEIN, H. Notas sobre a história da metalurgia no Brasil. In: VARGAS, M. **História da Técnica e da Tecnologia no Brasil**. [S.I.]: Editora UNESP, 1995. p. 107-129. Acessado em <http://pmt.usp.br/notas/notas.htm>.
- 10 GALE, W. K. V. **Ironworking**. 2^a edição. ed. [S.I.]: Shire Publications, . 2002. ISBN ISBN 0 7478 0391 9.

- 11 **ENCYCLOPEDIA BRITANNICA.** [S.I.]: [s.n.], 1994-2008. Disponível (em inglês) em <http://global.britannica.com/>.
- 12 LE COZE, J. Histoires de fontes. Question de vocabulaire : que signifie le mot « fonte » ? **Comptes Rendus Chimie**, 10, n. 9, setembro 2007. 850-855.
- 13 LE COZE, J. Histoires de fontes. Les descriptions du XVIII^e siècle. Partie I : Sur la production des fontes. **Comptes Rendus Chimie**, 11, n. 10, outubro 2008. 1289-1300.
- 14 LE COZE, J. Histoires de fontes. Les descriptions du XVIII^e siècle. Partie II : Sur les diverses conceptions de l'affinage des fontes au bas foyer. **Comptes Rendus Chimie**, 11, n. 11-12, novembro-dezembro 2008. 1584-1603.
- 15 KARSTEN, C. J. B. **Manuel de la Métallurgie du Fer.** 2^a edição. ed. Metz: [s.n.], v. III, 1830. Traduzido do alemão por F. J. Culmann. Versão fac-simile acessada em <http://books.google.fr/books?id=-woOAAAAQAAJ>.
- 16 PERCY, J. **Metallurgy - The art of extracting metals from their ores, and adapting them to various purposes of manufacture.** London: John Murray, v. 2, 1864. Edição fac-simile disponível em <http://books.google.pt/books?id=ZGc3AAAAMAAJ>.
- 17 FOURNIER, J. Le XVII^e siècle dans l'histoire de la matière selon Chevreul. **Revue d'histoire de la pharmacie**, n. 333, 2002. 31-52. Disponível em http://www.persee.fr/web/revues/home/prescript/article/pharm_0035-2349_2002_num_90_333_5322.
- 18 FERCHAULT DE REAUMUR, R.-A. **L'art de convertir le fer forge en acier et l'art d'adoucir le fer fondu.** Paris: Michel Brunet, 1722. Disponível em <http://books.google.fr/>.
- 19 LE COZE, J. Histoires de fontes. Entre le phlogistique et la plombagine : où situer la « fonte à l'oxygène » ? **Comptes Rendus Chimie**, 11, n. 11-12, novembro-dezembro 2008. 772-787.
- 20 LE NY, M. **Découvrir la philosophie contemporaine.** Paris: Eyrolles, 2009. Fac-simile em.

- 21 ACADEMIE ROYALE DES SCIENCES. **Mémoires de Mathématique & de Physique.** Paris: Imprimerie Royale, 1788. Fac-símile disponível em <http://books.google.fr/books?id=tEVRAAAAYAAJ>.
- 22 LAVOISIER, A. **Traité Élémentaire de Chimie - présenté dans un ordre nouveau et d'après les découvertes modernes.** Paris: Cuchet, 1789. Disponível em <http://www.lavoisier.cnrs.fr/>.
- 23 LE COZE, J. Histoires de fontes. Les descriptions du XVIIIe siècle. Partie . III : Propositions pour l'interprétation physicochimique de l'affinage des fontes au bas foyer. **Comptes Rendus Chimie**, 12, n. 1-2, janeiro-fevereiro 2009. 297-318.
- 24 SHEFFIELD INDUSTRIAL MUSEUMS TRUST. **Making Steel History.** . Sheffield: [s.n.]. Livreto informativo dos museus Kelham Island, Abbeydale e Shepherd Wheel.
- 25 SPOERL, J. S. **A Brief History of Iron and Steel Production.** **Saint Anselm College.** Disponivel em: <<http://www.anselm.edu/homepage/dbanach/h-carnegie-steel.htm>>. Acesso em: 1 julho 2013.
- 26 SAUDER, L.; WILLIAMS, S. **Data & Results. The Smelter's Art - Experimental Iron Production at The Rockbridge Bloomery**, 5 outubro 2000. Disponivel em: <<http://iron.wlu.edu/>>. Acesso em: 14 novembro 2012.
- 27 VALDEZ, M. D. C. E. C. M. **Diccionario Español-Portugués - el primero que se há publicado.** Lisboa: Imprensa Nacional, v. II, 1864. Fac-símile disponível em http://books.google.fr/books?id=1tg_AQAAIAAJ.