

MURILO VILLAR DE ANDRADE

**Análise microestrutural de objetos de ferro fundido associados à Fábrica
de Ferro de Ipanema.**

São Paulo

2021

MURILO VILLAR DE ANDRADE

**Análise microestrutural de objetos de ferro fundido associados à Fábrica
de Ferro de Ipanema.**

Trabalho de Formatura apresentado à

Escola Politécnica da Universidade de São

Paulo

Departamento de Engenharia Metalúrgica e

de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Fernando Jose Gomes

Landgraf

São Paulo

2021

Resumo

O objetivo principal do trabalho foi analisar peças de ferro fundido associadas à São Paulo e buscar uma “assinatura química” associada à Fábrica de Ferro de Ipanema, uma siderúrgica que operou entre 1810 e 1926, para criar uma base de dados sobre o ferro fundido feito em Ipanema que permita diferenciá-los de outras origens.

Para isso, foram analisadas peças de ferro fundido associadas à Fábrica de Ferro de Ipanema e peças de ferro fundido associadas à São Paulo datadas do século XIX e XX, utilizando microscópio óptico, microscópio eletrônico de varredura e microanálise EDS de regiões.

Os resultados apresentados pelo trabalho corroboraram com estudos realizados anteriormente em relação ao ponto de que teores de titânio e vanádio podem ser possíveis fontes de assinatura química dos objetos produzidos na Fábrica de Ipanema que permitam diferenciar o ferro fundido produzidos nela de outras origens.

As análises realizadas mostraram que nas inclusões das peças utilizadas no estudo haviam principalmente três elementos, sendo eles o titânio, o vanádio e o enxofre. Em outros estudos do mesmo segmento, o titânio e o vanádio também foram mapeados. O trabalho coloca os teores de enxofre como uma possível fonte de assinatura química das peças de Ipanema.

Abstract

The main objective of the work was to analyze cast iron parts associated with São Paulo and search for a “chemical signature” associated with the Ipanema Iron Factory, a steel mill that operated between 1810 and 1926, to create a database on cast iron made in Ipanema that allows us to differentiate between them. from other origins

For this purpose, cast iron parts associated with the Ipanema Iron Factory and cast iron parts associated with São Paulo dating from the 19th and 20th century were analyzed using optical microscope, scanning electron microscope and EDS microanalysis of regions.

The results presented by the work corroborate with previous studies regarding the point that titanium and vanadium contents can be possible sources of chemical signature of the objects produced at the Ipanema Factory that allow us to differentiate the cast iron produced in it from other sources.

The analyzes carried out showed that in the inclusions of the parts used in the study there were mainly three elements, namely titanium, vanadium and sulfur. In other studies in the same segment, titanium and vanadium were also mapped. The work puts the sulfur levels as a possible source of the chemical signature of the parts from Ipanema.

Lista de Imagens

Imagen 1 – Projeto da moenda de três rolos horizontais de John Smeaton.....	14
Imagen 2 – Imagem de artigo da Folha de São Paulo fornecida por Adolfo Frioli e Luciano Regalado, 1980.....	15
Imagen 3 – (a) Perfil de um alto forno construído no ano 2000, à esquerda. (b) comparado com os perfis dos altos fornos gêmeos de Ipanema em 1818, na mesma escala.....	16
Imagen 4 – Evolução da produção total de ferro-gusa no Brasil.....	19
Imagen 5 –.Forno Cubilot presente no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica de São Paulo.....	27
Imagen 6 – Ilustração de forno revérbero.....	27
Imagen 7 – Evolução da produção de ferro-gusa (produção total e produção de carvão vegetal) em três países europeus (Alemanha, França e Grã-Bretanha...)	29
Imagen 8 – Micrografia óptica de ferro fundido branco.....	31
Imagen 9 – Tipos de grafita em ferro fundido em aumento de 100x	32
Imagen 10 – Estrutura típica de ferro fundido branco com 4,3% de carbono: glóbulos de perlita sobre um fundo de cementita. Ataque: pícrico. Aumento: 530x.....	33
Imagen 11 – Gráfico bivariante % TiO ₂ versus %V ₂ O ₅ , das amostras Ipanema, Bahia, Missões e Sardinha na fase wustita.....	35
Imagen 12– Peça de ferro fundido cinzento da Fábrica de Ferro de Ipanema...	38
Imagen 13 – Peça de ferro fundido branco da Fábrica de Ferro de Ipanema.....	39
Imagen 14 – Pino de ferro fundido cinzento.....	39
Imagen 15 – Gradil da casa do Elias Chaves.....	40
Imagen 16 – Itororó Grade Fundida.....	40
Imagen 17 – Microestrutura do ferro fundido cinzento de Ipanema analisada a partir de microscópio óptico, (a) aumento de 100x; (b) aumento de 200x; (c) aumento de 500x; (d) aumento de 1000x.....	41
Imagen 18 – MEV realizado no ferro fundido cinzento de Ipanema e área utilizada para a análise de EDS.....	42
Imagen 19 – Análise de EDS do ferro fundido cinzento de Ipanema.....	42
Imagen 20 – MEV realizado no ferro fundido cinzento de Ipanema e carboneto utilizado para a análise de EDS.....	44
Imagen 21 – Análise de EDS do carboneto do ferro fundido cinzento de Ipanema.....	44

Imagen 22 – Microestrutura do ferro fundido branco de Ipanema analisada a partir de microscópio óptico, (a) aumento de 50x; (b) aumento de 100x; (c) aumento de 1000x.....	45
Imagen 23 – MEV realizado no ferro fundido branco de Ipanema e área utilizada para a análise de EDS.....	46
Imagen 24 – Análise de EDS do ferro fundido branco de Ipanema.....	46
Imagen 25 – MEV realizado no ferro fundido branco de Ipanema e carboneto utilizado para a análise de EDS.....	47
Imagen 26 – Análise de EDS do carboneto do ferro fundido branco de Ipanema. (a) Ponto destacado em vermelho na imagem 25; (b) Ponto destacado em verde na imagem 25.....	48
Imagen 27 – Microestrutura do Cravo Fundido analisada a partir de microscópio óptico, (a) aumento de 100x; (b) aumento de 250x; (c) aumento de 500x.....	49
Imagen 28 – MEV realizado no cravo fundido e área utilizada para a análise de EDS.....	50
Imagen 29 – MEV realizado no Cravo Fundido, destacando inclusão granular utilizada para a análise de EDS.....	51
Imagen 30 – Análise de EDS da inclusão granular no cravo fundido.....	51
Imagen 31 – MEV realizado no Cravo Fundido, destacando inclusão poligonal utilizada para a análise de EDS.....	52
Imagen 32 – Análise de EDS da inclusão poligonal no cravo fundido.....	53
Imagen 33 – Microestrutura da grade da casa de Elias Chaves analisada a partir de MEV, (a) aumento de 250x; (b) aumento de 500x; (c) aumento de 1000x.....	54
Imagen 34 – MEV realizado na grade da casa de Elias Chaves e área da utilizada para a análise de EDS.....	54
Imagen 35 – Análise de EDS da grade da casa de Elias Chaves.....	55
Imagen 36 – MEV realizado na grade da casa de Elias Chaves e carboneto I utilizado para a análise de EDS.....	56
Imagen 37 – Análise de EDS do carboneto I da grade da casa de Elias Chaves.....	56
Imagen 38 – MEV realizado na grade da casa de Elias Chaves e sulfeto II utilizado para a análise de EDS.....	57
Imagen 39 – Análise de EDS do sulfeto II da grade da casa de Elias Chaves....	57
Imagen 40 – Microestrutura da “Itororó Grade Fundida” analisada a partir de MEV, (a) aumento de 250x; (b) aumento de 500x; (c) aumento de 1000x.....	58

Imagen 41 – MEV realizado na peça Itororó Grade Fundida e área da utilizada para a análise de EDS.....	59
Imagen 42 – Análise de EDS da grade da peça Itororó Grade Fundida.....	59
Imagen 43 – MEV realizado na peça Itororó Grade Fundida e carboneto I utilizado para a análise de EDS.....	60
Imagen 44 – Análise de EDS do carboneto I da peça Itororó Grade Fundida.....	61
Imagen 45 – MEV realizado na peça Itororó Grade Fundida e sulfeto II utilizado para a análise de EDS.....	62
Imagen 46 – Análise de EDS do sulfeto II da peça Itororó Grade Fundida.....	62
Imagen 47 – Microestruturas das peças analisadas: (a) Ipanema Mursa FoFo Cinzento; (b) Ipanema Mursa FoFo Branco; (c) Cravo Fundido; (d) Grade da Casa de Elias Chaves; (e) Itororó Grade Fundida.....	63

Sumário

1.	Introdução	9
1.1.	Crescimento do uso de objetos de ferro fundido no século XIX.....	9
1.2.	Fábrica de Ferro de Ipanema e o ferro fundido	10
1.2.1.	Ferro fundido.....	10
1.2.2.	Fábrica de Ferro de Ipanema	13
1.3.	Uso de gusa e coque nas fundições; Ipanema era a única fonte de gusa de carvão vegetal?	16
1.4.	Objetivos	17
2.	Revisão bibliográfica	18
2.1.	Gusa de carvão mineral e gusa de carvão vegetal nos dias atuais	18
2.1.1.	Gusa de carvão mineral.....	18
2.1.2.	Gusa de carvão vegetal	21
2.2.	Gusa de carvão mineral e gusa de carvão vegetal no século XIX.....	25
2.3.	Microestrutura típica do ferro fundido cinzento e do ferro fundido branco	30
2.4.	Assinaturas químicas e microestruturais em ferros fundidos.....	34
3.	Métodos e materiais	37
3.1.	Métodos	37
3.2.	Materiais	37
3.2.1.	Ipanema Mursa Fofo Cinzento	38
3.2.2.	Ipanema Mursa Fofo Branco	38
3.2.3.	Cravo Fundido	39
3.2.4.	Grade da casa de Elias Chaves.....	39
3.2.5.	Itororó Grade Fundida.....	40
4.	Resultados	41
4.1.	Ipanema Mursa Fofo Cinzento	41
4.2.	Ipanema Mursa Fofo Branco	45
4.3.	Cravo Fundido	49
4.4.	Grade da casa de Elias Chaves	53
4.5.	Itororó Grade Fundida.....	58
5.	Discussão	63
6.	Conclusão	68
7.	Referências Bibliográficas	69

1. Introdução

1.1. Crescimento do uso de objetos de ferro fundido no século XIX

O ferro fundido tem boas propriedades mecânicas, como resistência, e pode ser usado para modelagem artística e decoração. Portanto, o ferro fundido era uma excelente escolha para objetos domésticos, industriais e arquitetônicos no século XIX. [1, 47].

Michael Kwasek e Aleksander Piwek afirmam que “a utilização desse material não foi apenas para elementos decorativos e estruturais, com ele, iniciou-se a produção de novos utilitários domésticos, facilitando e aumentando a qualidade de vida da população do século XIX.” Dessa forma, com a popularização desses objetos e com o avanço da metalurgia, ficou mais fácil e barato produzir esses utilitários de ferro fundido, além de apresentarem uma boa qualidade estética. [1].

Alguns exemplos desses objetos que utilizavam ferro fundido são: fogões, lareiras, ferros de passar roupa, caixas de correio decorativas, sinos, aldravas, mesas, cadeiras, pratos, copos, jarras, maçanetas, postes de rua, bancos, varandas, grades, fontes, entre outros [1, 2].

A popularidade e a disseminação de itens urbanos e domésticos feitos de ferro fundido começaram com a primeira revolução industrial de 1760 a 1840. Isso se deve às características desse material, como boa moldabilidade, possibilidade de produção industrial em larga escala e ao desenvolvimento de novas técnicas mais baratas de moldagem. [2, 30]

Contudo, antes dessa popularização, as peças de ferro fundido eram limitadas para as pessoas de classe mais alta, visto que era um material não tão comum e assim, aumentando seu preço. Com o avanço dessa popularização, esses objetos começaram a ser cada vez mais encontrados em casas de classe média, chegando com o tempo, nas casas das classes mais baixas, com o ferro fundido já sendo mais barato e com uma produção mais eficiente. [1]

Com esse aumento da demanda, da produção e sendo mais acessível em relação ao preço, o ferro fundido foi empregado em grande escala em arquiteturas na primeira metade do século XIX, utilizado principalmente em

colunas, dada a sua grande resistência à compressão. Contudo, a parte exterior continuava a ser de alvenaria, sendo dificilmente encontrado ferro nas fachadas.

[47]

No Brasil, o mobiliário urbano também passa por alterações, peças de ferro batido começam a ser substituídas pelo ferro fundido aumentando a qualidade de vida da população a partir de melhores materiais e inovação. Segundo Barros (2015), o consumo de ferro brasileiro atinge 63000 toneladas anuais no fim do século XIX. comparado com 3000 toneladas no início do século. [6, 7]

Além de aumentar as importações de produtos de ferro, muitas fundições nasceram no Brasil no século XIX para atender à crescente demanda, mas usavam ferro-gusa e possivelmente carvão mineral importado. [6, 43]

Como nos exemplos apresentados acima, a produção de itens de ferro fundido para uso doméstico e urbano foi focada principalmente na funcionalidade e benefício que traziam para a sociedade. Os aspectos artísticos e históricos não receberam o mesmo valor, sendo dificilmente associados ao patrimônio cultural de certo país ou população. [1, 2]

Apesar de suas boas funcionalidades e o aumento da sua popularização, segundo Michael Kwasek e Aleksander Piwek, “muitas de suas aplicações desapareceram com o tempo, pois o ferro fundido provou não ser tão útil quanto o aço. Além disso, com o desenvolvimento da metalurgia, também ficou mais fácil do que antes fabricar um bom aço.” [1] De acordo com P. Dobraszczyk, muitos objetos históricos foram perdidos por se tornarem obsoletos com o tempo, e assim, sendo substituídos por novos materiais ou até mesmo levados para serem fundidos novamente. [3]

1.2. Fábrica de Ferro de Ipanema e o ferro fundido

1.2.1.Ferro fundido

Ferros fundidos são ligas contendo basicamente ferro (Fe), carbono (C) e silício (Si), com % C maior do que o limite de solubilidade na austenita (%C > 2), dentro do patamar eutético e frequentemente com composições próximas do ponto eutético. [38] O ferro fundido tem seu ponto de fusão variando de 1050 °C

a 1250 °C, apresenta boa resistência à compressão depois de solidificado, mas baixa resistência à tração e à flexão. [47]

Em relação à composição química das ligas de ferro fundido, os elementos de liga mais comuns são carbono, silício, manganês, enxofre e fósforo. O teor de carbono varia de acordo com o tipo de ferro-gusa e sucata utilizada, mas geralmente fica na faixa de 2,0 a 4,3%. [2, 18]

Quando 0,5% a 3,0% de silício é adicionado, a formação de grafita ao em vez de cementita será promovida durante o processo de solidificação. Quando a porcentagem de silício é maior que 3,0%, a resistência, dureza, temperabilidade, resistência ao desgaste e resistência à corrosão da liga de ferro fundido aumentam. [2]

O manganês é adicionado para neutralizar os efeitos do enxofre, que é um elemento prejudicial porque o enxofre forma uma fase de baixo ponto de fusão (sulfeto de ferro, FeS) e impede a nucleação da grafita. É geralmente aceito que a concentração de manganês deve ser maior que a razão estequiométrica (Mn: S = 1,7: 1) para facilitar a formação de sulfeto de manganês (MnS) em vez de sulfeto de ferro. [2]

Para o fósforo, sua solubilidade na austenita diminui à medida que a porcentagem de carbono aumenta, portanto, durante a solidificação do ferro fundido, o fósforo segregará no fundido formando um eutético a 1050 °C. No caso de fundição em molde de areia sem a presença de elementos formadores de carboneto (como cromo e vanádio), o fósforo formará fosfetos eutéticos (estáveis). A esteadita é um eutético de ferrita e fosfeto de ferro (Fe_3P), contendo 10,2 % de fósforo e 89,8 % de ferro. [21] Quando a porcentagem de fósforo é inferior a 0,005 %, as regiões de esteadita se tornam visíveis à temperatura ambiente em áreas onde a solidificação ocorre por último, enquanto que quando este elemento é superior a 0,2 %, partículas separadas de esteadita se solidificam como constituintes triangulares côncavos. Finalmente, quando a porcentagem de fósforo é superior a 0,4 %, redes celulares de esteadita estável circundam células eutéticas e dendritas. [2]

Existem dois principais tipos de ferro fundido, o ferro fundido branco e o ferro fundido cinzento. O Ferro fundido branco é frágil, na solidificação são formadas

plaquetas de carboneto, o que os torna extremamente duros e resistentes à abrasão, mas muito frágeis, tendo isso em vista, esse tipo de ferro fundido não é utilizado para a produção de peças, suas características não favorecem a usinagem. [40]. O ferro fundido branco fratura ao longo do carboneto de ferro (cementita), apresentando fratura brilhante e frágil [2, 18] e pode ser amolecido adicionando minérios de ferro e expondo a mistura a alta temperatura por alguns dias. Através deste tratamento térmico, a estrutura frágil deste material é convertida na forma maleável consistindo em aglomerados quase esféricos de grafita em uma matriz ferrítica ou perlítica [2, 17].

Já o ferro fundido cinzento é ótimo para fazer peça fundida, cilindros para os engenhos de cana (principal produto da Fábrica de Ferro de Ipanema). [6]. O ferro fundido cinzento fratura ao longo das placas de grafita, com superfície de fratura emaranhada e dúctil. [2, 18]. O ferro fundido cinzento, mais amplamente utilizado para a produção de componentes industriais, tem usinabilidade superior à de outros tipos de ferros fundidos e requer níveis mais baixos de lubrificação do fluido de usinagem usado. [19]

Atualmente, os ferros fundidos cinzentos são tipicamente ligados com níveis mais altos de enxofre e manganês em relação a outras formas de ferro fundido. Verificou-se que durante a usinagem, o enxofre e o manganês podem se combinar para formar inclusões de sulfeto de manganês que servem como lubrificantes sólidos eficazes e contribuem para a usinabilidade do metal e extensão da vida útil das ferramentas utilizadas. [19]

O primeiro objeto de ferro fundido foi encontrado na China e data de cerca de 550 a.C., o ser humano produz ferro fundido a pelo menos 2500 anos. Até hoje, a fundição de ferro representa mais de 80% do mercado de fundição de ferro e aço. [2, 45]

Nos períodos pré-romanos e romanos (800 a.C. a 400 d.C.), os poucos objetos feitos de ligas de ferro fundido na Europa foram importados do Extremo Oriente; três exemplos são os fragmentos de um caldeirão encontrado em Nikolayevka (Ucrânia) e datado por volta do século IV a III a.C., um fragmento de um navio encontrado no Forte Romano em Caerhun no Norte de Gales (Reino

Unido) e datado por volta de 80 a 110 a.C., e os fragmentos de um caldeirão encontrado em Corby Glen (Reino Unido) datando por volta de 43 a.C. [2]

1.2.2.Fábrica de Ferro de Ipanema

No Brasil, a pioneira na produção de ferro fundido diretamente do minério foi a Fábrica de Ferro de Ipanema, em Sorocaba, que, a partir de 1810, produziu por 110 anos hastes de ferro batido, lingotes de ferro gusa para pequenas fundições e peças de ferro fundido, incluindo três canhões pesando mais de 700 kg foram fabricados em 1840. Dois deles ainda hoje podem ser vistos em uma praça de Sorocaba. [6].

A Fábrica de Ferro de Ipanema funcionou de modo intermitente, destacando-se como produtora de vários objetos de ferro fundido, como panelas, pregos, engrenagens, munições, canhões, barras e seu principal produto, cilindros para os engenhos de cana. Essas peças eram utilizadas pelo próprio Governo ou por pessoas que as compravam. [4]

No século XIX, a moenda de rolos verticais, ou de entrosas, foi paulatinamente substituída pela moenda de três rolos horizontais. [21] Esse novo tipo de moagem resolveu os principais problemas que atormentaram os fabricantes de açúcar há séculos por conta de sua maior capacidade de extrair e aproveitar o caldo da cana. Projeto da moenda de rolos horizontais foi desenhado por John Smeaton para utilização na Jamaica no ano de 1754 e já em 1794 era fabricado em série por uma fundição inglesa dirigida por John Collinge. Tratava-se de uma moenda com três rolos horizontais com seus eixos formando entre si um triângulo isósceles de base paralela ao solo. [20, 21]

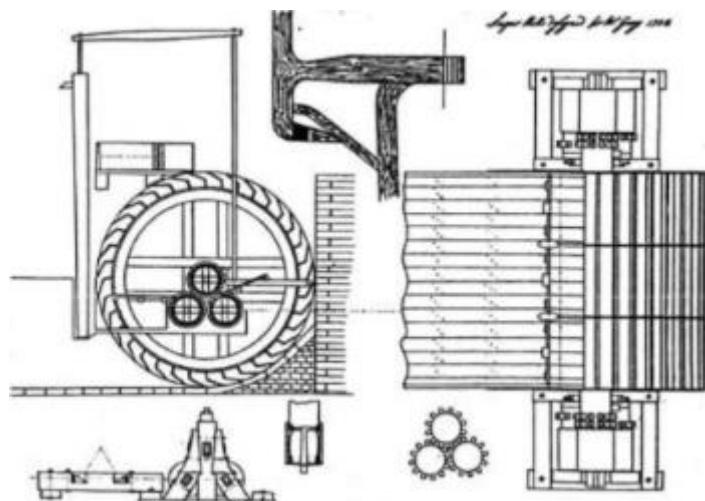


Imagen 1 – Projeto da moenda de três rolos horizontais de John Smeaton [22]

A Fábrica de Ferro de Ipanema tinha como principal produto os cilindros para engenho de cana, antes da disseminação das moendas feitas inteiramente com ferro fundido, foram comuns as moendas de madeira, com cilindros revestidos por cilindros de ferro fundido, para diminuir o desgaste. Em uma carta, F. Varnhagen, diretor da Fábrica de Ipanema em 1817, escreveu: "Os objetos de ferro fundido encontrarão grande colocação, sobretudo nos estabelecimentos açucareiros, muitos números em um raio de 10 léguas da fábrica, os quais adquirirão grande quantidade de caldeiras, tachos, cilindros e mesmo máquinas completas, para substituir as de madeira, que ainda usam" [21]

Na imagem abaixo, pode-se observar uma moenda de ferro produzida na Fábrica de Ferro de São João de Ipanema, em 1841, exibida na exposição do IV Centenário de São Paulo em 1954 e hoje desaparecida.



Imagen 2 – Imagem de artigo da Folha de São Paulo fornecida por Adolfo Frioli e Luciano Regalado, 1980

Os altos fornos, utilizados para a fundição e produção do ferro metálico, do século XIX, segundo Araújo, P.E.M et. al., "tinham mais de oito metros de altura e um grande vazio interior na forma de dois troncos de cone unidos no maior diâmetro, que tinha da ordem de 2 metros. A forma de duplo tronco de cone está associada à sua função: o equipamento trabalha com dois fluxos de matéria em contracorrente: minério e carvão são adicionados por cima e demoram horas para descer do topo até a base, onde fica o cadinho e por onde sai o ferro líquido, enquanto o ar soprado por um tubo chamado algaraviz, colocado a apenas 0,5 metro da base, reage com o carvão e forma gases que sobem até o topo, saindo pela chaminé." [5]

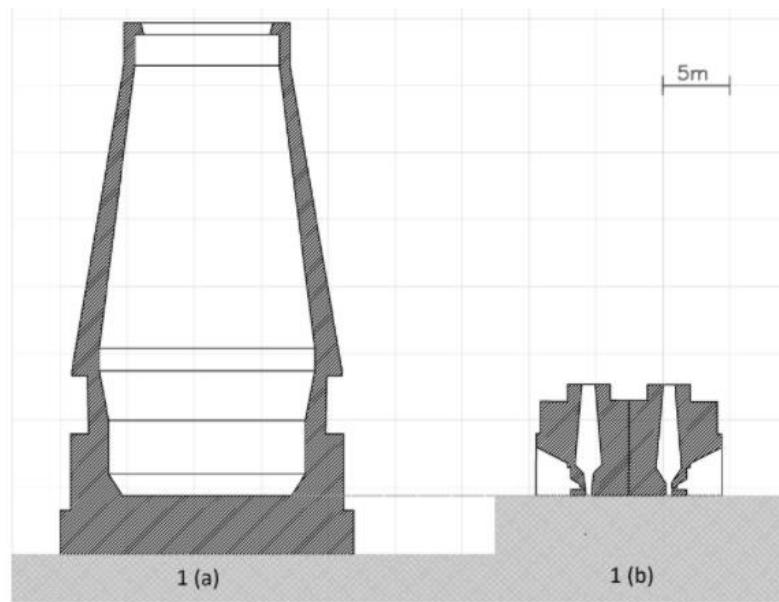


Imagen 3 – (a) Perfil de um alto forno construído no ano 2000, à esquerda. (b) comparado com os perfis dos altos fornos gêmeos de Ipanema em 1818, na mesma escala. [5]

A fábrica produzia de 100 a 300 toneladas anuais de ferro e passou por diversas dificuldades em sua trajetória. Pode-se citar problemas de logística para escoar a produção, mão de obra, matéria-prima, com dificuldades para se obter um suprimento confiável de carvão vegetal e o minério de ferro magnetítico pode ter provocado dificuldades de processo, entre outros. [5]

A Fábrica de Ipanema foi o maior investimento brasileiro no setor da siderurgia no século XIX. Apesar de várias interrupções, produziu milhares de toneladas de ferro. Desde 1810, os diretores buscaram atender às necessidades do mercado: lingotes de ferro-gusa para refusão em fundições e barras de ferro batido para uso em ferrarias e serralherias [6]

1.3.Uso de gusa e coque nas fundições; Ipanema era a única fonte de gusa de carvão vegetal?

De acordo com Dupré em artigo publicado em 1884, o carvão utilizado na fábrica de Ipanema era produzido na área da fábrica. Eram utilizadas as madeiras das matas ao redor da fábrica, que possuía uma área de 6651 hectares. Neste trabalho para transformação da madeira em carvão vegetal empregavam-se turmas de italianos e brasileiros que moravam próximos as

matas de onde cortavam as madeiras, o intuito era a proximidade e a possibilidade de vigiá-las. [46]

Todo o trabalho de obter o carvão vegetal e seu transporte era feito por empreitada, a fábrica de Ipanema apenas fornecia as madeiras, pagava-se pelo transporte, carregar e descarregar de cada tonelada. O carvão vegetal ainda era classificado em 3 classes, conforme grossura, densidade e boa queima, variando seu preço. [46]

A entrada diária de carvão na fábrica era de aproximadamente 9 toneladas. O consumo anual para as diferentes operações metalúrgicas era de aproximadamente 2800 toneladas de carvão vegetal. Não há indícios de que a fábrica de Ipanema utilizou carvão mineral em suas operações, mas não se pode afirmar que nunca utilizaram. [46]

1.4.Objetivos

O objetivo principal do trabalho é analisar peças de ferro fundido usadas no século XIX, incluindo peças associadas à Fábrica de Ferro de Ipanema, para criar uma base de dados sobre o ferro fundido feito em Ipanema que permita diferenciá-lo de outras origens.

Para isso, será necessário buscar identificar se há diferenças microestruturais e químicas entre gusa de carvão mineral e de carvão vegetal, no século XIX e a busca de uma caracterização da “assinatura química e microestrutural” do ferro fundido cinzento de Ipanema.

2. Revisão bibliográfica

2.1. Gusa de carvão mineral e gusa de carvão vegetal nos dias atuais

2.1.1. Gusa de carvão mineral

De acordo com o Serviço Geológico do Brasil, o carvão mineral é uma rocha sedimentar de origem fóssil, sendo o combustível mais abundante na natureza. O carvão mineral é largamente utilizado em diversas regiões do planeta, sendo a fonte de energia mais utilizada para a geração de energia elétrica, segundo dados da Agência Internacional de Energia (IEA).

O carvão mineral já era explorado no Brasil desde 1827, uma empresa britânica fazia a extração nas minas em Santa Catarina. No entanto, oficialmente, a primeira jazida de carvão mineral no Brasil teve início em 1855, em Arroio dos Ratos. [25]

Atualmente, a maior concentração de mineração de carvão no Brasil está localizada na região sul. As principais reservas de carvão identificadas incluem Santa Catarina, Paraná, Rio Grande do Sul, Minas Gerais, São Paulo, Bahia e outros estados com menor produção de carvão. [25]

Além de ter a resistência e a porosidade necessárias para uso em um alto-forno, o coque também é uma fonte de energia para redução e geração de energia no processo de siderurgia. O coque é obtido por carbonização do carvão mineral. Nesse processo, o carvão é convertido em um material poroso e resistente, e os voláteis orgânicos nele contidos são eliminados, melhorando a eficiência e a produtividade na redução do alto-forno. [24]

De acordo com Diez, M.A. et. al. [16], o coque metalúrgico é um material de carbono macroporoso de alta resistência produzido pela carbonização de carvões de categoria específica ou de misturas de carvão em temperaturas de até 1400 K. Cerca de 90% do coque produzido a partir de misturas de carvão de coque é usado para manter o processo de produção de ferro no forno alto onde tem três funções principais:

- como combustível, fornece calor para as necessidades endotérmicas de reações químicas e fusão de escória e metal;

- como redutor químico, produz gases para a redução dos óxidos de ferro;
- como um suporte permeável, ele atua como o único material sólido no forno que suporta a carga contendo ferro e fornece uma matriz permeável necessária para que a escória e o metal passem para a lareira e para que os gases quentes passem para cima. [16].

O ferro-gusa é o produto da fundição do minério de ferro com um combustível de alto teor de carbono e redutor como o coque ou carvão vegetal, geralmente com calcário como fundente. [11] A maior parte é consumida na produção de aço e ferro fundido. [12]

A produção de ferro-gusa no Brasil em 2019 foi de 23,9 milhões de toneladas oriunda de siderurgia a coque e 7 milhões de toneladas oriunda de carvão vegetal, como mostra a imagem 4. (SINDIFER, 2020). [26]

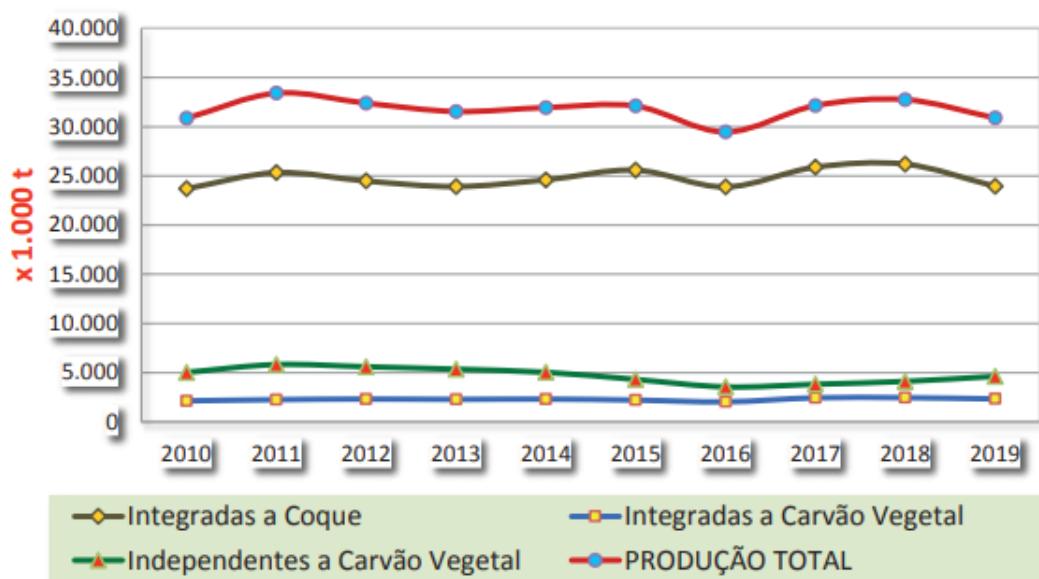


Imagen 4 – Evolução da produção total de ferro-gusa no Brasil. [26]

Para o coque, na tabela abaixo tem-se as suas características típicas.

Tabela 1 – Características típicas do coque [23]

Item	Unidade	Coque
Carbono fixo	%	86-89
Materiais voláteis	%	1-3
Cinzas	%	10-12
Enxofre	%	0,45-0,70
Umidade	%	1-2
Composição da cinza		
SiO ₂	%	50-55
CaO	%	4-5
MgO	%	4-5
Al ₂ O ₃	%	25-30
Fe ₂ O ₃	%	5-7
P ₂ O ₅	%	0,4-0,8
K ₂ O	%	2-4
Na ₂ O	%	1-3
Resistência à compressão	kgf/cm ²	130-160
Faixa granulométrica	mm	25-75
Tamanho médio	mm	45 a 60
Densidade	kg/m ³	550
Reatividade (a 950°C)	%	15
Resistência após a reação	%	60

Em relação às composições típicas, para o ferro gusa, na tabela abaixo apresenta-se a composição típica do ferro-gusa líquido produzido a partir do carvão mineral transformado em coque.

Tabela 2 – Composição típica do ferro-gusa obtido em um alto-forno a carvão coque. [23]

Componente	Ferro-gusa de alto-forno a coque (%)
Ferro (Fe)	≈ 94,5
Carbono (C)	> 4,5
Manganês (Mn)	0,35 a 0,45
Silício (Si)	0,20 a 0,50
Fósforo (P)	< 0,05
Enxofre (S)	< 0,045
Temperatura (°C)	1490 a 1510

Para as escórias de alto-forno, a tabela abaixo apresenta a composição típica da escória de alto-forno a coque:

Tabela 3 – Composição típica da escória obtida em um alto-forno a carvão mineral. [23]

Componente	Escória de alto-forno a coque (%)
FeO	0,35 a 0,45
Al ₂ O ₃	5 a 15
SiO ₂	30 a 35
CaO	35 a 45
MgO	5 a 15
TiO ₂	0,5 a 0,8
MnO	-
S	0,5 a 1,5

2.1.2. Gusa de carvão vegetal

O carvão vegetal foi a única fonte termorredutora dos altos fornos no mundo, até 1750, e assim continuou na Europa continental até 1840 [34]. O carvão vegetal obteve grande expansão por volta de 1965, tendo em vista o aumento do mercado de exportação de ferro-gusa, incentivos para o reflorestamento, além do aumento do custo de importação do coque e carvão mineral. [8]

Segundo Centro de Gestão e Estudos Estratégicos (CGEE, 2015), "nas últimas décadas, a participação do carvão vegetal na produção do ferro-gusa no Brasil flutuou entre 25% e 35%, atendendo em parte às indústrias integradas e praticamente à totalidade das produtoras independentes." [8] Na tabela 4, pode-se observar a evolução da produção de ferro-gusa a carvão vegetal no Brasil dos últimos anos.

Tabela 4 - Produção de ferro-gusa a carvão vegetal e coque no Brasil. [26]

Ano	Siderurgia a Coque	Siderurgia a Carvão Vegetal			TOTAL GERAL
		Usinas Integradas	Usinas Independentes	Total a Carvão Vegetal	
2010	23.702.000	2.135.360	5.027.387	7.162.747	30.864.747
2011	25.334.200	2.256.500	5.824.004	8.080.504	33.414.704
2012	24.580.910	2.318.790	5.598.006	7.916.796	32.497.706
2013	23.916.956	2.283.244	5.352.074	7.635.318	31.552.274
2014	24.599.200	2.313.692	5.035.952	7.349.644	31.948.844
2015	25.592.840	2.210.560	4.306.998	6.517.558	32.110.398
2016	23.880.308	2.155.592	3.551.290	5.706.882	29.587.190
2017	25.891.186	2.440.214	3.819.653	6.259.867	32.151.053
2018	26.201.840	2.453.260	4.109.480	6.562.740	32.764.580
2019	23.948.080	2.332.220	4.621.210	6.953.430	30.901.510

O carvão vegetal é utilizado como combustível e redutor para a produção de ferro-gusa. De acordo com L.A.H. Nogueira et.al, “devido à baixa quantidade de enxofre em sua composição, carvão vegetal melhora a qualidade do ferro gusa e aço produzido.” [10] Em 2019, o Brasil produziu cerca de 7 milhões de toneladas de ferro-gusa a partir do carvão vegetal, 2,9 milhões de toneladas foram exportadas, gerando uma receita de aproximadamente US\$ 1,0 bilhão. [26]

O Brasil é o maior produtor mundial de carvão vegetal sendo a maior parte utilizada para a produção de ferro-gusa, segmento que mais consome carvão vegetal no Brasil, segundo Balanço Energético Nacional 2020. [15]

Contudo, o carvão vegetal ainda representa uma parcela pequena do segmento, grande parte é suprido por outras fontes de energia, como o carvão mineral e coque. [26] Segundo J.S. de Albuquerque, pós-graduado em Gerenciamento de Projeto pela FGV e especialista para os processos de carbonização e venda de madeira, pode-se citar três principais motivos para que a indústria siderúrgica consuma mais carvão mineral do que carvão vegetal, sendo elas oferta, custo-benefício e qualidade em relação ao potencial energético, é necessário aumentar a produção, reduzir os custos operacionais e aprimorar a qualidade do produto para o carvão vegetal ganhar mais representatividade. [14]

Para produção de carvão vegetal, é necessário que a madeira passe por um processo de aquecimento com temperatura acima de 300 °C, esses processos podem ser a carbonização ou a pirólise. [9]

Esses processos são atualmente feitos principalmente em fornos de alvenaria que vieram sendo aprimorados com o tempo. Na última década, várias empresas substituíram seus fornos de alvenaria circulares pequenos por grandes fornos retangulares. Nesses grandes fornos retangulares, o ciclo de produção varia entre 13 e 18 dias, com rendimento da conversão de madeira em carvão entre 26 a 35%, e suas capacidades individuais variam entre 750 e 2000 toneladas de carvão vegetal por ano. [8]

Alguns outros exemplos de outras soluções utilizadas para a finalidade de produção de carvão vegetal são: Retorta de carbonização contínua; Tecnologia de fornos container Rima, Fornos Bricarbras, Tecnologia Drying, Pyrolysis, Cooling, Tecnologia Ondatec. [8]

Na tabela a seguir, pode-se observar a distribuição teórica dos produtos da carbonização de 1 tonelada de madeira base seca com o rendimento variando entre 26 e 35%, como citado anteriormente.

Tabela 5 - Distribuição teórica dos produtos da carbonização de 1 tonelada de madeira base seca. Fonte: (RAAD; 2004; UNFCCC; 2006). [8]

Rendimento Gravimétrico (RG)	26%	35% (*)
Carvão vegetal (kg)	260	350
Líquido pirolenhoso (kg)	340	300
Alcatrão vegetal (kg)	150	130
Gases – CO ₂ , CO, H ₂ e CnHn (kg)	230	210
CH ₄ (Gás metano) (*) (kg)	20	10

De acordo com E. Duboc et. al., 2007, “o carvão vegetal representa em torno de 60% a 70% do custo de produção de ferro-gusa.” [9]. Com isso, observa-se a importância em relação às inovações no segmento, visando o aumento do rendimento gravimétrico do processo de conversão da madeira em carvão.

Em relação às composições típicas, para o ferro gusa, sua composição mássica possui pelo menos 92% de ferro (Fe), 3,5%-4,5% de carbono (C), tendo a possibilidade de conter silício (Si), enxofre (S), fósforo (P) e manganês (Mn) como impurezas. [11, 12].

Para o carvão vegetal, na tabela abaixo tem-se as suas características típicas.

Tabela 6 – Características típicas do carvão vegetal [23]

Item	Unidade	Carvão Vegetal
Carbono fixo	%	65-75 (70-75)
Materiais voláteis	%	20-35
Cinzas	%	2-5
Enxofre	%	0,03-0,10
Umidade	%	0-6
Composição da cinza		
• SiO ₂	%	5-10
• CaO	%	37-56
• MgO	%	5-7
• Al ₂ O ₃	%	2-12
• Fe ₂ O ₃	%	6-13
• P ₂ O ₅	%	8-12
• K ₂ O	%	15-25
• Na ₂ O	%	2-3
Resistência à compressão	kgf/cm ²	10-80
Faixa granulométrica	mm	9-100
Tamanho médio	mm	40 a 50
Densidade	kg/m ²	180-350
Reatividade (a 950°C)	%	60
Resistência após a reação	%	-

Em relação às composições típicas, para o ferro gusa, na tabela abaixo apresenta-se a composição típica do ferro-gusa líquido produzido a partir do carvão vegetal.

Tabela 7 – Composição típica do ferro-gusa obtido em um alto-forno a carvão vegetal. [23]

Componente	Ferro-gusa de alto-forno a carvão vegetal (%)
Ferro (Fe)	≈ 94,3
Carbono (C)	3,5 a 4,5
Manganês (Mn)	0 a 0,8
Silício (Si)	0 a 2,5
Fósforo (P)	0,030 a 0,080
Enxofre (S)	<0,015
Temperatura (°C)	1300 a 1500

Para as escórias de alto-forno, a tabela abaixo apresenta a composição típica da escória de alto-forno a carvão vegetal:

Tabela 8 – Composição típica da escória obtida em um alto-forno a carvão vegetal. [23]

Componente	Escória de alto-forno a carvão vegetal (%)
FeO	0,2 a 1,5
Al ₂ O ₃	8 a 18
SiO ₂	39 a 49
CaO	21 a 44
MgO	0,8 a 10
TiO ₂	-
MnO	0,5
S	0,03 a 0,2

2.2.Gusa de carvão mineral e gusa de carvão vegetal no século XIX

A introdução do ferro fundido na Europa ocorreu por volta de 1200 a 1450 d.C. Antes dessa época, a fabricação de ferro era em grande parte uma arte rural e de pequena escala e a maior parte do ferro era produzida em fornos, envolvendo a redução química de carvão vegetal em brasa e minérios de ferro para obter uma massa esponjosa de metal misturada com uma escória semilíquida. [29, 2]

No século XIII, a técnica de alto-forno foi provavelmente importada da China, uma vez que quando foi introduzido na Europa, a conexão entre o Oriente e o Ocidente já estava bem estabelecida, mas não se pode assumir que não teve uma origem independente no continente europeu. O alto-forno era utilizado

principalmente para produzir ligas de ferro fundido para fins militares, uma vez que o ferro forjado não era eficiente para a construção de armas. [30].

O alto-forno era mais alto, isso permitia mais tempo de contato entre a atmosfera rica em CO₂ e o ferro metálico descendente, favorecendo a difusão do carbono e a consequente redução da temperatura liquidus. Era alimentado por ar forçado por foles hidráulicos. O metal fundido era colocado em um molde de areia a uma temperatura de até 1450 °C para produzir um tarugo de ferro fundido denominado ferro-gusa. Para ser usado por ferreiros, o ferro-gusa era colocado em uma fornalha chamada de refino para oxidar carbono e outras impurezas; os produtos eram então transformados por forjamento em longas hastes. [31,2]

A partir do século XVII, alguns engenhosos senhores de ferro britânicos tentaram melhorar o procedimento de redução de ligas de ferro fundido. Em 1619, Jan Andries Moerbeck abasteceu o alto-forno com fundentes como calcário e minérios de ferro (por exemplo, hematita). [29,2] Em 1709, Abraham Darby abasteceu os altos-fornos em Coalbrookdale com coque em vez de carvão vegetal, suportando cargas maiores de minérios de ferro e calcário. [32, 2]

Apesar de Abraham Darby ter desenvolvido em 1709 uma técnica para utilizar o carvão mineral no lugar do carvão vegetal, o carvão vegetal prevaleceu devido ao fato de que não se conheciam técnicas que não tornassem o ferro fundido quebradiço utilizando o carvão mineral, mas existiram experimentos e tentativas sendo realizadas com o carvão mineral desde o século XVII. [47]

Por volta de 1720, um novo dispositivo foi introduzido na França, chamado de forno cubilot. Este equipamento permite o vazamento em larga escala de peças fundidas secundárias em peças fundidas complexas para elementos estruturais e decorativos, como pilares, pontes, grades e aldavras. [29, 2]. O forno cubilot possuía muitos segmentos encaixados uns nos outros, dando uma junta razoavelmente apertada. A parte inferior funcionava como um cadiño e, quando o metal era derretido e o carvão de cima removido, os segmentos que formavam o forno podiam ser desmontados, deixando o cadiño ser levantado e seu conteúdo despejado nos moldes.[30]



Imagen 5 – Forno Cubilot presente no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica de São Paulo

Em 1784, Henry Cort inventou o forno reverberatório, que separa o minério de ferro do combustível e as impurezas do metal fundido por meio de uma "poça". [29, 2]. Segundo Kühl, B.M, "Novos processos de purificação permitiam a obtenção do ferro a partir da descarburização do ferro fundido, através de uma corrente de ar quente nos fornos de revérbero. Estes eram compostos por compartimentos separados para o metal e para o combustível, que era a hulha." [47]

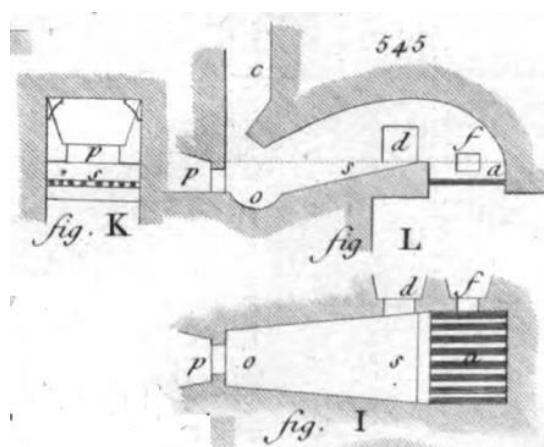


Imagen 6 – Ilustração de forno revérbero [51]

Em relação a estes dois tipos de fornos, cúpula e reverberatório, é interessante notar que em 1840, o diretor da Fábrica de Ipanema, João Bloem envia uma carta para o ministro da guerra citando os dois fornos: "Se é necessário que seja o ferro refundido, então devem ser fundidos na Juquiá em fornos cúpola ou em fornos revérberos" [36]

Em 1776, John Wilkinson desenvolveu um soprador a vapor para altos-fornos, fazendo com que chegassem em temperaturas mais altas e aumentando a eficiências dos fornos, com o objetivo de produzir elementos estruturais em escala industrial. Em 1863, a Grã-Bretanha se tornou o maior produtor de ferro fundido e ferro forjado da Europa, seguida pela França. [29,2].

O coque apresentava algumas vantagens em relação ao carvão vegetal, como ser mais barato e permitir o emprego de fornos maiores, além de possibilitar obtenção de temperaturas mais elevadas, resultando em moldagem mais fina e precisa. Devido à essas características, o coque trouxe uma nova dinâmica, com aumento de produção barateamento e possibilidades de uma grande produção industrial. [47]

Métodos aprimorados de soprar ar na mistura de minério de ferro e coque no alto-forno para acelerar a combustão também desempenharam um papel importante na revolução da técnica de fundição. Esses métodos abriram caminho para a Revolução Industrial, com sua enorme demanda por fundição na fabricação de máquinas e, posteriormente, por cercas e varandas dos inúmeros terraços de novas casas construídas durante o XIX. [37]

O outro avanço no lado da fundição foi a introdução da moldagem de 'areia verde'. Antes, as peças vazadas eram feitas em argila, que precisava ser seca total ou superficialmente. Se o metal fosse fundido em um meio contendo umidade, como argila ou areia úmida, o vapor produzido quando o metal quente entrava em contato com o molde podia afetar o metal e torná-lo poroso. Antes do século XVIII, a maior parte da umidade precisava ser removida por secagem ou cozimento. Com as areias naturais nas quais a argila é tão baixa quanto 5-10%, e umedecendo-a, é possível obter resistência e permeabilidade suficientes para fundir ferro fundido ou bronze diretamente na areia sem dificuldade. [30]

É curioso notar que no século XIX era comum também chamar de fundição o processo de fabricação de ferro pelo processo direto, o que cria uma boa confusão sobre o que é a fundição que estão se referindo. Isso pode ser notado, por exemplo, em um trecho escrito por José Bonifácio em 1822 [13]: “ (...) Igualmente daqui vem que o ferro em barras, além de mal fundido...”. Hoje os processos são diferenciados por “fundição” e “forjamento”, sendo o primeiro relacionado à fusão do metal, vazamento em um molde com forma próxima à forma final da peça, seguido pela solidificação; e no caso dos forjados, a primeira forma é um lingote que são forjados com martelos e prensas até atingir a forma desejada. [50]

No gráfico abaixo, pode-se observar a evolução da produção de ferro-gusa (produção total e produção de carvão vegetal) em kt em três países europeus, sendo eles Alemanha, França e Grã-Bretanha, no período de 1700 a 1900. [34]

O carvão vegetal é representado pela linha pontilhada, pode-se perceber uma queda da produção deste tipo de carvão, enquanto o total de produção de ferro-gusa estava em ascensão, demonstrando um ganho de espaço pelo carvão mineral. [34]

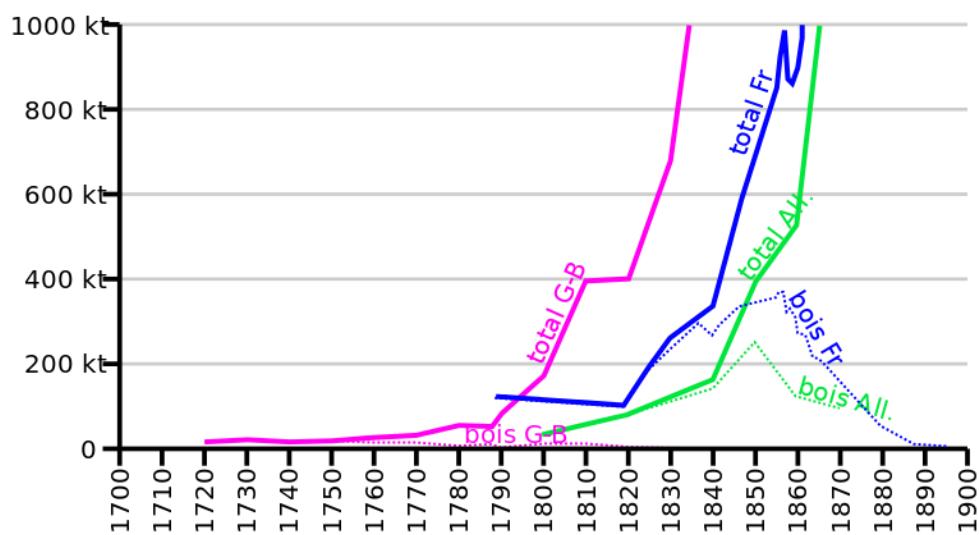


Imagen 7 - Evolução da produção de ferro-gusa (produção total e produção de carvão vegetal) em três países europeus (Alemanha, França e Grã-Bretanha) [34]

2.3. Microestrutura típica do ferro fundido cinzento e do ferro fundido branco

Ferros fundidos são uma liga composta principalmente por ferro, carbono e silício, contêm carbono como grafita (carbono puro), como carboneto (Fe_3C) ou em solução sólida em austenita que é fabricado a partir do ferro-gusa. [38, 41].

A Tabela 9 lista composições e características microestruturais distintas para ferros fundidos comuns. Onde $\text{CE} = \% \text{ carbono} + 1/3\% \text{ silício}$, onde $\text{CE}=4.3$ é a composição eutética, portanto, quanto de grafita livre provavelmente estará presente para uma determinada taxa de resfriamento [38, 39]. A ferrita e a perlita são definidas de forma idêntica ao aço, e a ausferrita é uma matriz de austenita de alto teor de carbono de duas fases com tornos de ferrita embutidos. [38] Para o trabalho em questão, levou-se em consideração apenas o ferro fundido cinzento e o ferro fundido branco.

Tabela 9 –. Faixas de composição de ferro fundido e microestruturas [38]

_tipo	w% C	w% Si	CE	Composição Usual	Produto Eutético	Micro Constituintes na Matriz
Cinzento	2,5-4,0	1,0-3,0	2,8-5,0	Hipo	γ + grafita	Ferrita, Perlita
Branco	1,8-3,6	0,5-1,9	2,0-4,3	Hipo	γ + carboneto	Ferrita, Perlita
Dúctil	3,0-4,0	1,8-2,8	3,6-4,9	Hiper	γ + grafita	Ferrita, Perlita, Ausferrita
Maleável	2,0-2,6	1,1-1,6	2,4-3,2	Hiper	γ + carboneto	Ferrita, Perlita
Compacto	3,0-4,0	1,8-2,8	3,6-4,9	Eutético	γ + grafita	Ferrita, Perlita

Para o ferro fundido cinzento, o eutético que se forma consiste em flocos de grafita + austenita. A formação de grafita em vez de carboneto de ferro é promovida pela presença de silício e por condições de resfriamento lento [39]

Em resfriamento posterior, a austenita se decompõe na temperatura eutetóide, em altas taxas de resfriamento para perlita e em taxas de resfriamento lentas para um eutetóide ferrita-grafita. A microestrutura de um ferro fundido cinzento é ilustrada na imagem 8. Esses ferros são assim chamados porque a presença de grafita na microestrutura leva a uma superfície de fratura de cor cinza. [39]



Imagen 8 - Micrografia óptica de ferro fundido cinzento (sem ataque) $\times 500$, notam-se os veios de grafita dispersos na matriz metálica [39]

A distribuição da grafita ainda pode ser classificada em diferentes tipos. De acordo com Davis, J.R, autor do livro ASM Specialty Handbook: Cast Irons, "A grafita tipo A é encontrada em ferros inoculados resfriados com taxas moderadas, em geral, está associada às melhores propriedades mecânicas. A grafita tipo B é encontrada em ferros de composição quase eutética, solidificando-se em um número limitado de núcleos. O tamanho grande da célula eutética e o baixo resfriamento são comuns no ferro fundido que exibe esse tipo

de grafita. A grafita do tipo C ocorre em ferros hipereutéticos como resultado da solidificação com resfriamento lento. A grafita do tipo D é encontrada em ferros hipoeutéticos ou eutéticos solidificados em taxas de resfriamento bastante altas, enquanto a grafita do tipo E é característica para ferros fortemente hipoeutéticos. Os tipos D e E estão ambos associados a altas taxas de resfriamento durante a solidificação.” [18]

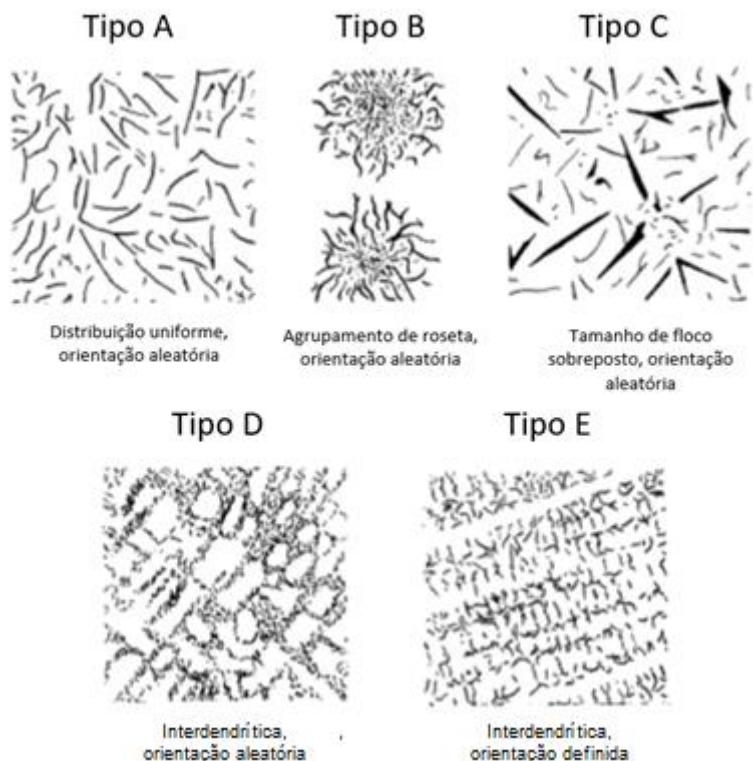


Imagen 9 – Tipos de grafita em ferro fundido em aumento de 100x

Adaptado de: [18]

O ferro fundido branco é formado quando, na solidificação, o carbono em solução não é capaz de formar grafita. O ferro fundido branco é o único da família do ferro fundido no qual o carbono está presente apenas como carboneto. [40]

O ferro fundido branco tem baixo teor de silício e pode conter elementos estabilizadores de carboneto (como Cr). Quando resfriado rapidamente, nenhuma grafita é formada, e pode-se prever a partir do diagrama Fe-C que a microestrutura é composta por dendritas de austenita (carboneto de ferro + austenita) na matriz eutética. A ausência de grafita na microestrutura resultará em uma superfície de fratura completamente branca. [39]

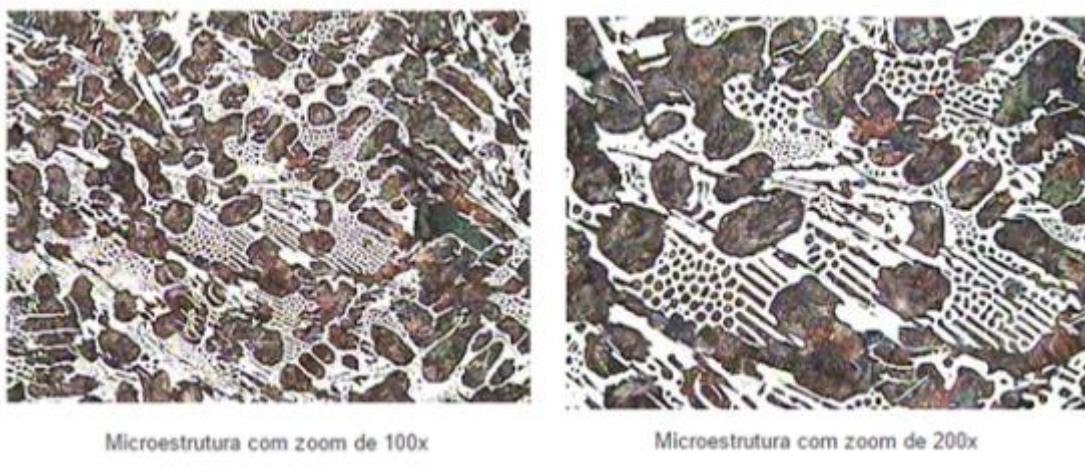


Imagen 10 - Micrografia óptica de ferro fundido branco [41, 42]

Um estudo realizado por C. Soffritti et. al. levou em consideração 29 amostras datadas do século XIX até o início do século XXI e mostrou as diferenças de alguns parâmetros microestruturais do ferro fundido produzido em épocas diferentes, chegando no seguinte resultado [2]:

Tabela 10 –. Valores de características microestruturais determinados pela análise de imagem das micrografias em corte transversal dos ferros fundidos, agrupados de acordo com a datação e analisados pelo teste não paramétrico de Kruskal-Wallis com teste de Post Hoc Dunn [2]

Parâmetro microestrutural	Segunda metade do século XIX	Primeira metade do século XX	Início do século XXI
Ψ_G (%)	17	14	17
MA (μm)	31	31	21
Ψ_S (%)	0,3	0,5	0,5
EP (%)	10	12	1
EC (cm^{-2})	17	18	21

Sendo: Ψ_G , fração de área de grafita na matriz; MA, eixo principal de lamelas de grafita (ou seja, o comprimento das lamelas); Ψ_S , fração de área de sulfetos de manganês; EP, fração de área de esteadita; EC, número de células eutéticas por unidade de área. [2]

A fração de esteadita apresentou mudanças relevantes no século XXI, refletindo a redução do teor de fósforo do gusa. A fração de área de sulfetos de

manganês aumentou, o que sugere refusão de ferros fundidos, associada à reciclagem de ferro fundido ou sucatas de aço. [2]

2.4.Assinaturas químicas e microestruturais em ferros fundidos

Segundo o American Heritage® Dictionary of the English Language, assinaturas químicas podem ser definidas como “um padrão único produzido por um instrumento analítico, como um espectrômetro, indicando a presença de uma molécula específica em uma amostra de teste.” [27]

De acordo com Charlton et al. [35], apesar dos esforços para determinar a proveniência de objetos de ferro desde pelo menos meados do século XIX, pouco consenso foi alcançado sobre o que constitui dados adequados, tratamentos de dados e métodos estatísticos para realizar este objetivo. O debate também tem sido limitado, resultando em múltiplas estratégias analíticas e poucas oportunidades para demonstrar sua aplicabilidade geral. Entre as abordagens adotadas estão análises químicas do metal em comparação com minérios potenciais (Devos et al., 2000), análise da razão isotópica do metal em comparação com minérios potenciais (Degryse et al., 2007,2009; Schwab et al., 2006) e, mais comumente, a análise química de inclusões de escória (SIs) no metal em comparação com regiões potenciais de produção de ferro ou corpos de minério (Blakelock et al., 2009). [35]

O problema básico da origem química é demonstrar que a química de alguma amostra de material é equivalente à química de algum material original conhecido (a fonte). Charlton et al. usaram uma nova metodologia que associava microanálise das inclusões com a análise de conglomerados para identificar padrões de comportamento de inclusões não-metálicas de componentes ferrosos. Dessa forma, identificaram a assinatura de objetos produzidos na Dinamarca, na Noruega e na Suécia [35].

Em relação à Ipanema, a fábrica produziu milhares de toneladas de barras de ferro usando o minério da mesma fonte, morro de Araçoiaba. A composição química de inclusões não-metálica é motivada pela composição dos materiais, insumos e matérias-primas usados durante o processo de manufatura. Com isso, pode-se determinar a origem geográfica do artefato histórico através das

análises e comparações da existência de um ou mais teores de elementos presentes no material. [44]

Um estudo realizado por Calcina et. al. teve como objetivo desenvolver uma metodologia para identificar a assinatura química de peças de Ipanema utilizando análise microestrutural das inclusões de escória e a análise de aglomerados para separar os resultados em quatro grupos compatíveis com suas procedências. [44]

Os resultados obtidos no estudo indicaram que o teor de vanádio na fase wustita era maior para as amostras de Ipanema e do sítio arqueológico Afonso Sardinha, em que ambas utilizaram o mesmo minério, e a porcentagem de titânio na fase também foi um diferenciador entre as amostras. Para evidenciar os resultados, montaram um gráfico bivariante da $\% \text{TiO}_2$ vs $\% \text{V}_2\text{O}_5$ com todos os resultados de microanálise da fase wustita. Um ponto interessante do trabalho é que não foi possível separar de forma eficaz as amostras de Ipanema e Sardinha, embora tenha uma tendência de as inclusões de sardinha apresentarem maiores teores de TiO_2 e V_2O_5 . [44]

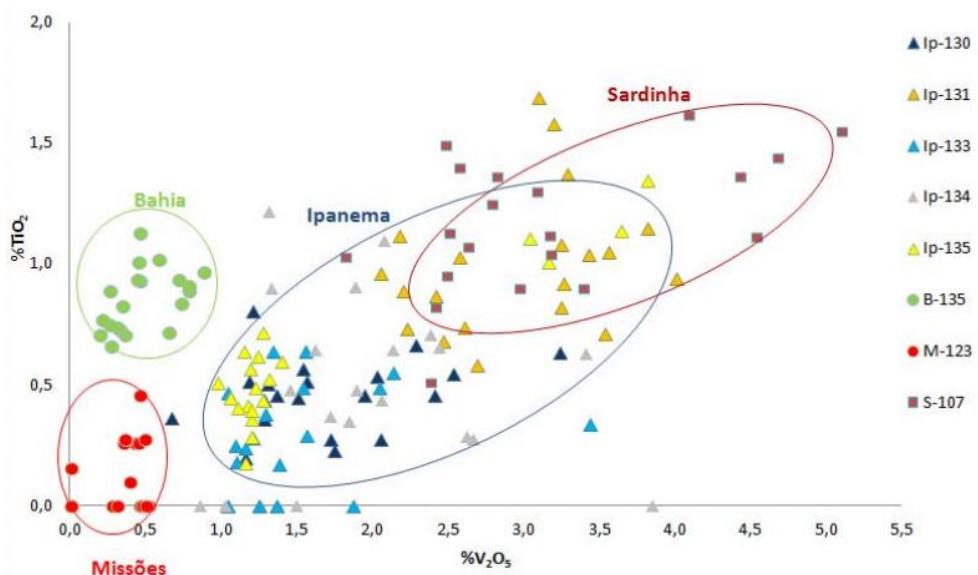


Imagen 11 - Gráfico bivariante $\% \text{TiO}_2$ versus $\% \text{V}_2\text{O}_5$, das amostras Ipanema, Bahia, Missões e Sardinha na fase wustita [44]

Outro estudo realizado em 2015 por Maia et al analisou por microanálise EDS inclusões de objetos relacionados à Fábrica de Ipanema e do sítio arqueológico Afonso Sardinha. O estudo não conseguiu identificar as assinaturas dos

processos produtivos, mas também chegou no resultado que os teores de titânio podem ser uma característica para diferenciar as origens do objeto, com os objetos relacionados à Sardinha apresentando um teor maior do elemento. [48]

Para o trabalho em questão, o teor de enxofre é um candidato a ser parte da assinatura química de guia de Ipanema, mas outros elementos devem ser investigados. Ti e V, presentes no minério de Ipanema, são também candidatos. [23, 43, 44, 48]

3. Métodos e materiais

3.1.Métodos

Serão utilizados dois materiais como base para as comparações. Estes são ferros fundidos da Fábrica de Ferro de Ipanema, um sendo cinzento e o outro branco. Eles serão analisados em busca de assinaturas químicas e características específicas que serão utilizadas para comparação dos outros materiais em busca de encontrar objetos que foram fabricados na Fábrica de Ferro de Ipanema.

Para tais análises, as peças serão cortadas, embutidas, lixadas e polidas, e posteriormente, serão realizadas micrografias em microscópio óptico, microscópio eletrônico de varredura e microanálise EDS de regiões. O MEV utilizado é do fabricante FEI, modelo Inspect f59 do tipo FEG (field emission gun), o EDS utilizado é do fabricante Edax e software TEAM.

Além disso, foi utilizado o software ImageJ para determinar a área de grafita em cada uma das peças a partir das micrografias obtidas. O procedimento realizado pelo software é separar a micrografia em escalas de cores e dessa forma, calcular a porcentagem em área que certa cor ocupa, no caso, olhou-se para a cor preta, que grande parte representa a grafita.

3.2.Materiais

As amostras analisadas são parte da coleção de objetos que estão atualmente armazenados no Laboratório de Caracterização Microestrutural Hubertus Colpaert, da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Brasil.

Os objetos citados de ferro fundido branco e cinzento da série “Ipanema” são amostras da Coleção Geológica do Museu Nacional do Rio de Janeiro, que foram presentes do diretor da Fábrica de Ferro de Ipanema, o Coronel Mursa, para o Imperador Pedro II no ano de 1886 [28]

Tabela 11 – Peças utilizadas no trabalho e seus números na coleção.

Peça	Número
Ipanema Mursa Fofo Cinzento	127
Ipanema Mursa Fofo Branco	126
Cravo Fundido	25
Grade da casa de Elias Chaves	148
Itororó Grade Fundida	165

3.2.1. Ipanema Mursa Fofo Cinzento

Ferro fundido branco da Fábrica de Ferro de Ipanema que será utilizado para busca de assinaturas e como base para a comparação dos outros materiais.



Imagen 12 – Peça de ferro fundido cinzento da Fábrica de Ferro de Ipanema

3.2.2. Ipanema Mursa Fofo Branco

Ferro fundido branco da Fábrica de Ferro de Ipanema que será utilizado para busca de assinaturas e como base para a comparação dos outros materiais.



Imagen 13 – Peça de ferro fundido branco da Fábrica de Ferro de Ipanema

3.2.3. Cravo Fundido

Pino de ferro fundido cinzento do sítio arqueológico do morro de Araçoiaba, São Paulo.



Imagen 14 – Pino de ferro fundido cinzento

3.2.4. Grade da casa de Elias Chaves

Amostra do ferro fundido do gradil da casa do Elias Chaves, rua São Bento número 189, SP. O padrão ornamental do gradil é uma réplica de um padrão presente no catálogo de 1868 objetos fundidos da fundição francesa de Antoine Durenne

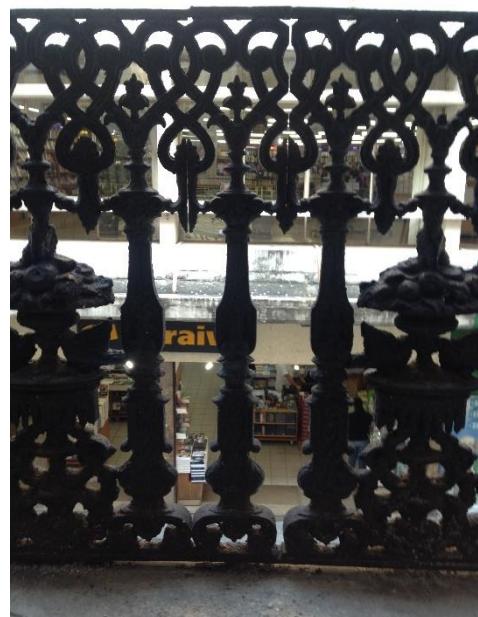


Imagen 15 – Gradil da casa do Elias Chaves

3.2.5. Itororó Grade Fundida

Amostra da grade de ferro fundido retirada da Vila Itororó, hoje um Centro Cultural, onde o português Francisco de Castro construiu uma vila urbana, obra de grande valor arquitetônico e cultural para a cidade do início do século XX. [49]



Imagen 16 – Itororó Grade Fundida

4. Resultados

O ferro fundido branco e cinzento possuem composições químicas diferentes, pode-se observar essas diferenças na tabela abaixo:

Tabela 12 – Análise química realizada pelo Técnico José Nivaldo da Silva no ano de 2016 – IPT de peças de ferro fundido branco e cinzento produzidas em Ipanema.

Elementos	Resultados - %	
	Ferro Fundido Branco	Ferro Fundido Cinzento
Carbono (C)	3,4 ± 0,1	4,3 ± 0,1
Silício (Si)	< 0,10	1,38 ± 0,01
Manganês (Mn)	<0,040	0,21 ± 0,01
Fosfóro (P)	**	0,60 ± 0,04
Enxofre (S)	0,11 ± 0,01	0,028 ± 0,002
Titânio (Ti)	< 0,020	0,29 ± 0,01
Vanádio (V)	0,15 ± 0,01	0,33 ± 0,01

** Teor de fósforo acima do limite de calibração de 1%

4.1. Ipanema Mursa Fofo Cinzento

Para o material “Ipanema Mursa Fofo Cinzento” foram obtidas as seguintes micrografias:

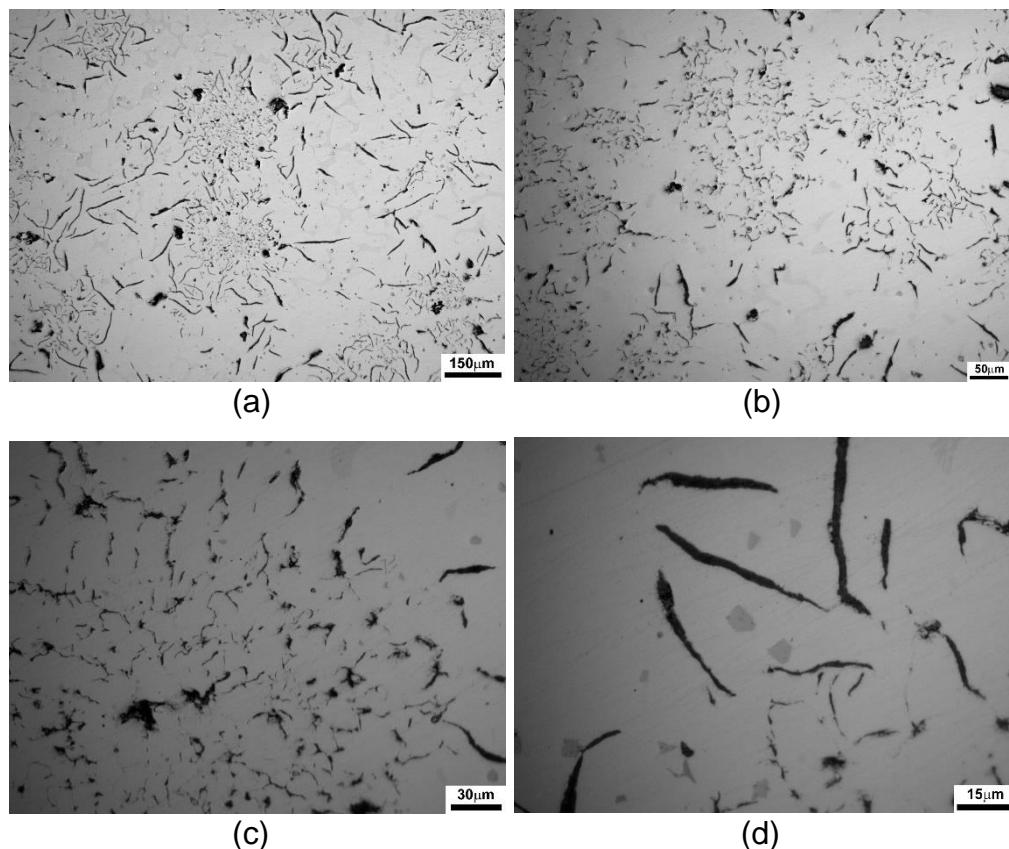


Imagen 17 – Microestrutura do ferro fundido cinzento de Ipanema analisada a partir de microscópio óptico, (a) aumento de 100x; (b) aumento de 200x; (c) aumento de 500x; (d) aumento de 1000x.

Além disso, realizaram-se análises de MEV e EDS:

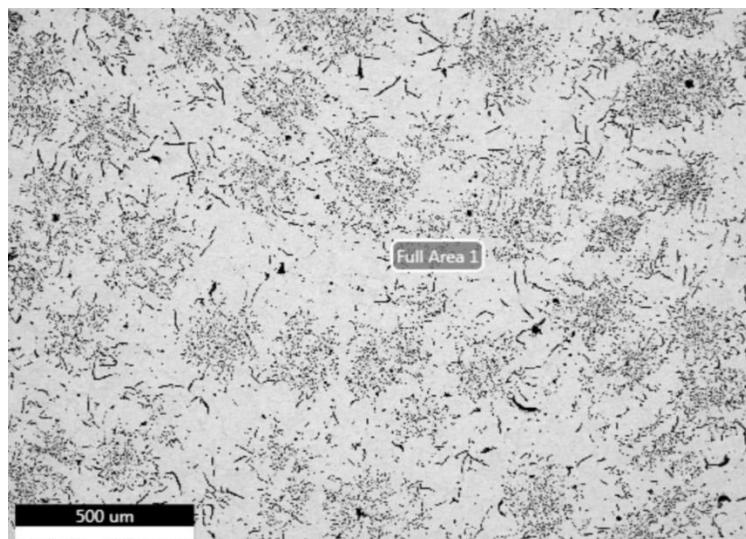


Imagen 18 – MEV realizado no ferro fundido cinzento de Ipanema e área utilizada para a análise de EDS.

Utilizando o software ImageJ na micrografia realizada pelo MEV, foi possível encontrar a porcentagem aproximada de grafita na amostra pelo método já descrito anteriormente, chegou-se em um valor de 19%.

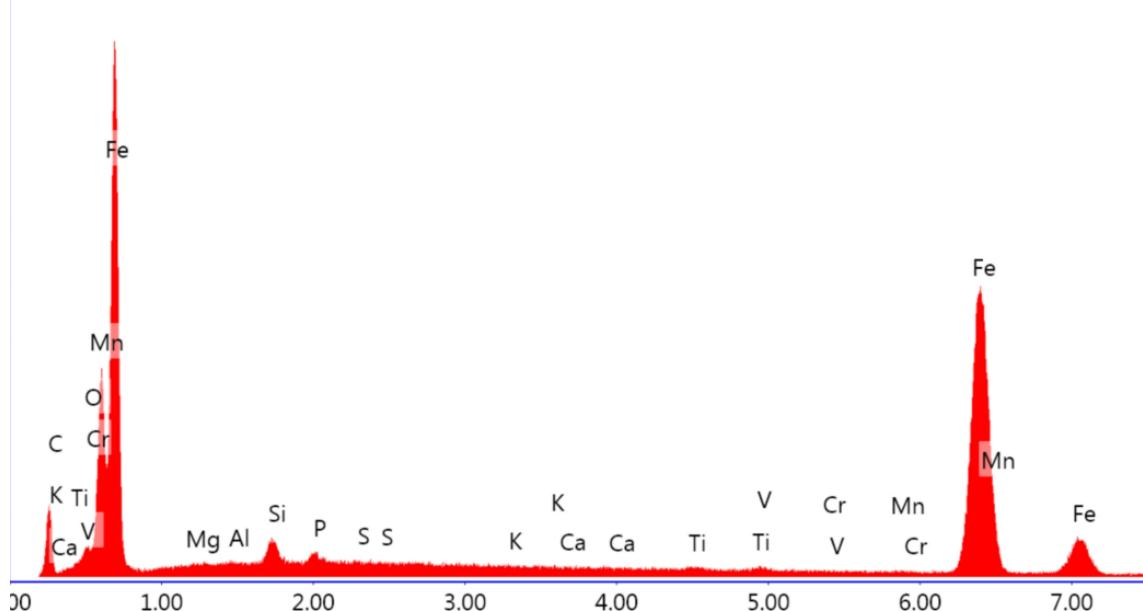


Imagen 19 – Análise de EDS do ferro fundido cinzento de Ipanema

Tabela 13 – Porcentagem mássica e atômica do ferro fundido cinzento de Ipanema obtida através da análise de EDS

Elemento	% mássica	% atômica
O	1,33	3,41
Mg	0,05	0,09
Al	0,01	0,01
Si	0,80	1,17
P	0,38	0,50
S	0,03	0,04
K	0,12	0,13
Ca	0,08	0,08
Ti	0,28	0,24
V	0,34	0,27
Cr	0,13	0,10
Mn	0,31	0,23
Fe	87,58	64,41

Um ponto importante de notar nas análises de EDS é que o teor de carbono tem a tendência de ser superestimado devido à deposição de carbono provocada pela presença de hidrocarbonetos do óleo da bomba de vácuo. Por conta disso, foi desconsiderado nas análises.

Também foram realizadas análises de MEV e EDS em pontos específicos do material como os carbonetos:

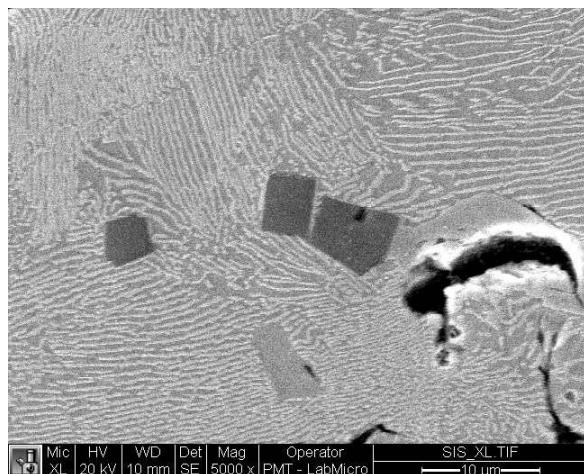


Imagen 20 – MEV realizado no ferro fundido cinzento de Ipanema e carboneto utilizado para a análise de EDS.

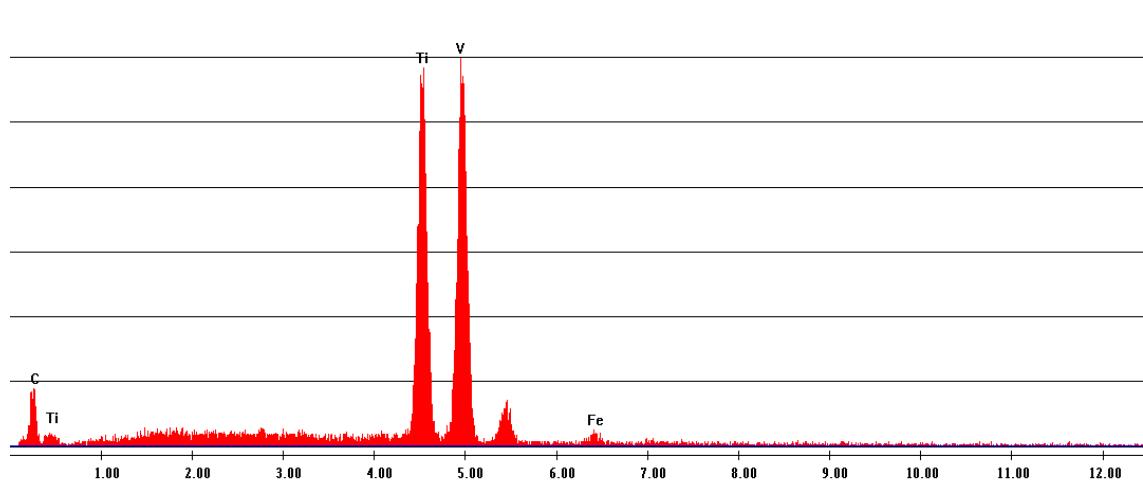


Imagen 21 – Análise de EDS do carboneto do ferro fundido cinzento de Ipanema

Tabela 14 – Porcentagem mássica e atômica do carboneto do ferro fundido cinzento de Ipanema obtida através da análise de EDS

Elemento	% mássica	% atômica
Ti	47,97	49,63
V	49,20	47,86
Fe	2,82	2,50

4.2.Ipanema Mursa Fofo Branco

Para o material “Ipanema Mursa Fofo Branco” foram obtidas as seguintes micrografias:

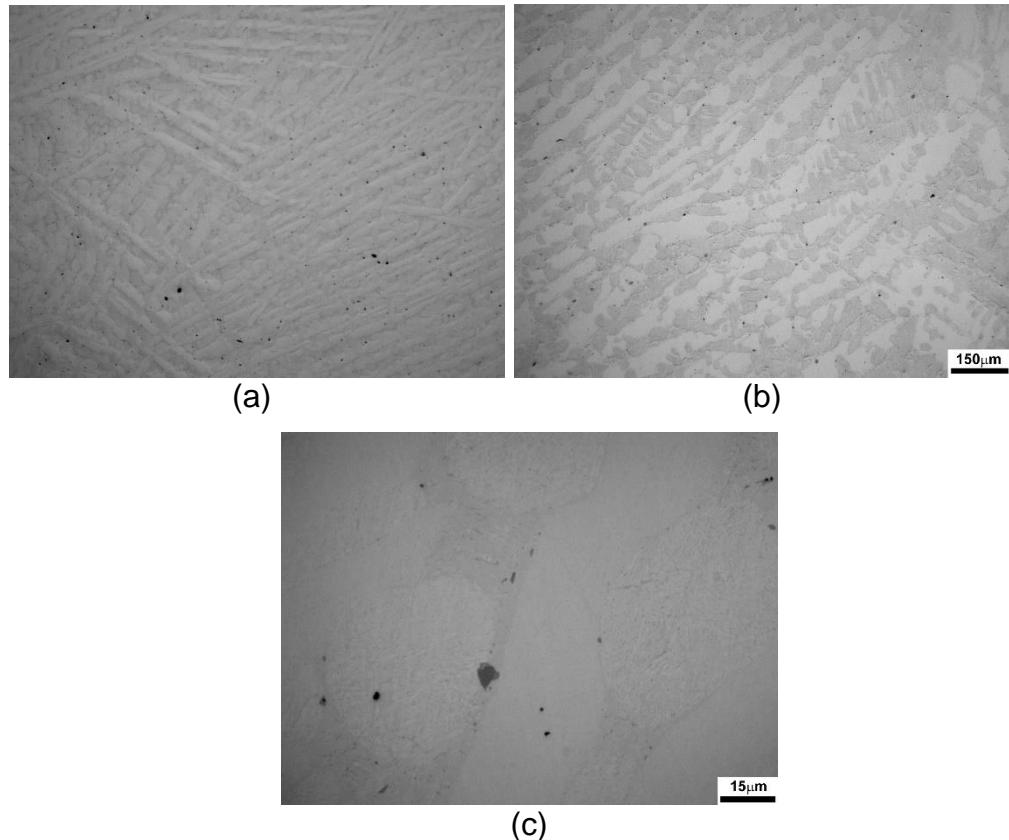


Imagen 22 – Microestrutura do ferro fundido branco de Ipanema analisada a partir de microscópio óptico, (a) aumento de 50x; (b) aumento de 100x; (c) aumento de 1000x.

Além disso, realizaram-se análises de MEV e EDS:

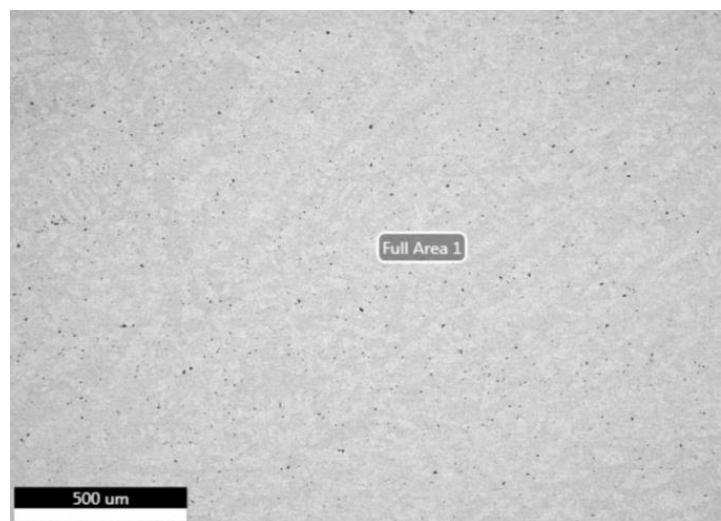


Imagen 23 – MEV realizado no ferro fundido branco de Ipanema e área utilizada para a análise de EDS.

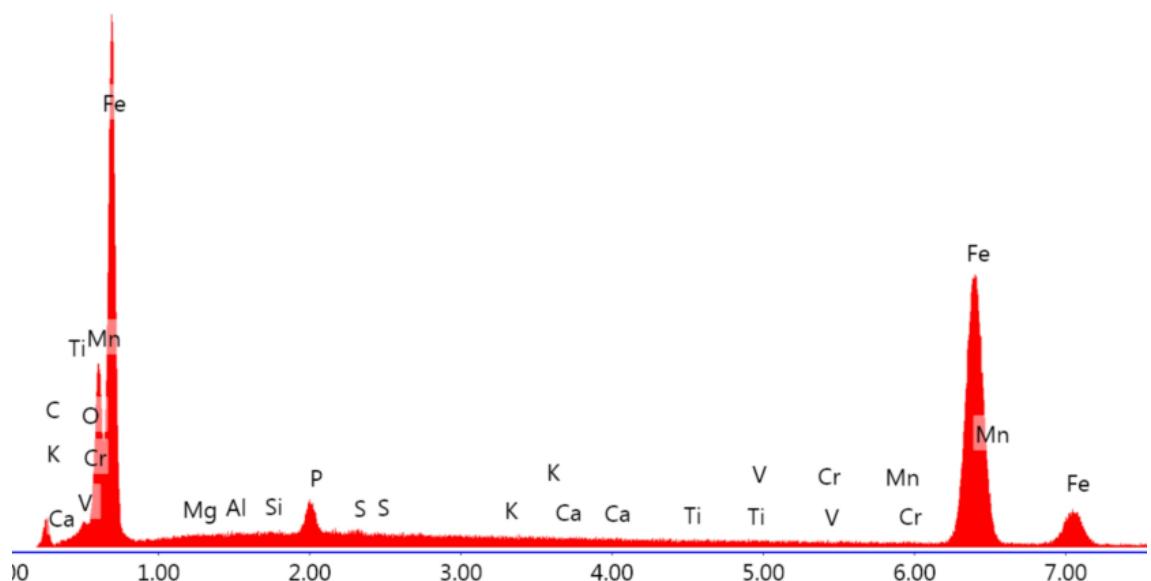


Imagen 24 – Análise de EDS do ferro fundido branco de Ipanema

Tabela 15 – Porcentagem mássica e atômica do ferro fundido branco de Ipanema obtida através da análise de EDS

Elemento	% mássica	% atômica
O	1,22	3,48
Mg	0,26	0,49
Al	0,10	0,16
Si	0,08	0,13
P	1,70	2,51
S	0,20	0,28
K	0,12	0,14
Ca	0,10	0,12
Ti	0,15	0,15
V	0,16	0,14
Cr	0,16	0,14
Mn	0,16	0,15
Fe	90,95	74,50

Também foram realizadas análises de MEV e EDS em pontos específicos do material como os carbonetos:

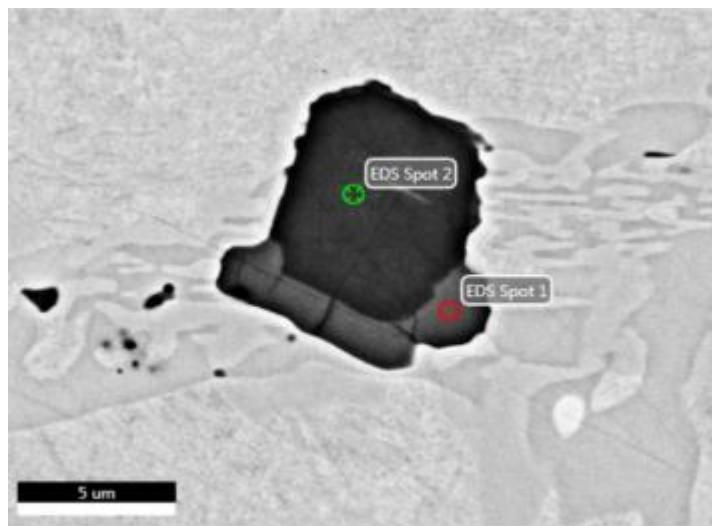


Imagen 25 – MEV realizado no ferro fundido branco de Ipanema e inclusões utilizadas para a análise de EDS.

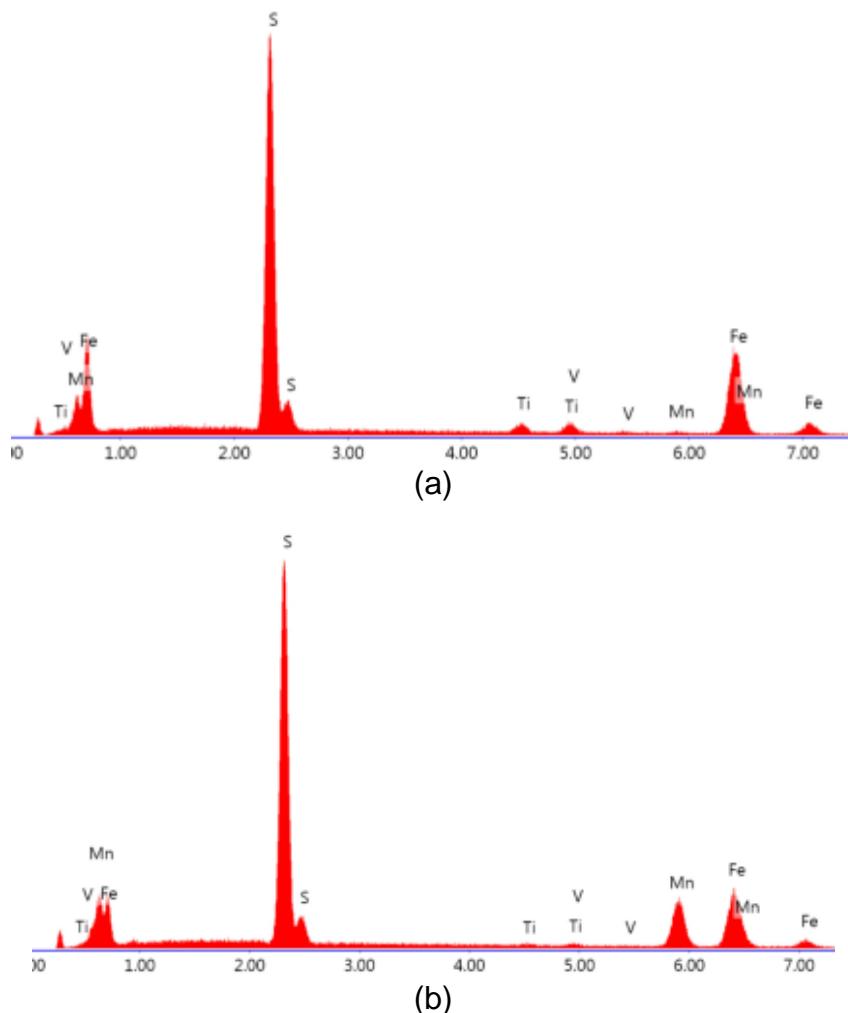


Imagen 26 – Análise de EDS do sulfeto do ferro fundido branco de Ipanema. (a) Ponto destacado em vermelho na imagem 25; (b) Ponto destacado em verde na imagem 25

Tabela 16 – Porcentagem mássica e atômica do sulfeto do ferro fundido branco de Ipanema obtida através da análise de EDS no ponto destacado em vermelho na imagem 25

Elemento	% mássica	% atômica
Fe	38,06	27,26
S	51,96	64,82
Ti	3,80	3,17
V	4,41	3,46
Mn	1,78	1,30

Tabela 17 – Porcentagem mássica e atômica do sulfeto do ferro fundido branco de Ipanema obtida através da análise de EDS no ponto destacado em verde na imagem 25

Elemento	% mássica	% atômica
Fe	22,12	15,47
S	57,15	69,64
Ti	0,84	0,68
V	1,09	0,84
Mn	18,81	13,37

4.3. Cravo Fundido

Para o material “Cravo Fundido” foram obtidas as seguintes micrografias:

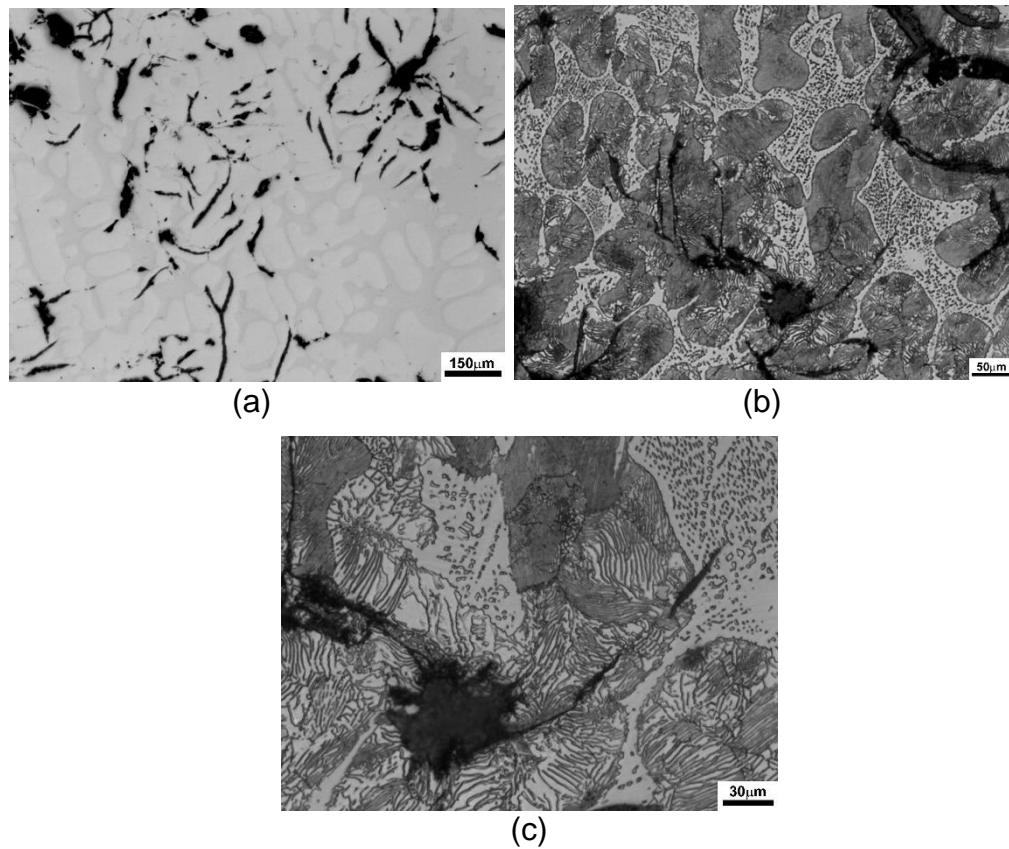


Imagen 27 – Microestrutura do Cravo Fundido analisada a partir de microscópio óptico, (a) aumento de 100x; (b) aumento de 250x; (c) aumento de 500x.

Além disso, realizaram-se análises de MEV e EDS:

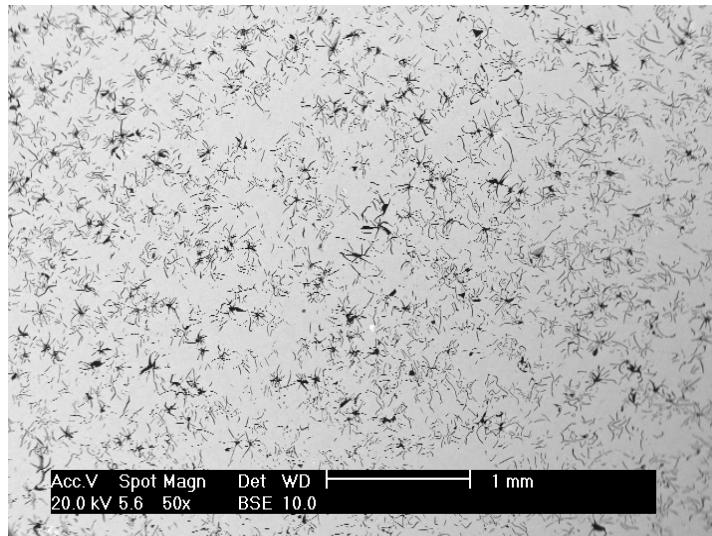


Imagen 28 – MEV realizado no cravo fundido e área utilizada para a análise de EDS.

Utilizando o software ImageJ na micrografia realizada pelo MEV, foi possível encontrar a porcentagem aproximada de grafita na amostra pelo método já descrito anteriormente, chegou-se em um valor de aproximadamente 20%.

Tabela 18 – Porcentagem mássica e atômica do cravo fundido obtida através da análise de EDS

Elemento	% mássica	% atômica
Si	0,76	1,06
P	1,68	2,13
S	0,09	0,11
Ti	0,20	0,16
V	0,34	0,26
Cr	0,20	0,15
Mn	0,46	0,33
Fe	85,44	60,20

Também foram realizadas análises de MEV e EDS em pontos específicos do material como os carbonetos:

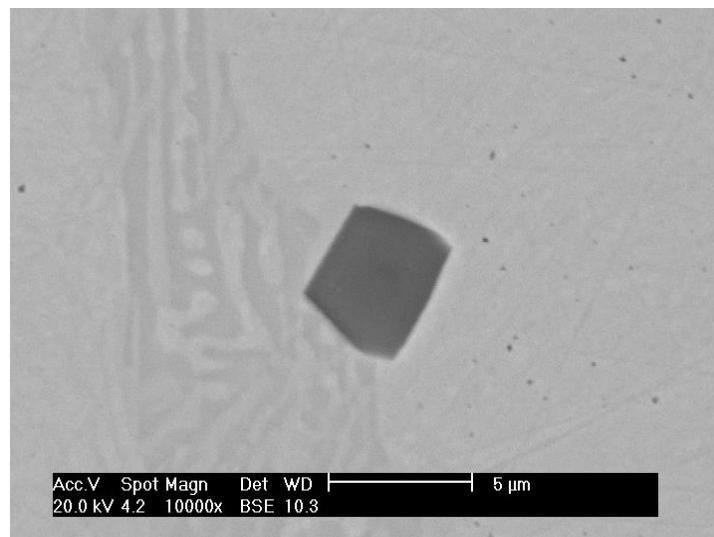


Imagen 29 – MEV realizado no Cravo Fundido, destacando inclusão granular utilizada para a análise de EDS.

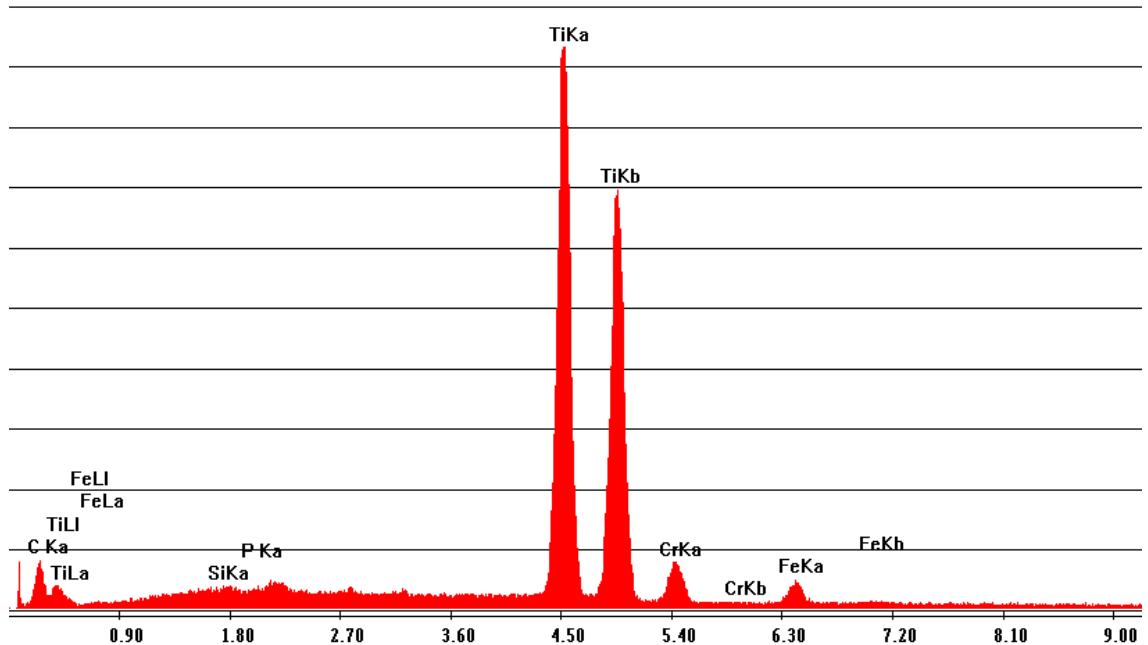


Imagen 30 – Análise de EDS da inclusão granular no cravo fundido

Tabela 19 – Porcentagem mássica e atômica da inclusão granular do cravo fundido obtida através da análise de EDS

Elemento	% mássica	% atômica
C	12,62	36,80
Si	0,51	0,64
P	0,33	0,37
Ti	72,62	53,08
Cr	8,16	5,50
Fe	5,76	3,61

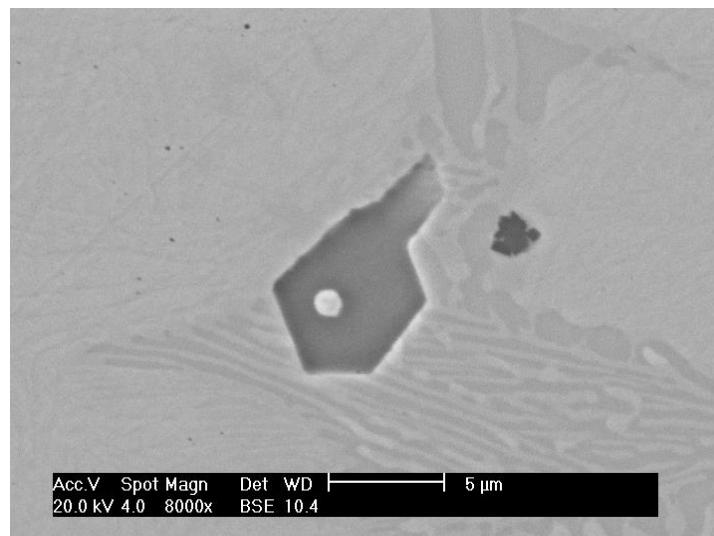


Imagen 31 – MEV realizado no Cravo Fundido, destacando inclusão poligonal utilizada para a análise de EDS.

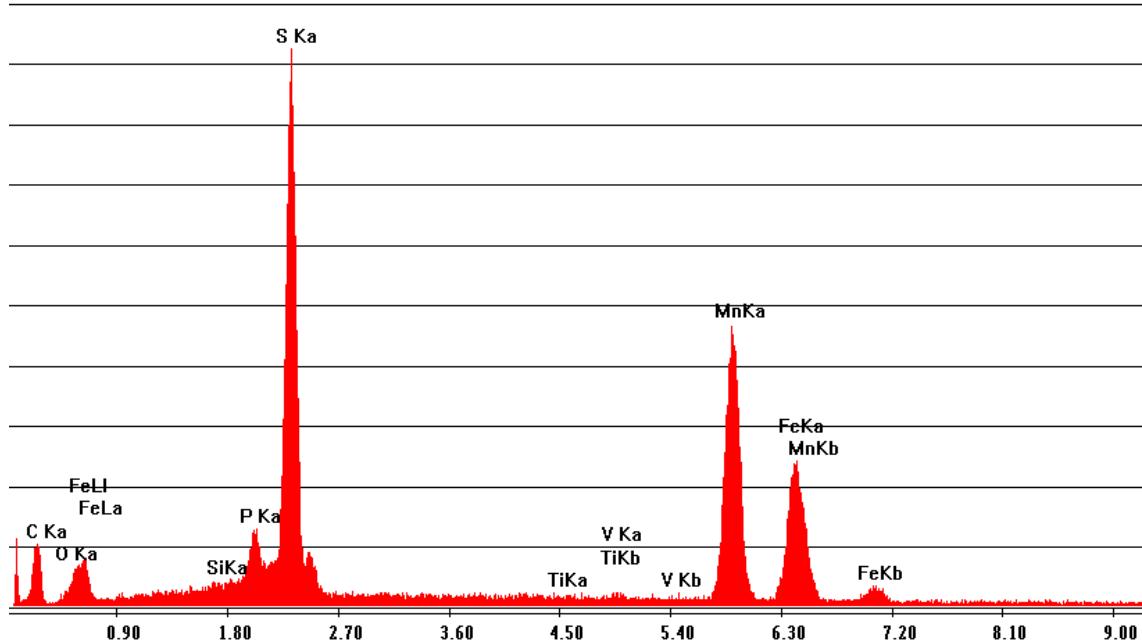


Imagen 32 – Análise de EDS da inclusão poligonal no cravo fundido

Tabela 20 – Porcentagem mássica e atômica da inclusão poligonal do cravo fundido obtida através da análise de EDS

Elemento	% mássica	% atômica
C	18,87	45,39
O	2,27	4,10
Si	0,46	0,47
P	2,78	2,59
S	20,84	18,77
Ti	0,23	0,14
V	0,45	0,26
Mn	34,76	18,28
Fe	19,34	10,00

4.4. Grade da casa de Elias Chaves

Para o material “Grade da casa de Elias Chaves” foram obtidas as seguintes micrografias:

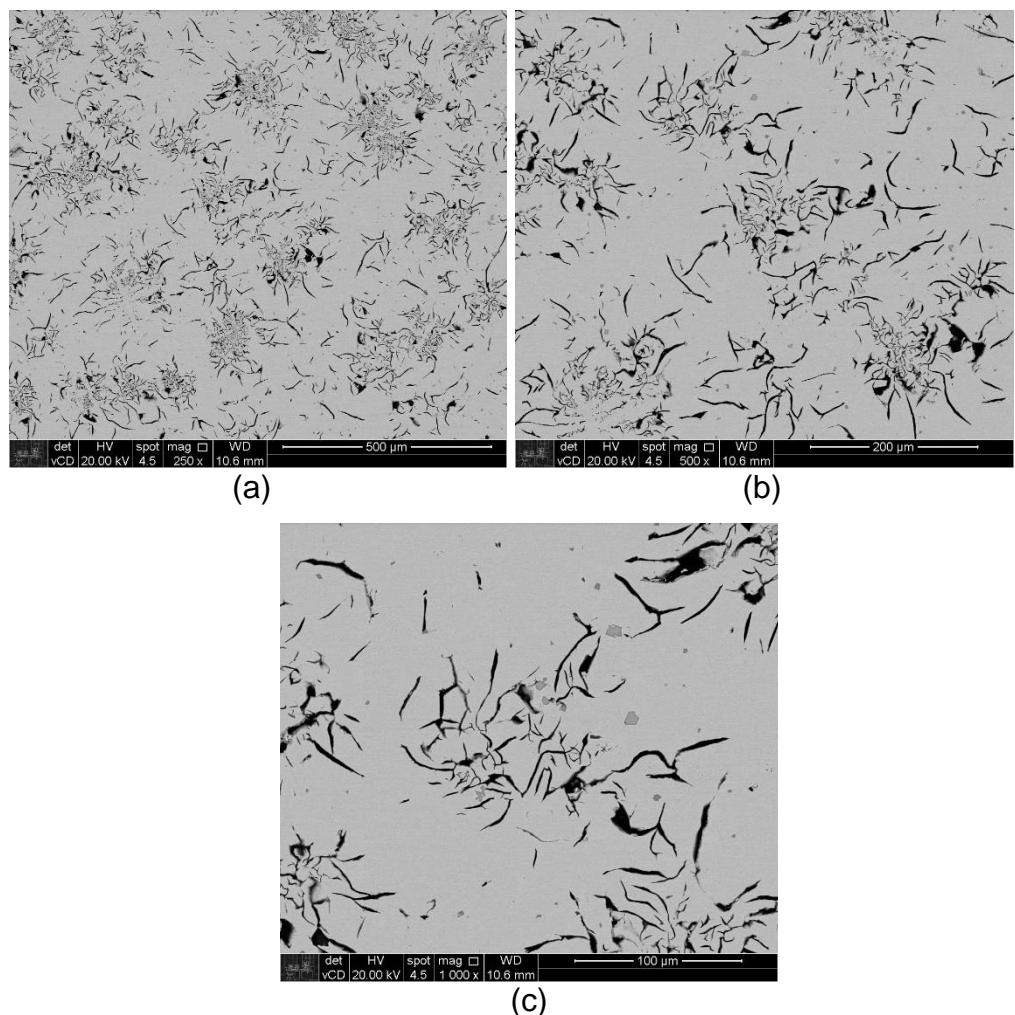


Imagen 33 – Microestrutura da grade da casa de Elias Chaves analisada a partir de MEV, (a) aumento de 250x; (b) aumento de 500x; (c) aumento de 1000x.

Além disso, realizaram-se análises de EDS:

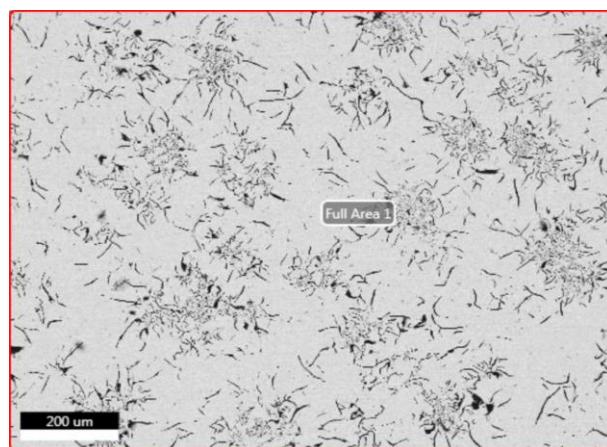


Imagen 34 – MEV realizado na grade da casa de Elias Chaves e área da utilizada para a análise de EDS.

Utilizando o software ImageJ na micrografia realizada pelo MEV, foi possível encontrar a porcentagem aproximada de grafita na amostra pelo método já descrito anteriormente, chegou-se em um valor de 13,41%.

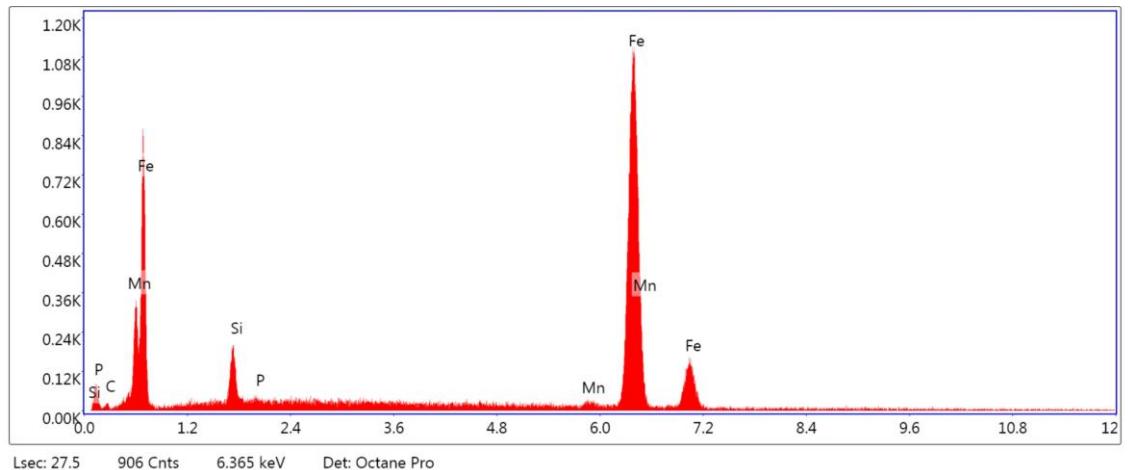


Imagen 35 – Análise de EDS da grade da casa de Elias Chaves

Tabela 21 – Porcentagem mássica e atômica da grade da casa de Elias Chaves obtida através da análise de EDS

Elemento	% mássica	% atômica
Si	3,66	6,27
P	0,29	0,45
Mn	1,19	1,04
Fe	91,56	78,96

Também foram realizadas análises de MEV e EDS em pontos específicos do material como os carbonetos:

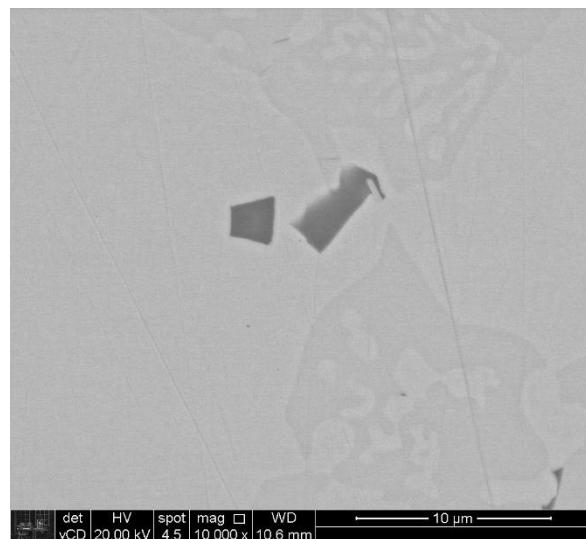


Imagen 36 – MEV realizado na grade da casa de Elias Chaves e carboneto I utilizado para a análise de EDS.

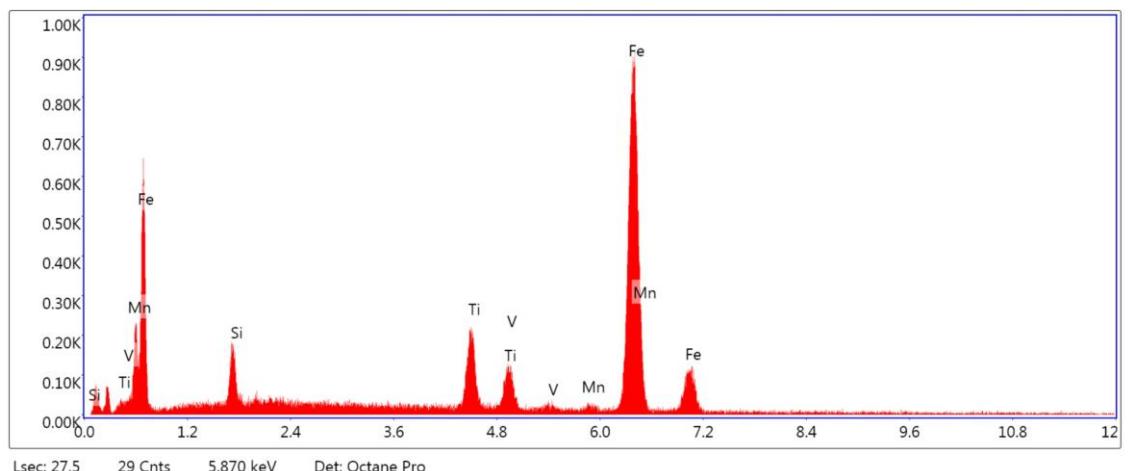


Imagen 37 – Análise de EDS do carboneto I da grade da casa de Elias Chaves

Tabela 22 – Porcentagem mássica e atômica do carboneto I da grade da casa de Elias Chaves obtida através da análise de EDS

Elemento	% mássica	% atômica
Ti	7,91	6,49
V	3,96	4,13
Fe	84,24	80,16
Mn	0,46	0,44
Si	3,43	6,49

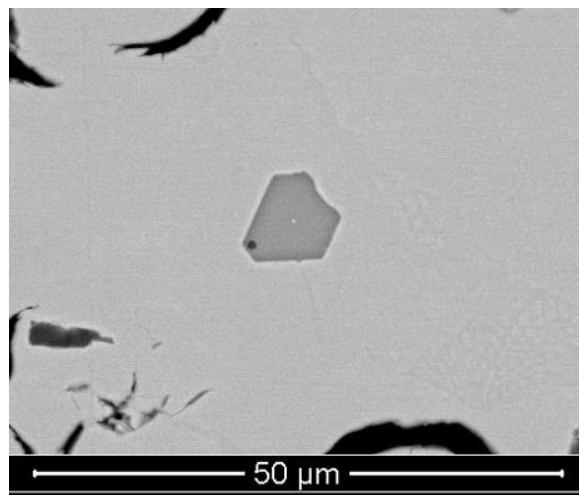


Imagen 38 – MEV realizado na grade da casa de Elias Chaves e sulfeto II utilizado para a análise de EDS.

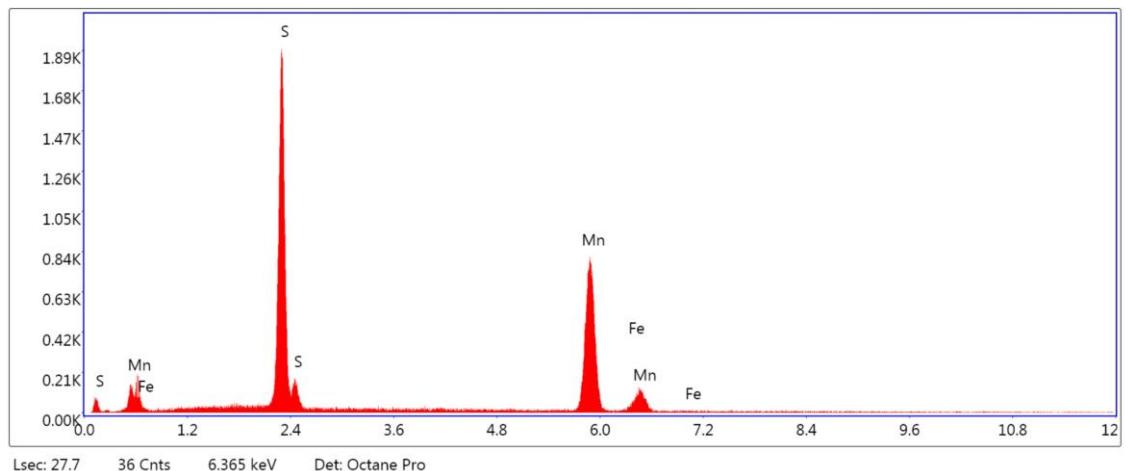


Imagen 39 – Análise de EDS do sulfeto II da grade da casa de Elias Chaves

Tabela 23 – Porcentagem mássica e atômica do sulfeto II da grade da casa de Elias Chaves obtida através da análise de EDS

Elemento	% mássica	% atômica
S	36,79	49,94
Mn	60,86	48,22
Fe	2,35	1,83

4.5. Itororó Grade Fundida

Para o material “Itororó Grade Fundida” foram obtidas as seguintes micrografias:

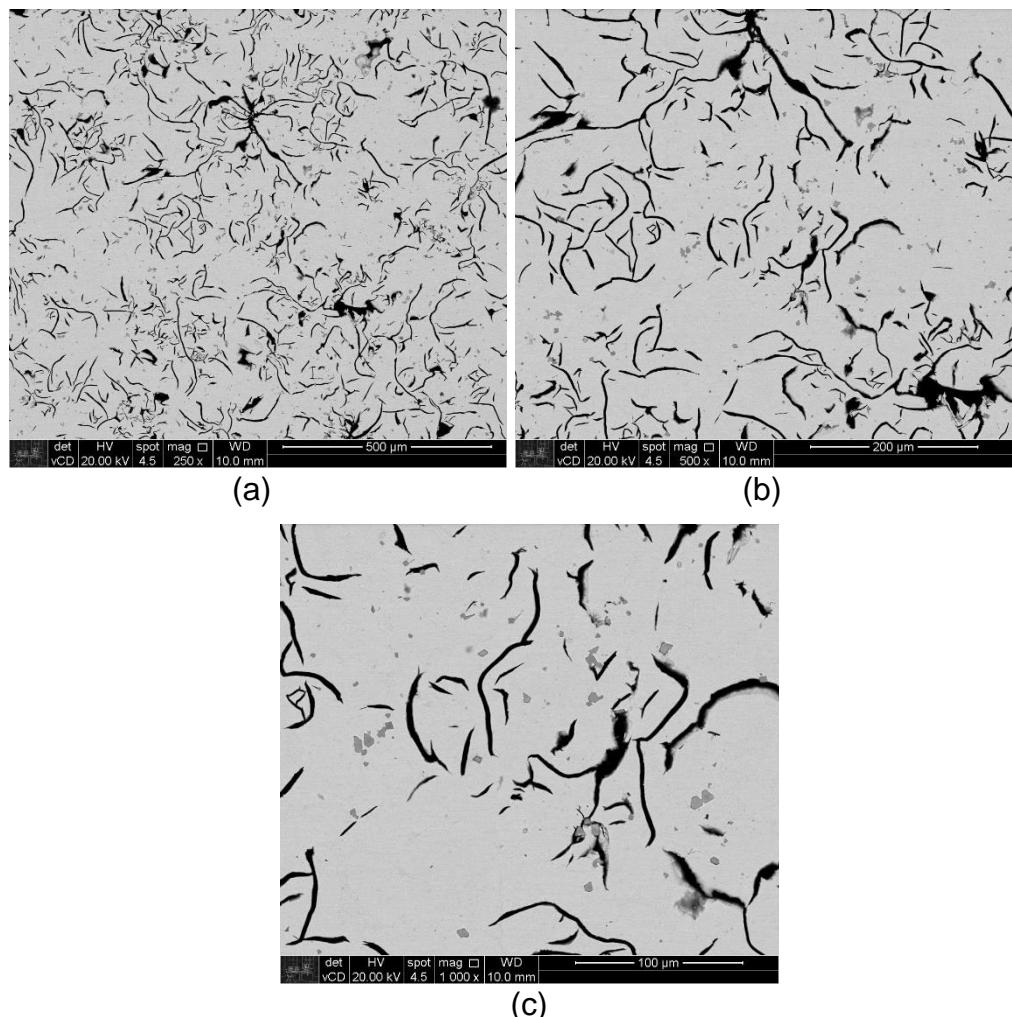


Imagen 40 – Microestrutura da “Itororó Grade Fundida” analisada a partir de MEV, (a) aumento de 250x; (b) aumento de 500x; (c) aumento de 1000x.

Além disso, realizaram-se análises de EDS:

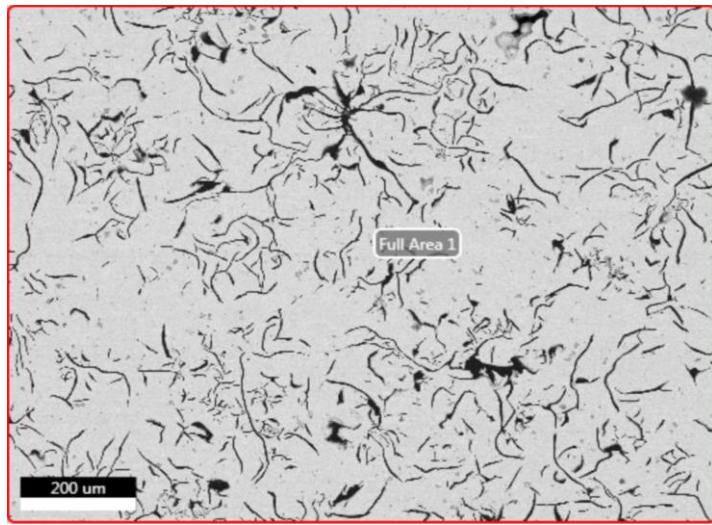


Imagen 41 – MEV realizado na peça Itororó Grade Fundida e área da utilizada para a análise de EDS.

Utilizando o software ImageJ na micrografia realizada pelo MEV, foi possível encontrar a porcentagem aproximada de grafita na amostra pelo método já descrito anteriormente, chegou-se em um valor de 14,86%.

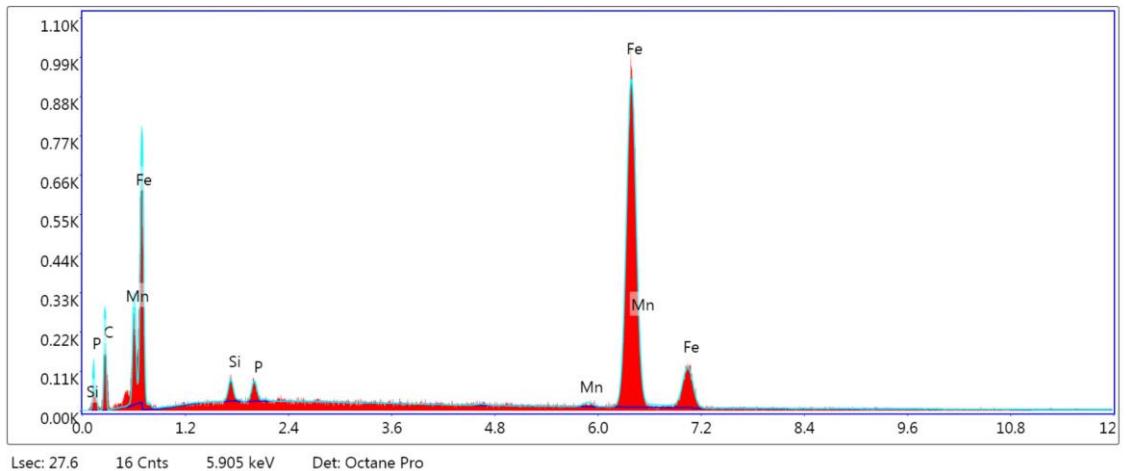


Imagen 42 – Análise de EDS da grade da peça Itororó Grade Fundida

Tabela 24 – Porcentagem mássica e atômica da peça Itororó Grade Fundida obtida através da análise de EDS

Elemento	% mássica	% atômica
Si	1,18	1,37
P	1,23	1,30
Mn	0,70	0,41
Fe	77,85	45,35

Também foram realizadas análises de MEV e EDS em pontos específicos do material como os carbonetos:

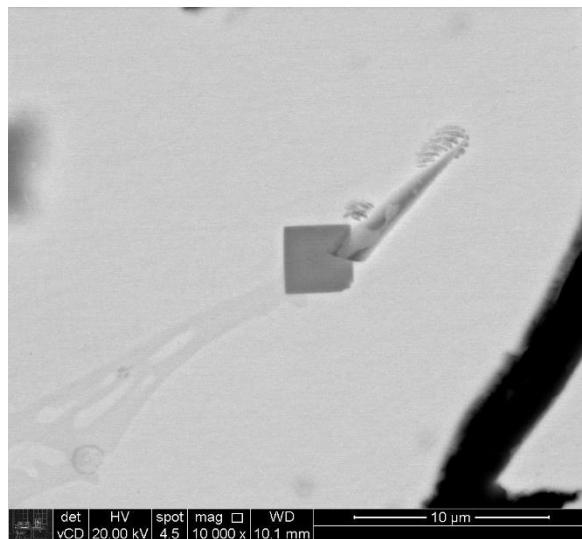


Imagen 43 – MEV realizado na peça Itororó Grade Fundida e carboneto I utilizado para a análise de EDS.

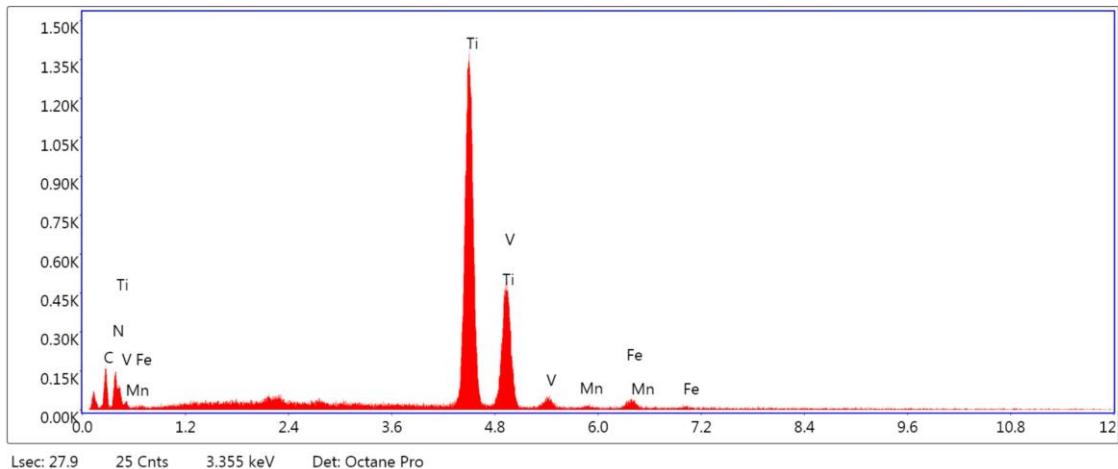


Imagen 44 – Análise de EDS do carboneto I da peça Itororó Grade Fundida

Na análise de EDS acima, vale notar que há um pico próximo ao 2 keV que não foi registrado e que provavelmente é o enxofre.

Tabela 25 – Porcentagem mássica e atômica do carboneto I da peça Itororó Grade Fundida obtida através da análise de EDS

Elemento	% mássica	% atômica
C	11,12	28,53
N	9,81	21,59
Ti	58,29	37,49
V	17,36	10,50
Mn	0,56	0,31
Fe	2,86	1,58

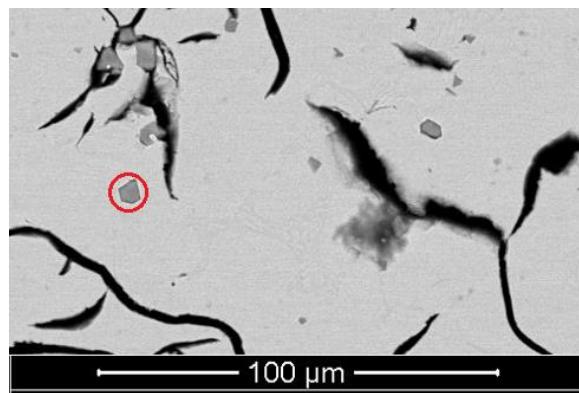


Imagen 45 – MEV realizado na peça Itororó Grade Fundida e sulfeto II utilizado para a análise de EDS.

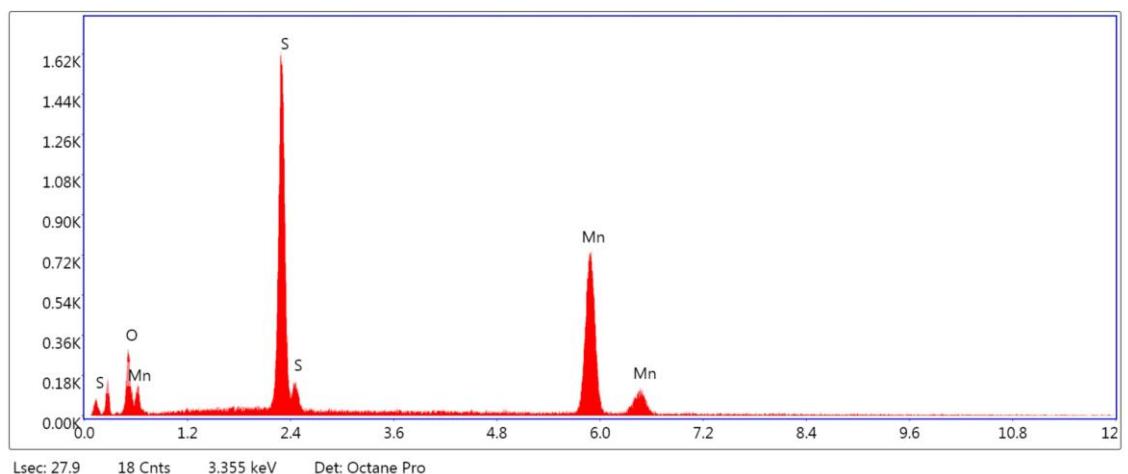


Imagen 46 – Análise de EDS do sulfeto II da peça Itororó Grade Fundida

Tabela 26 – Porcentagem mássica e atômica do sulfeto II da peça Itororó Grade Fundida obtida através da análise de EDS

Elemento	% mássica	% atômica
S	32,15	36,55
Mn	56,45	37,47
O	11,40	25,98

5. Discussão

Os resultados apresentados corroboram com os pontos levantados na revisão bibliográfica. Nas análises das inclusões temos três elementos que se destacam: enxofre, titânio e vanádio. Vale destacar que o enxofre é encontrado com manganês e ferro, formando sulfeto de manganês, sem presença de titânio e vanádio. Enquanto o titânio e o vanádio são encontrados nos carbonetos.

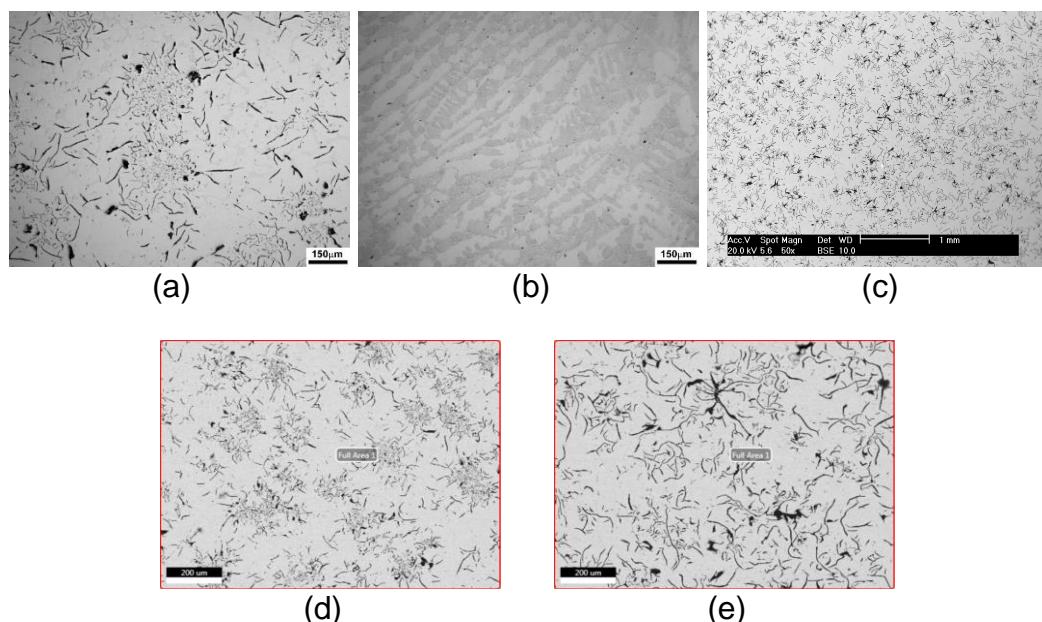


Imagen 47 – Microestruturas das peças analisadas: (a) Ipanema Mursa FoFo Cinzento; (b) Ipanema Mursa FoFo Branco; (c) Cravo Fundido; (d) Grade da Casa de Elias Chaves; (e) Itororó Grade Fundida

Como definido no tópico de assinatura química, a composição química de inclusões não-metálica é motivada pela composição dos materiais, insumos e matérias-primas usados durante o processo de manufatura. Com isso, pode-se determinar a origem geográfica do artefato através das análises e comparações da existência de um ou mais teores de elementos presentes no material. [44]

Isso mostra que os teores de enxofre, titânio e vanádio podem ser indícios de uma possível assinatura química dos ferros fundidos produzidos na Fábrica de Ferro de Ipanema.

Tabela 27 – Porcentagem mássica dos elementos Ti, S e V obtida através da análise de EDS nas inclusões analisadas nas peças atreladas a Ipanema.

Peças	Não-Sulfetos		Sulfetos
	%Ti nas inclusões	%V nas inclusões	%S nas inclusões
Ipanema Mursa Fofo Cinzento	48	49	0
Ipanema Mursa Fofo Branco - I	4	4	52
Ipanema Mursa Fofo Branco - II	1	1	57
Cravo Fundido - I	73	0	0
Cravo Fundido - II	~0	~0	21
Grade da casa de Elias Chaves - I	8	4	0
Grade da casa de Elias Chaves - II	0	0	37
Itororó Grade Fundida - I	58	0	0
Itororó Grade Fundida - II	0	0	32

Para as análises das grandes áreas das peças:

Tabela 28 – Porcentagem mássica dos elementos Ti, S e V obtida através da análise de EDS nas grandes áreas analisadas nas peças atreladas a Ipanema.

Peças	Não-Sulfetos		Sulfetos
	%Ti	%V	%S
Ipanema Mursa Fofo Cinzento	0,28	0,34	0,03
Ipanema Mursa Fofo Branco	0,15	0,16	0,20
Cravo Fundido	0,20	0,34	0,09
Grade da casa de Elias Chave	~ 0	~ 0	~ 0
Itororó Grade Fundida	~ 0	~ 0	~ 0

Um outro ponto que pode caracterizar assinatura química é carvão utilizado para o ferro gusa, mineral ou vegetal. Como citado anteriormente, o ferro gusa utilizado na Fábrica de Ipanema era produzido a partir de carvão vegetal [46]. De acordo com Soffritti, C. et al, a presença de menos enxofre possibilita uma maior formação de grafita. [2] Na tabela abaixo, há uma comparação entre os valores de área de grafita encontrados nos materiais analisados neste trabalho e os valores encontrados no estudo de Soffritti.

Tabela 29 – Comparativo entre fração de área de grafita na matriz do estudo realizado por Soffritti e das peças associadas à Fábrica de Ipanema

Dados do estudo de Soffritti			
Parâmetro microestrutural	Segunda metade do século XIX	Primeira metade do século XX	Início do século XXI
Ψ_G (%)	17	14	17

Dados das amostras de Ipanema				
Parâmetro microestrutural	Ferro Fundido Cinzento	Cravo Fundido	Grade da Casa de Elias Chaves	Itororó Grade Fundida
Ψ_G (%)	19	20	13	15

Sendo: Ψ_G , fração de área de grafita na matriz

Percebe-se que a área de grafita nos primeiros materiais são maiores que os resultados apresentados por Soffritti, C., o que fortaleceria a ideia apresentada anteriormente, visto que o ferro obtido através do carvão vegetal possui menos teor de enxofre [23]. Contudo, a área apresentada pelos outros materiais é próxima ao do estudo de Soffritti, tornando essa parte da análise inconclusiva.

No trabalho “Microanálise de inclusões não metálicas de artefatos ferrosos da fábrica de ferro de Ipanema visando estabelecer a assinatura química do seu processo produtivo” realizado por Calcina, E.A.M; Landgraf, F.J.G; Azevedo, C.R.F em 2016 já citado anteriormente, foram realizadas análises de EDS em materiais atrelados a Ipanema, Ponte D. Pedro II (localizada na Bahia e produzida na Escócia); e de artefatos ferrosos de sítios arqueológicos de São Miguel das Missões (Rio Grande do Sul) e de Afonso Sardinha (Sorocaba). [44]

As análises de EDS foram realizadas na fase wustita dos materiais e foram diferenciados pela porcentagem de V_2O_5 e TiO_2 presentes nessa fase, como mostrado na imagem 11 citada anteriormente. [44]

Os resultados desse trabalho revalidam que os teores de titânio e vanádio podem ser uma possível assinatura química dos ferros fundidos produzidos na Fábrica de Ferro de Ipanema.

Da mesma forma, os resultados obtidos nas análises deste trabalho corroboram com o estudo realizado por Maia et al, citado na revisão bibliográfica, que também chegou no resultado de que os teores de titânio podem ser uma característica para diferenciar as origens dos objetos relacionados à Fábrica de Ipanema. [48]

6. Conclusão

Analisando os EDS realizados nas grandes áreas, percebemos que o ferro fundido de Ipanema possui titânio e vanádio; o cravo fundido só possui titânio e os demais não detectaram titânio ou vanádio. Apesar disso, análise das inclusões revelam presença de sulfetos e de carbonetos.

Com isso, pode-se dizer que há grandes chances de o cravo fundido ter sido fabricado na Fábrica de Ipanema, enquanto a Grade de Elias Chaves e Itororó Grade Fundida não foram fabricados lá.

Os resultados apresentados pelo trabalho corroboraram com estudos realizados anteriormente em relação ao ponto de que teores de titânio e vanádio podem ser possíveis fontes de assinatura química dos objetos produzidos na Fábrica de Ipanema que permitam diferenciar o ferro fundido produzidos nela de outras origens.

Não foi possível realizar uma estatística de um número grande de inclusões, as análises realizadas de algumas dessas inclusões de cada amostra mostraram que nas inclusões das peças utilizadas no estudo haviam principalmente três elementos, sendo eles o titânio, o vanádio e o enxofre, separados em duas fases distintas, os dois primeiros em carbonetos e o enxofre em sulfetos.

Em outros estudos do mesmo segmento, o titânio e o vanádio também foram mapeados. O trabalho coloca os teores de enxofre como uma possível fonte de assinatura química das peças de Ipanema. Além disso, não foi possível encontrar uma diferença morfológica que possa diferenciar os sulfetos dos carbonetos, ambos são idiomórficos.

Em relação ao ponto da diferença entre carvão vegetal e carvão mineral como possível assinatura química, os resultados obtidos foram inconclusivos, visto que alguns objetos provenientes do carvão vegetal apresentaram uma maior porcentagem de grafita em sua matriz quando comparado com objetos provenientes do carvão mineral, enquanto outros apresentaram uma porcentagem semelhante.

7. Referências Bibliográficas

- [1] KWASEK, MICHAŁ & PIWEK, ALEKSANDER, Cast Iron in The 19 th Century Building Equipment. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2017. 245. 042086. 10.1088/1757-899X/245/4/042086.
- [2] SOFFRITTI, C., CALZOLARI, L., PEPI, S. ET AL. Metallurgical and Statistical Approaches to the Study of Cast Iron Street Furniture. *Metall Mater Trans A* 52, 1127–1141 (2021). <https://doi.org/10.1007/s11661-021-06135-6>
- [3] P. DOBRASZCZYK: Iron, Ornament and Architecture in Victorian Britain. Myth and Modernity, Excess and Enchantment, Ashgate Publishing Ltd., Farnham, 2014
- [4] N.P.D. SANTOS; A fábrica de ferro São João de Ipanema: economia e política nas últimas décadas do Segundo Reinado (1860-1889). 2009
- [5] ARAUJO, PAULO EDUARDO MARTINS; PICANÇO, JEFFERSON DE LIMA; FARIA, GABRIEL; ZUFFO, MARCELO KNÖRICH; BALZANI, MARCELLO; ROSSATO, LUCA; SASSO, DANIELE FELICE; LANDGRAF, FERNANDO JOSÉ GOMES. Evolução do perfil interno dos altos fornos brasileiros do século XIX , p. 432-456. In: 47º Seminário de Redução de Minérios e Matérias-Primas, São Paulo, 2017.
- [6] F.J.G LANDGRAF; A.G.F.D CASTRO; P.E.M. ARAUJO; L.B. REGALADO. Os canhões de Ipanema: tecnologia, indústria, logística e política em 1840 (a ser publicado).
- [7] BARROS, G. O desenvolvimento do setor siderúrgico brasileiro entre 1900 e 1940: Crescimento e substituição de importações. São Paulo: Estudos Econômicos., v. 45, n. 1, p. 153-183, janeiro-março de 2015
- [8] CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS (CGEE); Modernização da produção de carvão vegetal no Brasil; p. 21-55, 2015
- [9] E. DUBOC; C. J. COSTA; R.F. VELOSO; L.S.OLIVEIRA; A. PALUDO; Panorama Atual da Produção de Carvão Vegetal no Brasil e no Cerrado. Planaltina, DF, 2007

- [10] L.A.H. NOGUEIRA; S.T. COELHO; A. UHLIG. Sustainable charcoal production in Brazil, 2009
- [11] IIMA - International Iron Metallics Association. Pig iron: Overview. Burnham: IIMA, 2018. Disponível em: <<https://www.metallics.org/pig-iron.html>>. Acesso em: 30 jun. 2021
- [12] A.S. LEÃO; A.C. TAVARES; H.L. MARANDUBA; E.S. ALMEIDA; Avaliação ambiental da produção de ferro gusa: revisão sistemática da literatura, bibliometria e patentes. Revista Brasileira de Gestão Ambiental e Sustentabilidade, 2020
- [13] SILVA, J.B.A, Memoria economica e metallurgica sobre a fabrica de ferro de Ypanema Sorocaba 1820, Sorocaba-SP, 1 de setembro de 1822
- [14] Produção de carvão vegetal: desafios e oportunidades. Disponível em <<https://www.inflor.com.br/producao-de-carvao-vegetal-desafios-e-oportunidades/>>. Acesso em: 07 nov. 2021
- [15] EPE (Empresa de Pesquisa Energética); Balanço Energético Nacional (BEN) 2020: Ano base 2019
- [16] M.A DÍEZ, R ALVAREZ, C BARRIOCANAL, Coal for metallurgical coke production: predictions of coke quality and future requirements for cokemaking, International Journal of Coal Geology, Volume 50, Issues 1–4, 2002, Pages 389-412, ISSN 0166-5162,
- [17] K.H.J. BUSCHOW, R. CAHN, M. FLEMINGS, B. ILSCHNER, E. KRAMER, S. MAHAJAN, AND P. VEYSSIERE: Encyclopedia of Materials: Science and Technology, Pergamon Press Ltd., Oxford, 2001.
- [18] DAVIS, J.R.: ASM Specialty Handbook, Cast Irons, ASM International, Materials Park, OH, 1996.
- [19] R. EVANS; V.P. ASTAKHOV AND S. JOKSCH. Metalworking Fluids (MWFs) for Cutting and Grinding. p.23–78, 2012
- [20] D. H. DEAN. The American Cane Mill: A History of the Machines, the Manufacturers, Sugar Cane and Sorghum, McFarland & Company, 2010, p.351

- [21] E. B DE AZEVEDO. Engenhos do Recôncavo Baiano, Monumenta, 2009 , p.241
- [22] B.W. HIGMAN. Jamaica Surveyed: Plantation Maps and Plans of the Eighteenth and Nineteenth Centuries, University Press of the West Indies, 2001, p.324
- [23] E.M.D.S. RIZZO; Processo de fabricação de ferro-gusa em alto-forno, ABM, 2009, p. 150
- [24] ARAÚJO, G. M. DE. Normas regulamentadoras comentadas: legislação de segurança e saúde no trabalho: Gerenciamento Verde Editora, 2005 p. 1020. ISBN 9788599331316
- [25] Técnico e mineração. Disponível em <<https://tecnicoemineracao.com.br/carvao-mineral-no-brasil-e-no-mundo>>. Acesso em: 10 jul. 2021
- [26] SINDIFER – Sindicato da Indústria de Ferro no Estado de Minas Gerais. Anuário Estatístico 2020 – ano base 2019. Belo Horizonte – MG, 2020.
- [27] The Free Dictionary [Internet]. "chemical signature". American Heritage® Dictionary of the English Language, Fifth Edition, Houghton Mifflin Harcourt Publishing Company, 2011 [cited 10 Jul. 2021]. Available from: <https://www.thefreedictionary.com/chemical+signature>
- [28] LANDGRAF, F.J.G., TSCHIPTSCHIN, A. P.; GOLDENSTEIN, H. Notas sobre a história da metalurgia no Brasil (1500-1850), ed. UNESP, São Paulo, 1995.
- [29] S. GODFRAIND, R. PENDER, AND B. MARTIN: Metals—English Heritage, Ashgate Publishing Ltd., Farnham, Practical Building Conservation, 2012
- [30] R.F. TYLECOTE: The early History of Metallurgy in Europe, Longman Inc., New York, 1987
- [31] C. SOFFRITTI, L. CALZOLARI, A. BALBO, M. CHICCA, R. BASSI NERI, A. NERI, L. BAZZOCCHI, AND G.L. GARAGNANI: Cast iron street furniture: A historical review. Endeavour, 2020, vol. 44, pp. 1–15.

- [32] N.C. COX: Ind. Archaeol. Rev., 1990, vol. 12, pp. 127–144
- [33] R. BASSI, L. BAZZOCCHI, Cast iron artefacts for city décor: a list of the principal typologies, in So light and yet a metal -- The art of cast iron in the 19th and 20th centuries, Barbieri Selvaggi Editori, Manduria, 2011
- [34] Histoire des bourses de valeurs. Disponível em <https://www.wikiwand.com/fr/Histoire_des_bourses_de_valeurs>. Acesso em: 11 jul. 2021
- [35] Charlton F.; Blakelock, E.; Martinón-Torres M.; Young, T. Investigating the production provenance of iron artifacts with multivariate methods. Journal of Archaeological Science. Vol. 39, p. 2280-2293, 2012.
- [36] BLOEM J. Ofício ao Ministro Secretário d'Estado dos Negócios de Guerra, Conde de Lages. São João de Ipanema, 27 de Abril de 1840. Arquivo Nacional, série guerra IG518.Pasta 1840.
- [37] ROBERTSON, E.G; ROBERTSON, G. Cast Iron Decoration: A World Survey (First Edition), Thames & Hudson, 1977
- [38] RUNDMAN, K.B., IACOVIELLO, F. Cast Irons, Reference Module in Materials Science and Materials Engineering, 2016, 1-11.
- [39] J.W. MARTIN, in Materials for Engineering (Third Edition), 2006
- [40] RAMESH SINGH, Applied Welding Engineering (Third Edition), 2020, Pages 61-76
- [41] Ferro Fundido. Disponível em <<https://www.encimat.cefetmg.br/2017/12/12/ferro-fundido/>>. Acesso em: 17 set. 2021
- [42] CHIAVERINI, V. Aços e ferros fundidos. São Paulo: ABM. 7º ed. 1996.
- [43] LANDGRAF, F J.G; ARAÚJO, P.E.M; REGALADO, L.B; MAIA, R.R; AZEVEDO, C.R.F. Preservação da Fábrica de Ferro de Ipanema e a análise microestrutural arqueológica de seus objetos, 2017
- [44] CALCINA, E.A.M; LANDGRAF, F.J.G; AZEVEDO, C.R.F. Microanálise de inclusões não metálicas de artefatos ferrosos da fábrica de ferro de Ipanema

visando estabelecer a assinatura química do seu processo produtivo, 71º Congresso Anual abm week 2016, 2016

[45] Iron & Steel Casting Market Size – Global Market Insights. Disponível em <<https://www.gminsights.com/industry-analysis/iron-and-steel-casting-market>>. Acesso em: 26 out. 2021

[46] DUPRÉ, L. Anais da Escola de Minas de Ouro Preto – Memória sobre a Fabrica de Ferro de S. João de Ipanema, 1884, vol. 4. pp..38-68

[47] KÜHL, B.M. Arquitetura do Ferro e Arquitetura Ferroviária em São Paulo – Reflexões sobre a sua Preservação, Ateliê Editorial, 1998, pp. 22-83

[48] MAIA, R.R.; DIAS, M.S.; AZEVEDO, C.R.F.; LANDGRAF, F.J.G. Archaeometry of ferrous artefacts from Luso-Brazilian archaeological sites near Ipanema River, Brazil. REM, Revista Escola de Minas, Vol.2, 187-193, 2015

[49] História Vila Itororó. Disponível em <<https://vilitororo.prefeitura.sp.gov.br/index.php/historia/>>. Acesso em: 30 out. 2021

[50] BLAIR, M.; MONROE, W. Fundido ou Forjado? Uma avaliação realística, Steel Founder's Society of America, Barrington Illinois

[51] HASSENFRATZ, JEAN-HENRI. La Sidérotechnie, ou l'art de traiter les minéraux de fer, pour en obtenir de la fonte, du fer et de l'acier. Paris: Firmin Didot, tomo Segundo, 1812. Disponível em: <http://bavarica.digitale-sammlungen.de>