

EDUARDO HENRIQUE BERTIN

Caracterização química comparativa de inclusões de wustita em ferro
refinado do século XIX

Trabalho de formatura apresentado
à Escola Politécnica da Universidade de
São Paulo

Departamento de Engenharia Metalúrgica e
de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Fernando José Gomes
Landgraf

São Paulo

2017

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

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho em especial à minha família, que me deu toda a base para que eu pudesse estar aqui e à minha namorada, que insistiu comigo até o fim, que acreditou em mim quando nem eu mesmo acreditava mais. Sem eles, este trabalho não existiria.

Dedico também ao meu orientador, Prof. Dr Fernando José Gomes Landgraf e a todos os envolvidos no grande projeto de arqueometalurgia deste departamento, os presentes, os que já deixaram sua contribuição e aos que ainda farão parte dele.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por me dar a principal motivação e força para não desistir dos meus sonhos e me ensinar a ser melhor.

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Fernando José Gomes Landgraf por me apresentar a este assunto tão interessante, me ajudar no processo e a incentivar a pensar sobre o trabalho como um grande projeto

Agradeço aos professores que aceitaram compor minha banca de avaliação pela disponibilidade e interesse, o Prof. Dr. Augusto Câmara Neiva e o Prof. Dr. Cesar Roberto De Farias Azevedo.

Agradeço ao Élmer Mamani Calcina e ao Rafael Rocha Maia pela disponibilização de dados para referência deste trabalho.

Agradeço a José Veríssimo S. dos Santos e ao Cassio Junqueira da Silva pela ajuda com os ensaios de MEV e EDS.

RESUMO

BERTIN, E. H. **Caracterização química comparativa de inclusões de wustita em ferro refinado do século XIX**. 2017. 70f. Trabalho de formatura - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2017

A composição das inclusões de wustita presentes em grande quantidade em amostras de ferro refinado produzida no meio do século XIX na fábrica de Ipanema ilustra a metodologia de processo utilizada na produção deste material. A descrição das técnicas utilizadas na redução em alto-forno e refino em forjas próprias da época anterior aos fornos Bessemer relaciona-se com a distribuição das escórias nas inclusões não-metálicas. O estudo particular da composição de titânio e vanádio dissolvidos nas wustitas mostra uma marca característico desta fábrica, pela composição do minério e pelo caminho percorrido por estes elementos no material durante o processo. Eles estão presentes apenas na wustita, sem qualquer traço na matriz metálica ou em inclusões de outras fases. Escórias de alto forno e de refino contém os elementos e são adicionadas ao material durante o refino. Um tipo particular de inclusão de wustita (isolada e espalhada) mostrou conter uma proporção de Ti e V constante e semelhante entre as amostras analisadas, sendo a principal conclusão do trabalho. Novas perguntas e hipóteses surgiram com os resultados inspirando continuações para este trabalho.

Palavras-chave: Arqueometalurgia. Wustita. Titânio. Vanádio.

ABSTRACT

BERTIN, E. H. **Comparative chemical characterization of wustite inclusions in refined iron made in the XIX century**. 2017. 70f. Trabalho de formatura - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2017

The chemical composition of wustite inclusions, found in large quantities in refined iron made in the middle of the XIX century at the Ipanema factory, brings their process methodology to light. The description of the techniques used in the reduction at the blast furnace and in the pre-bessemer finery forge can relate to the slags inclusions distribution. The study of the Ti and V composition solved in the wustite inclusions shows a characteristic trace of this particular factory, knowing the mineral composition and their path along the process. Those two elements are found only in wustite, with no trace in any other phase. Blast furnace and finery slags have those elements in their composition and they are added to the material during the finery phase. A particular wustite inclusion type (isolated and dispersed) showed a constant proportion of Ti and V between the studied samples, being the main conclusion of this thesis. New questions and hypothesis came up with the results, inspiring continuations to this present work.

Palavras-chave: Archaeometallurgy. Wustite. Titanium. Vanadium.

SUMÁRIO

1.	Introdução	1
1.1.	O problema da identificação de origem dos artefatos históricos.....	1
2.	Objetivos	4
3.	Revisão bibliográfica	5
3.1.	A Real Fábrica de Ferro São João de Ipanema (RFFSJI)	5
3.1.1.	Fundação e início.....	5
3.1.2.	Características gerais da fábrica.....	5
3.1.3.	Desenvolvimento e fim da usina	8
3.2.	A redução do minério de ferro.....	9
3.2.1.	O processo indireto	10
3.3.	O refino	12
3.4.	A wustita.....	15
4.	Materiais e métodos	17
4.1.	Materiais	17
4.1.1.	Ferro maleável, caldeado, fibroso e granulado.....	17
4.1.2.	Amostras de referência	19
4.2.	Métodos	19
4.2.1.	Preparação das amostras	19
4.2.2.	Caracterização microestrutural.....	20
4.2.3.	Análise comparativa dos resultados de EDS	21
5.	Resultados e discussão	23
5.1.	Microestruturas.....	23
5.1.1.	Inclusões aglomeradas	23
5.1.2.	Inclusões isoladas de wustita	26
5.2.	Resultados de EDS.....	30
5.2.1.	Amostra 132	31
5.2.2.	Amostra 134	37

5.2.3.	Matriz metálica.....	44
5.3.	Comparações de composição e correlações.....	44
5.3.1.	Dentro da amostra 132	44
5.3.2.	Dentro da amostra 134	46
5.3.3.	Comparações entre amostras de inclusões isoladas.....	48
5.4.	Composição de amostras de referência.....	50
5.5.	Comparações com a literatura	51
6.	Considerações finais.....	54
6.1.	Conclusões.....	54
6.2.	Sugestões para novos trabalhos	55
7.	Bibliografia	56
Anexo 1 – Figuras e resultados de microanálises EDS		58
Amostra 132		58
Amostra 134		60

1. Introdução

1.1. O problema da identificação de origem dos artefatos históricos

Ao serem encontrados objetos arqueológicos de interesse, diversas razões motivam o interesse em caracterizá-los e a conhecer o máximo possível sobre suas características, origens e importâncias. As razões podem vir do estudo sobre um determinado povo, do estudo da história da produção ou uso do objeto ou ainda de resolver contendas sobre sua real origem ou detectar fraudes.

Com o desenvolvimento das técnicas contemporâneas de caracterização, estes estudos foram se tornando mais comuns e capazes de gerar resultados mais completos e aprofundados. As variedades de espectroscopia, os microscópios eletrônicos, difração de raios-X são as mais proeminentes ferramentas, as quais possibilitaram essa maior compreensão das estruturas dos materiais. O conhecimento histórico sobre as técnicas de fabricação e ferramentas que envolveram o objeto de estudo está fortemente ligado com estes trabalhos. Auxilia compreender os detalhes envolvidos e suas consequências nos produtos finalizados.

Esses fatores são aplicados em outros estudos análogos com bons resultados. É possível citar, como exemplo, um estudo sobre artefatos de cobre e latão do oriente médio (ASHKENAZI; TAXEL; TAL, 2015). Estudaram as composições e microestruturas dos materiais encontrados, procurando padrões e avaliando suas características e defeitos. Combinaram os dados com as informações arqueológicas sobre os costumes daquele povo, o estado dos objetos encontrados e o conhecimento sobre as técnicas metalúrgicas existentes e suas influências no estado do produto final. Várias conclusões importantes foram alcançadas. Pelas diferenças consideráveis na origem e tratamento dos metais foram notadas entre os objetos, foi possível concluir que haviam poucas e pequenas oficinas na região e que utilizavam técnicas e materiais de origem diferentes, descartando outras hipóteses.

Já em um estudo com materiais mais modernos (séculos XIV-XIX), os pesquisadores (MURALHA; REHREN; CLARK, 2011) estudaram amostras de escória de ferro africanas, vindas de redução direta. Procuravam encontrar um

caminho para interpretar e reconstruir as operações utilizadas na fabricação deles, assim como as condições de redução do forno durante o resfriamento. Realizaram este objetivo por meio do estudo da composição química das inclusões de escória e do estudo morfológico dos óxidos formados, comparando com o mineral disponível na região. Dentre suas conclusões, ressaltaram uma importante correlação entre as sutis diferenças nas morfologias das inclusões não metálicas com as condições de resfriamento do forno.

Na Escola Politécnica da USP, alguns trabalhos nesta área em temas relacionados a este já foram realizados, entre artigos, trabalhos de formatura e teses de mestrado.

Mario Pedroni (PEDRONI, 2008) pesquisou amostras de ferro fabricado por processo direto no sítio São Francisco Xavier da Chapada no século XVIII. Era o processo utilizado no Brasil até construírem os primeiros altos-fornos no começo do século XIX. O trabalho mostrou as diferenças de qualidade entre dois materiais que possuíam valor comercial diferentes, embora tivessem disponíveis os mesmos materiais e meios para serem produzidos. Isso através da análise química e microestrutural, mostrando que houveram diferenças nos métodos empregados na fabricação deles.

Anna Stein (STEIN, 2013) reuniu as técnicas de redução e de refino na produção de ferro no momento de transição entre os fornos baixos e altos, mostrando a realidade brasileira do fim do século XVIII e do começo ao fim do século XIX. Ressaltou as diferenças nos produtos obtidos em microestrutura e composição química.

Rafael Maia (MAIA, 2014) fez uma extensa análise de amostras feitas com o minério do morro de Aracoiaba, provenientes da Fábrica de Ipanema e do sítio de Sardinha, caracterizando, aço, gusa, minério e escórias. Análises de EDX produziram dados que, tratados estatisticamente, mostraram quais amostras foram produzidas por redução direta ou indireta. Este trabalho consolidou a importância do estudo das composições das inclusões de escória como ferramenta na definição do processo de manufatura de artefatos ferrosos históricos.

Érika León (LEÓN, 2015) analisou amostras produzidas na Fábrica de Ipanema, já utilizando de altos fornos. Ela produziu macro e micrografias dessas amostras, medindo frações volumétrica de inclusões não metálicas e ensaios de micro dureza. Esta pesquisa foi uma das precursoras diretas deste trabalho.

Élmer Calcina, em sua tese de mestrado (CALCINA, 2016), foi quem primeiro estudou a composição química das inclusões não-metálicas das amostras de ferro de Ipanema e também de outros lugares, complementando também o trabalho de León (LEÓN, 2015). É a principal referência deste trabalho.

2. Objetivos

Calcina (CALCINA, 2016) analisou inclusões de escória de 9 amostras arqueometalúrgicas com diferentes origens. Ele fez uma varredura por suas amostras, agregando informações de composição e microestrutura e, utilizando de um método estatístico, classificou seus resultados fazendo agrupamentos por similaridades.

Um desses grupos era a presença de Ti e V em dendritas de wustita, particularmente nas amostras vindas da Real Fábrica de Ferro São João de Ipanema (ou Ipanema).

Este trabalho propõe a investigação da composição de dendritas de wustita presentes em inclusões não metálicas dentro duas amostras de Ipanema.

Os dados serão classificados e comparados por tipos de inclusão (wustitas isoladas, dentro da matriz metálica e wustitas no seio de poças de escória), dentro da mesma amostra e entre amostras.

Com isso, é proposta uma metodologia para ajudar a compreender melhor a formação destas inclusões, clarificando os métodos utilizados na fabricação destes materiais e suas influências na microestrutura e composição.

3. Revisão bibliográfica

Nesta revisão, os tópicos abordarão os conhecimentos relacionados ao trabalho. Começando pela descrição dos processos originários das amostras estudadas e

3.1. A Real Fábrica de Ferro São João de Ipanema (RFFSJI)

3.1.1. Fundação e início

A região histórica onde funcionou a fábrica é situada na cidade de Iperó, Estado de São Paulo, região de Sorocaba. Foi fundada em 1810 pelo então Capitão Frederico L. M Varnhagen, por ordem da coroa portuguesa. Os altos-fornos foram inaugurados, na produção de ferro gusa, em 1818 (VERGUEIRO, 1858, seq. 11). Foi a primeira siderúrgica brasileira a trabalhar com altos-fornos e refino. Dali vieram as amostras utilizadas neste trabalho.

O minério provinha da mesma região, do morro de Araçoiaba. O sueco Hedberg, primeiro diretor da fábrica, classificou o minério como de maior riqueza do que o utilizado em sua terra natal. Porém, o carvão obtido das matas virgens da região era demasiado denso para o refino, embora melhor para fundir o ferro cru. O diretor, não sabendo utilizar-se destes fatores com eficiência, junto com outros problemas administrativos, foi substituído pelo Capitão-engenheiro Varnhagen, o projetista da planta (VERGUEIRO, 1858, seq. 6). Ele era alemão naturalizado português. Os metalurgistas suecos foram então substituídos por alemães, dando nova cara ao trabalho e atingindo o sucesso.

Neste período inicial, a produção anual de cada um dos dois altos-fornos era de 25750 arrobas, equivalente a aproximadamente 380 toneladas de ferro gusa. Porém, as seis forjas de refino disponíveis, juntamente com 3 malhos conseguiam refinar apenas 18 mil arrobas (265 toneladas) de ferro, gerando 12 mil arrobas (177 toneladas) de ferro maleável. Havia então, sobras de ferro cru, utilizado de outras formas (VERGUEIRO, 1858, seq. 12).

3.1.2. Características gerais da fábrica

Os altos-fornos possuíam cerca de 8 metros de altura. Por ventaneira única passava o ar impulsionado por três foles de trabalho hidráulico. A carga

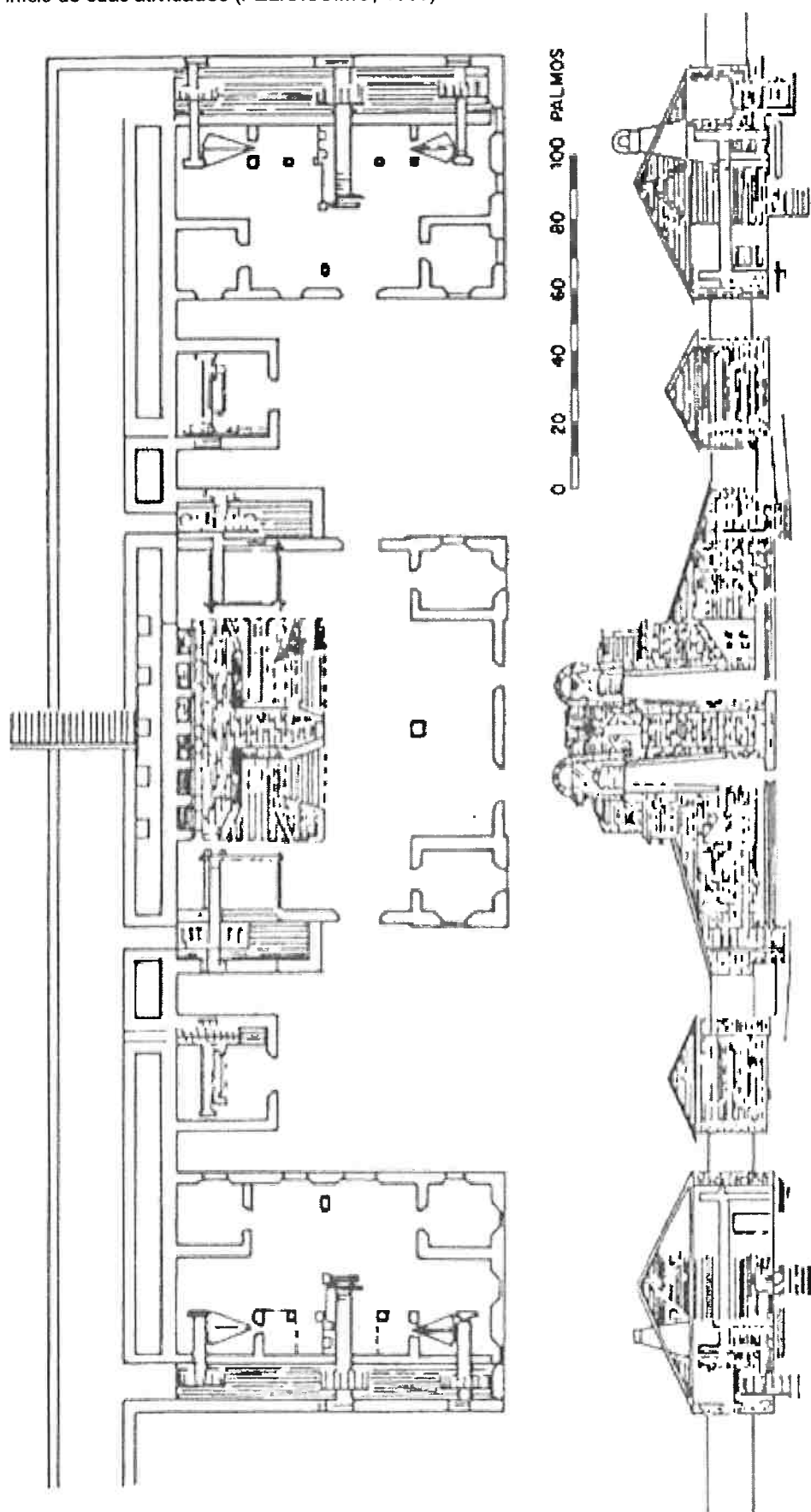
era composta de minério tratado, carvão, lenha, escória de refino e calcário. Em média, a produção consumia 12.5 quilogramas de carvão por quilograma de gusa produzido. A Figura 1 mostra uma foto recente deste alto-forno.

Figura 1 - Alto-forno de Ipanema, construído em 1818. Fotografia fornecida por Elmer Mamani Calcina.



Este, era lingotado em peças de 45 quilogramas para serem refinados. De acordo com (FELICÍSSIMO, 1969), o refinamento era feito por técnicas típicas portuguesas, consumindo ali 17 quilogramas de carvão por quilograma de ferro, em média. A Figura 2 mostra a planta da fábrica no período.

Figura 2 - Planta da Real Fábrica de Ferro São João de Ipanema com seus altos-fornos e refinarias no início de suas atividades (FELICÍSSIMO, 1969)



Estes altos-fornos operaram até 1926, mas com baixa eficiência. O desenvolvimento sucessivo de novas técnicas na Europa, desde o crescimento dos fornos atingindo 15 metros no meio do século, novos meios de ventilação e de pré-aquecimento do ar, até o grande salto com o surgimento dos processos Bessemer e Siemens na segunda metade do século foram todos fatores que prejudicaram a competitividade dos materiais produzidos ali (VARGAS, 1994).

O processo de operação contínua do alto-forno era exigente e difícil de controlar e encontrar as configurações ideais. A falta de mestres com experiência levou Varnhagen a fazer vários testes, comparando resultados no uso de diferentes proporções no uso da matéria prima, na produção do carvão e na ventilação do forno. Demonstrou serem numerosos os fatores que definem a composição e microestrutura do ferro produzido (VARGAS, 1994).

3.1.3. Desenvolvimento e fim da usina

O Barão de Eschwege, que produzia ferro em Minas Gerais na mesma época, mantinha contato com Varnhagen por cartas, trocando ideias e experiências. Divergiam em questões de expansão e formação da indústria e transmissão de conhecimento no país. Varnhagen propôs fazer de Ipanema uma fonte de abastecimento para as províncias próximas e a fundação de escolas técnicas, visto que não haviam cursos de engenharia no Brasil até então. Especializações eram possíveis apenas indo para a Europa. Eschwege contra argumentou a partir de suas tentativas fracassadas (PIZOL, 2009).

De qualquer maneira, as ideias não vingaram Varnhagen se desligou da usina em 1820. Ele conseguiu produzir ferro de razoável qualidade, porém não houve mercado suficiente para compensar os gastos para isso. A população era baixa e não haviam grandes manufaturas locais. Eschwege era da opinião de que seria mais sustentável economicamente a manutenção de pequenos fornos espalhados pelas províncias, tanto para produtores e compradores (ESCHWEGE, 1979).

A decadência e baixa na usina se estendeu até o ano de 1865, com a guerra do Paraguai iniciada. Uma reorganização completa foi aprovada, pretendendo fazer dela um centro industrial com alta produção. Produtos ferrosos de vários tipos foram produzidos, com a maior qualidade que já tiveram

até então. Era a única siderúrgica do país, com produtos de qualidade comparáveis aos europeus. Porém o custo era alto, não sendo bem sustentado no pós-guerra. A fábrica fechou no período republicano, em 1895. (DUPRE, 1885; VARGAS, 1994)

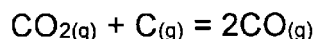
Os desafios eram grandes e a maior parte das relações críticas vigentes entre a produção de gusa e refino da época ainda é desconhecida pelos pesquisadores. Por isso são objetos recorrentes de pesquisa histográfica e metalúrgica (ARAÚJO; SPORBACK; LANDGRAF, 2010).

3.2. A redução do minério de ferro

O Sistema Fe-C-O

O estudo do sistema ternário Fe-C-O e dos sistemas binários formados entre eles irão prover base ao conhecimento termodinâmico e cinético sobre os processos de redução dos óxidos de ferro.

O sistema C-O é o mais simples envolvido, mas o mais importante para os processos metalúrgicos. Não à toa, foi largamente estudado ao longo da história e os dados conhecidos são de boa precisão. O equilíbrio CO-CO₂ pode ser descrito pela equação:



Ali coexistem duas fases, gás e grafita. O equilíbrio pode ser descrito nas diferentes proporções pelas variáveis temperatura e pressão total sistema (TAMBASCO, 1985, seq. 2).

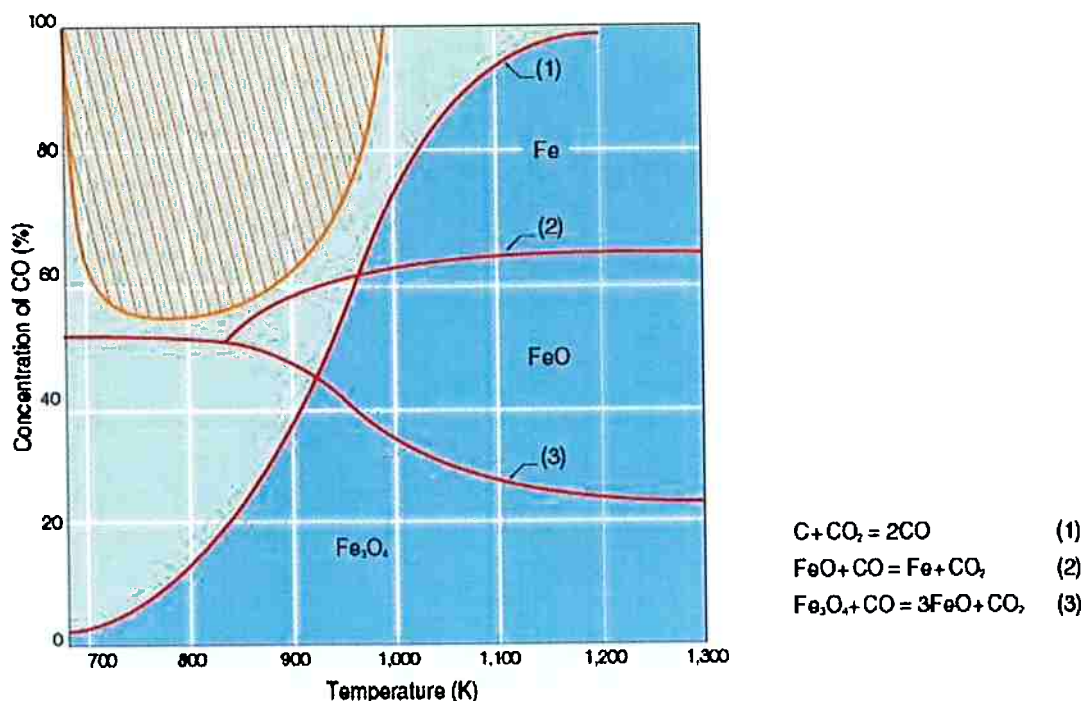
A curva (1) na Figura 3 mostra o equilíbrio de Boudouard. A região abaixo da curva corresponde à formação de monóxido de carbono, formando a atmosfera redutora necessária ao processo. Quando a concentração de CO está acima da curva, ocorre a dissociação em CO₂ e carbono, que será depositado. A porção rachurada da figura, região superior esquerda, mostra a região onde esta reação ocorre em um nível relevante. Pois a baixas temperaturas e concentrações de CO a reação é tão lenta que seus efeitos são considerados desprezíveis (MORITA et al., 1997).

As curvas (2) e (3) relacionam o ferro com o sistema C-O, considerando suas três composições mais comuns na situação. Consistem em ferro metálico

(Fe), wustita (FeO) e magnetita (Fe₃O₄). A figura também mostra uma coexistência destas três fases com CO e CO₂.

Na região propícia à redução (abaixo da curva 1), é notável que em temperaturas superiores a 1000K é possível atingir a redução de magnetita a ferro metálico em situação onde existe equilíbrio entre monóxido e dióxido de carbono (MORITA et al., 1997).

Figura 3 - Curva de Boudouard para três reações no sistema ternário Fe-C-O. Eixo vertical: Concentração de CO (%). Eixo horizontal: Temperatura (K). Três curvas superpostas, relacionando os elementos (MORITA et al., 1997)



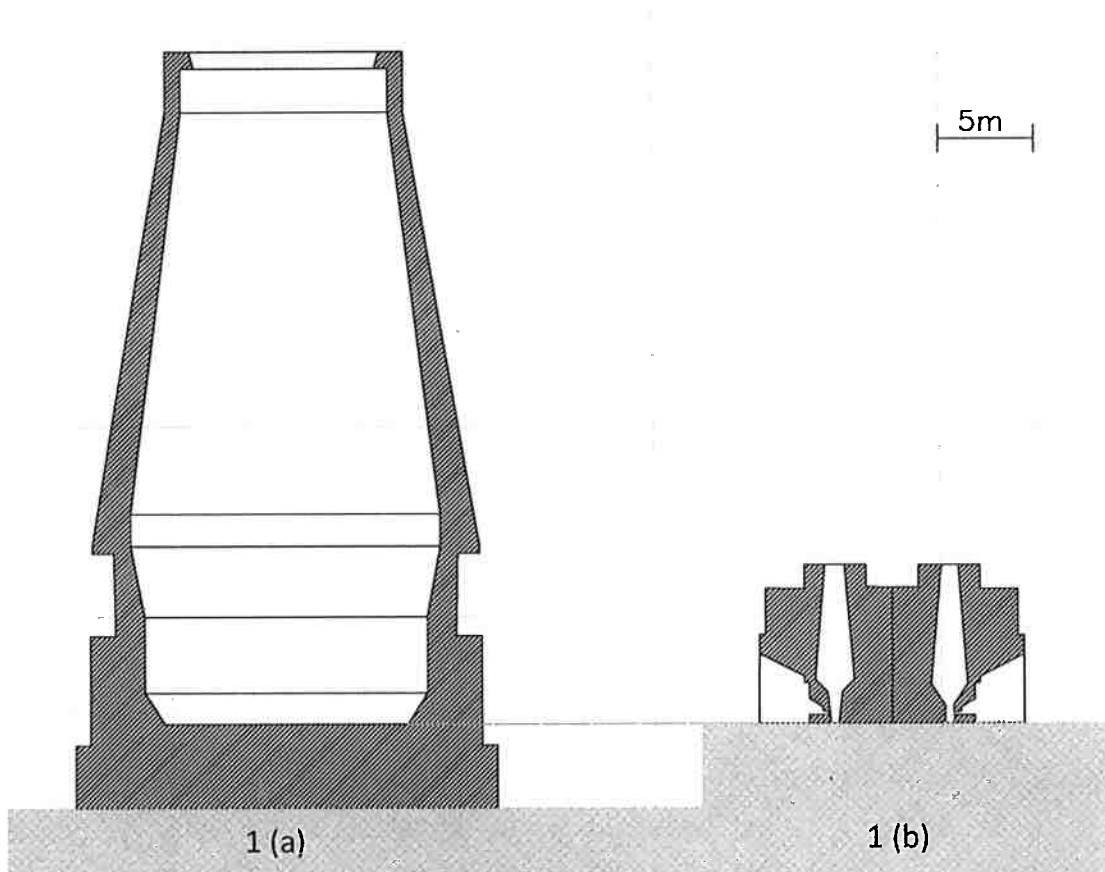
3.2.1. O processo indireto

A redução indireta do minério de ferro é realizada através do alto-forno, produzindo ferro gusa, que é uma liga metálica composta majoritariamente de ferro (Fe), carbono (C), silício (Si), enxofre (S), fósforo (P) e manganês (Mn). O produto é frágil e não dúctil e irá passar por um segundo tratamento, o refino. Este irá fundi-lo novamente e remover o carbono e as impurezas que comprometem suas propriedades (COLPAERT, 2008).

Os altos-fornos do período de Ipanema são consideravelmente menores que os atuais. A Figura 4 mostra em escala a diferença de tamanhos entre o forno típico do começo dos anos 2000 e os dois fornos gêmeos de Ipanema. Estes possuíam um tamanho típico para a época – 8m de altura. Seu formato

envolvia dois troncos de cone unidos pelo maior diâmetro, de aproximadamente 2m. O equipamento trabalhava com duplo fluxo em contracorrente através deste diâmetro. Pelo topo, minério e carvão são adicionados e vão descendo conforme o carvão é queimado. O ferro demora algumas horas até chegar no cadinho, na parte inferior do forno. É por ali que sai o ferro líquido. Ar é soprado a 0.5m da base do forno através de duplo algaraviz (tubo soprador), isto já considerando que o material foi produzido já no tempo de Mursa, quando o segundo algaraviz já estava instalado. Este irá reagir com o carvão (combustão), produzindo os agentes redutores do processo de formação do gusa (DUPRE, 1885; LANDGRAF et al., 2017).

Figura 4 - (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 (LANDGRAF et al., 2017).



3.3. O refino

O refino é a penúltima etapa de processamento do ferro a ser vendido em barras, chamado na época de ferro maleável, se considerarmos que o forjamento ou laminação para chegar ao produto final seja a última etapa.

O processo era realizado em um processo similar ao estiriano, realizado por operários refinadores vindos desta região da Áustria. As duas amostras que são objeto deste estudo devem ter sido produzidas nesse processo. O forno utilizado, esquematizado na Figura 5, possuía duas fornalhas e com sistemas de aproveitamento de gases quentes para o aquecimento do ferro. Havia uma câmara abobadada logo acima das barras de ferro que seriam laminadas, a qual denominaram "revérbero" (DUPRE, 1885).

O cadinho de forja é o recipiente onde ocorria o processo de retirada de carbono. Era revestido com chapas de ferro. No processo, o ferro gusa entrava com cerca de 4% de carbono, fundindo a 1200°C para sair com menos de 0.2%, com ponto de fusão de 1520°C. A temperatura máxima atingida pelo forno não era maior que 1300°C, portanto o ferro ia solidificando no decorrer do processo de perda de carbono, retendo parte da escória entre sua composição (LANDGRAF; ARAUJO; DA SILVA, 2017).

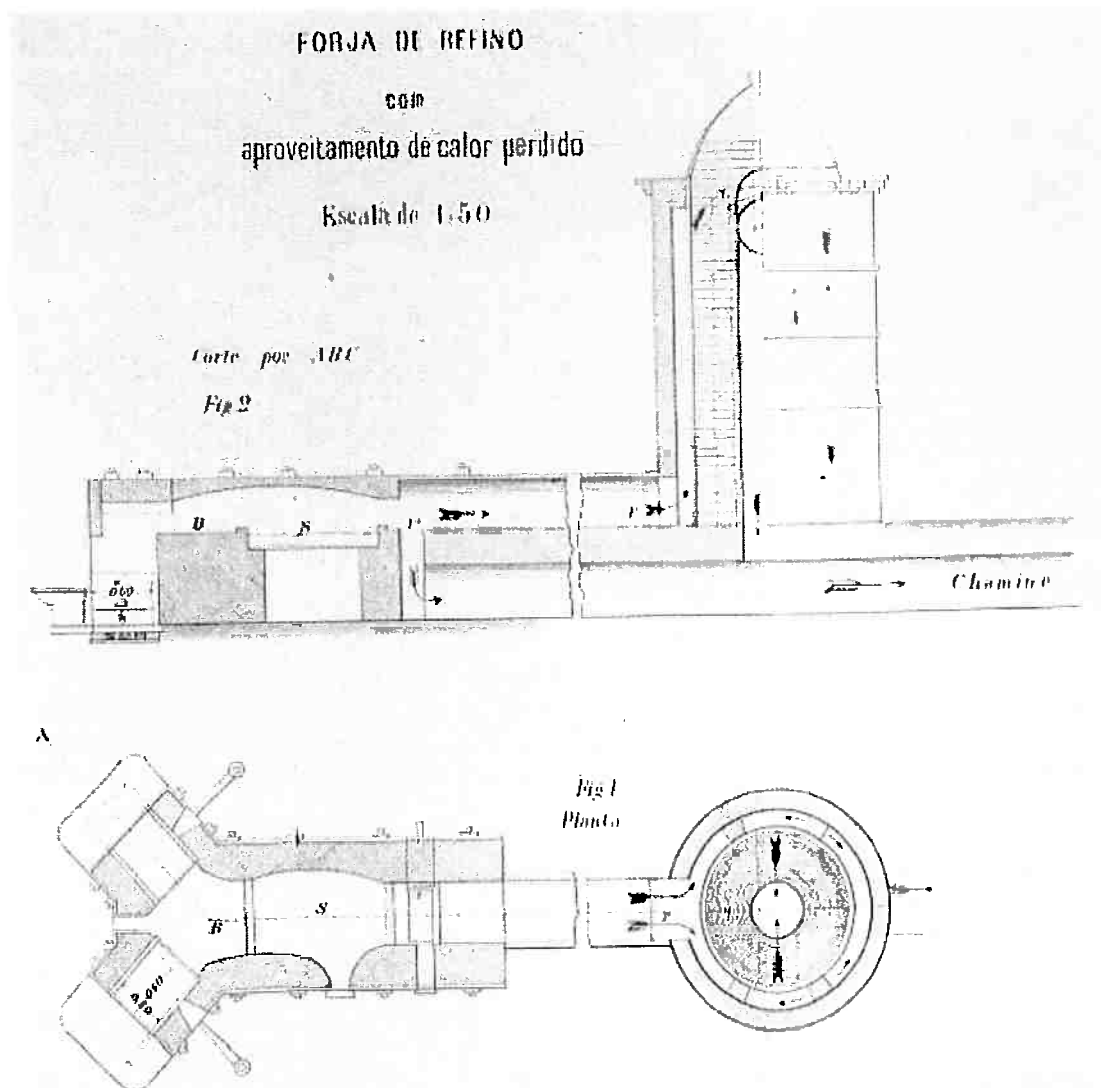
Seguem então algumas definições, de acordo com a terminologia utilizada por Dupre (DUPRE, 1885).

Nesta forja, além do refino do ferro gusa, também ocorria o reaquecimento da lupa, a qual iria se alongada nos martelos-pilões. A lupa se trata de um aglomerado de ferro metálico com escória, resultado da solidificação precoce do ferro em refinamento.

Ar é soprado para intensificar a queima do carvão através de um tubo denominado algaraviz. Também por ele, ar é soprado sobre o ferro para promover a oxidação do carbono.

Ao encontrar e passar pela chapa, alguns óxidos de ferro e outros contaminantes solidificam, formando uma crosta aderida à chapa. São úteis como fonte de oxigênio na reação com o gusa liquefeito.

Figura 5 - Forno de Refino Estiriano em Ipanema, Brasil (DUPRE, 1885)



A carga de gusa de aproximadamente 65kg era adicionada juntamente com "uma pá" de escórias ricas, para então ser coberta de carvão grosso e ser sujeita a um vento leve. Assim, o carvão era aquecido para fundir o gusa e as escórias, promovendo reação entre eles e descarbonetando o ferro. (DUPRE, 1885).

Com menos de uma hora de processo, escórias mais fluidas (escórias "cruas"), ricas em sílica (vinda da escória adicionada sobre o ferro gusa e também da escorificação dos resíduos agregados à lupa), são retiradas do forno. Em seguida, o ferro é exposto à ação do algaraviz. Em curtos intervalos, são sucessivamente alternadas as ações de exposição do ferro à sopragem e novas adições de escória rica e coberturas de carvão. Isto segue por cerca de 1 hora e

30 minutos, até que a escória esteja suficientemente viscosa. (DUPRE, 1885; LANDGRAF; ARAUJO; DA SILVA, 2017).

Logo após, o vento é intensificado e uma vareta é reintroduzida, para fazer correr as escórias mais viscosas (escórias "cozidas"). Já possuem mais de 80% de óxido de ferro em sua composição, possuindo alta densidade e ocupando a região inferior do cadinho. Com a escória removida, a lupa já está formada e será batida pelos martelos a vapor (DUPRE, 1885; LANDGRAF; ARAUJO; DA SILVA, 2017).

Neste estágio, a remoção de carbono já está quase completa. A escória está bastante rica em óxido de ferro, de alta densidade e viscosidade. São adicionadas as carepas resultantes das marteladas à lupa. Ainda no fogo, a lupa é limpa de cinzas e virada para que a escória ainda líquida na cavidade feita pelo jato de vento escorra. Dali ela é retirada do cadinho e levada para o martelo pilão para ser aglomerada. Toda a operação dura cerca de 90 minutos (DUPRE, 1885).

A partir daí, a lupa é golpeada pelo martelo pilão, ganhando forma característica de paralelepípedo. A descrição da operação diz que eram dados muitos golpes por minutos. E assim, a escória é aos poucos eliminada da massa de lupa (LANDGRAF; ARAUJO; DA SILVA, 2017).

Ao fim do martelamento, a lupa retorna ao forno de refino. É coberto com carvão e aquecido ao "vermelho branco". Com isso, era levado para ser espichado no martelo cauda, uma ponta de cada vez. Com a primeira ponta feita, voltava ao forno para retornar à temperatura de trabalho e só então era levada de volta ao martelo para ter a outra ponta trabalhada (DUPRE, 1885; LANDGRAF; ARAUJO; DA SILVA, 2017).

O processo pode então ser resumido em 4 partes:

- Química – Fusão do gusa e oxidação
- Física – Consolidação da lupa no martelo de pilão, espremendo parte da escória para fora da lupa
- Reaquecimento da lupa
- Transformação em barra por espichamento no martelo de cauda

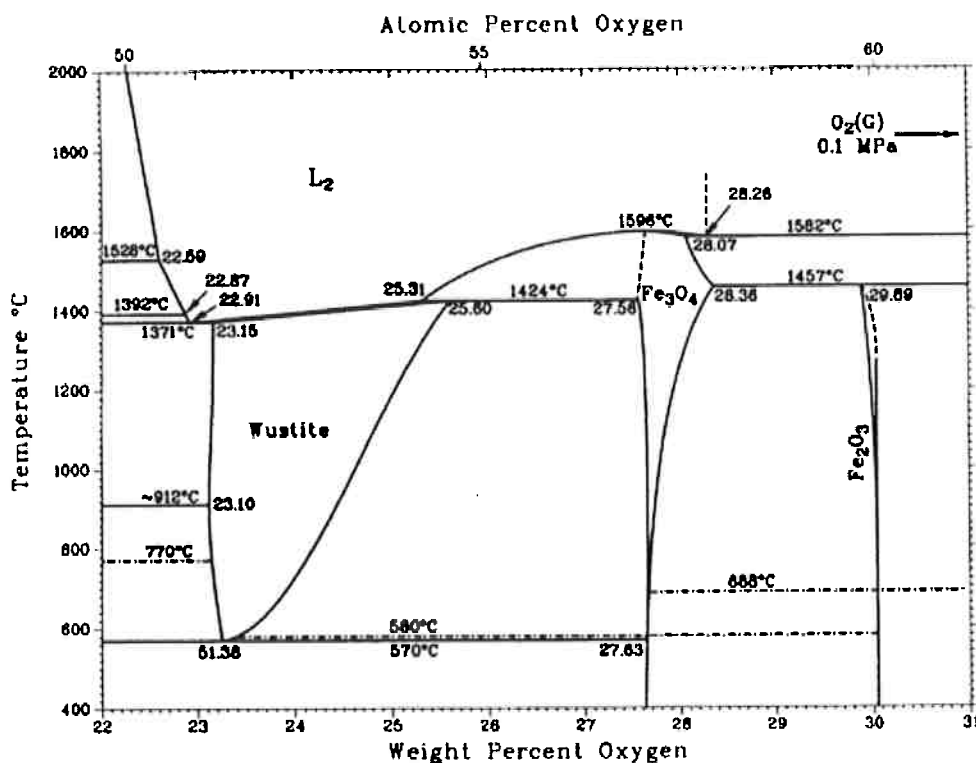
Assim como em todos os demais processos utilizados antes da introdução dos processos Bessemer e Siemens Martin, este processo de refino resulta na existência de inclusões de escória no interior do metal, aproximadamente 5% em volume. No interior das poças de escória, a presença de dendritas de wustita nas inclusões de escória de barras de ferro vem sendo notada há décadas. (PENNA, J.A., 1975)

3.4. A wustita

Uma primeira abordagem da análise química das dendritas de wustita foi sistematicamente conduzida por Elmer Calcina. O presente trabalho pretende investigar um aspecto específico.

Forma de óxido de ferro, a wustita (FeO) é estabilizada no resfriamento do ferro a uma pressão hidrostática de 0.1Mpa. Coexiste com líquido de 1424 a 1371°C, com γFe de 1371 a 912°C e com αFe na faixa de 912 a 570°C, numa faixa de composição que varia entre 23,15 e 25,60% em massa de oxigênio. Nesta mesma faixa, de 1424 a 570°C, a wustita também coexiste de forma estável com o Fe_3O_4 (WRIEDT, 1991). A Figura 6 mostra o diagrama ferro-oxigênio focado na composição de 22-31% em massa de oxigênio na mistura, considerando-se pressão de 0.1MPa.

Figura 6 - Diagrama ferro-oxigênio, foco na região de 22-31% em massa de oxigênio (WRIEDT, 1991)



As amostras de Ipanema contêm grande quantidade de inclusões de escória ricas na fase de wustita. Isto já havia sido notado por Calcina (CALCINA, 2016). A microestrutura de tais inclusões é formada na solidificação de escória em meio ao ferro sólido e finalizada pela deformação plástica feita nos martelos. A composição química permite essa formação, pela complexa mistura de matérias primas na produção do gusa em processo indireto (LANDGRAF; ARAUJO; DA SILVA, 2017).

Com isso, a investigação das composições das wustitas encontradas, poderá dar pistas da influência de cada etapa do processo nas composições, microestruturas e geometria destas inclusões. Este trabalho está focado nas composições.

4. Materiais e métodos

4.1. Materiais

4.1.1. Ferro maleável, caldeado, fibroso e granulado

Duas amostras foram escolhidas para serem profundamente analisadas, ambas fornecidas pelo Museu Nacional da UFRJ. Fazem parte de uma coleção de peças doadas a Dom Pedro II em sua visita à fábrica de Ipanema. Consistem em dois corpos de prova utilizados no controle de qualidade. Este era feito dobrando a barra em 180° sem houvesse fratura (VARGAS, 1994).

A amostra denominada 132 provém de uma barra cilíndrica (Figura 7), com seção transversal de 11mm de diâmetro, a região de análise.

Figura 7 - Seção de barra cilíndrica de ferro refinado processada em Ipanema, fornecida pelo Museu Nacional (RJ). Origem da amostra 132. Foto fornecida por Augusto Neiva e editada pelo autor.



A amostra denominada 134 provém de uma de barra prismática (Figura 8), com seção transversal quadrada de 17mm de lado, a região de análise.

Figura 8 - Seção quadrada de barra de ferro refinado processada em Ipanema, fornecida pelo Museu Nacional (RJ). Origem da amostra 134. Foto fornecida por Augusto Neiva e editada pelo autor.



A Figura 9 mostra o conjunto de barras dobradas fornecidas pelo museu nacional ao laboratório para estudo. A nota acima delas é datada da mesma época e diz: "Ferro maleável caldeado fibroso e granulado. Ipanema-Sorocaba-São Paulo". Os cortes foram feitos nas pontas das barras, região mais distante das dobras. As amostras estão destacadas.

Figura 9 – Barras produzidas em Ipanema fornecidas pelo Museu Nacional. Destaque para as duas barras estudadas neste trabalho. Foto fornecida por Augusto Neiva e editada pelo autor.



4.1.2. Amostras de referência

As composições de escória e de ferro fundido branco e cinzento também vindas de Ipanema foram obtidas por outros trabalhos. Serão levadas em consideração para melhor entendimento do processo e da formação das inclusões não metálicas no ferro refinado analisado neste trabalho.

4.2. Métodos

4.2.1. Preparação das amostras

Os objetos de estudo foram cortados em pedaços pequenos e embutidos em baquelite, a fim de facilitar a manipulação. O autor recebeu as amostras já embutidas.

Em seguida, os objetos já embutidos foram lixados e polidos. No processo de lixamento foram utilizadas lixas de papel revestidas carboneto de silício. As granulometrias variaram de #80, #120, #240, #320, #400, #600, #1000, #1200,

nesta ordem. O trabalho foi realizado com o auxílio de uma lixadeira. A lubrificação e lavagem consistiram de água.

Em seguida, as amostras foram polidas, utilizando pastas de diamante sobre panos. As granulometrias variaram de 6 μ m, 3 μ m e 1 μ m. A lubrificação foi feita com álcool etílico e a lavagem com água.

Todo o processo seguiu as normas ASTM de preparação metalográfica (ASTM INTERNATIONAL, 2017).

4.2.2. Caracterização microestrutural

As análises de MEV foram feitas no Laboratório de Microscopia Eletrônica e de Força Atômica do PMT-USP. O equipamento utilizado é do modelo FEI Quanta 450 FEG com detector de elétrons secundários e retroespalhados. Tensão de 15KV.

Os ensaios de EDS-X foram feitos em dois locais. A maior parte deles ocorreu no Laboratório de Microscopia Eletrônica e de Força Atômica do PMT-USP. O equipamento utilizado era acoplado ao aparelho de MEV, da marca EDAX.

Por um problema técnico com o equipamento do PMT, as últimas análises foram feitas no Laboratório de Caracterização Tecnológica do PMI-USP. O aparelho utilizado contava com um microscópio eletrônico de varredura modelo Leo Stereoscan S440 (tensão de 20KV) acoplado a um sistema de microanálise Oxford INCA x-act (EDS/WDS) (padrão de cobalto) e um sistema de análise de imagens Leica QWin Pro.

A medição foi conduzida buscando resultados elementares e sem a procura por qualquer elemento específico da tabela periódica. Estes foram identificados pelo operador do equipamento de acordo com os picos do espectro obtido.

A análise no PMT-USP foi realizada por método semiquantitativo (standardless). A superfície dos picos encontrados é avaliada em proporção à quantidade dos átomos que produziram a raia. Portanto, o método consiste em

medir a superfície dos picos já previamente identificados. Um coeficiente é atribuído e as porcentagens são calculadas.

As variações na dosagem absoluta de elétrons não interferem nos resultados obtidos pelos métodos standardless. Requerem apenas uma boa precisão na energia do feixe e no ângulo de retirada, assim como uma alta eficiência do espectrômetro (GOLDSTEIN, 2003).

Como existem outros parâmetros que afetam a superfície dos picos, surgem dificuldades. Estes parâmetros são a tensão de aceleração, natureza dos outros elementos presentes no volume, a repartição dos elementos na região (o programa considera os elementos repartidos como homogêneos, sem levar em consideração inclusões ou lamelas na região), a geometria da superfície de análise (programa elaborado para superfícies polidas e planas) (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

O sinal medido no detector remete a um fator de sensibilidade (k). Este é obtido pela relação entre a intensidade da radiação própria da amostra e a intensidade de radiação de um padrão. O software do equipamento irá fazer, então, a correção dos valores seguindo três fatores:

- O número atômico dos elementos envolvidos na análise em sua influência na excitação e detecção eletrônica (Z)
- A absorção de raios-X na amostra (A)
- A interferência dos raios-X emitidos por outros elementos (F)

Todos estes fatores que podem afetar a eficiência da análise quantitativa são então corrigidos, dando credibilidade à análise. A correção é denominada ZAF (CALCINA, 2016).

4.2.3. Análise comparativa dos resultados de EDS

Os dados obtidos por EDS serão organizados em categorias para apresentação e análise, seguindo critérios de tipo de inclusão e número da amostra.

O foco das análises será sempre na composição das wustitas, caracterizadas por tons claros, formato arredondado e, no presente caso, presença de Ti e V.

Na apresentação dos resultados, as inclusões serão classificadas de acordo com sua disposição na matriz metálica.

Inclusão aglomerada será entendida como região composta de pelo menos uma fase não metálica em matriz vítrea, onde pelo menos uma dela se repete em meio a outra, em gotas ou dendritas.

Inclusão isolada será entendida como região composta por uma fase não metálica envolvida por fase vítrea, sem que haja repetições. Estas costumam ocorrer próximas umas às outras, sem que haja contato direto.

Os resultados serão comparados de acordo com os seguintes critérios:

- Tipo de inclusão, seguindo a descrição anterior
- Tamanho da inclusão, dentro de cada tipo
- Entre amostras

Também serão feitas comparações utilizando combinações entre os três critérios.

A principal base de comparação será a composição de Ti e V nas inclusões e a proporção entre eles.

5. Resultados e discussão

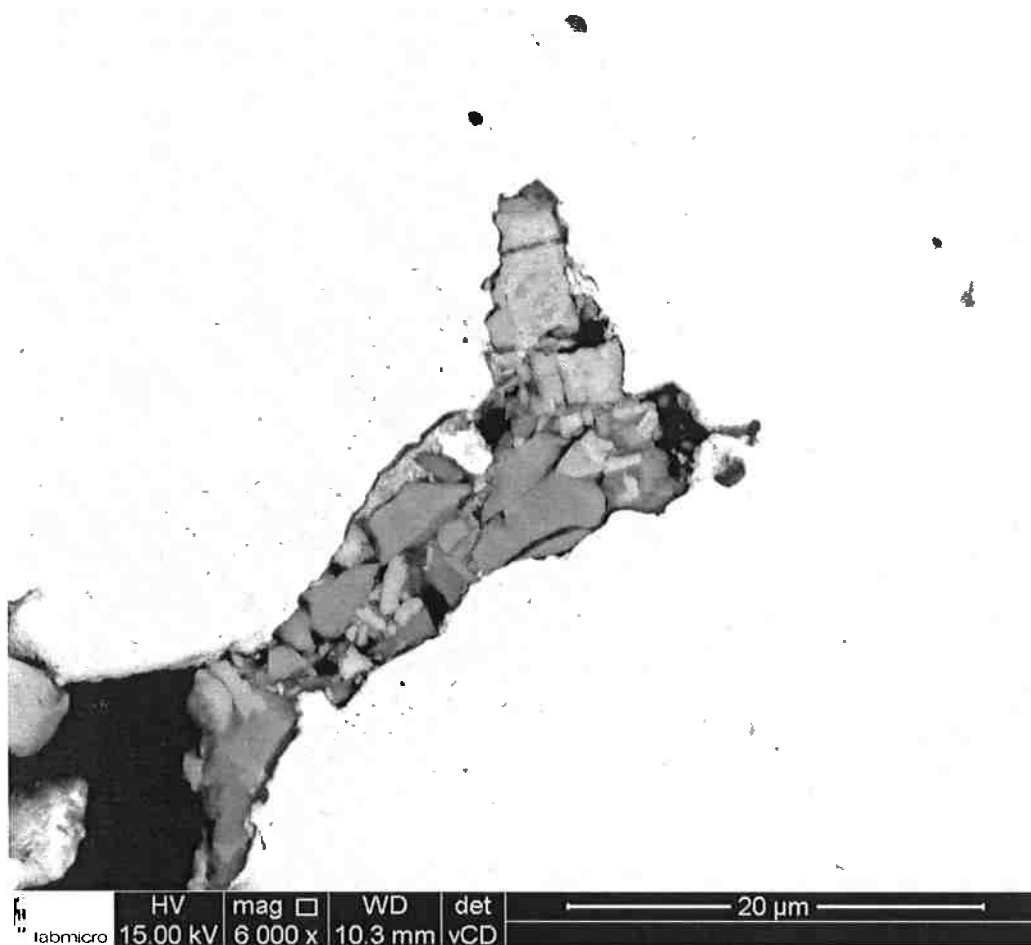
5.1. Microestruturas

Neste item será apresentado o perfil microestrutural das amostras, dividindo os itens por tipo de inclusão em cada amostra. As imagens foram todas obtidas de acordo com a descrição fornecida no item **Erro! Fonte de referência não encontrada.** deste trabalho.

5.1.1. Inclusões aglomeradas

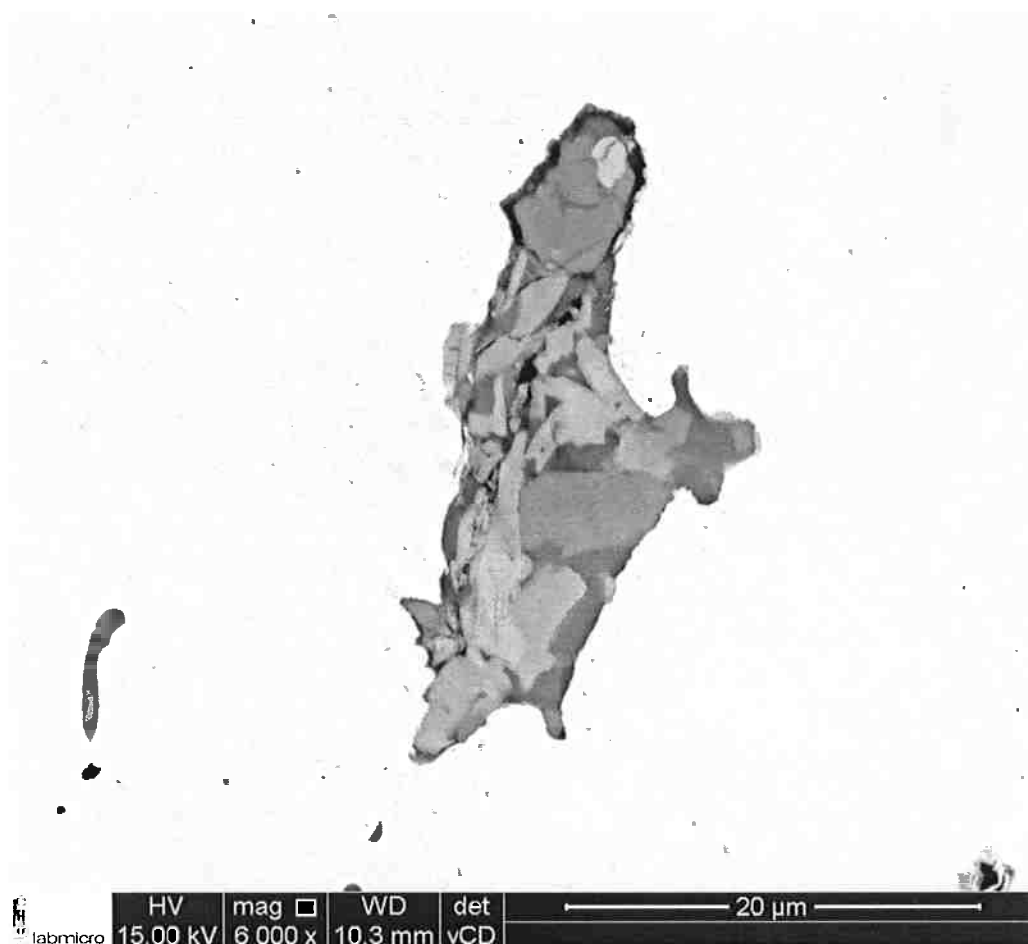
De acordo com as imagens obtidas pela microscopia eletrônica de varredura com elétrons retroespalhados (Figura 10 e Figura 11), o aglomerado apresenta grande variedade de formatos e tonalidades.

Figura 10 – Microestrutura de inclusões não-metálicas de Ipanema (amostra 132). Variedade de composição visível pela diversidade de tonalidade e de formatos das inclusões. Microscopia eletrônica de varredura, imagem por elétrons retroespalhados.



As wustitas, características pelo formato arredondado de suas arestas, são bastante incomuns em ambas as inclusões. Os resultados do espectro EDS, apresentados no próximo tópico, irão confirmar as suas localizações pelas diferenças de composição.

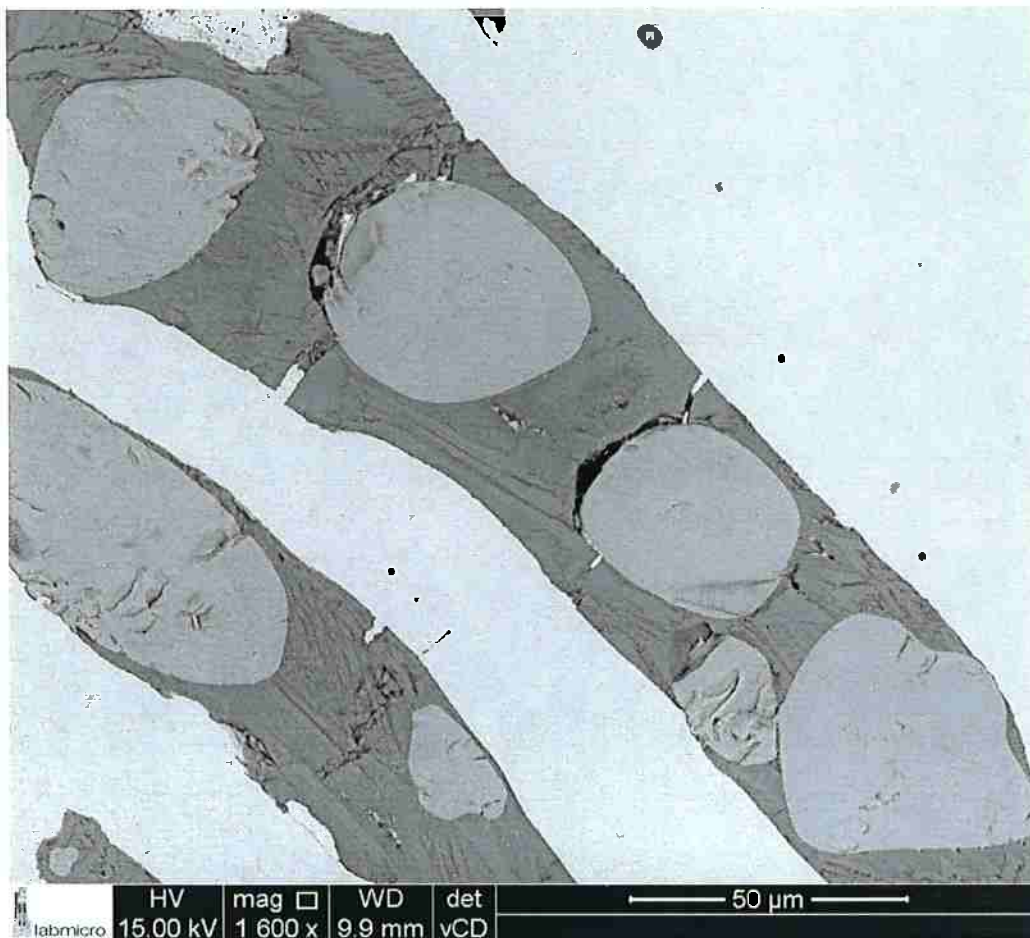
Figura 11 - Microestrutura de inclusões não-metálicas de Ipanema (amostra 132). Variedade de composição visível pela diversidade de tonalidade e de formatos das inclusões. Microscopia eletrônica de varredura, imagem por elétrons retroespalhados.



A amostra 134 apresenta, por sua vez, um perfil bastante diferente de inclusões aglomeradas.

A Figura 12 mostra inclusão com tamanho maior que na 132 e com uma aparência mais uniforme, com regiões mais claras de óxido de ferro – típicas wustitas – envoltas em região escura.

Figura 12 - Microestrutura de inclusões não-metálicas de Ipanema (amostra 134). Inclusão com regiões claras de geometria arredondada (wustitas) envolvidas por área escura. Microscopia eletrônica de varredura, imagem por elétrons retroespalhados.



A Figura 13 repete o mesmo padrão da anterior, com uma inclusão ainda maior – a maior encontrada na amostra – e rica em wustitas que chegam a 20µm de granulometria em meio a outras menores. Todas as inclusões aglomeradas da amostra seguem o mesmo comportamento.

Figura 13 - Microestrutura de inclusões não-metálicas de Ipanema (amostra 134). Inclusão com regiões claras de geometria arredondada (wustitas) envolvidas por área escura. Microscopia eletrônica de varredura, imagem por elétrons retroespalhados.



5.1.2. Inclusões isoladas de wustita

A Figura 14 oferece uma visão geral de uma região da amostra 132 rica em inclusões deste tipo. É visível que as fases claras da inclusão, principal objeto de estudo do trabalho estão sempre presentes e parcialmente envolvidas em uma camada de fase escura no contato com a matriz.

O retângulo vermelho indica a região da imagem focada na Figura 15. Os detalhes da disposição das fases são ali mais visíveis. Nesta região são encontradas inclusões menores contendo apenas fase escura, de até $2.3\mu\text{m}$ de tamanho. Enquanto isso, as inclusões mistas variam de $1\mu\text{m}$ a $15\mu\text{m}$, sem contar a maior, contendo duas fases claras arredondadas no seu interior, estimada em $27\mu\text{m}$. Granulometria avaliada por análise visual, com baixa precisão.

Figura 14 - Microestrutura de inclusões não-metálicas de Ipanema (amostra 132). Panorama de região contendo múltiplas inclusões simples. Fases escuras predominam tanto isoladas quanto envolvendo as fases claras. Fases claras de contornos arredondados, indicando a disposição típica da wustita. Predominância de inclusões isoladas com algumas pequenas aglomeradas. Microscopia eletrônica de varredura, imagem por elétrons retroespalhados.

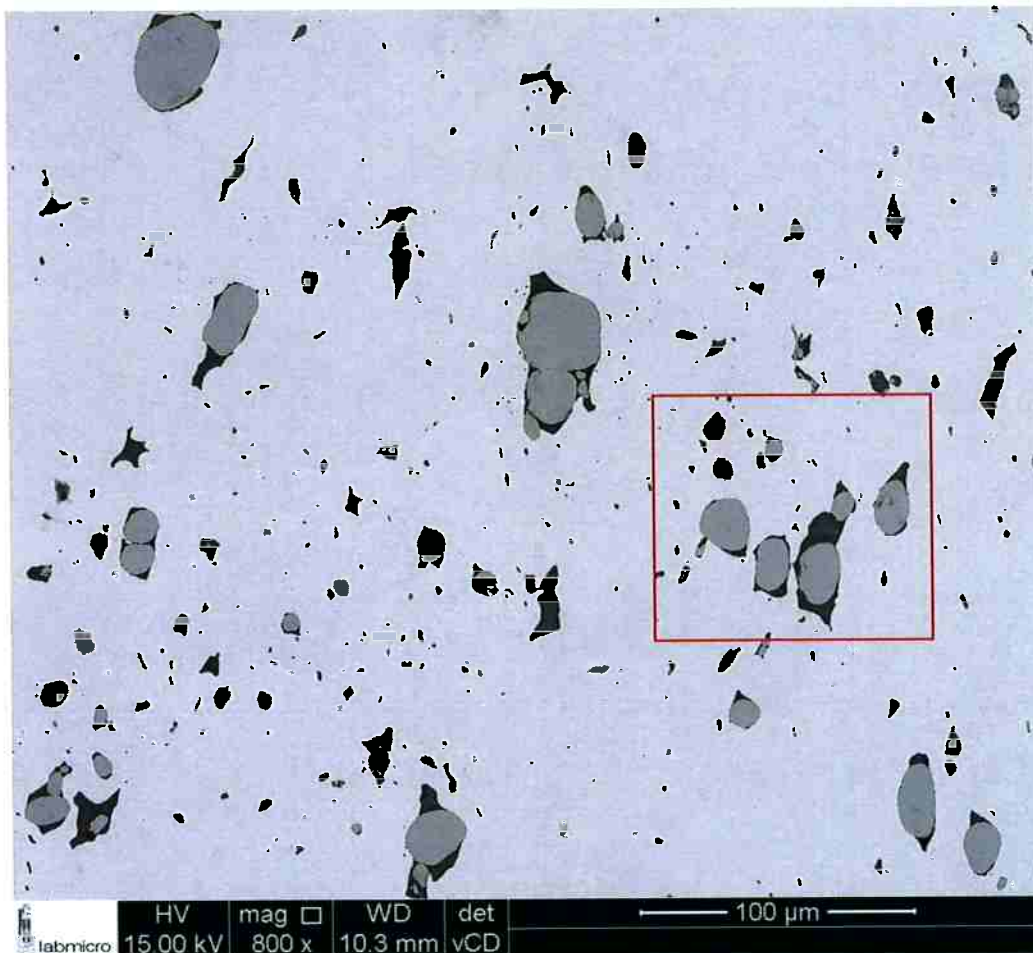
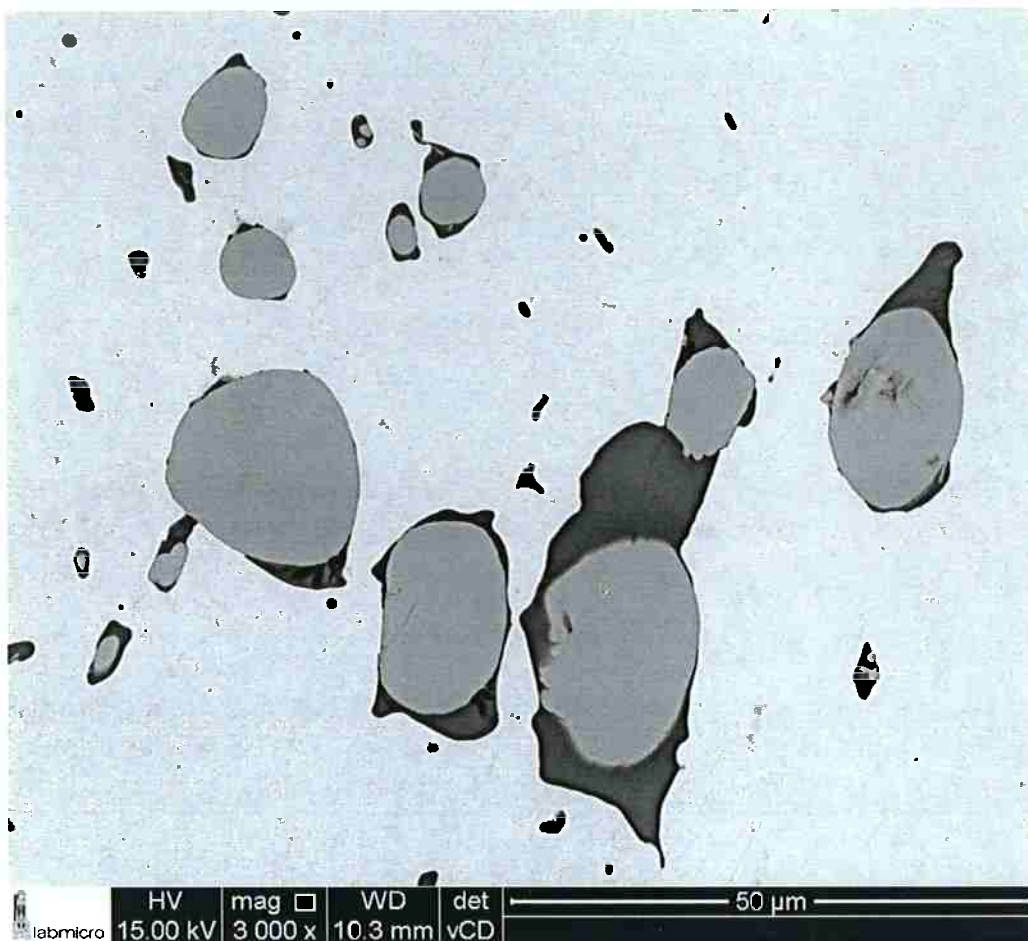


Figura 15 - Microestrutura de inclusões não-metálicas de Ipanema (amostra 132). Aproximação em região da Figura 14. Inclusões isoladas com uma pequena aglomerada (dupla). Microscopia eletrônica de varredura, imagem por elétrons retroespalhados.



Na amostra 134, a aparência e tamanhos das inclusões isoladas, possuem aparência e distribuição semelhantes às da 132, porém com menor número e tamanhos maiores.

A Figura 16 apresenta inclusões grandes e alongadas em uma mesma direção. As wustitas apresentam entre 10µm e 20µm de tamanho, sendo que as maiores da 132 chegam a apenas 10µm. Inclusões muito pequenas também estão presentes.

Na amostra 134, as wustitas presentes nas inclusões isoladas podem ser divididas em dois tipos. Inclusões grandes com wustitas de tamanho médio semelhante às encontradas nas aglomeradas, como mostra a Figura 16. Em meio as estas, estão o segundo tipo: inclusões muito pequenas, menores que 10µm. A Figura 17 mostra um exemplo.

Figura 16 - Microestrutura de inclusões não-metálicas de Ipanema (amostra 134). Fases escuras envolvem as fases claras. Estas possuem de contornos arredondados, indicando a disposição típica da wustita. Inclusões alongadas seguindo uma direção preferencial. Inclusões isoladas com uma pequena aglomerada (dupla). Microscopia eletrônica de varredura, imagem por elétrons retroespalhados.

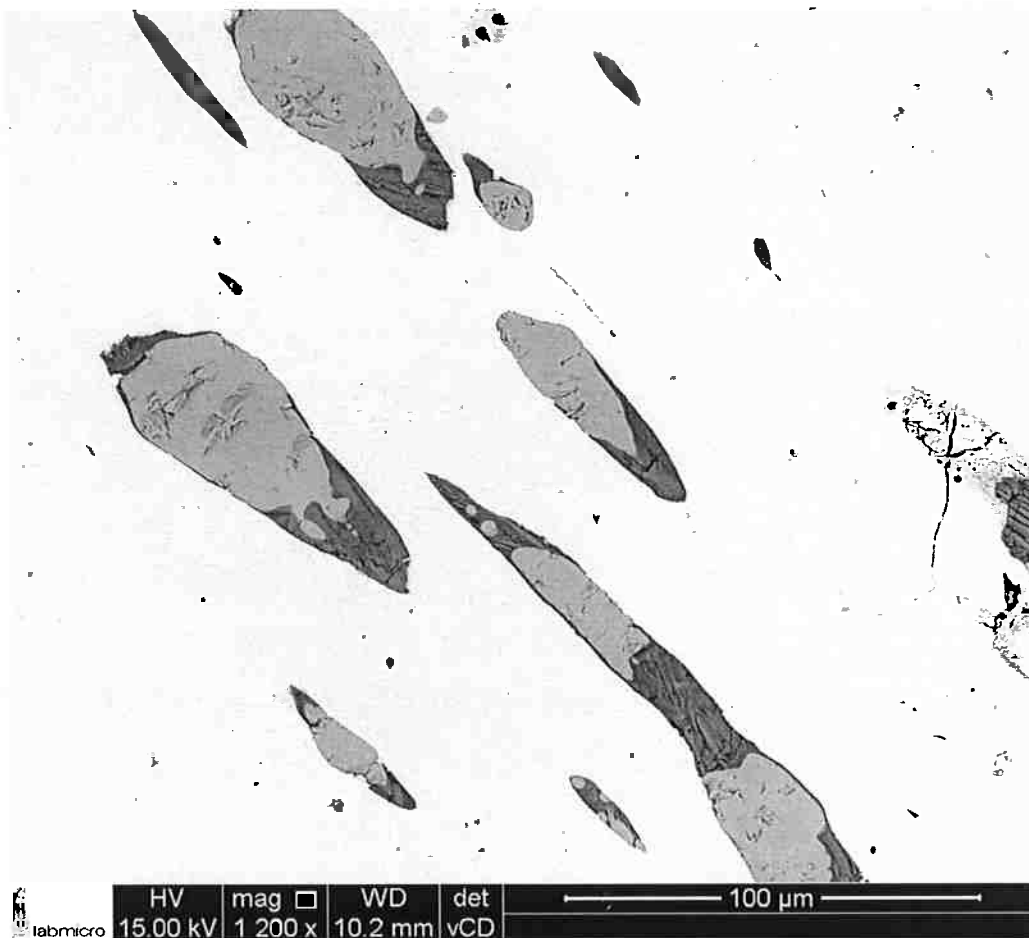


Figura 17 – Microestrutura de inclusão não-metálica de Ipanema (amostra 134). Wustita quase esférica com granulometria de aproximadamente 7 μ m. Inclusão isolada. Microscopia eletrônica de varredura, imagem por elétrons retroespalhados.



Estas e outras regiões foram também submetidas a ensaios de EDS, cujos resultados serão mostrados no próximo tópico.

5.2. Resultados de EDS

Os resultados de EDS serão apresentados para cada amostra. Primeiramente as inclusões isoladas, depois as aglomeradas.

Nem todos os dados obtidos serão apresentados neste item, mas os mais relevantes para compreender a disposição geral das inclusões. Informações extras, as quais também serão utilizadas nas análises comparativas seguintes, estarão disponíveis no ANEXO.

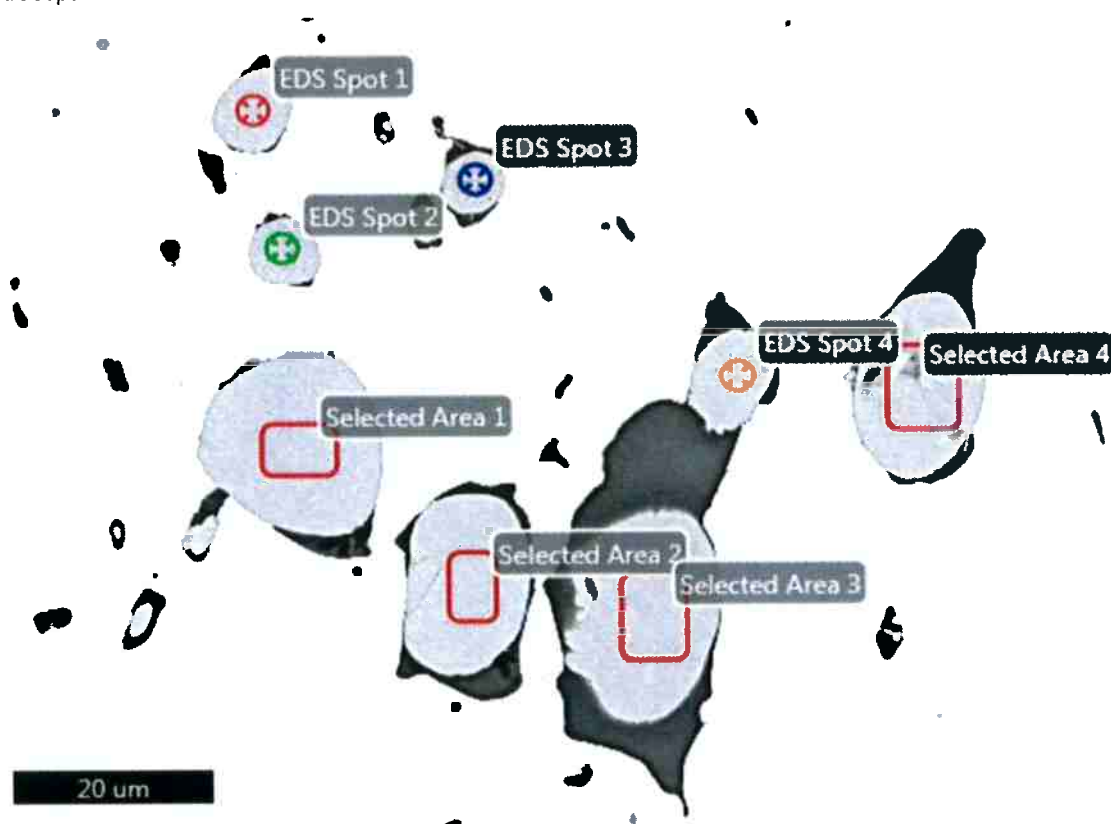
Todas as amostras apresentam uma proporção majoritária de Fe e O. A parte mais crucial para este trabalho, no que diz respeito a análise quantitativa será em cima da presença de Ti e V.

A maioria dos resultados apresentados vieram de análise no equipamento do PMT-USP. Por isso, serão apenas especificados quanto ao equipamento os resultados vindos do PMI-USP.

5.2.1. Amostra 132

A Figura 18 mostra a mesma região da Figura 15, aqui marcando as regiões para a análise de EDS.

Figura 18 – Microestrutura de inclusões não-metálicas de Ipanema (amostra 132). Pontos e áreas avaliados no ensaio de EDS em destaque. Microscopia eletrônica de varredura, imagem por elétrons retroespalhados.

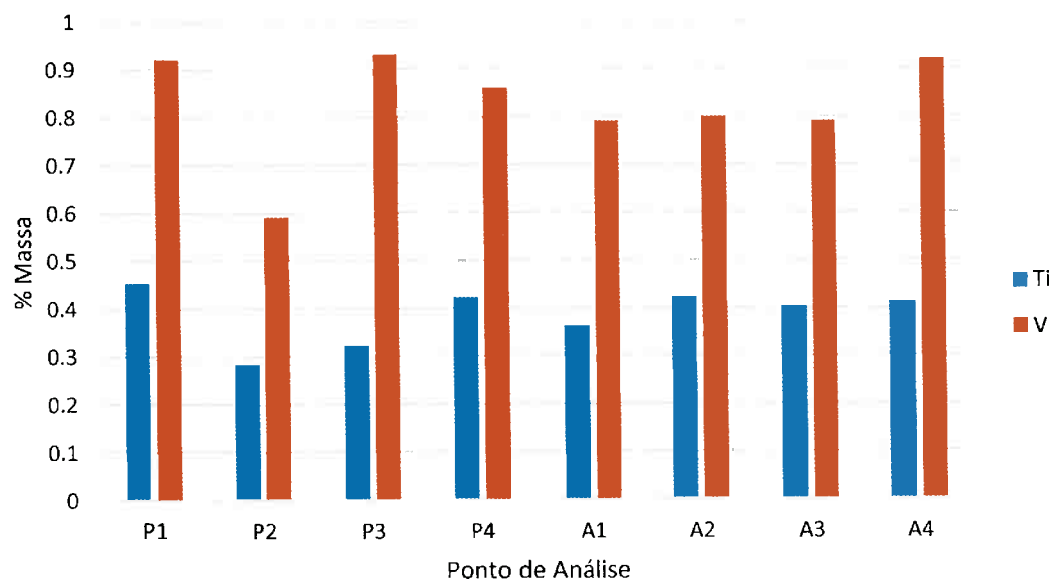


O Gráfico 1 mostra as quantidades de Ti e V encontradas em cada ponto e área de análise. Em média, as wustitas desta região possuem Ti-0.38%, desvio padrão 0.06 e V-0.83%, com desvio 0.11. A proporção média é de 2.2 vezes mais V que Ti, com desvio 0.31.

Todas as regiões apresentaram também outros elementos, Mg-0.43%, desvio 0.06 e Mn-0.50% e desvio 0.1, assim como Si com incidência inferior a 0.1%. O ponto 2 sozinho apresentou também Al-0.12%.

A composição de Ti e V nas regiões estudadas pode ser considerada homogênea, confirmando que as fases sejam idênticas e sugerindo que foram formadas conjuntamente.

Gráfico 1 - Quantidade relativa de Ti e V em massa para cada ponto de análise de EDS na amostra 132



Visando verificar todos os tipos de wustitas encontradas, foram também investigadas algumas inclusões particularmente pequenas e isoladas. Seguem algumas delas:

A Figura 19 mostra a primeira delas. Dois pontos foram avaliados. Os spots 1 e 2 serão chamados de P₁ e P₂. A Figura 20 mostra a seguinte. A área avaliada nela será chamada de A₁. Em seguida, a Figura 21 mostra outra região, onde a área avaliada será denominada A₂. Por último, a Figura 22 mostra a região avaliada que será chamada de A₃.

Figura 19 - Microestrutura de inclusões não-metálicas de Ipanema (amostra 132). Pontos avaliados no ensaio de EDS em destaque. Microscopia eletrônica de varredura, imagem por elétrons retroespalhados

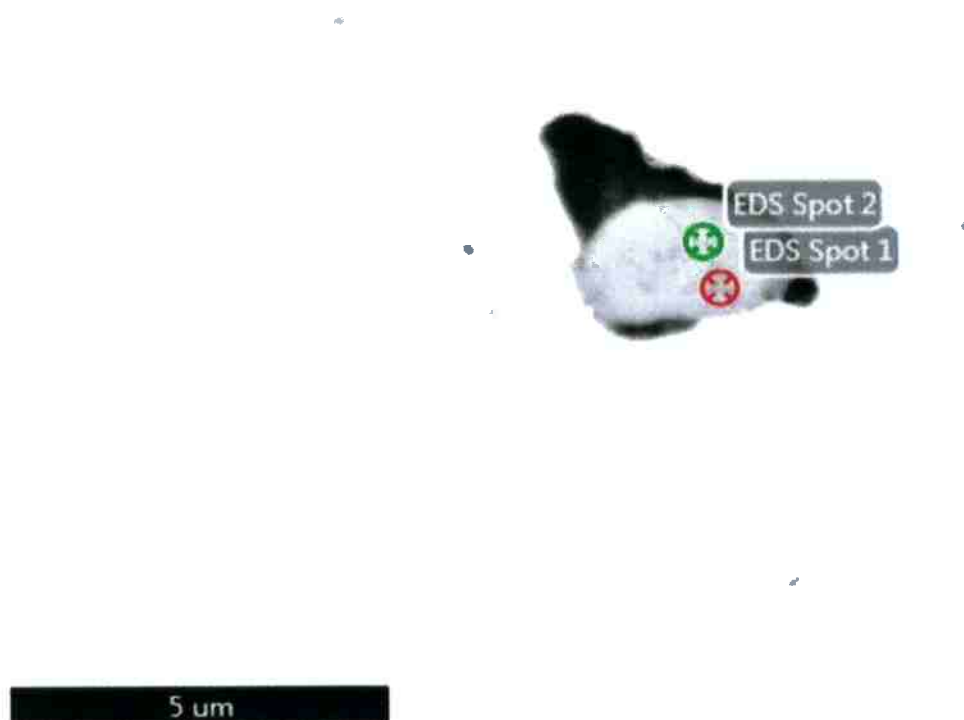


Figura 20 - Microestrutura de inclusões não-metálicas de Ipanema (amostra 132). Área no ensaio de EDS em destaque. Microscopia eletrônica de varredura, imagem por elétrons retroespalhados.

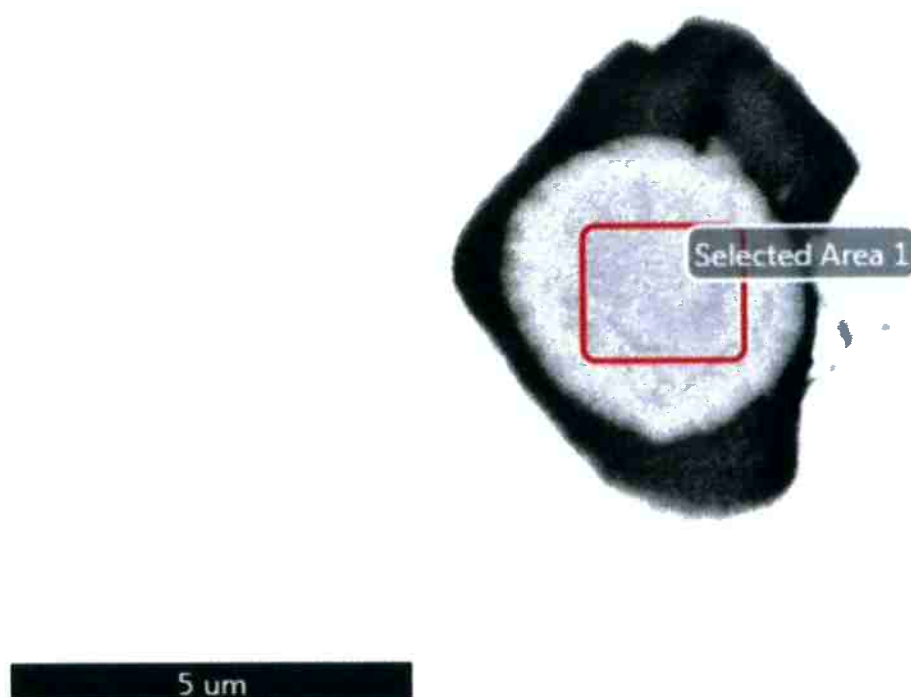


Figura 21 - Microestrutura de inclusões não-metálicas de Ipanema (amostra 132). Área no ensaio de EDS em destaque. Microscopia eletrônica de varredura, imagem por elétrons retroespalhados.

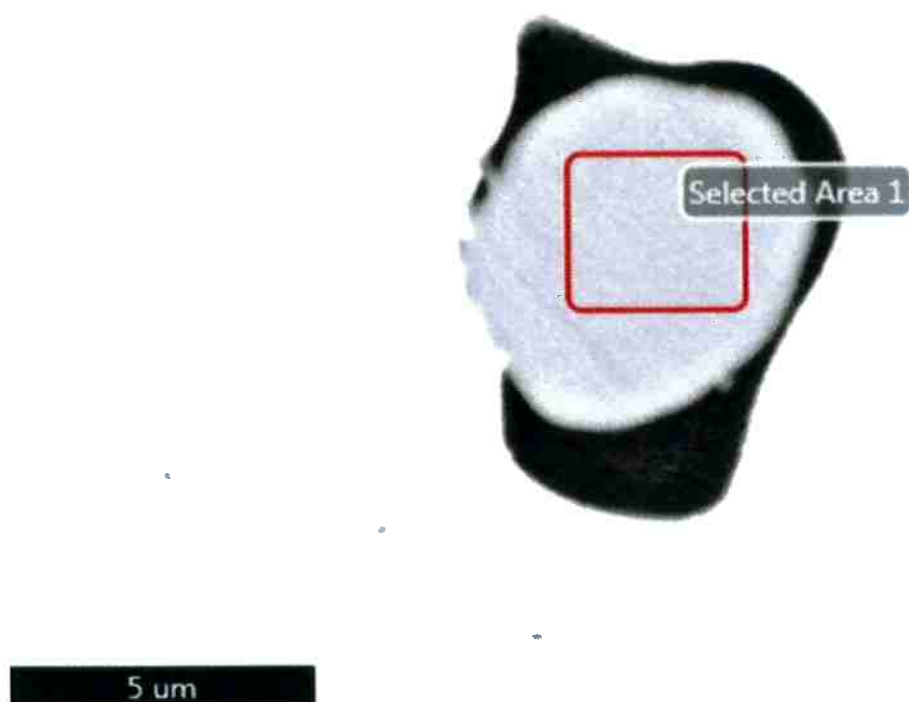
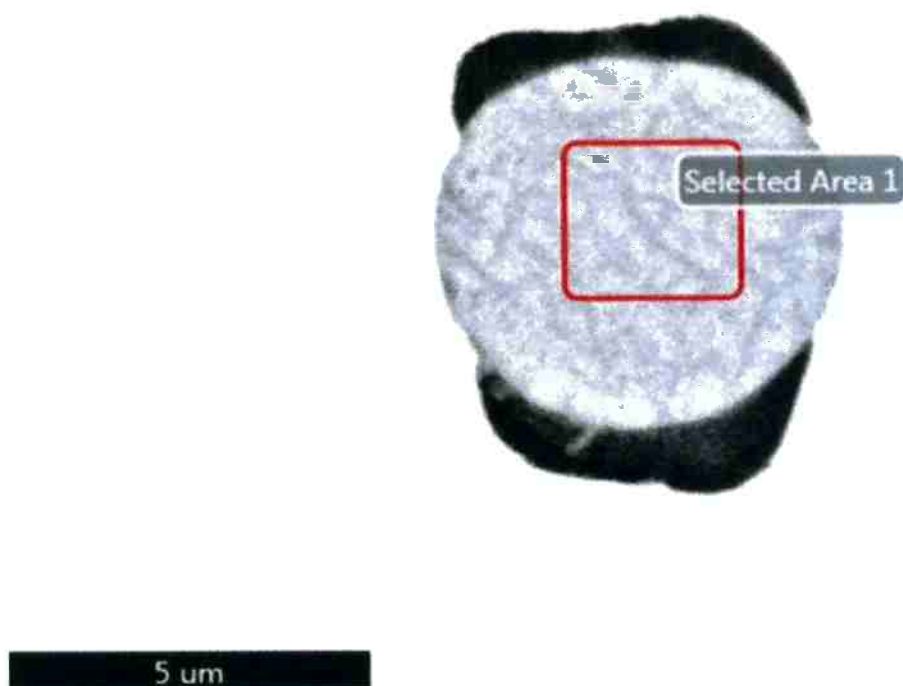


Figura 22 - Microestrutura de inclusões não-metálicas de Ipanema (amostra 132). Área no ensaio de EDS em destaque. Microscopia eletrônica de varredura, imagem por elétrons retroespalhados.



As quantidades de Ti e V encontradas, de maneira geral, são consideravelmente maiores do que nas inclusões anteriores. Si também é encontrado em maior quantidade. Os valores para Mn seguem na mesma média enquanto os de Mg são menores. Al é encontrado em P₁ e em A₁, a única região que contém Ca e P.

Tabela 1 – Resultados de análise quantitativa de EDS de regiões de fase idêntica na amostra 132.

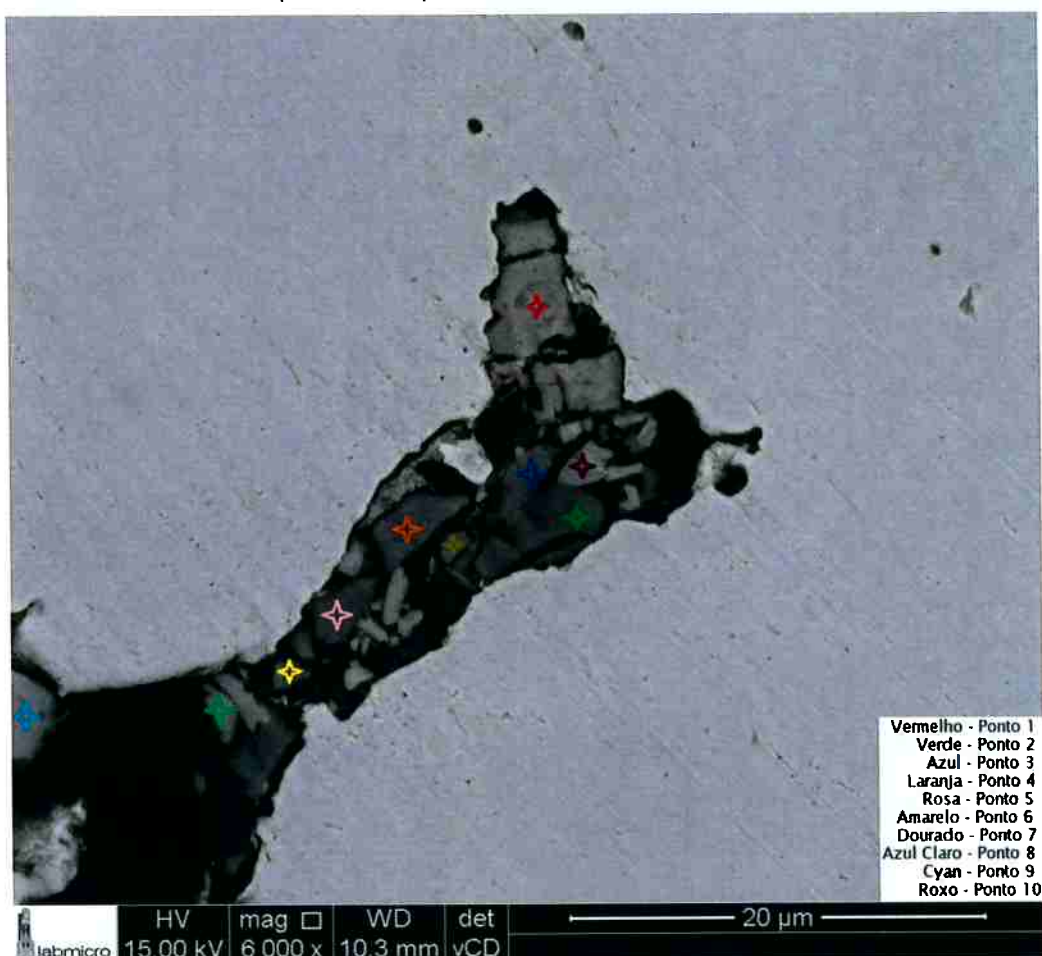
Valores em % mássica.

Elemento	P ₁	P ₂	A ₁	A ₂	A ₃
Ti	1.1	0.41	0.65	0.35	0.56
V	1.8	0.95	1.93	0.79	3.32
O	20.8	21.5	21.1	22.4	20.1
Fe	75.2	76.4	74.5	75.9	74.9
Mn	0.51	0.23	0.45	0.27	0.62
Mg	0.17	0.24	0.26	0.24	0.24
Si	0.22	0.3	0.35	0.13	0.2
Al	0.15	0	0.18	0	0
Ca	0	0	0.31	0	0
P	0	0	0.2	0	0

Por fim, também foram avaliadas por EDS as inclusões aglomeradas, comparando as composições de suas fases claras.

A região ilustrada pela Figura 10 foi adaptada para a análise, com seus pontos mostrados pela Figura 23. A legenda foi adicionada para facilitar a visualização de cada região.

Figura 23 – Microestrutura de inclusões não-metálicas de Ipanema (amostra 132). Pontos avaliados no ensaio de EDS em destaque. Microscopia eletrônica de varredura, imagem por elétrons retroespalhados.



Os resultados obtidos foram selecionados pelos elementos de interesse no estudo, comparando suas quantidades no Gráfico 2.

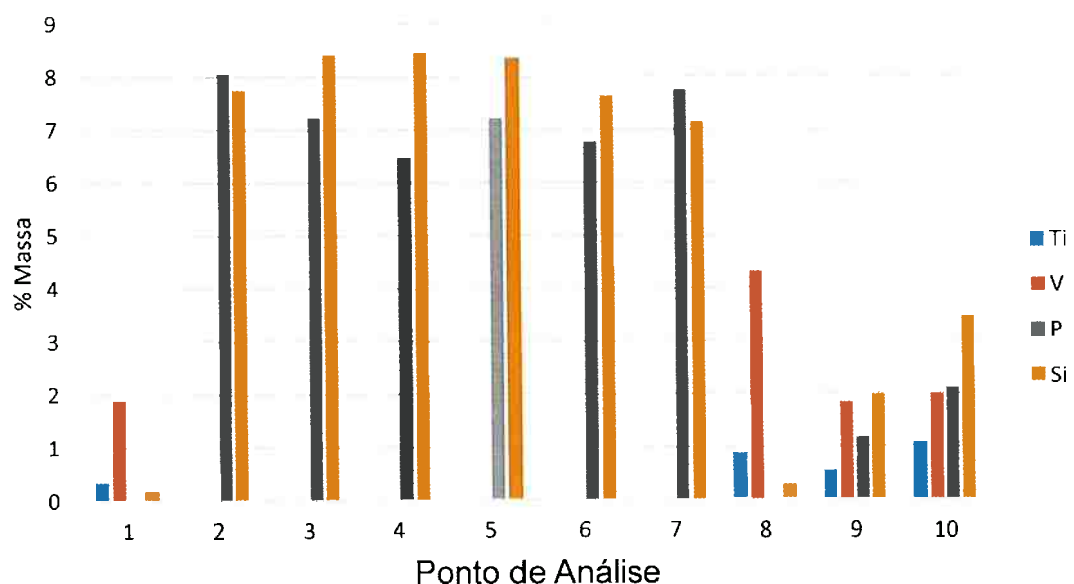
Os pontos 1 e 8 mostraram ausência de P e baixíssima quantidade de Si, tendo por outro lado cerca de cinco vezes mais V do que Ti. Foram encontrados também ali 0.16% de Al.

Os pontos de 2 a 7, por outro lado, mostram ausência de V e Ti, enquanto possuem as maiores quantidades registradas de P e Si. São também encontrados nesses pontos Mg-1.04%, Ca-0.46%, Mn-0.68 (valores médios). No ponto 6 foi também encontrado S-0.13%. Em 7, encontrou-se de Al-0.13% e uma quantidade fora da proporção dos outros pontos equivalentes de Ca-2.0%.

Por último, os pontos 9 e 10 parecem ter uma composição mista entre os dois perfis encontrados. A relação de proporção anterior entre V e Ti não é encontrada e as quantidades de Si e P são intermediárias. Em 9 foi também

encontrado Al-0.13% e Ca-0.27%. Em 10, encontrou-se também Mg-0.22%, Al-0.25%, Zr-0.74% e Ca-0.62%.

Gráfico 2 - Quantidade relativa de Ti, V, P e Si em massa para cada ponto de análise de EDS na amostra 132



As fases que possuem Ti e V possuem alta variabilidade de composição. A diferença de proporção entre os dois elementos comparando os pontos 1 e 8 é significativa. Os pontos 9 e 10 podem conter tanto uma mistura das outras fases, quanto simplesmente uma única e nova fase, diferente das outras duas.

5.2.2. Amostra 134

A análise das inclusões da Figura 12, foi feita nas regiões demarcadas na Figura 24. As áreas A_i e pontos P_i revelaram composições diferentes das anteriores. Apenas P_2 apresentou V e ao mesmo tempo foi o único que não continha Ti. A_4 foi o único a conter Si e, juntamente com P_1 , Mg. A Tabela 2 mostra os valores.

Considerando todos os pontos menos P_2 , foi encontrada uma média de 0.65% de Ti, desvio 0.14. As médias de teor de O e Fe nestes pontos foram de 21.5% e 77.5%, valores também bastante diferentes de P_2 .

Figura 24 – Microestrutura de inclusões não-metálicas de Ipanema (amostra 134). Pontos e áreas avaliados no ensaio de EDS em destaque. Microscopia eletrônica de varredura, imagem por elétrons retroespalhados.

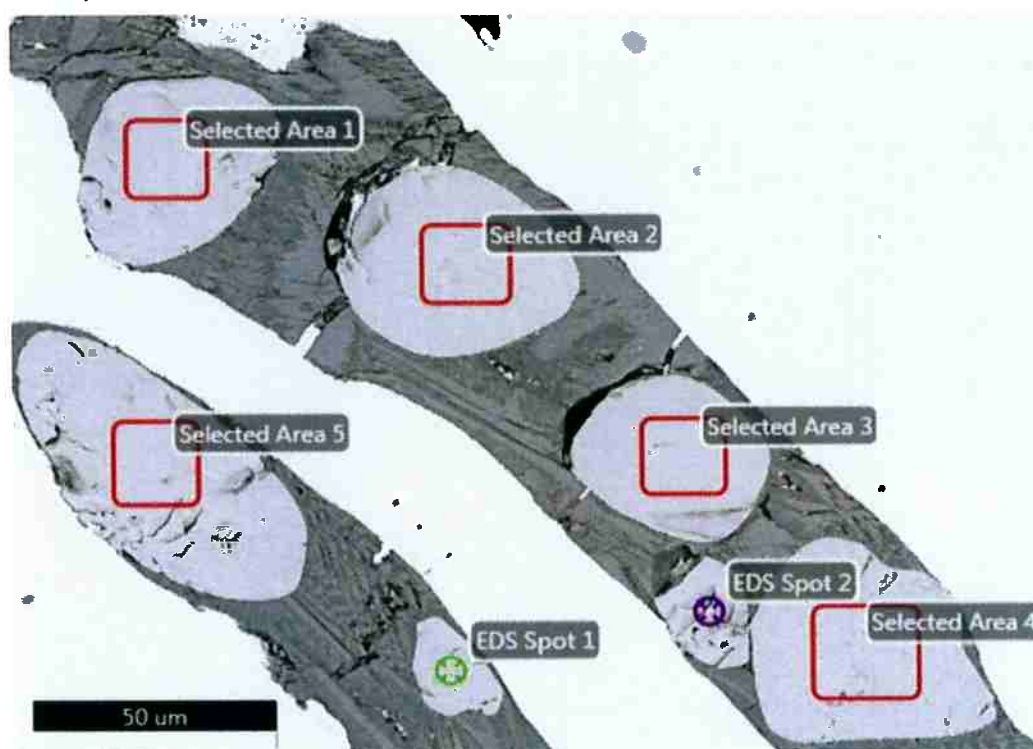
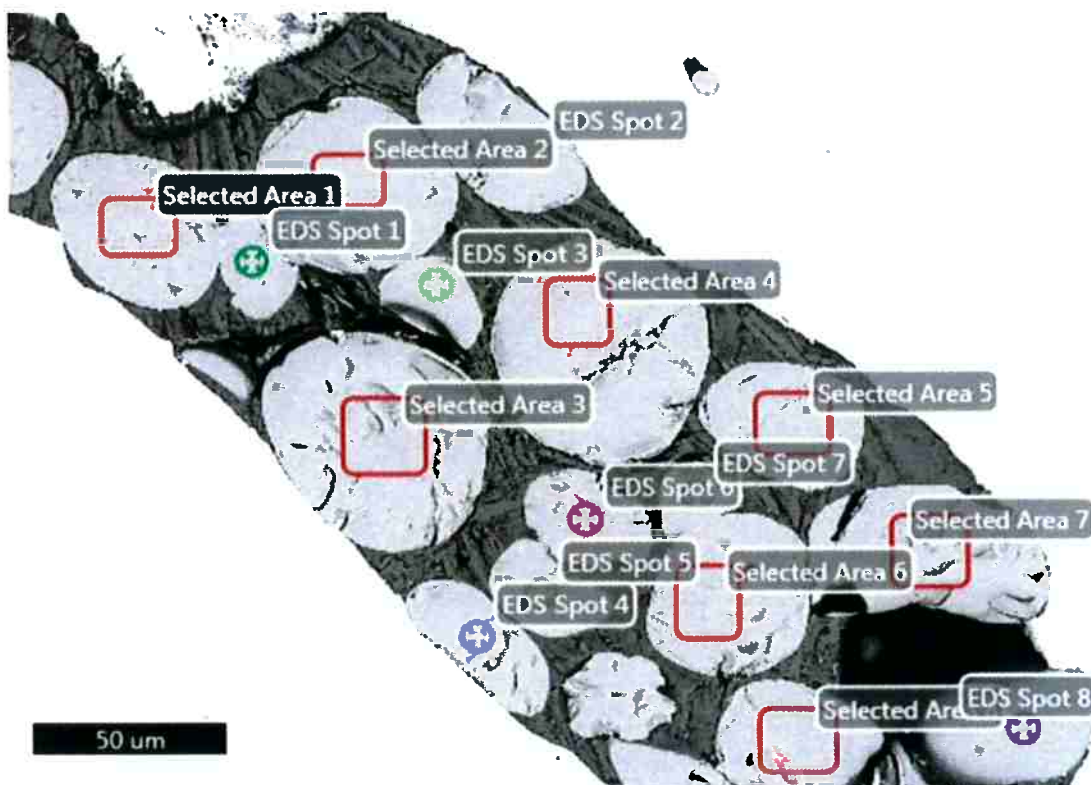


Tabela 2 – Resultados de análise quantitativa de EDS de regiões de fase idêntica na amostra 134. Valores em % mássica.

Elemento	P ₁	P ₂	A ₁	A ₂	A ₃	A ₄	A ₅
Ti	0.6	0	0.42	0.85	0.73	0.65	0.67
V	0	0.75	0	0	0	0	0
O	22.2	6.35	21.4	21.7	21.1	21.2	21.4
Fe	76.8	92.4	78.2	77.5	78.2	78.2	77.1
K	0	0.53	0	0	0	0	0
Mg	0.41	0	0	0	0	0.58	0
Si	0	0	0	0	0	0.22	0

A região da Figura 13 foi também analisada, regiões Ai e Pi demarcadas estão explícitas na Figura 25. São dezesseis regiões, oito maiores analisadas por área e oito menores por pontos.

Figura 25 – Microestrutura de inclusões não-metálicas de Ipanema (amostra 134). Pontos e áreas avaliados no ensaio de EDS em destaque. Microscopia eletrônica de varredura, imagem por elétrons retroespalhados.



A maioria das regiões não apresentaram V em suas composições. Foram encontrados teores variados do metal nas regiões P₅, A₃, A₅ e A₆. Os teores de Ti também tiveram alta variação entre 0.4-0.7% em massa. Mg foi encontrado em metade das regiões. Si apenas em P₃. Todos os dados são apresentados na Tabela 3.

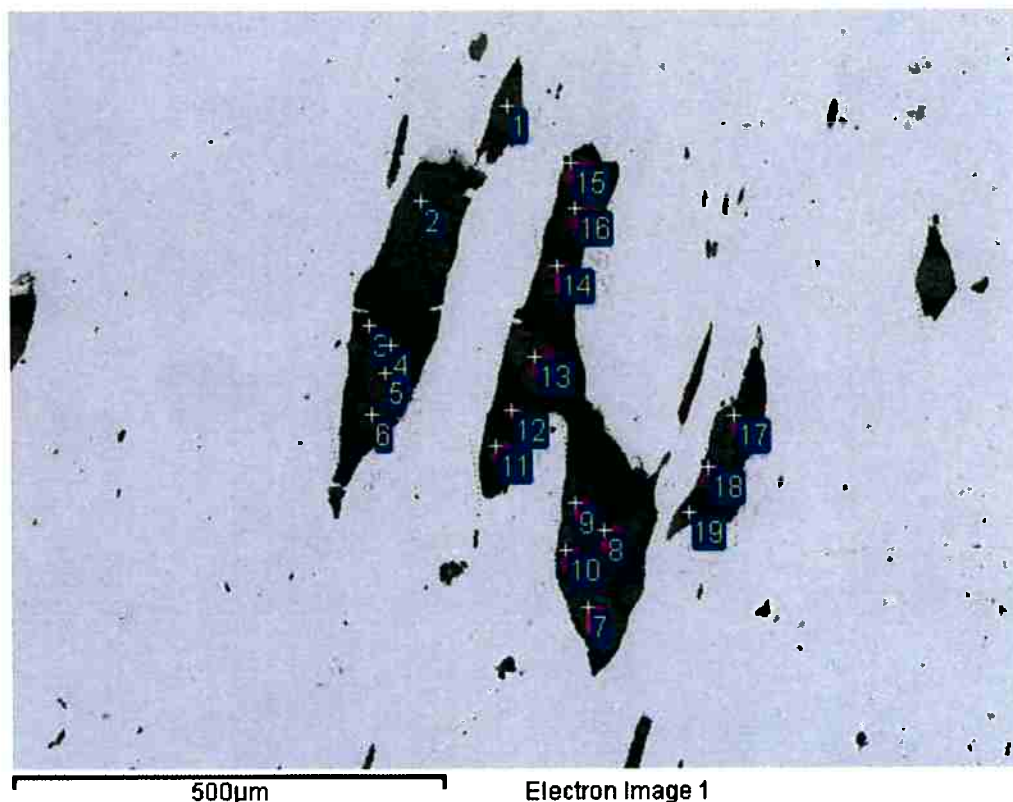
Tabela 3 – Resultados de análise quantitativa de EDS de regiões de fase idêntica na amostra 134.

Valores em % mássica.

Elemento	P ₁	P ₂	P ₃	P ₄	P ₅	P ₆	P ₇	P ₈
Ti	0.49	0.5	0.39	0.63	0.53	0.39	0.59	0.47
V	0	0	0	0	0.57	0	0	0
O	22.1	21.6	21.3	22.2	21.6	20.9	21.4	20.9
Fe	77.4	78.0	78.0	76.7	77.4	78.8	77.7	78.2
Mg	0	0	0.38	0.48	0	0	0.28	0.43
Elemento	A ₁	A ₂	A ₃	A ₄	A ₅	A ₆	A ₇	A ₈
Ti	0.46	0.48	0.38	0.38	0.71	0.63	0.36	0.52
V	0	0	0.69	0	0.97	0.99	0	0
O	22.0	21.9	21.5	21.6	21.5	21.7	21.8	22.6
Fe	77.5	77.2	76.9	77.6	76.2	76.7	77.8	76.9
Mg	0	0.45	0.36	0.42	0.59	0	0	0
Si	0	0	0.16	0	0	0	0	0

Em contraste com as duas análises anteriores, onde o Vanádio é muito pouco presente, inclusões semelhantes desta amostra foram analisadas pelo equipamento do PMI, apresentando resultados diferentes.

Figura 26 – Microestrutura de inclusões não-metálicas de Ipanema (amostra 134). Pontos e áreas avaliados no ensaio de EDS em destaque. Microscopia eletrônica de varredura, imagem por elétrons retroespalhados. Ensaio realizado no PMI-USP



A Tabela 4 mostra os resultados da análise, evidenciando uma profunda diferença na composição das inclusões, quando comparado as duas anteriores.

Vanádio e titânio estão presentes em todos os pontos menos um (P_{19}). A proporção entre eles também é consideravelmente constante, num valor próximo de 2.19 vezes mais vanádio que titânio, desvio 0.61. Desconsiderando P_{19} , o desvio da proporção cai para 0.52.

Outros resultados desta amostra estão presentes no anexo.

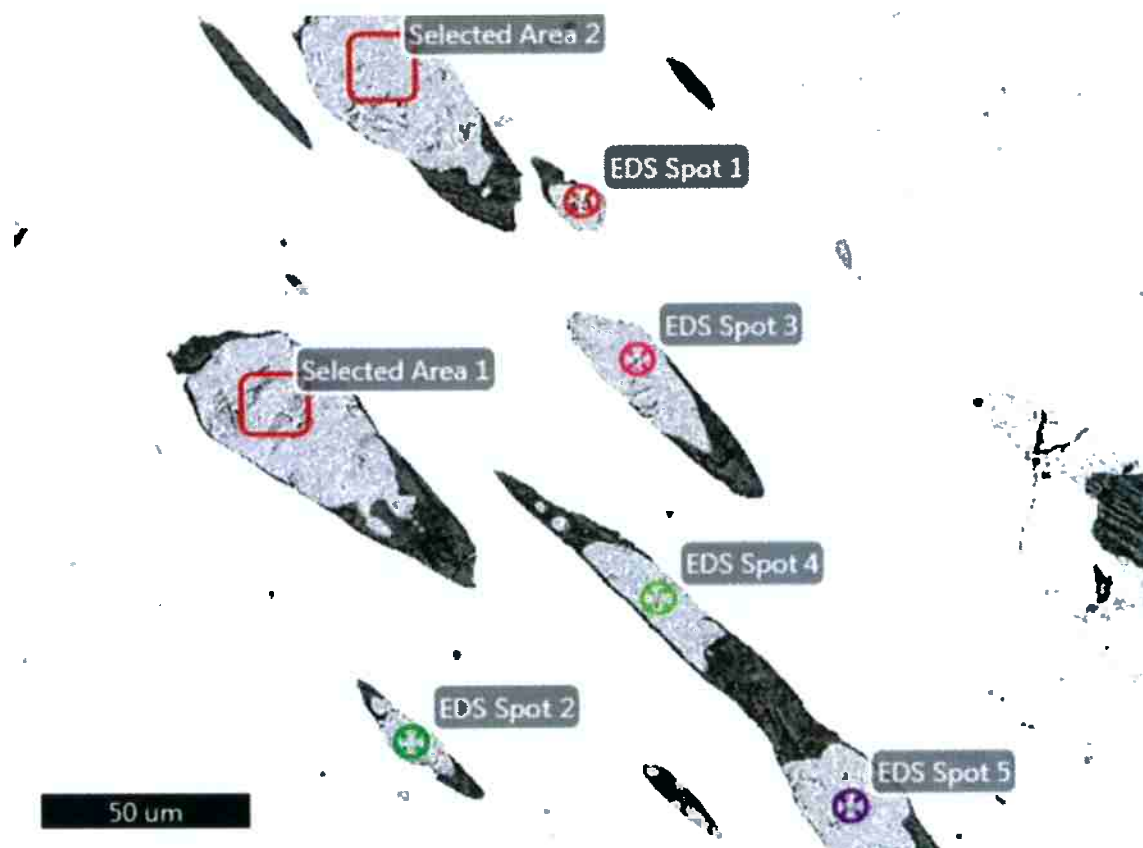
Tabela 4 – Resultados de análise quantitativa de EDS de regiões de fase idêntica na amostra 134.

Valores em % mássica. Resultados fornecidos pelo equipamento do PMI.

Elemento	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7
Ti	0.28	0.27	0.41	0.36	0.35	0.23	0.24
V	0.65	0.80	0.73	0.64	0.65	0.66	0.85
Mg	0.30	0.25	0	0.25	0.38	0.20	0.24
	P8	P9	P10	P11	P12	P13	
Ti	0.34	0.27	0.30	0.34	0.36	0.32	
V	0.72	0.72	0.85	0.67	0.68	0.79	
Mg	0.29	0.30	0.24	0.24	0.27	0.21	
	P14	P15	P16	P17	P18	P19	
Ti	0.27	0.33	0.32	0.33	0.43	0	
V	0.62	0.54	0.79	0.64	0.64	0	
Mg	0.35	0.48	0.20	0.19	0	1.10	

A região de inclusões espalhadas mostrada na Figura 16 foi analisada nas localidades definidas na Figura 27.

Figura 27 – Microestrutura de inclusões não-metálicas de Ipanema (amostra 134). Pontos e áreas avaliados no ensaio de EDS em destaque. Microscopia eletrônica de varredura, imagem por elétrons retroespalhados.



Todas as regiões apresentaram Ti e V em suas composições. Teor médio de 0.44% de Ti, desvio 0.06 e para o V, teor médio de 0.85, desvio 0.14. P₅ foi o único a não conter Mg. Seus valores variaram bastante nos outros lugares. K foi encontrado apenas em P₁ e Si em P₁, P₂ e A₁.

Houve maior uniformidade na proporção entre Ti e V, comparado com o encontrado nas inclusões maiores.

Tabela 5 – Resultados de análise quantitativa de EDS de regiões de fase idêntica na amostra 134. Valores em % mássica.

Elemento	P ₁	P ₂	P ₃	P ₄	P ₅	A ₁	A ₂
Ti	0.54	0.49	0.45	0.45	0.39	0.44	0.34
V	0.89	0.70	0.74	0.80	1.13	0.83	0.84
O	24.4	21.8	18.2	20.7	12.2	20.9	21.2
Fe	72.1	76.4	80.4	77.7	86.3	77.3	77.2
K	0.58	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Mg	1.15	0.37	0.29	0.30	0.00	0.47	0.45
Si	0.50	0.16	0.00	0.00	0.00	0.09	0.00

A seguir, a região marcada pela Figura 17 e outras duas inclusões de tamanhos diferentes. A Figura 29 possui granulometria maior, próxima dos tamanhos das wustitas apresentadas anteriormente, dentro da amostra 134. Já a inclusão da Figura 30 tem dimensões médias de 6x3 µm.

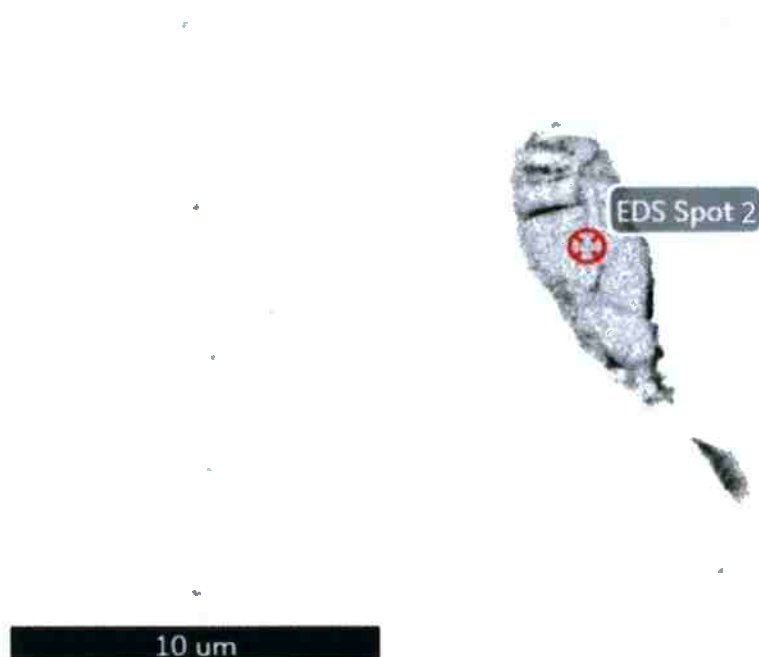
Figura 28 – Microestrutura de inclusão não-metálicas de Ipanema (amostra 134). Área avaliada no ensaio de EDS em destaque. Microscopia eletrônica de varredura, imagem por elétrons retroespalhados



Figura 29 – Microestrutura de inclusão não-metálicas de Ipanema (amostra 134). Área e ponto avaliados no ensaio de EDS em destaque. Microscopia eletrônica de varredura, imagem por elétrons retroespalhados



Figura 30 – Microestrutura de inclusão não-metálicas de Ipanema (amostra 134). Área e ponto avaliados no ensaio de EDS em destaque. Microscopia eletrônica de varredura, imagem por elétrons retroespalhados



A Tabela 6 mostra os dados das três regiões. A₂ mostrou valores muito diferentes do normal, com quase 50/50% de oxigênio e ferro na região. Foi a única a apresentar tal proporção.

Tabela 6 – Resultados de análise quantitativa de EDS de regiões de fase idêntica na amostra 134.

Valores em % mássica.

Elemento	P ₁	P ₂	A ₁	A ₂
Ti	0.38	0.48	0.45	0.19
V	0.88	0.64	0.99	0.59
O	21.9	22.2	21.0	49.2
Fe	76.4	76.2	77.2	49.4
Mg	0.42	0.31	0.35	0.63

5.2.3. Matriz metálica

Em ambas as amostras, foram feitas análises da matriz metálica, utilizando-se do equipamento com padrão de cobalto do PMI-USP.

Titânio e Vanádio foram novamente buscados, mas não encontrados. Fósforo foi encontrado em apenas uma região da amostra 134, onde havia maior quantidade de carbono, com média ali de <0.2% em massa.

A quantificação do carbono presente é de credibilidade duvidosa, por ser um elemento leve. O fechamento das análises teve média de aproximadamente 105% em ambas as amostras.

5.3. Comparações de composição e correlações

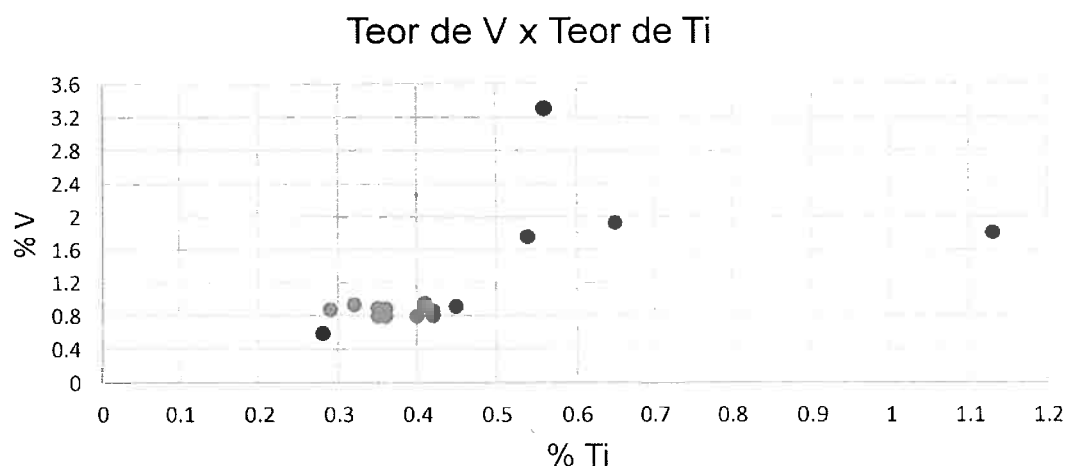
5.3.1. Dentro da amostra 132

Nas inclusões aglomeradas, foram encontradas poucas regiões de wustita, havendo maior quantidade de outras fases, ricas em sílica e fósforo. Nas poucas fases que contêm Ti e V, as composições variam bastante entre si e são consideravelmente diferentes das encontradas nas inclusões isoladas.

Já entre as isoladas, composições de wustita estão sempre presentes. O Gráfico 3 mostra a relação de proporcionalidade existente entre as composições de V e Ti, considerando todos os dados obtidos, tanto entre os já apresentados quanto os presentes no anexo.

Encontra-se uma média de 0.45% de teor de Ti, com 0.20 de desvio. E para o V, média de 1.16% e desvio de 0.68. A proporção média será então de 2.57 vezes mais vanádio que titânio nas wustitas isoladas desta amostra (desvio de 0.71).

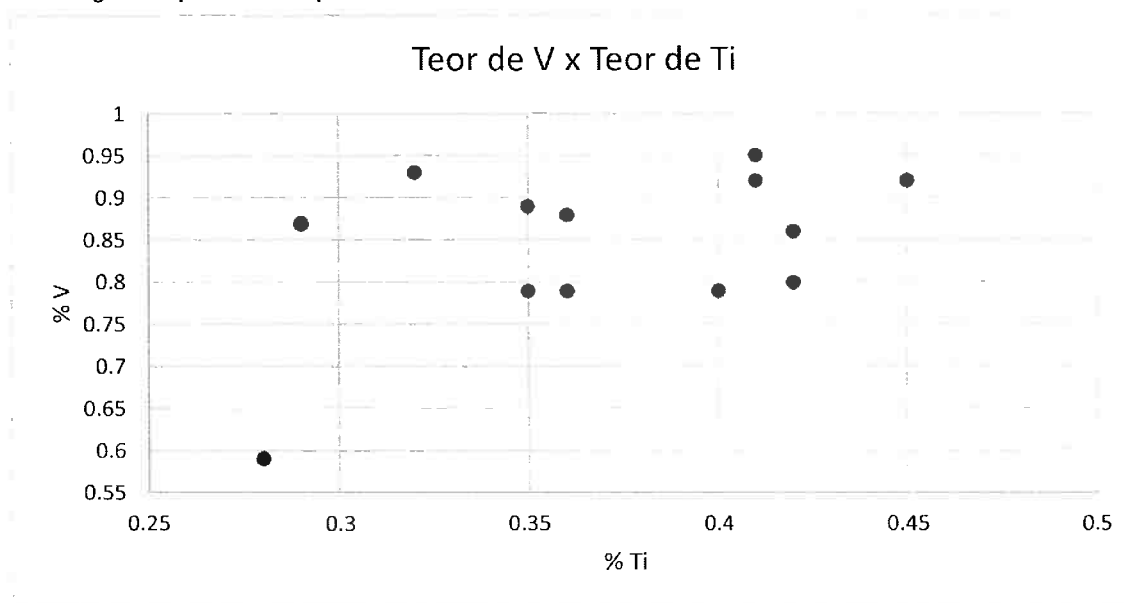
Gráfico 3 – Composição mássica de vanádio por titânio entre as inclusões isoladas de wustita na amostra 132. Todos os dados, incluindo anexos.



Considerando que a maioria dos pontos está agrupada em uma mesma região (13 de 17), e os valores dos desvios estão relativamente altos, o Gráfico 4 foi elaborado considerando apenas estes pontos e desprezando os quatro pontos isolados.

Considerando apenas estes pontos podemos calcular outros valores. A média do teor de titânio fica em 0.37%, desvio 0.052. A do vanádio fica em 0.84%, desvio 0.096. A proporção média será de 2.28 vezes mais vanádio que titânio na região (desvio 0.11).

Gráfico 4 – Composição mássica de vanádio por titânio entre as inclusões isoladas de wustita na amostra 132. Região de pontos mais próximos do Gráfico 3.



5.3.2. Dentro da amostra 134

Nas inclusões aglomeradas, a maioria das regiões analisadas no equipamento do PMT não apresentaram qualquer quantidade de vanádio. Das 23 regiões analisadas, apenas 5 apresentaram algum valor. Aproximadamente metade das regiões também apresentaram magnésio em suas composições. Apenas uma delas não apresentou titânio. A mesma também não continha magnésio, embora apresentasse vanádio.

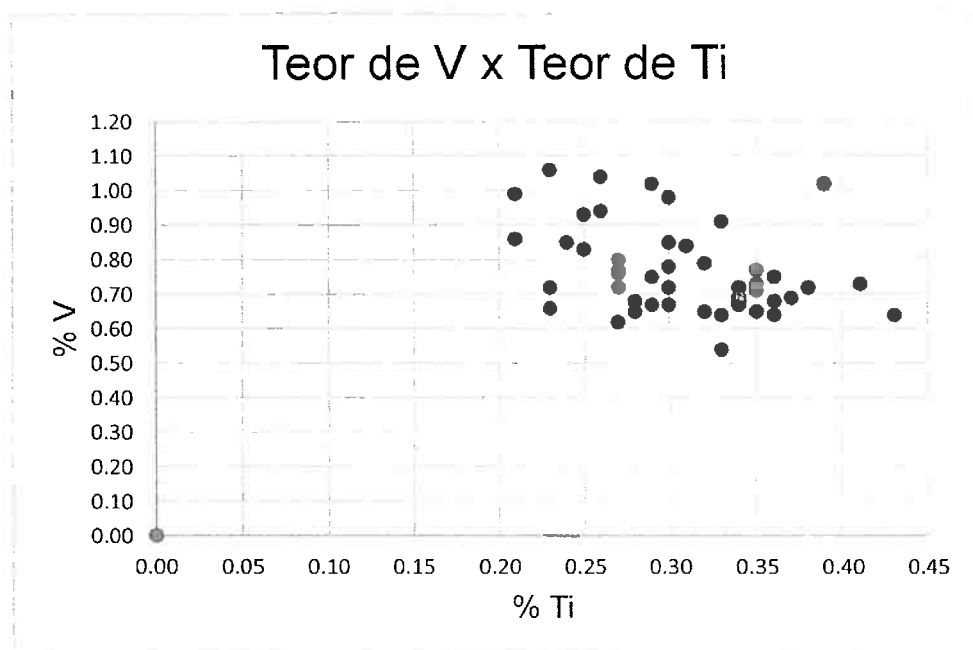
O teor médio de Ti encontrado em todas as regiões de inclusão aglomerada desta amostra é de 0.51%, desvio de 0.17.

Considerando-se as amostras medidas com padrão de cobalto no PMI, os valores são diferentes. Titânio e vanádio estão presentes em quase todas as regiões medidas e com proporção entre eles consistente.

O Gráfico 5 mostra a relação de proporcionalidade entre as composições de V e Ti, considerando todos os dados obtidos pelo equipamento do PMI, incluindo anexos.

Os valores estão agrupados em uma mesma região. A média dos teores de Ti e V são 0.30, desvio 0.07; e 0.75, desvio 0.16, respectivamente. A proporção entre os teores é de 2.52 vezes mais vanádio que titânio, desvio 0.18.

Gráfico 5— Composição mássica de vanádio por titânio entre as inclusões aglomeradas de wustita na amostra 134, medido pelo equipamento do PMI. Todos os dados, incluindo anexos.

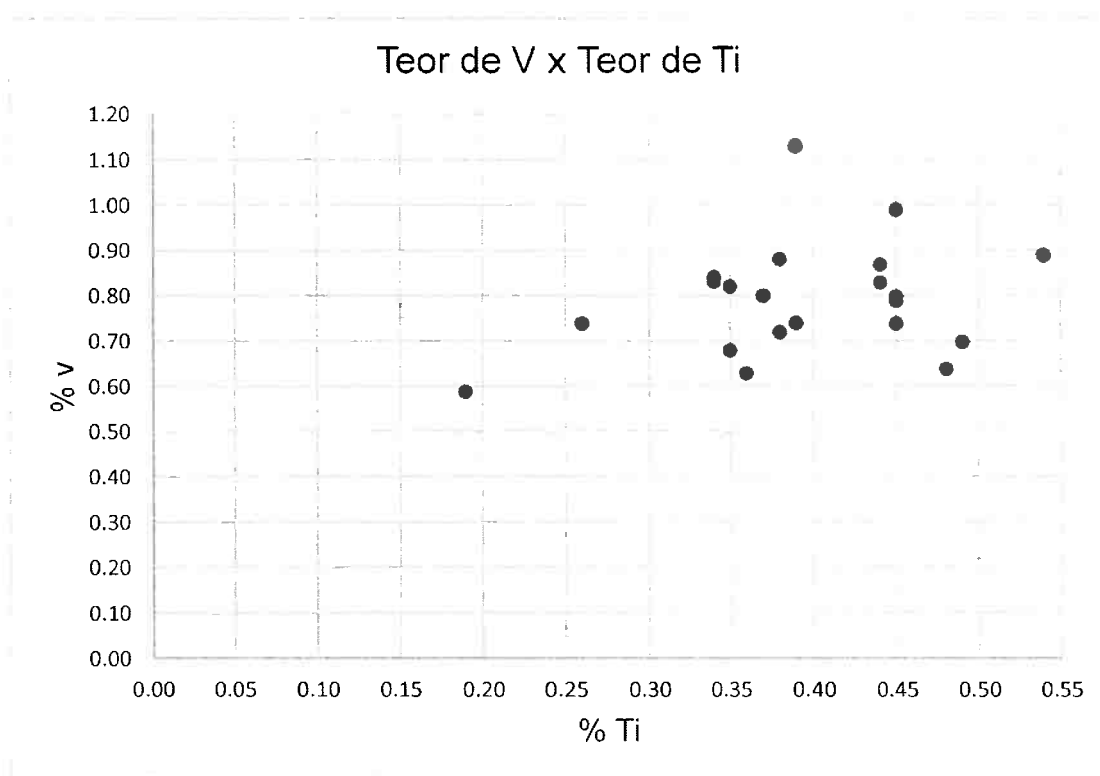


Já nas inclusões isoladas, a situação é bastante diferente. Todas as regiões apresentaram valores consistentes de Ti e V, próximos dos obtidos no equipamento do PMI. A maioria também apresentou Mg.

O Gráfico 6 mostra a relação de proporcionalidade existente entre as composições de V e Ti, considerando todos os dados obtidos, tanto entre os já apresentados quanto os presentes no anexo.

Os valores médios de Ti encontrados são de 0.40%, desvio 0.079. De V, foram de 0.79%, desvio de 0.12. A proporção encontrada foi de 2.00 vezes mais vanádio que titânio (desvio 0.15).

Gráfico 6 – Composição mássica de vanádio por titânio entre as inclusões isoladas de wustita na amostra 134. Todos os dados, incluindo anexos.

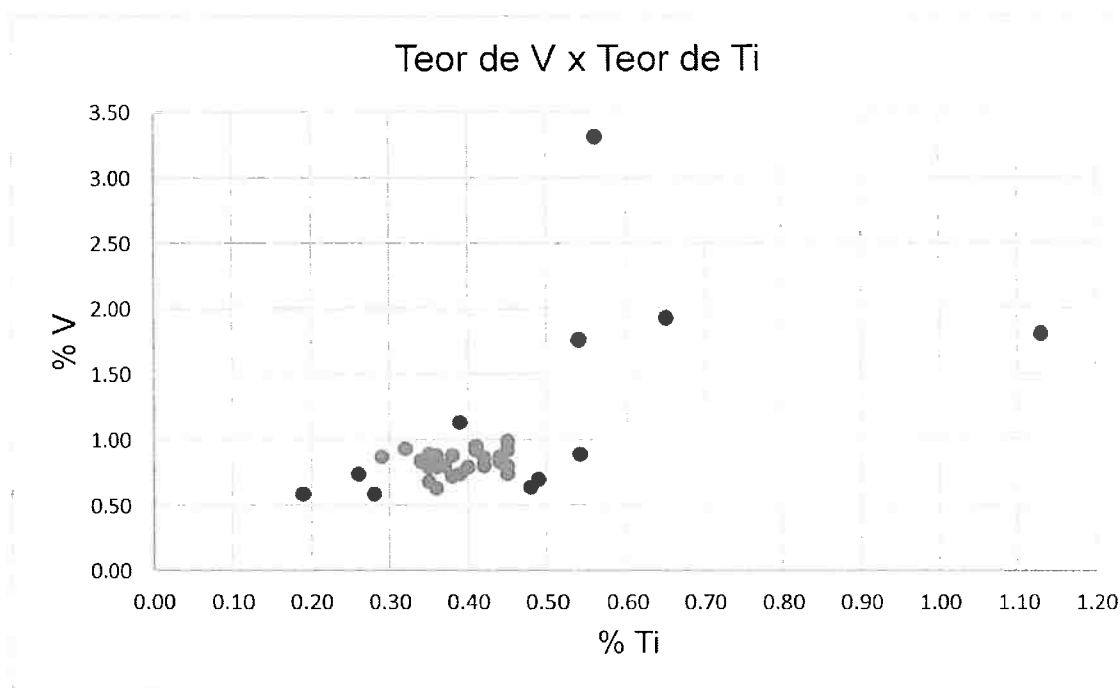


5.3.3. Comparações entre amostras de inclusões isoladas

Tanto a amostra 132 quanto a 134 apresentaram valores muito mais consistentes e constantes de composição em suas inclusões isoladas. Ambas as barras foram produzidas da mesma forma, diferindo apenas no formato da seção (redonda e quadrada, respectivamente).

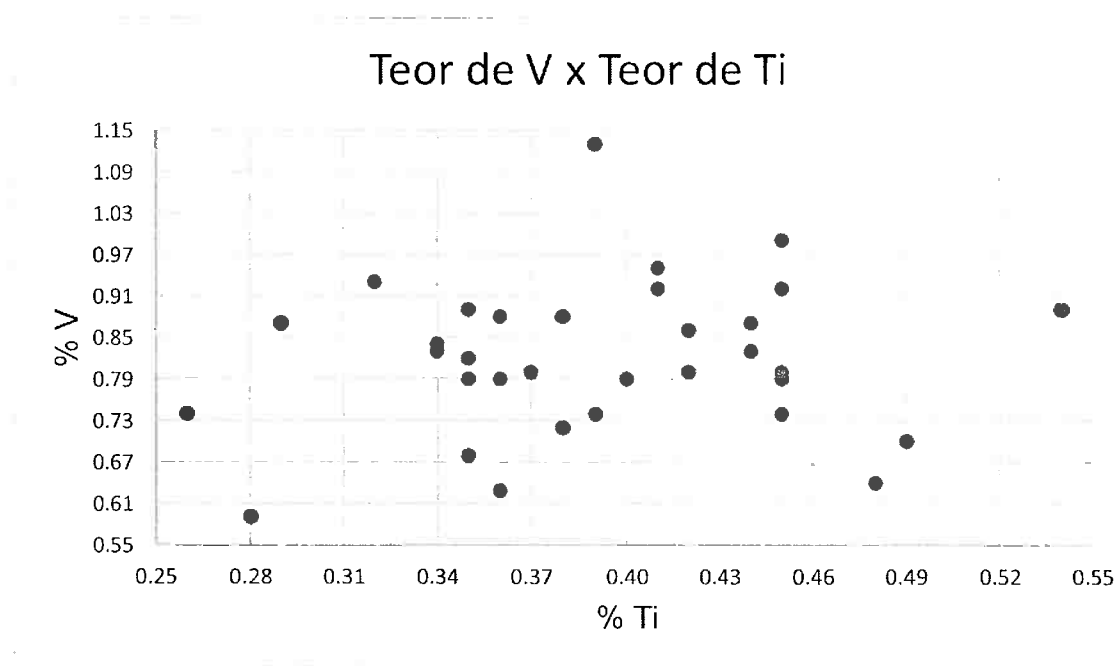
O Gráfico 7 mostra todos os pontos dessas duas amostras. Possui formato bastante parecido com o do Gráfico 3. Os valores médios ficam em 0.42% para o Ti, desvio de 0.15 e 0.96% para o V, desvio de 0.49. A proporção ficou de 3.54 vezes mais V que Ti (desvio 1.00).

Gráfico 7 – Composição mássica de vanádio por titânio entre as inclusões isoladas de wustita nas amostras 132 e 134. Todos os dados, incluindo anexos.



Estes valores ficam no meio do caminho entre os obtidos nos gráficos Gráfico 3 e Gráfico 6, como esperado. Porém, os desvios também ficam relativamente altos. Por isso, foi elaborado o Gráfico 8, considerando apenas massa de pontos próximos vista no Gráfico 7 em foco.

Gráfico 8 – Composição mássica de vanádio por titânio entre as inclusões isoladas de wustita nas amostras 132 e 134. Região de pontos mais próximos do Gráfico 7.



Neste caso particular, os teores se aproximaram dos valores encontrados nas inclusões aglomeradas da amostra 134 e dos pontos selecionados da amostra 132. Os desvios também ficaram baixos.

O teor de Ti fica 0.39%, desvio 0.063. Já o de V fica em 0.82% com desvio de 0.11. A proporção é de 2.09 vezes mais vanádio que titânio (desvio 0.12).

Considerando todos os valores medidos, a Tabela 7 mostra a correlação entre as amostras nas inclusões isoladas. Levando em conta os altos desvios, a proximidade entre os valores é razoável.

Tabela 7 - Comparação entre médias de teor de Ti e V e proporção entre ambos para cada amostra e para a soma das duas. Todos os dados disponíveis, incluindo anexo.

	Amostra 132	Amostra 134	Ambas
Média Ti	0.45	0.40	0.42
Desvio Ti	0.20	0.079	0.15
Média V	1.17	0.79	0.96
Desvio V	0.68	0.12	0.50
Proporção V/Ti	2.57	2.01	2.28
Desvio V/Ti	0.71	0.15	1.01

Quando se considera na amostra 132 apenas os pontos próximos, a correlação é muito maior. A Tabela 8 mostra valores de baixo desvio e altíssima correlação.

Tabela 8 - comparação entre médias de teor de Ti e V e proporção entre ambos para cada amostra e para a soma das duas. Todos os valores, incluindo anexo para a amostra 134. Valores selecionados para a amostra 132.

	Amostra 132*	Amostra 134	Ambas*
Média Ti	0.41	0.40	0.39
Desvio Ti	0.10	0.079	0.062
Média V	0.85	0.79	0.82
Desvio V	0.096	0.12	0.11
Proporção V/Ti	2.06	2.01	2.09
Desvio V/Ti	0.13	0.15	0.12

Baseando-se em ambas as tabelas, pode-se afirmar com certo grau de segurança que entre as wustitas presentes em inclusões isoladas em ambos os materiais possuem composição semelhante.

5.4. Composição de amostras de referência

A composição do ferro fundido produzido pelos altos fornos de Ipanema foi medida por (LANDGRAF et al., 2017). Os teores médios estão mostrados na Tabela 9. O mesmo autor concorda que tais teores são resultado de um eficiente controle de processo pelos operadores dos altos fornos em atingir as composições desejadas em cada tipo.

Tabela 9 - Composição dos dois tipos de ferro gusa produzidos em Ipanema (LANDGRAF et al., 2017).

Tipo	C (%m)	Si (%m)	P (%m)	Ti (%m)	V (%m)
Cinzento	4.3	1.4	0.35	0.21	0.38
Branco	3.4	<0.1	1.9	0.14	0.18

A composição média da escória de alto forno de Ipanema foi obtida por Fernando Landgraf por análise EDS seguindo as condições do item 4.2.2 com resultados em óxidos, como mostra a Tabela 10.

Tabela 10 - Composição média da escória de alto forno de Ipanema. Fornecido por Fernando Landgraf.

% mássica	MgO	Al₂O₃	SiO₂	K₂O	CaO	TiO₂
Escória de AF	8.7±2.5	14.7±0.2	34.4±0.1	3.3±0.3	29.7±3.4	9.3±1.0

Da mesma forma, Landgraf também forneceu a composição da escória de refino, desta vez com resultados elementares, como mostra a Tabela 11. O teor de oxigênio não foi analisado e os valores foram normalizados para 100%.

A escória de refino é entendida como a "escória rica" que Dupre (DUPRE, 1885) diz ser adicionada à lupa na fase de refino.

Tabela 11 - Composição média da escória de refino de Ipanema. Fornecido por Fernando Landgraf

% mássica	Fe	Ti	V	Mg	Si	P	Mn	Ca	K	Na	Al	S	Cl	Sr
Escória de Refino	83	0.45	0.96	2.2	6.1	2.4	0.50	2.4	0.44	0.42	0.50	0.096	0.038	0.09

5.5. Comparações com a literatura

Calcina (CALCINA, 2016) também analisou os teores de Ti e V na amostra 134, entre outras. Suas medidas foram feitas no mesmo equipamento EDS standardless utilizado nas medições deste trabalho. Porém, foi feita procurando pelos elementos específicos e com os resultados na forma de óxido.

Em suas medidas na matriz metálica, também resultou na ausência de Ti e V. Em suas medidas em fases wustita, não houve diferenciação de tipo de

inclusão e não há certeza de proporção entre inclusões aglomeradas ou isoladas medidas.

Os resultados dos teores em massa de Ti e V, mostrados na forma de óxidos, obtidos por Calcina (CALCINA, 2016), na análise de wustitas foram convertidos para valores elementares para melhor comparação com os resultados deste trabalho.

Assim os teores médios de Ti e V analisados por Calcina (CALCINA, 2016) na amostra 134 em formato elementar são de 0.32% de Ti, desvio 0.21 e 1.15% de V, desvio 0.44. A proporção é de 3.55 vezes mais V que Ti, com desvio 0.96.

A média do teor de Ti é cerca de 20% menor do que os valores encontrados neste trabalho, médias que são semelhantes entre inclusões isoladas e as inclusões aglomeradas medidas no PMI. Mesmo considerando os desvios, a diferença é alta.

A média do teor de V é cerca de 50% maior do que os valores encontrados neste trabalho, médias que são semelhantes entre inclusões isoladas e as inclusões aglomeradas medidas no PMI. Mesmo com o alto desvio da média das medidas de Calcina (CALCINA, 2016), os valores se mostram muito diferentes dos obtidos neste trabalho.

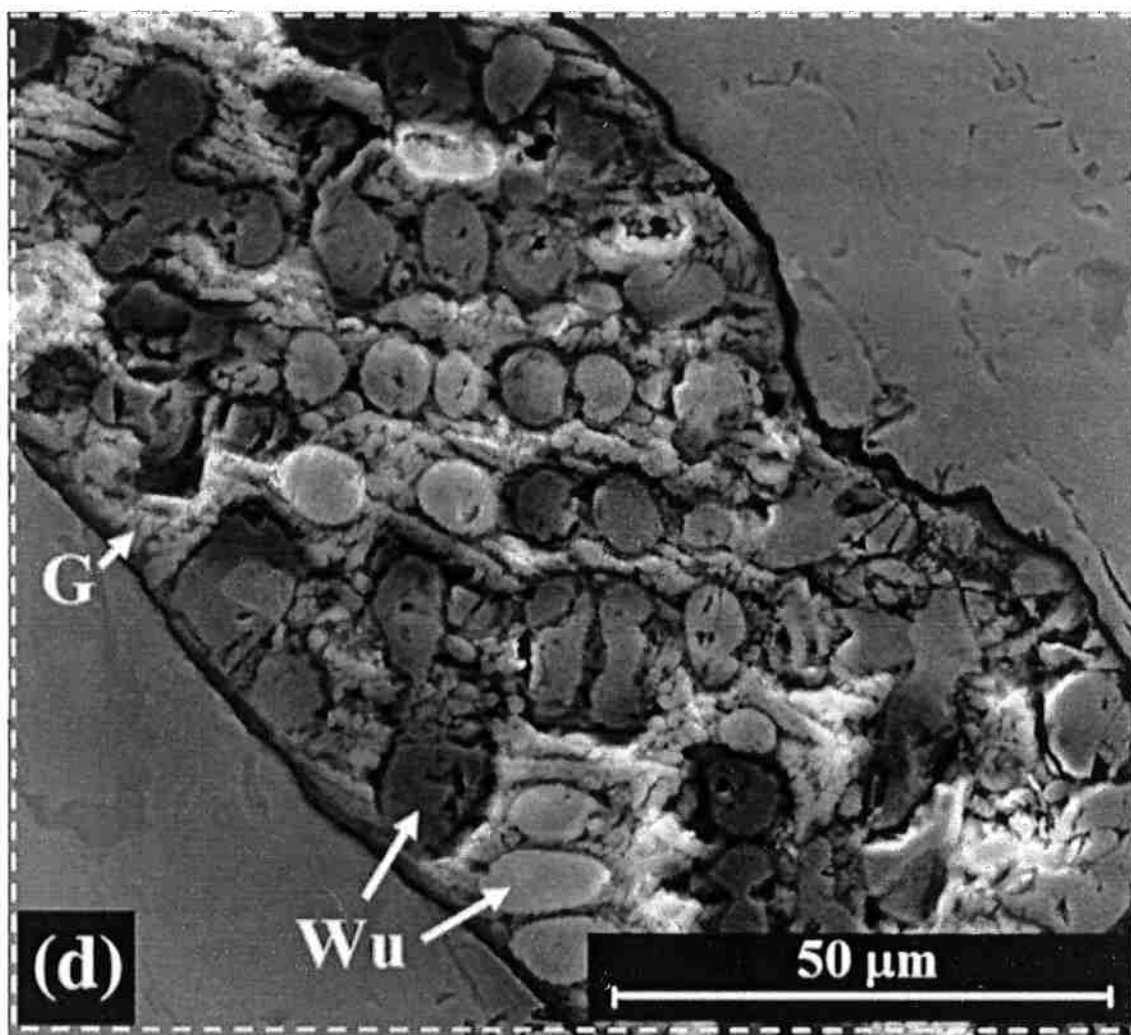
Essas diferenças levantam questões sobre a credibilidade da análise quantitativa por EDS desses dois elementos em baixa quantidade com relação ao tipo de análise. Isto com relação à influência dos seguintes fatores:

- Os diferentes tipos de padrões de calibração e as medidas standardless.
- A medição por óxido ou elementar.
- Escolher elementos específicos a serem buscados no espectro antes de iniciar a medição do espectro ou identificar os picos posteriormente.

Outros trabalhos de arqueometalurgia encontrados, embora contenham análise de EDS de inclusões de wustita, apresentam composições muito diferentes das amostras de Ipanema. Isto faz sentido considerando a variabilidade da composição no minério de ferro pelo mundo. Poucas contiveram qualquer quantidade de Ti ou V

Cvikel e Ashkenazi (CVIKEL et al., 2013) estudaram um bolas de canhão de ferro forjado, produzida por redução indireta de dois passos em 1850. A imagem remete às inclusões aglomeradas típicas da amostra 134, embora um pouco menores. Na análise EDS das wustitas, encontrou 0.9% de V em uma amostra, mas sem Ti. Em outra amostra não encontraram nenhum dos dois. Não encontrou qualquer outro metal ou fósforo nas wustitas, fora o ferro.

Figura 31 - Inclusão não metálica em bola de canhão de ferro forjado produzida por redução indireta de dois passos de 1850. Fases vítreas marcadas por G e esferoides de wustita marcados por Wu (CVIKEL et al., 2013)



6. Considerações finais

6.1. Conclusões

Em ambas as amostras estudadas, foram encontradas uma alta densidade de inclusões isoladas de wustitas. Pode-se dizer que entre elas e entre ambas as amostras, o valor médio nos teores de Ti e V são semelhantes, assim como a proporção entre eles, de aproximadamente 2.1 vezes mais vanádio que titânio.

Os resultados obtidos com as inclusões isoladas, considerando os desvios, mostram uma proporção próxima da escória de refino, fornecida na Tabela 10, de valor 2.13. Isto evidencia uma possível relação entre a adição destas escórias e a formação deste tipo de inclusão.

Nas duas amostras também existem boa quantidade de inclusões maiores e com aglomeramento de vários esferoides de wustita dentro delas, mas com a presença frequente de outras fases. Neste tipo de inclusão, as semelhanças são altas dentro de cada amostra, mas baixas entre as amostras.

As inclusões aglomeradas da 132 são ricas em uma fase de óxido rica em fósforo e silício e não possuem qualquer traço de titânio ou vanádio. As wustitas ali presentes não possuem qualquer fósforo, mas apresentam um pouco de silício. Os teores de Ti e V variam e são muito diferentes das encontradas nas isoladas.

As aglomeradas da 134 são majoritariamente compostas apenas de esferoides de wustita envolvidos e interligados por silicatos. Diferenças consideráveis nos resultados são visíveis entre duas diferentes maneiras de medir essas inclusões. Um equipamento diz que a maioria das wustitas medidas possui Ti e que não possuem V. O outro diz que a Ti e V estão em quase todas as wustitas medidas, mas em uma razão diferente da encontrada nas inclusões isoladas, sendo de 3.54 vezes mais vanádio que titânio.

A matriz metálica não apresenta qualquer teor de Ti, V, ou Mg em ambas as amostras.

6.2. Sugestões para novos trabalhos

Além de conclusões, os resultados também geraram questionamentos para investigações futuras, que irão ilustrar melhor as conclusões obtidas e a responder novas hipóteses.

Considerando as diferenças nas medidas obtidas entre os dois equipamentos, estudar qual a maneira mais precisa para medir estes tipos de inclusões.

A classificação das inclusões em isoladas e aglomeradas demonstrou diferenças fundamentais de composição, evidenciando diferenças na formação de cada uma. Um estudo mais detalhado poderá explicar essas diferenças. Já considerando a ausência de metais não ferrosos na matriz metálica e a composição dos materiais de referência.

A amostra 132 se mostrou bastante poluída e com superfícies irregulares, além de inclusões aglomeradas majoritariamente diferentes da 134. Teoricamente, ambas foram produzidas no mesmo período pelo mesmo método, diferenciando-se apenas na seção transversal da barra forjada. Uma análise mais profunda desta amostra poderá clarificar a situação.

Todas as análises foram feitas na superfície da seção transversal das barras. Estudar a seção longitudinais das barras, que foram laminadas no processo, seria um bom complemento a este trabalho. Assim como análises volumétricas em três dimensões das inclusões.

7. Bibliografia

- ARAÚJO, P. E. M.; SPORBACK, S.-G.; LANDGRAF, F. J. G. Start Up da siderurgia brasileira. **Metalurgia & Materiais**, v. 66, p. 6, mar. 2010.
- ASHKENAZI, D.; TAXEL, I.; TAL, O. Archeometallurgical characterization of Late Roman- and Byzantine-period Samaritan magical objects and jewelry made of copper alloys. **Materials Characterization**, v. 102, p. 195–208, 2015.
- ASTM INTERNATIONAL. Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens. **ASTM E3-11(2017)**, ASTM E3-11(2017). 2017. Disponível em: <[http://www.astm.org/cgi-bin/resolver.cgi?E3-11\(2017\)](http://www.astm.org/cgi-bin/resolver.cgi?E3-11(2017))>.
- CALCINA, E. **Microanálise de inclusões não-metálicas de artefatos ferrosos: Investigação da assinatura química de procedência (Real Fábrica de Ferro São João de Ipanema, Sítio de Afonso Sardinha, Sítio de Missões e Mossend Iron Works) por análise hierárquica de conglomerados**. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2016.
- COLPAERT, H. **Metalografia dos produtos siderúrgicos comuns**. 4. ed. Edgard Blücher, 2008.
- CVIKEL, D.; ASHKENAZI, D.; STERN, A.; KAHANOV, Y. Characterization of a 12-Pdr Wrought-Iron Cannonball from the Akko 1 Shipwreck. **MATERIALS CHARACTERIZATION**, v. 83, p. 198–211, set. 2013.
- DEDAVID, B.; GOMES, C.; MACHADO, G. **Microscopia Eletrônica De Varredura - Aplicações e preparação de amostras**. EDIPUCRS, 2007.
- DUPRE, L. **Memória sobre a Fábrica de Ferro de São João de Ipanema**. Annaes da Escola de Minas de Ouro Preto, 1885.
- ESCHWEGE, W. L. **Pluto Brasiliensis**. Itatiaia, 1979.
- FELICÍSSIMO, J. **História da siderurgia de São Paulo, seus personagens, seus feitos**. 1969.
- GOLDSTEIN, J. **Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis: Third Edition**. 3. ed. Springer US, 2003. v. 1
- LANDGRAF, F. J. G.; PICANÇO, J. de L.; FARIA, G.; ZUFFO, M. K.; BALZANI, M.; ROSSATO, L.; SASSO, D. F.; ARAUJO, P. E. M. **A evolução do perfil interno dos altos fornos brasileiros do século XIX**. Nos anais da ABM, 2017.
- LANDGRAF, Fernando José; ARAUJO, Paulo Eduardo Martins; DA SILVA, C. J. **Gestos e cristais na escória do ferro de Ipanema**, 2017.
- LEÓN, E. M. S. **Caracterização metalográfica de barras de ferro da fábrica de ferro de ipanema da coleção do museu nacional**. 2015. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.
- MAIA, R. R. **Análise de inclusões de escória em amostras arqueológicas da fábrica de ferro de Ipanema**. Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2014.
- MORITA, Z.; EMI, T.; ZAIDAN, K. 21-seiki; SECTION, K. S. K. K. T. I. **An Introduction to Iron and Steel Processing**. The Foundation, 1997.

MURALHA, V. S. F.; REHREN, T.; CLARK, R. J. H. Characterization of an Iron Smelting Slag from Zimbabwe by Raman Microscopy and Electron Beam Analysis. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 42, n. 12, p. 2077–2084, dez. 2011.

PEDRONI, M. G. **Caracterização Microestrutural de Amostras Arqueológicas**. 2008. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

PENNA, J.A. A Forja Catalã de Jean Monlevade e as Características dos seu Produto. **MetalurgiaABM**, v. 31, n. 217, 1975.

PIZOL, H. de B. **A fabricação do ferro no começo do século XIX em Ipanema no período de Hedberg e Varnhagen**. 2009. Pontifícia Universidade Católica de São Paulo, São Paulo, 2009. Disponível em: <<https://tede2.pucsp.br/handle/handle/13426>>.

STEIN, A. **A técnica de refino de ferro-gusa em forno baixo**. 2013. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.

TAMBASCO, M. J. A. **Redução de minério de ferro em alto-forno**. São Paulo: Associação Brasileira de Metais, 1985.

VARGAS, M. **Notas sobre a história da metalurgia no Brasil (1500-1850)**. São Paulo: UNESP, 1994.

VERGUEIRO, N. P. de C. **Subsidios para a história do Ypanema**. Lisboa: Imprensa Nacional, 1858.

WRIEDT, H. . The Fe-O (Iron-Oxygen) System. **Journal of Phase Equilibria**, v. 12, n. 2, p. 170–200, 1991.

Anexo 1 – Figuras e resultados de microanálises EDS

Amostra 132

Figura 1 - Microestrutura de inclusões não-metálicas de Ipanema (amostra 132). Assemelha-se em aparência e composição com as aglomeradas e será tratada como tal, embora seja relativamente pequena. Ponto avaliado (P_1) no ensaio de EDS em destaque. Microscopia eletrônica de varredura, imagem por elétrons retroespalhados.

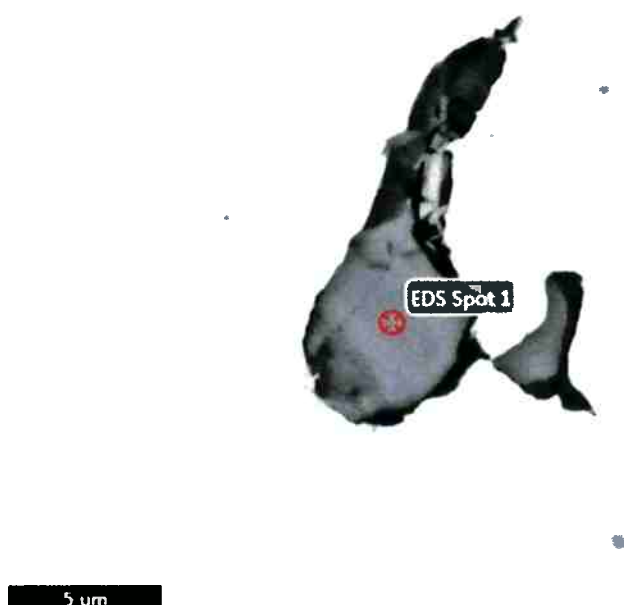


Figura 2 - Microestrutura de inclusões não-metálicas de Ipanema (amostra 132). Embora aglomeradas, as três inclusões medidas possuem aparência, tamanho e composição consistentes com as isoladas. Estão

também em meio a outras delas. Áreas avaliadas (A_1 , A_2 , A_3) no ensaio de EDS em destaque. Microscopia eletrônica de varredura, imagem por elétrons retroespalhados.



Figura 3 - Microestrutura de inclusões não-metálicas de Ipanema (amostra 132). Inclusão isolada, ligeiramente menor do que a média. Área avaliada (A_4) no ensaio de EDS em destaque. Microscopia eletrônica de varredura, imagem por elétrons retroespalhados.

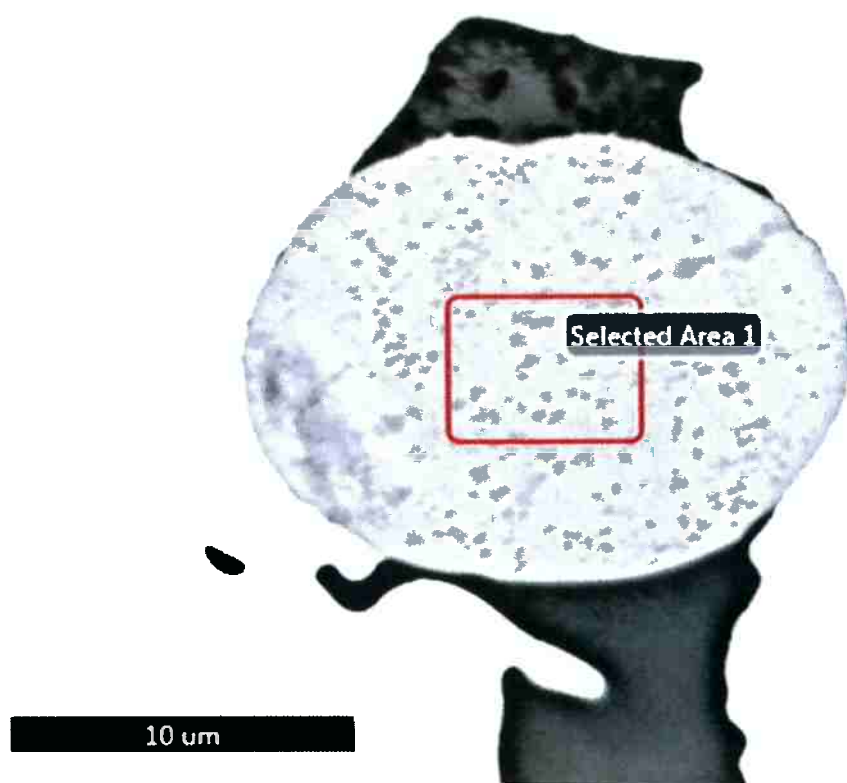


Tabela 1 – Resultados de análise quantitativa de EDS de regiões de fase idêntica na amostra 132.

Valores em % mássica.

Ponto	Ti	V	Mg	Mn	Si	P	Ca
2A-P1	0	0	1.00	0.63	7.07	9.02	0.31
2A-A1	0.35	0.89	0.42	0.44	0.1		
2A-A2	0.36	0.88	0.39	0.33	0.08		
2A-A3	0.29	0.87	0.46	0.48	0.09		
2A-A4	0.54	1.76	1.1	0.73	0		

Amostra 134

Figura 4 – Microestrutura de inclusões não-metálicas de Ipanema (amostra 134). Tamanho e formato próprios das inclusões aglomeradas da amostra, embora tenha composição semelhante às isoladas. Pontos avaliados (P₁ - P₅) no ensaio de EDS em destaque. Microscopia eletrônica de varredura, imagem por elétrons retroespalhados.



Figura 5 – Microestrutura de inclusões não-metálicas de Ipanema (amostra 134). Tamanho e formato próprios das inclusões aglomeradas da amostra, embora tenha composição semelhante às isoladas. Pontos avaliados (P₅ - P₁₀) no ensaio de EDS em destaque. Microscopia eletrônica de varredura, imagem por elétrons retroespalhados.



Tabela 2 – Resultados de análise quantitativa de EDS de regiões de fase idêntica na amostra 134. Valores em % mássica.

Elemento	Ti	V	Mg
4A-P1	0.26	0.74	0.33
4A-P2	0.45	0.79	0
4A-P3	0.44	0.87	0
4A-P4	0.34	0.83	0.42
4A-P5	0.37	0.80	0.38
4A-P6	0.39	0.74	0.35
4A-P7	0.35	0.82	0
4A-P8	0.35	0.68	0
4A-P9	0.38	0.72	0
4A-P10	0.36	0.63	0.37

Figur 6 – Microestrutura de inclusões não-metálicas de Ipanema (amostra 134). Tamanho e formato próprios das inclusões aglomeradas da amostra, embora tenha composição semelhante às isoladas. Pontos avaliados (P₁ – P₂₂) no ensaio de EDS em destaque. Microscopia eletrônica de varredura, imagem

por elétrons retroespalhados. Obtido pelo equipamento do PMI

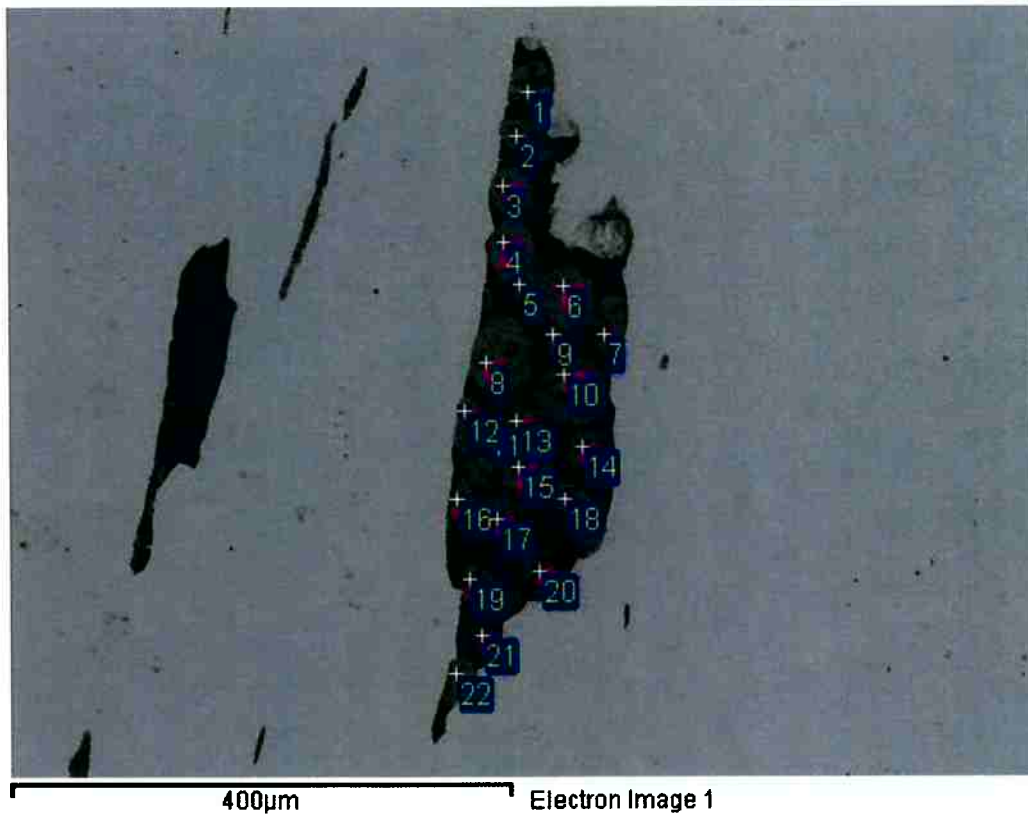


Figura 7 – Microestrutura de inclusões não-metálicas de Ipanema (amostra 134). Tamanho e formato próprios das inclusões aglomeradas da amostra, embora tenha composição semelhante às isoladas. Pontos avaliados (P₁ – P₂₂) no ensaio de EDS em destaque. Microscopia eletrônica de varredura, imagem por elétrons retroespalhados. Obtido pelo equipamento do PMI

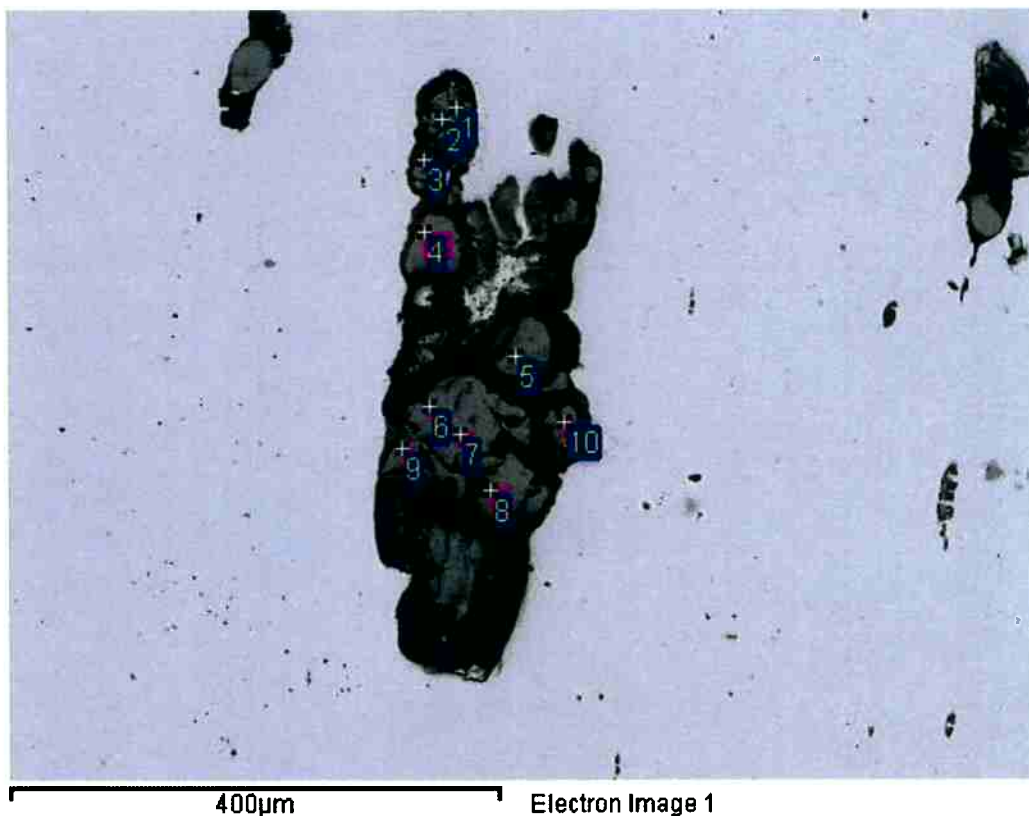


Tabela 3 - Resultados de análise quantitativa de EDS de regiões de fase idêntica na amostra 134. Valores em % mássica. Obtido pelo equipamento do PMI.

Elemento	Ti	V	Mg
PMI-P1	0.23	0.72	0.28
PMI-P2	0.29	0.67	0.19
PMI-P3	0.21	0.86	0.23
PMI-P4	0.27	0.76	0.29
PMI-P5	0.32	0.65	0.17
PMI-P6	0.31	0.84	0.22
PMI-P7	0.35	0.73	0.3
PMI-P8	0.30	0.78	0.26
PMI-P9	0.38	0.72	0.23
PMI-P10	0.25	0.83	0.27
PMI-P11	0.34	0.68	0.21
PMI-P12	0.29	0.75	0.28
PMI-P13	0.28	0.68	0.19
PMI-P14	0.23	0.66	0
PMI-P15	0.35	0.77	0.3
PMI-P16	0.30	0.67	0.17
PMI-P17	0.30	0.72	0.16
PMI-P18	0.34	0.69	0.17
PMI-P19	0.27	0.77	0
PMI-P20	0.36	0.75	0.21
PMI-P21	0.37	0.69	0
PMI-P22	0.35	0.71	0.19
PMI-P23	0.26	0.94	0.27
PMI-P24	0.21	0.99	0.24
PMI-P25	0.31	0.84	0.22
PMI-P26	0.39	1.02	0.23
PMI-P27	0.25	0.93	0.15
PMI-P28	0.23	1.06	0.34
PMI-P29	0.29	1.02	0.42
PMI-P30	0.26	1.04	0.32
PMI-P31	0.33	0.91	0.19
PMI-P32	0.3	0.98	0.37