

VICTOR BORJA FREDERICO

ESTUDO DO EFEITO DO
FÓSFORO EM BARRAS DE
FERRO DA FÁBRICA DE FERRO
DE IPANEMA DA COLEÇÃO DO
MUSEU NACIONAL

São Paulo
2025

VICTOR BORJA FREDERICO

ESTUDO DO EFEITO DO
FÓSFORO EM BARRAS DE
FERRO DA FÁBRICA DE FERRO
DE IPANEMA DA COLEÇÃO DO
MUSEU NACIONAL

Trabalho de formatura apresentado à
Escola Politécnica da Universidade de
São Paulo para obtenção do Diploma de
Engenheiro de Materiais.

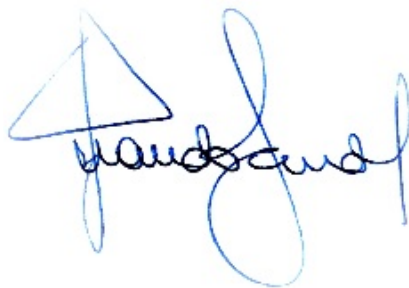
Orientador:

Prof. Titular Fernando José Gomes
Landgraf

São Paulo
2025

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Texto revisado e aprovado



Catálogo-na-publicação

Frederico, Victor

ESTUDO DO EFEITO DO FÓSFORO EM BARRAS DE FERRO DA
FÁBRICA DE FERRO DE IPANEMA DA COLEÇÃO DO MUSEU NACIONAL /
V. Frederico -- São Paulo, 2025.
99 p.

Trabalho de Formatura - Escola Politécnica da Universidade de São
Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1.Arqueometalurgia I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica.
Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

AGRADECIMENTOS

Aos meus familiares e amigos, que me acompanharam e me trouxeram a motivação necessária durante toda a jornada.

Ao professor Fernando José Gomes Landgraf pelo fundamental direcionamento ao longo do projeto, sendo a bússola que me guiou para atingir os resultados apresentados. Seu apoio foi fundamental para o êxito deste projeto.

A todos os colaboradores do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, especialmente ao Lívio, Wilson e Marcos Alexandre, por me auxiliar em todas as etapas.

Aos membros do corpo docente da Escola Politécnica e da Ecole des Mines de Saint-Étienne que contribuíram na minha formação enquanto Engenheiro de Materiais e ser humano.

RESUMO

Este trabalho apresenta um estudo sobre a microdureza de grãos de ferrita em amostras de ferro pertencentes à Coleção Ipanema do Museu Nacional, produzidas na Fábrica de Ferro de Ipanema no século XIX.

Foram realizadas análises metalográficas, ensaios de microdureza Vickers e microanálises químicas por EDS, com o objetivo de investigar a possível correlação entre a presença de fósforo e o endurecimento localizado da ferrita. As amostras avaliadas exibiram microestruturas heterogêneas e grande variabilidade nos valores de dureza, refletindo as condições artesanais e intermitentes dos processos metalúrgicos históricos.

Apesar da literatura indicar o fósforo como elemento potencialmente endurecedor, os resultados deste estudo sugerem que o aumento de dureza observado está mais associado às variações no teor de carbono e à distribuição microestrutural das fases presentes, do que ao teor de fósforo na matriz metálica. O trabalho reforça a importância da caracterização microestrutural em estudos arqueometalúrgicos e sugere a aplicação de técnicas complementares, como WDS, para maior precisão na quantificação do fósforo.

Palavras-chave: arqueometalurgia; Ipanema; ferro arqueológico; fósforo; microdureza; ferrita.

ABSTRACT

This work presents a study of the microhardness of ferrite grains in iron samples from the Ipanema Collection of the Museu Nacional, produced at the Ipanema Ironworks in the nineteenth century.

Metallographic preparation, Vickers microhardness testing and EDS microanalysis were conducted to investigate a possible correlation between phosphorus content and localized hardening of ferrite. The analyzed samples revealed heterogeneous microstructures and significant variation in hardness values, reflecting the artisanal and discontinuous nature of historical ironmaking processes.

Although the literature describes phosphorus as a potential strengthening element, the results indicate that the observed increase in hardness is more closely related to local variations in carbon content and microstructural distribution than to phosphorus levels in the metallic matrix. The study reinforces the relevance of microstructural characterization in archaeometallurgical research and suggests the use of complementary techniques, such as WDS, to improve the accuracy of phosphorus quantification.

Keywords: archaeometallurgy; Ipanema; archaeological iron; phosphorus; microhardness; ferrite.

Lista de Figuras

1	Imagem externa da estrutura atual da Fábrica de Ferro de Ipanema (Wikipedia, 2025).	17
2	Microestrutura de ferro reduzido diretamente (Sen; Pandel, 2014)	20
3	Exemplo de <i>Bowl Furnace</i> utilizado na Inglaterra, mostrando (a) corte transversal, (b) planta baixa e (c) reconstrução conjectural (Tylecote, 1976).	21
4	Exemplo de <i>Shaft Furnace</i> africano (Tylecote, 1976)	22
5	Fluxograma de fabricação de ferro com alto-forno (Sanchez, 2010).	24
6	Exemplo de microestrutura de ferro maleável (Wikipédia, 2025).	25
7	Reprodução do diagrama do artigo de Dillmann e L’Heritier de composição das inclusões de escória de ferro produzido em processo direto e indireto (Dillmann; L’Héritier, 2007)	26
8	Fotografias de estruturas de ferro após aplicação de nital (à esquerda) e do reagente de Oberhoffer (à direita) (Thiele; Hošek, 2015)	27
9	Diagrama de equilíbrio de fases Fe-P (Okamoto, 1990)	28
10	Microestrutura do ferro fundido com 0.42% P (a) e 0.81% P (b) (Sambas; Gamawan; Gunara, 2018)	29
11	Microestrutura do ferro fundido com 1,06% P (a) e 1,12% P (b) (Sambas; Gamawan; Gunara, 2018)	30
12	Representação do gráfico de temperatura por esforço de prova para diferentes composições de amostras (Abiko <i>et al.</i> , 1995)	31
13	Micrografia de amostra de ferro na divisão de mapeamento das inclusões, apresentando uma alta quantidade de perlita na amostra (Sequeda-León, 2015)	32

14	Gráfico de representação das temperaturas de transição dúctil-frágil para amostras de ferro com diferentes porcentagens de fósforo (Spitzig, 1972)	33
15	Gráfico de representação dos limites de escoamento em função da temperatura para amostras de ferro com diferentes porcentagens de fósforo (Spitzig, 1972)	34
16	Gráfico da relação entre a quantidade de fósforo e a dureza do ferro fundido (Abbasi; Bazdar; Halvae, 2007)	36
17	Gráfico da relação entre o número de dureza de Vickers e as concentrações de fósforo nas amostras de ferro (Thiele; Hošek, 2015)	37
18	Gráficos da relação entre a dureza e a profundidade de indentação em um material com $0.85 \mu\text{m}$ (a) e $80 \mu\text{m}$ (b) de tamanho de grão (Jung; Lee; Park, 2013)	39
19	Relação entre tamanho médio de grão ferrítico, microdureza Vickers e temperatura de deformação para os aços de baixo carbono (a) e médio carbono (b). (Calado; Barbosa, 2013) . .	40
20	Espectro representativo obtido por espectroscopia de energia dispersiva (EDS), no qual cada pico corresponde à emissão de raios X característicos de um elemento químico (Maliska, s.d.)	41
21	Conjunto das amostras pertencentes à Coleção Ipanema do Museu Nacional	44
22	Amostra 186 após ataque com nital 2%, com zoom de 100x . .	53
23	Amostra 130 após ataque com nital 2%, com zoom de 50x . .	54
24	Amostra 131 após ataque com nital 2%, com zoom de 50x . .	55
25	Amostra 132 após ataque com nital 2%, com zoom de 50x . .	56
26	Amostra 133L após ataque com nital 2%, com zoom de 50x . .	57
27	Amostra 133T após ataque com nital 2%, com zoom de 50x . .	58
28	Amostra 134 após ataque com nital 2%, com zoom de 50x . .	59

29	Amostra 135-1 após ataque com nital 2%, com zoom de 50x .	60
30	Potencial maclação apresentada na amostra 135-2 após ataque com nital 2%, com zoom de 50x	61
31	Gráfico das faixas de valores de microdureza e a frequência de cada valor a partir da análise de microdureza na amostra 186 .	62
32	Gráfico das faixas de valores de microdureza e a frequência de cada valor a partir da análise de microdureza na amostra 130 .	63
33	Gráfico das faixas de valores de microdureza e a frequência de cada valor a partir da análise de microdureza na amostra 131 .	64
34	Gráfico das faixas de valores de microdureza e a frequência de cada valor a partir da análise de microdureza na amostra 132 .	65
35	Gráfico das faixas de valores de microdureza e a frequência de cada valor a partir da análise de microdureza na amostra 133L	66
36	Gráfico das faixas de valores de microdureza e a frequência de cada valor a partir da análise de microdureza na amostra 133T	67
37	Gráfico das faixas de valores de microdureza e a frequência de cada valor a partir da análise de microdureza na amostra 134 .	68
38	Gráfico das faixas de valores de microdureza e a frequência de cada valor a partir da primeira análise de microdureza na amostra 135-1	69
39	Gráfico das faixas de valores de microdureza e a frequência de cada valor a partir da segunda análise de microdureza na amostra 135-1	70
40	Gráfico das faixas de valores de microdureza e a frequência de cada valor a partir da primeira análise de microdureza na amostra 135-2	71
41	Imagem da primeira região da amostra 135-1 analisada por EDS.	74
42	Espectro de energia dispersiva (EDS) obtido no ponto 4 da Área 1 da amostra 135-1	75

43	Imagem da segunda região da amostra 135-1 analisada por EDS.	77
44	Espectro de energia dispersiva (EDS) obtido no ponto 6 da Área 2 da amostra 135-1	78
45	Imagem da primeira região da amostra 135-2 analisada por EDS.	81
46	Espectro de energia dispersiva (EDS) obtido no ponto 3 da Área 1 da amostra 135-2	82
47	Imagem da primeira região da amostra 135-2 analisada por EDS.	84
48	Espectro de energia dispersiva (EDS) obtido no ponto 8 da Área 2 da amostra 135-2	85
49	Gráfico da relação entre o número de dureza de Vickers e as concentrações de fósforo nas amostras de ferro (Thiele; Hošek, 2015)	89

Lista de Tabelas

1	Propriedades de amostras de ferro discutidas por Gordon e Killick (1992)	35
2	Descrição das amostras analisadas	45
3	Composição química do aço baixa liga (amostra 186) — média de 3 análises em ppm	45
4	Valores médios e desvios padrão das microdurezas das amostras analisadas	72
5	Resultados de EDS para Fósforo (P) na amostra 135-1	75
6	Resultados de EDS para Ferro (Fe) na amostra 135-1	76
7	Resumo estatístico dos resultados de EDS (amostra 135-1, Área 1)	76
8	Resultados de EDS para Fósforo (P) na amostra 135-1	78
9	Resultados de EDS para Ferro (Fe) na amostra 135-1 (Área 3, normalizados sem carbono)	79
10	Resumo estatístico dos resultados de EDS na matriz ferrítica (Amostra 135-1, Área 2, sem os pontos 2 e 10)	79
11	Resultados de EDS para Fósforo (P) na amostra 135 — Área 1	82
12	Resultados de EDS para Ferro (Fe) na amostra 135-2 — Área 1	83
13	Resumo estatístico dos resultados de EDS — Amostra 135 (Área 1	83
14	Resultados de EDS para Fósforo (P) na amostra 135-2 — Área 2	85
15	Resultados de EDS para Ferro (Fe) na amostra 135-2 — Área 2	86
16	Resumo estatístico dos resultados de EDS — Amostra 135-2 (Área 2)	86

Sumário

1	Introdução	12
2	Objetivos	15
2.1	Objetivo geral	15
2.2	Objetivos específicos	15
3	Revisão Bibliográfica	16
3.1	Produção de Ferro na Fábrica de Ferro de Ipanema	17
3.2	Processo direto e indireto de fabricação de ferro	19
3.2.1	Processo Direto	19
3.2.2	Processo Indireto	22
3.3	Presença de fósforo em produtos ferrosos	26
3.4	Efeito do P nas propriedades mecânicas	29
3.5	Efeito do teor de fósforo na tenacidade do ferro	33
3.6	Efeitos do tamanho de grão na microdureza	38
3.7	Análise por Espectografia de Energia Dispersiva (EDS)	41
4	Materiais e Métodos	43
4.1	Materiais	43
4.2	Preparação Metalográfica	46
4.3	Ensaio de Microdureza Vickers	47
4.4	Ensaio de Composição Química por EDS	49
5	Resultados	51

5.1	Análise Micrográfica	52
5.1.1	Amostra 186	52
5.1.2	Amostra 130	53
5.1.3	Amostra 131	54
5.1.4	Amostra 132	55
5.1.5	Amostra 133L	56
5.1.6	Amostra 133T	57
5.1.7	Amostra 134	58
5.1.8	Amostra 135-1	59
5.1.9	Amostra 135-2	60
5.2	Ensaaios de Microdureza	62
5.2.1	Amostra 186	62
5.2.2	Amostra 130	63
5.2.3	Amostra 131	64
5.2.4	Amostra 132	65
5.2.5	Amostra 133L	66
5.2.6	Amostra 133T	67
5.2.7	Amostra 134	68
5.2.8	Amostra 135-1	69
5.2.9	Amostra 135-2	71
5.2.10	Correlação entre amostras	72
5.2.11	Cálculo do valor de fósforo teórico	73
5.3	Análise por EDS (Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia)	74

5.3.1	Amostra 135-1	74
5.3.2	Amostra 135-2	81
5.3.3	Análise dos resultados	87
6	Discussão com a literatura	88
7	Conclusão e Próximos Passos	91
	Referências	92

1 Introdução

Este Trabalho de Formatura é derivado de uma linha de pesquisa presente no Departamento de Engenharia Metalurgia e Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, que já teve diversas dissertações, Trabalhos de Formatura e artigos científicos publicados (Tschiptschin et al., 1981; Landgraf et al., 1983; Landgraf et al., 1994, entre outros). De acordo com Clara Oliveira (2019, p. 10), as contribuições dos alunos do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais (PMT) na linha de pesquisa em arqueometalurgia podem ser resumidas da seguinte forma:

Em 2008, Mario Pedroni (Pedroni, 2008), orientado por Cesar R.F. Azevedo, pesquisou amostras de ferro encontradas no sítio São Francisco Xavier da Chapada no século XVIII. Por meio de análise química e microestrutural, o trabalho estudou as diferenças de qualidade entre dois materiais que possuíam valores comerciais diferentes, mostrando que houve diferenças nos métodos empregados na fabricação deles.

Em 2013, Anna Stein (Stein, 2013) estudou a literatura internacional sobre as técnicas de redução e refino de ferro no Brasil do fim do século XVIII ao início do século XIX, momento de transição entre os fornos baixos e altos, ressaltando as diferenças nos produtos obtidos em termos de microestrutura e composição química.

Em 2014, Rafael Maia (Maia, 2014) fez uma análise de amostras provenientes da Fábrica de Ipanema e do sítio de Sardinha feitas com minério do Morro de Araçoiaba, caracterizando aço, gusa, minério e escórias.

Foram realizadas análises por EDX seguidas de um tratamento estatístico dos dados obtidos, discriminando quais amostras foram produzidas por redução direta ou indireta. Este trabalho reforçou a importância das composições das inclusões de escória como indicativo do processo de manufatura de artefatos ferrosos históricos.

Em 2015, Érika Sequeda León (Sequeda-León, 2015) analisou amostras produzidas na Fábrica de Ipanema, já na fase de utilização de altos-fornos. Os métodos utilizados foram análises de macro e micrografias das amostras, medidas de fração volumétrica de inclusões não metálicas e ensaios de microdureza.

Em 2016, Élmer Calcina (Mamani-Calcina, 2016) estudou amostras de ferro da Fábrica de Ipanema e de outras origens (incluindo amostras da Missão de São João Batista), desenvolvendo uma metodologia para identificar a assinatura química de procedência dessas amostras, por meio de ferramentas de caracterização química e microestrutural de inclusões não metálicas e de análise estatística multivariante.

Em 2017, Eduardo Bertin (Bertin, 2017) investigou a composição de dendritas de wustita presentes em inclusões não metálicas dentro de duas amostras da Fábrica de Ipanema. Os dados obtidos foram 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.

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.

Em 2018, Gabriel Costa Faria (Faria, 2018) investigou as tecnologias de produção de ferro do período 1815-1821, em especial o alto-forno, bem como tecnologias adjacentes, como máquina insufladora, moinho, malho e fornos de refino.

Com base nesses estudos, Gabriel construiu uma maquete, por impressão 3D, daquela instalação. Essa maquete foi doada ao Centro de Memória da Fábrica de Ipanema por ocasião dos 200 anos da primeira fabricação de gusa naquela instalação.

Em 2019, Clara Souza de Oliveira (Oliveira, 2019) analisou amostras de ferro recolhidas na região das Missões, no RS, e do que foi citado como minério de ferro, a pedra Itacuru. A realização de redução de ferro em forno tipo Stuckofen foi citada em cartas do padre Sepp, em 1700.

Amostras de cravos retirados do orbe de uma escultura de São Nicolau e da Cruz de Camaquã (amostras 182 e 185) apresentaram grande quantidade de inclusões e presença de Ti e V na fase wustita das inclusões de escória, mas o teor encontrado desses elementos é muito mais baixo que o encontrado no minério do tipo Itacuru.

Também em 2019, o trabalho de formatura de Rodolfo Ozaki (Ozaki, 2019) discutiu diferentes métodos de determinação da fração volumétrica de inclusões, parâmetro importante para descrever a microestrutura de objetos de ferro produzidos antes de 1900. Um componente de uma ponte, produzido na Escócia por pudlagem, foi analisado por Metalografia Quantitativa, Densidade Hidrostática, Polarização Magnética de Saturação e Tomografia Computadorizada de Raio-X. Cada método possui especificidades características, o que se refletiu nos resultados em alguma vantagem operacional ou em incerteza associada ao método.

A fração volumétrica média mostrou boa correlação entre os diferentes métodos, com exceção da Tomografia de Raio-X, cujo resultado foi inferior aos demais.

Tais trabalho anteriores evidenciaram a ampla variabilidade microestrutural e composicional desses materiais. Entre eles, destaca-se a investigação conduzida por Erika Sequeda (2015), que demonstrou significativa dispersão dos valores de microdureza tanto entre diferentes amostras quanto dentro de uma mesma amostra, frequentemente apresentando durezas superiores ao esperado para o tipo de material analisado. No entanto, como sua análise de microdureza foi segmentada por regiões da amostra, e não correlacionada diretamente à composição química, surgiu uma oportunidade de aprofundar essa relação.

Essa lacuna torna-se ainda mais relevante à luz do estudo de Thiele (2015), que identificou que pequenas quantidades de fósforo são capazes de elevar a microdureza da ferrita. Diante desse contexto, o presente trabalho busca responder qual é o real valor de microdureza característico da ferrita dos ferros de Ipanema e em que medida o teor de fósforo pode ter influenciado esse valor.

A partir dessa questão, orientou-se o delineamento dos ensaios, a escolha das técnicas de caracterização e a análise integrada dos resultados, de modo a esclarecer de forma objetiva a relação entre composição e microdureza nos ferros de Ipanema.

2 Objetivos

2.1 Objetivo geral

Avaliar a variabilidade da microdureza dos grãos de ferrita presentes em objetos da coleção do Museu Nacional, produzidos na Fábrica de Ferro de Ipanema, e investigar sua possível correlação com o teor de fósforo determinado por microscopia eletrônica, a fim de compreender a relação entre a dureza e a concentração desse elemento na microestrutura.

2.2 Objetivos específicos

1. Mensurar a microdureza local dos grãos de ferrita em diferentes regiões das amostras, identificando a variabilidade;
2. Identificar e caracterizar os grãos que apresentarem maior nível de dureza, correlacionando-os com possíveis fatores metalúrgicos e históricos de processamento;
3. Realizar análises químicas pontuais dos grãos selecionados, por meio de espectroscopia de energia dispersiva (EDS), visando determinar a presença e a distribuição de fósforo;
4. Correlacionar os resultados obtidos com dados disponíveis na literatura, verificando a relação entre a presença de fósforo e o aumento de dureza, bem como a possível ocorrência de *ghost lines* associadas à segregação de fósforo na ferrita.

3 Revisão Bibliográfica

Esta revisão bibliográfica tem como objetivo apresentar os tópicos relevantes para o entendimento do contexto que permeou a realização do trabalho.

Os temas apresentados a seguir são:

- A produção de ferro na Fábrica de Ferro de Ipanema;
- Os métodos de produção direto e indireto para fabricar ferro fundido;
- A medida de microdureza
- A relação do fósforo com produtos de ferro e seu impacto nas características;
- A importância do tamanho de grão no entendimento da microdureza;

3.1 Produção de Ferro na Fábrica de Ferro de Ipanema

A Fábrica de Ferro de Ipanema, localizada na cidade de Iperó, São Paulo, foi a única siderúrgica em operação no Brasil durante o século XIX. Sua produção foi iniciada em 1810, com o objetivo de fornecer ferro para a fabricação de canhões e outros equipamentos bélicos para a Marinha Portuguesa (D. João, 1810, 1814). Sua estrutura atual pode ser vista na Figura 1.



Figura 1: Imagem externa da estrutura atual da Fábrica de Ferro de Ipanema (Wikipedia, 2025).

A produção de ferro na Fábrica de Ferro de Ipanema baseava-se na exploração do minério magnetítico do Morro de Araçoiaba, uma formação geológica rica em óxidos de ferro de difícil redução direta. Esse minério, abundante na região da atual Floresta Nacional de Ipanema, era extraído, britado e submetido a separação manual e magnética antes de seguir para os altos-fornos. Como agente redutor e combustível, utilizava-se exclusivamente carvão vegetal, produzido a partir da mata nativa.

O processo siderúrgico de Ipanema envolvia altos-fornos de alvenaria, nos quais o minério era reduzido a ferro-gusa, um metal rico em carbono (tipicamente de 2 a 4%) e elementos residuais como silício, manganês, fósforo e enxofre. A operação desses fornos exigia controle da temperatura, da taxa de injeção de ar e da composição das cargas, fatores que influenciavam diretamente a composição química do ferro-gusa e, conseqüentemente, as propriedades dos produtos finais.

Para transformar o ferro-gusa em um metal mais dútil e adequado a aplicações estruturais, a fábrica adotou, a partir de 1878, o processo estiriano, introduzido pelos operários austríacos. Esse processo consistia no refino do ferro-gusa em um forno de reverbero, onde o metal era aquecido indiretamente pela chama e submetido à oxidação controlada. Esse refino reduzia o teor de carbono e removia parte das impurezas, produzindo um ferro maleável (wrought iron) de maior pureza (Landgraf; Araujo, 2022). Esse material era amplamente utilizado em trilhos, pontes, ferramentas e componentes estruturais no Brasil do século XIX.

A operação da fábrica exigia uma grande quantidade de mão de obra especializada, desde a produção de carvão até a operação dos fornos e laminações. Esse cenário levou à formação de uma vila operária no entorno do complexo siderúrgico, impulsionando o desenvolvimento socioeconômico da região de Sorocaba. Hoje, a Fábrica de Ferro de Ipanema é reconhecida como patrimônio histórico e tecnológico brasileiro, não apenas por sua relevância política e industrial, mas também por representar um marco no desenvolvimento dos primeiros processos siderúrgicos do país.

3.2 Processo direto e indireto de fabricação de ferro

A produção de ferro pode seguir duas rotas históricas distintas: o processo direto, no qual se reduz o minério em estado sólido, sem atingir a fusão do ferro, e o processo indireto, que envolve a obtenção de ferro-gusa líquido e seu posterior refino. Ambos os métodos apresentam condições de operação, microestruturas e níveis de impurezas específicos. Essas diferenças influenciam diretamente a composição final dos metais antigos, incluindo os de Ipanema, e são fundamentais para compreender as características observadas nas amostras analisadas. A seguir, descrevem-se os princípios essenciais de cada método.

3.2.1 Processo Direto

O processo direto de produção de ferro é o realizado há mais tempo para a obtenção do material, promovendo a redução direta de óxidos de ferro para ferro metálico, denominado ferro esponja, sem haver a necessidade de chegar a temperatura de fusão do material. A temperatura de trabalho, nesse processo, é então abaixo de 1200 °C. Nesse método, o carbono atua como agente redutor, reagindo quimicamente com o oxigênio presente nos óxidos de ferro para convertê-los em ferro metálico. As fontes de carbono, como o carvão vegetal, além de alimentar as reações redutoras, desempenham simultaneamente o papel de combustível, fornecendo o calor necessário para manter o processo.

O ferro obtido pelo processo direto apresenta, em sua microestrutura, uma proporção significativamente maior de inclusões de escória quando comparado ao metal produzido por via indireta. Essas inclusões conferem ao material um aspecto fibroso típico, frequentemente observado em ferros antigos forjados. Esse caráter heterogêneo torna o metal mais suscetível à oxidação e à degradação superficial, caso não seja adequadamente protegido.

Além disso, a qualidade final do produto depende fortemente da pureza do minério utilizado: minérios pobres ou altamente contaminados resultam em ferros com grandes volumes de escória aprisionada e menor coesão. Por essa razão, a produção de um ferro direto de melhor desempenho exige minérios de alta qualidade, o que encarece o processo e limita sua viabilidade em operações de grande escala. A figura 2 apresenta um exemplo de microestrutura de um ferro reduzido diretamente.

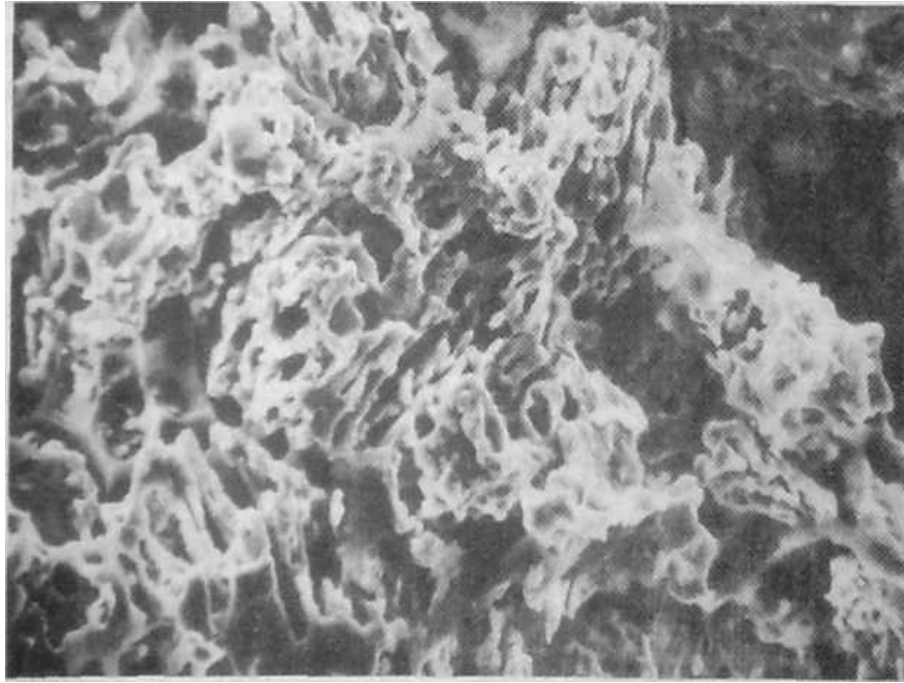


Figura 2: Microestrutura de ferro reduzido diretamente (Sen; Pandel, 2014)

O método direto recebeu diferentes denominações ao longo do tempo, variando conforme a construção dos fornos e as tradições locais. Tylecote os classificou em dois tipos principais: bacia (*bowl*) e poço (*shaft*) (Tylecote, 1976). No tipo *bowl*, a produção ocorre em um forno baixo e aberto, no qual a lupa, como é chamado o aglomerado de ferro reduzido, é retirada pela parte superior após o término da redução. A Figura 3 apresenta um exemplo desse tipo de forno, utilizado na Inglaterra.

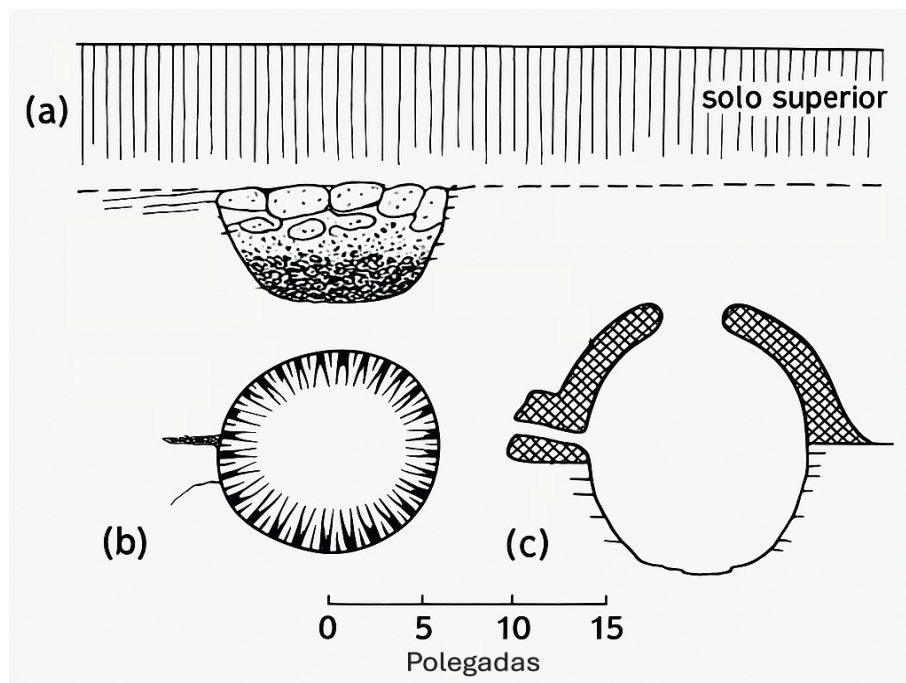


Figura 3: Exemplo de *Bowl Furnace* utilizado na Inglaterra, mostrando (a) corte transversal, (b) planta baixa e (c) reconstrução conjectural (Tylecote, 1976).

Já o tipo *shaft* apresenta uma configuração mais alta e aproximadamente cilíndrica, onde a carga é introduzida pela parte superior e a lupa é removida pela base, após a abertura de uma cavidade. Esse arranjo permite maior continuidade do processo e melhor aproveitamento térmico. A Figura 4 mostra um exemplo de *shaft furnace* africano descrito por Tylecote (Tylecote, 1976).

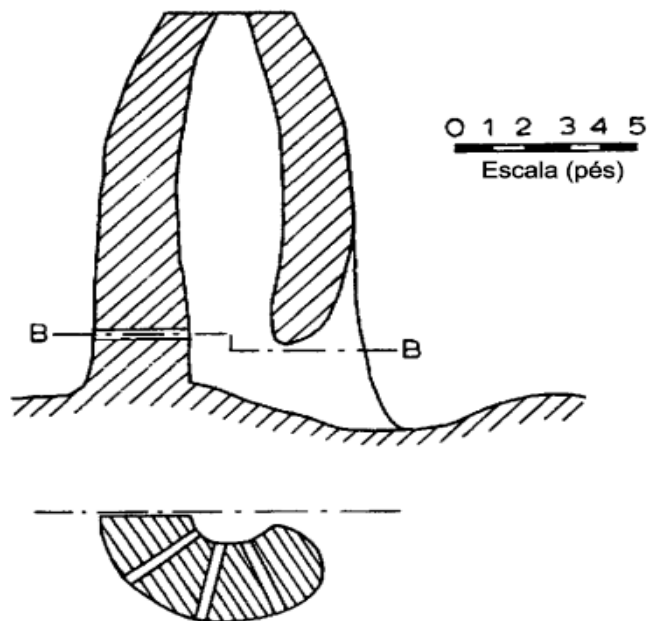


Figura 4: Exemplo de *Shaft Furnace* africano (Tylecote, 1976)

3.2.2 Processo Indireto

O método indireto, por sua vez, é aquele em que o ferro transita do minério para uma fase líquida, chamada ferro-gusa; atualmente, utiliza-se um forno de mais de 8 m de altura, que, depois de solidificado, é refinado, obtendo-se o ferro maleável.

Atualmente, o método indireto de produção de ferro envolve dois passos: primeiro, a produção de pelotas de minério de ferro e segundo, a redução dessas pelotas para produzir ferro.

O primeiro passo do método indireto envolve a produção de pelotas de minério de ferro. O minério de ferro é extraído do solo e triturado em pequenos pedaços. O minério de ferro triturado é então concentrado usando um processo chamado separação magnética, que remove impurezas e aumenta o teor de ferro do minério. O minério de ferro concentrado é então misturado com aglutinantes e formado em pelotas através de um processo conhecido como pelotização. Essas pelotas são então transportadas para um alto-forno.

No segundo passo do método indireto, as pelotas de minério de ferro são reduzidas para produzir ferro. O processo de redução ocorre em um alto-forno, que é um grande forno carregado do topo com uma mistura de pelotas de minério de ferro, coque e calcário. O coque é uma fonte de calor e carbono, enquanto o calcário atua como um fluxo para remover impurezas do minério de ferro.

À medida que a mistura de pelotas de minério de ferro, coque e calcário desce pelo alto-forno, ela é exposta a altas temperaturas e o carbono no coque reage com o oxigênio no minério de ferro, produzindo monóxido de carbono. O monóxido de carbono então reage com o óxido de ferro nas pelotas, reduzindo-o a ferro metálico. As impurezas no minério de ferro se combinam com o fluxo e são removidas como escória, que flutua sobre o ferro líquido. O ferro líquido é retirado da parte inferior do alto-forno e transportado para uma usina siderúrgica, onde é processado ainda mais para produzir aço. A Figura 5 apresenta um fluxograma que ilustra as etapas de fabricação de ferro usando alto-forno.

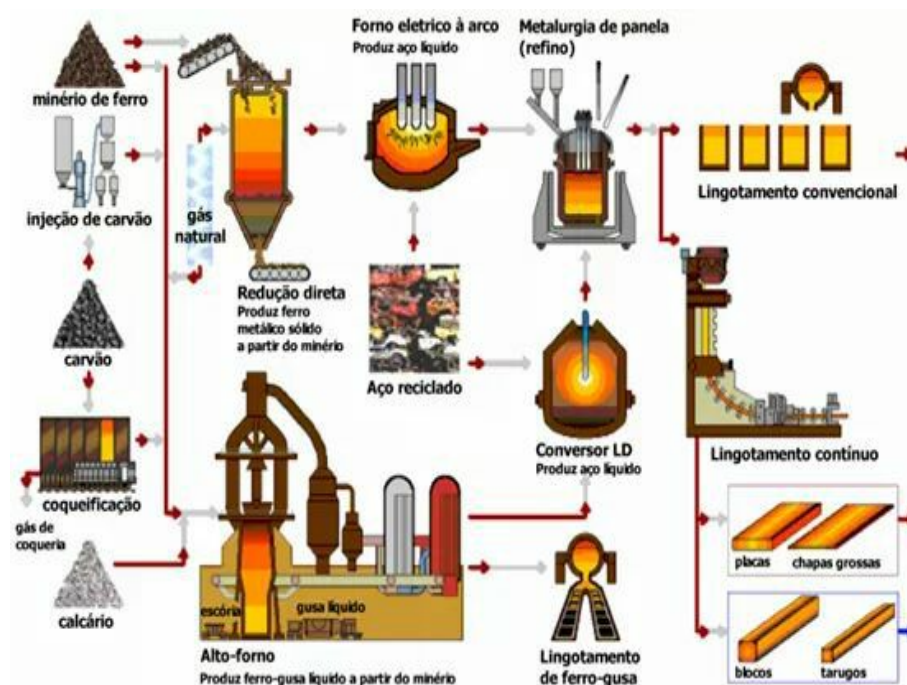


Figura 5: Fluxograma de fabricação de ferro com alto-forno (Sanchez, 2010).

O processo indireto de produção de ferro é o mais utilizado atualmente na indústria. Contudo, em virtude do tempo de residência o ferro contendo teor de carbono próximo a 4% atinge sua temperatura de fusão durante o processo de redução, transitando entre subprodutos (óxidos de menor quantidade de oxigênio) até formar o ferro-gusa, que se tornará o metal final. Esse ferro-gusa é refundido e oxidado controladamente para produzir ferro ou aço. No século 19 o processo de refino resultava num bloco de metal entremeado com escória. (Mamani-Calcina, 2016).

O processo indireto de fabricação pode gerar diferentes tipos de produtos conforme a composição e as condições de resfriamento, incluindo ferro fundido cinzento, ferro fundido branco, ferro maleável e ligas de ferro-gusa com distintas proporções de grafita e cementsita. Entretanto, quando o ferro-gusa líquido é submetido a um processo de refino, como o estiriano, empregado na Fábrica de Ipanema, o produto final deixa de ser um ferro fundido e transforma-se em ferro maleável forjado (*wrought iron*), caracterizado por

matriz ferrítica e inclusões alongadas de escória (Landgraf; Araujo, 2022). A Figura 6 apresenta um exemplo de microestrutura típica desse tipo de ferro, semelhante ao produzido historicamente em Ipanema.

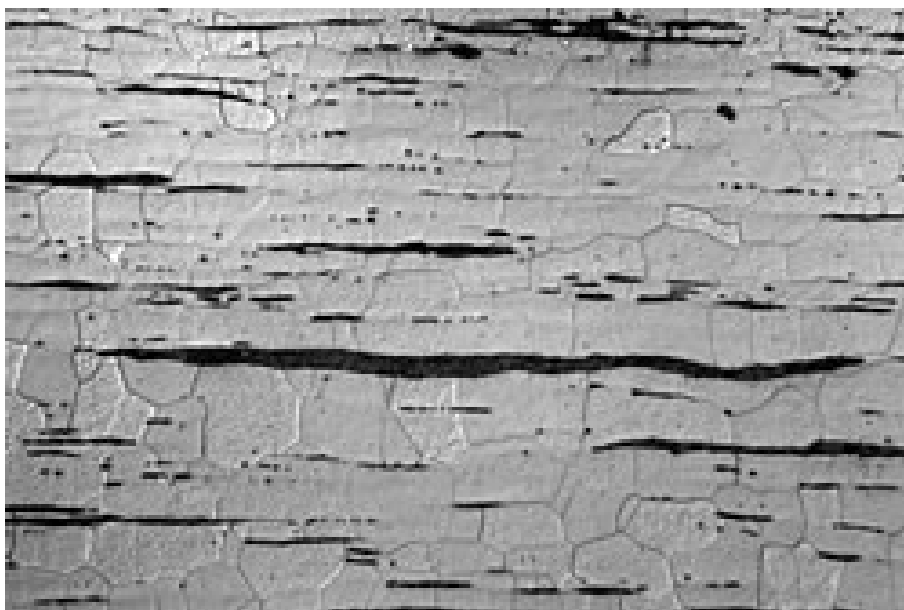


Figura 6: Exemplo de microestrutura de ferro maleável (Wikipédia, 2025).

Essas duas diferentes formas de fabricação influenciavam a composição final dos objetos e, por conseguinte, suas características. Para John Percy, um minério com grande presença de fósforo, quando reduzido pelo método Osmond (um dos métodos diretos), promove um bom produto final, enquanto, se reduzido pelo método do alto forno, a qualidade será menor (Percy, 1865).

3.3 Presença de fósforo em produtos ferrosos

Em 2007, Phillippe Dillmann e Maxime L’Heritier (Dillmann; L’Heritier, 2007) analisaram a composição de inclusões de escória de processos de produção direto e indireto. Eles concluíram que as inclusões de escória do processo indireto contêm mais fósforo em comparação às do processo direto, como observado na Figura 7.

Os autores explicam que isso ocorre devido à redução total do óxido de fósforo nos minérios durante a redução no alto-forno, fazendo com que o fósforo se aloje na steadita no ferro gusa. Durante a etapa de refino, o fósforo é oxidado e acaba nas inclusões de escória. Não foi discutido se alguma fração do fósforo permanece em solução na fase metálica.

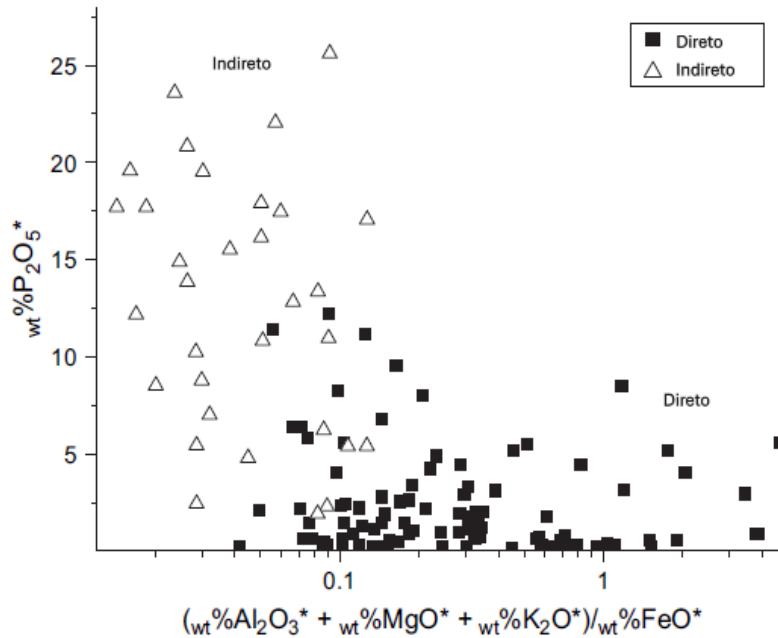


Figura 7: Reprodução do diagrama do artigo de Dillmann e L’Heritier de composição das inclusões de escória de ferro produzido em processo direto e indireto (Dillmann; L’Heritier, 2007)

Adam Thiele, em 2015 (Thiele; Hošek, 2015), estimou a presença de

fósforo em objetos de ferro arqueológicos e identificou que o ferro fosfórico deixa uma marca característica na estrutura ferrítica, conhecida como 'estruturas fantasmas'. Essas estruturas, representadas na Figura 8, aparecem como manchas claras na estrutura quando são utilizados reagentes como nital, Oberhoffer e Klemm.

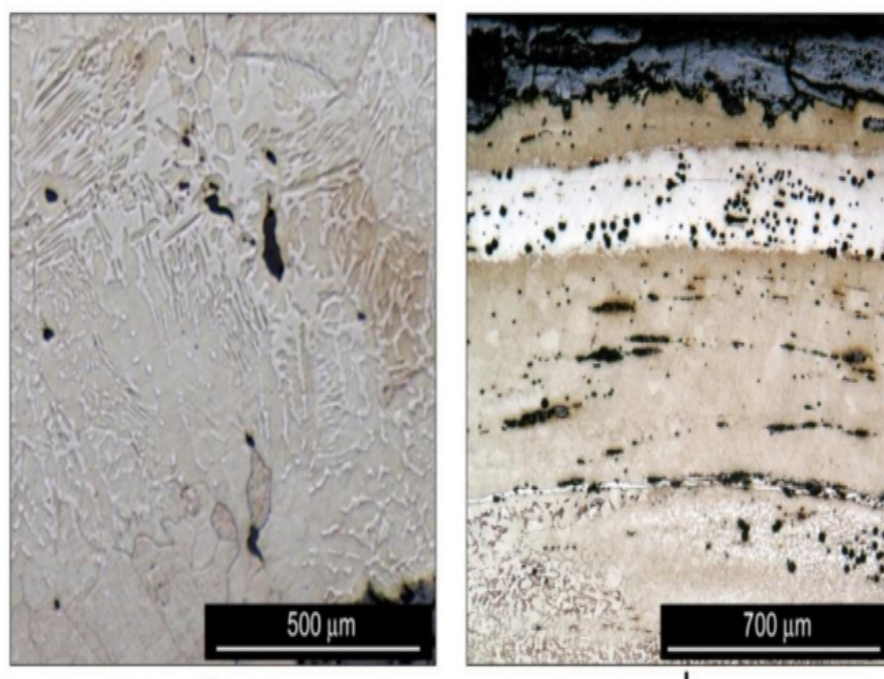


Figura 8: Fotografias de estruturas de ferro após aplicação de nital (à esquerda) e do reagente de Oberhoffer (à direita) (Thiele; Hošek, 2015)

Em geral, a literatura assume que o fósforo está em solução sólida com o ferro. No entanto, o diagrama de equilíbrio apresentado por Okamoto (Okamoto, 1990) indica que a solubilidade do fósforo no ferro diminui significativamente com a temperatura, como visto na Figura 9. Além disso, o diagrama afirma que a solubilidade do fósforo é praticamente nula em temperatura ambiente, o que levanta questões sobre o estado em que o fósforo está presente em produtos ferrosos.

3.4 Efeito do P nas propriedades mecânicas

Focando no aspecto mecânico das amostras, o estudo publicado em 2018 por Achmad Sambas, Ananto Gamawan e Sophiadi Gunara (Sambas; Gamawan; Gunara, 2018), traz um espaço amostral que é semelhante ao visto no artigo de Abbasi (Abbasi; Bazdar; Halvae, 2007) e promove a conclusões próximas acerca da influência nas características mecânicas causadas pela presença do fósforo no ferro fundido.

Além disso, o artigo traz uma perspectiva acerca da microestrutura do material, evidenciando a presença de fósforo na forma de steadita no contorno de grão, a partir da 1^a amostra e, conforme aumenta a porcentagem de P, a presença de steadita no contorno também aumenta. Esta diferença pode ser observada a partir das Figuras 10 e 11.

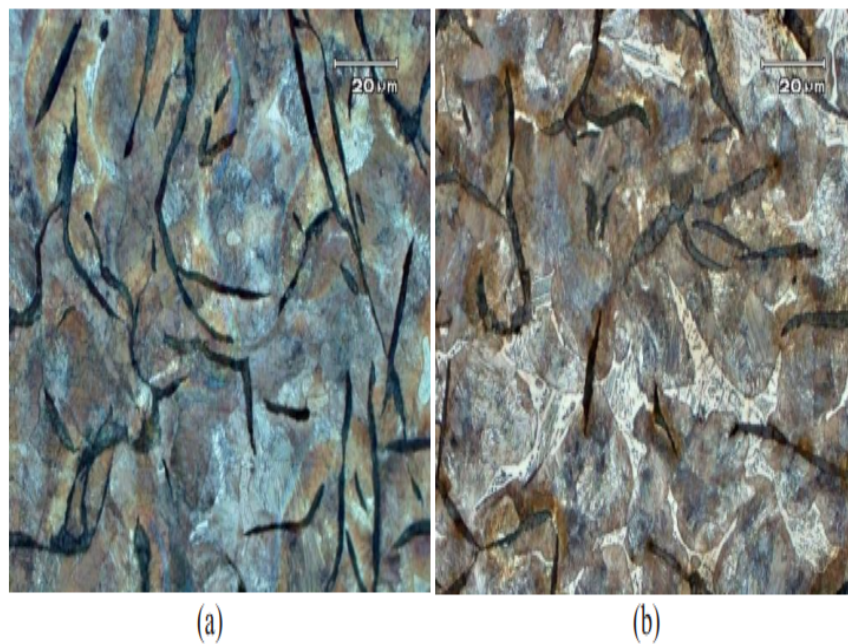


Figura 10: Microestrutura do ferro fundido com 0.42% P (a) e 0.81% P (b) (Sambas; Gamawan; Gunara, 2018)

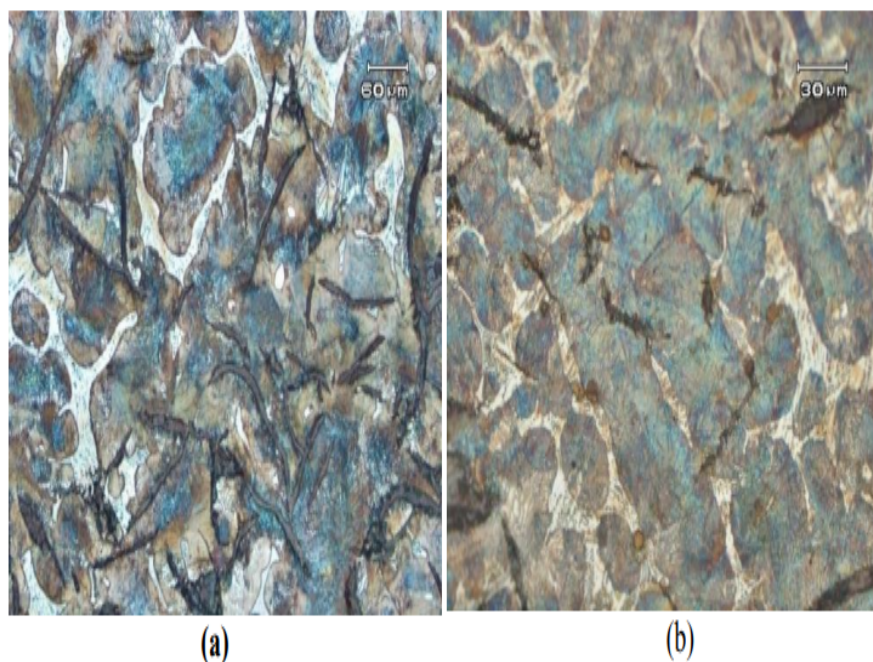


Figura 11: Microestrutura do ferro fundido com 1,06% P (a) e 1,12% P (b) (Sambas; Gamawan; Gunara, 2018)

Em um outro estudo, produzido por K. Abiko, C.-M. Liu, M. Ichikawa, H. Suenaga and M. Tanino (Abiko *et al.*, 1995) acerca do efeito do fósforo em amostras de ferro de alta pureza, a partir de ensaios de tensão-deformação, foi observado que a adição de fósforo ao ferro de alta pureza causa um aumento notável na resistência à prova a 300 K, mas esse efeito enfraquece em temperaturas mais altas. O fortalecimento do fósforo reduz a zero a 1073 K. O ferro Fe-O.1P apresenta um leve aumento no estresse de prova entre 723 K e 773 K. Os resultados do estudo são ilustrados a partir do gráfico da Figura 12.

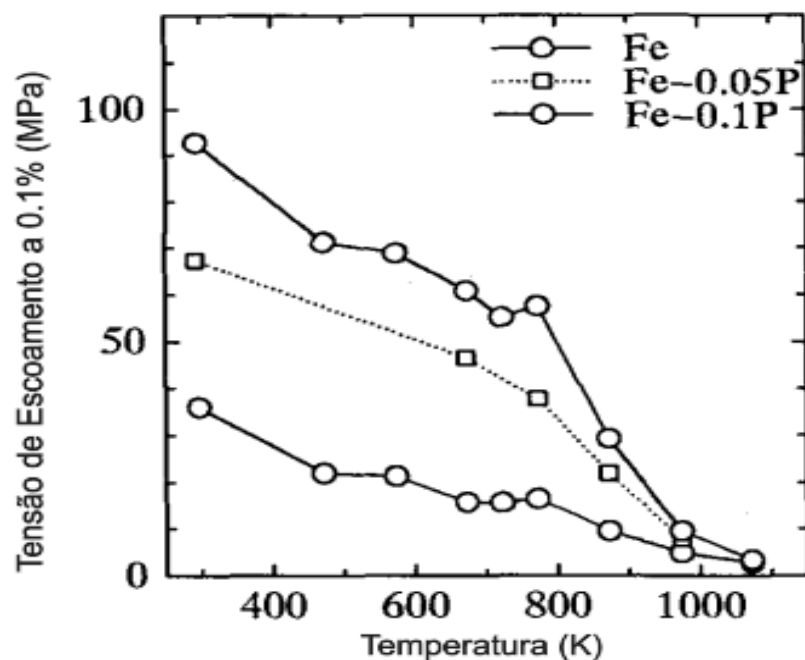


Figura 12: Representação do gráfico de temperatura por esforço de prova para diferentes composições de amostras (Abiko *et al.*, 1995)

A autora Erika Sequeda (Sequeda-León, 2015), uma das que estudou as amostras produzidas pela Fábrica de Ferro, demonstrou que a dureza (medida com carga de 300g) das barras forjadas em Ipanema em 1884, presentes na Coleção do Museu Nacional, variava consideravelmente na seção transversal das barras, o que está associado à variação da fração volumétrica de perlita, conforme apresentado na Figura 13.

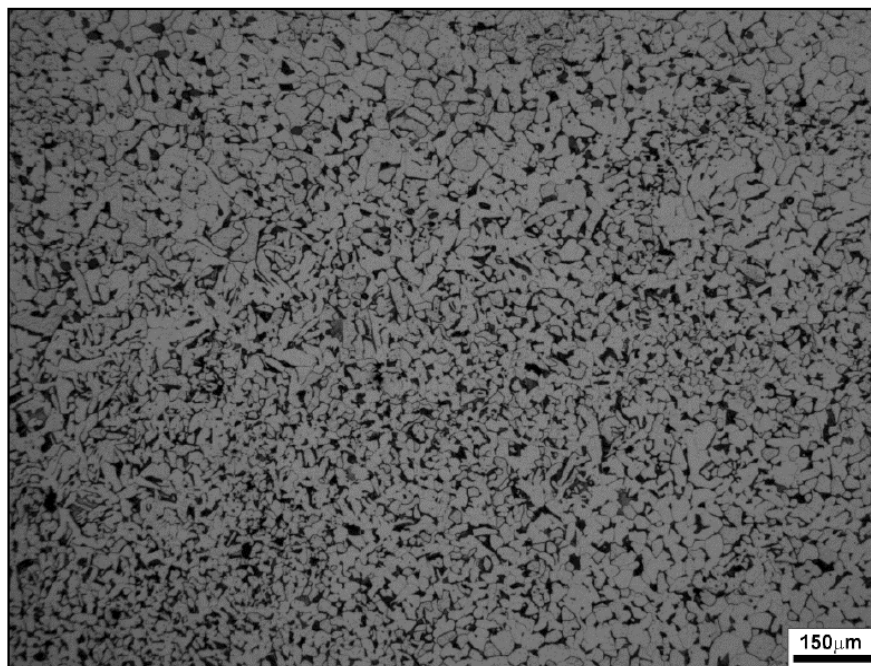


Figura 13: Micrografia de amostra de ferro na divisão de mapeamento das inclusões, apresentando uma alta quantidade de perlita na amostra (Sequeda-León, 2015)

Para medir a dureza dos grãos de ferrita, sem interferência das regiões de perlita, é necessário usar cargas menores, resultando em indentação menor que 20 micrometros. Sequeda encontrou durezas variando entre 100 e 170 HV, correspondentes a aproximadamente 1 a 1,7 GPa.

3.5 Efeito do teor de fósforo na tenacidade do ferro

Durante a história da metalurgia, foram vários artigos que buscavam apresentar uma correlação entre o teor de fósforo presente em produtos ferrosos e a tenacidade dos objetos.

No século 19, textos produzidos apresentavam que minérios com alto teor de fósforo resultavam em produtos dúcteis quando feitos pelo método direto, enquanto a partir do método indireto, o ferro resultante era do tipo frágil (Percy, 1865).

Na década de 1970, W. A. Spitzig (Spitzig, 1972) conduziu uma análise sobre o efeito do fósforo nas propriedades mecânicas do ferro com baixo teor de carbono. Seus resultados, representados na figura 14, indicaram que o aumento do teor de fósforo no metal estava associado a uma elevação da temperatura de transição dúctil-frágil da peça analisada.

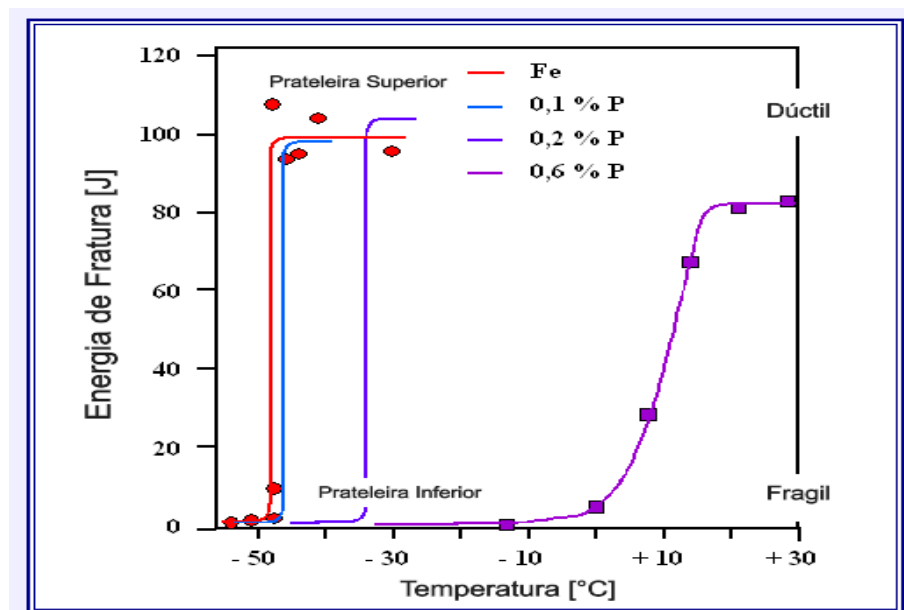


Figura 14: Gráfico de representação das temperaturas de transição dúctil-frágil para amostras de ferro com diferentes porcentagens de fósforo (Spitzig, 1972)

Os resultados sugerem que mesmo quando o teor de fósforo é de 0,2%, o material exibe comportamento dúctil à temperatura ambiente, desde que o teor de carbono seja suficientemente baixo. Adicionalmente, o estudo mostrou que um aumento no teor de fósforo no metal está associado a um aumento no limite de escoamento. Tal evidência é vista na Figura 15.

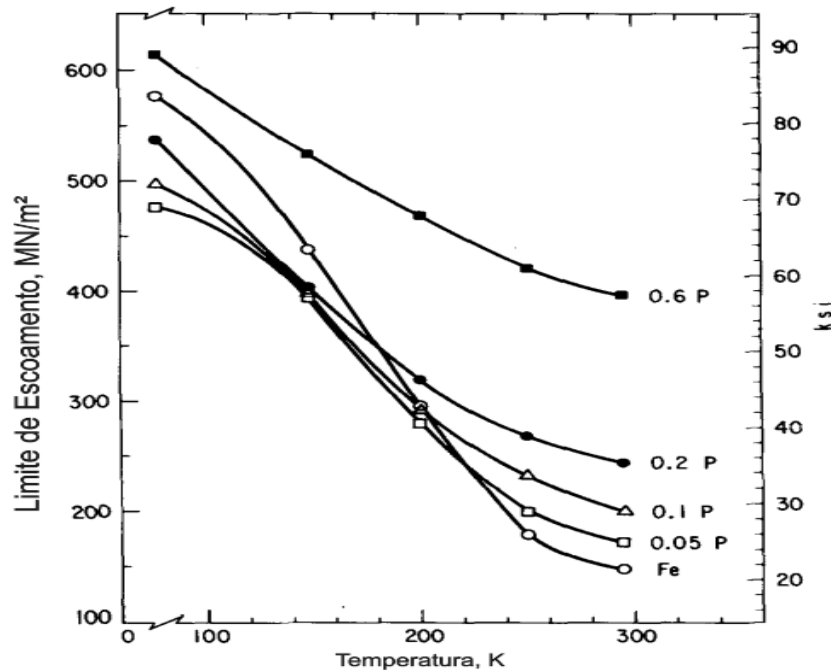


Figura 15: Gráfico de representação dos limites de escoamento em função da temperatura para amostras de ferro com diferentes porcentagens de fósforo (Spitzig, 1972)

No final do século XX, os autores Robert Gordon e David Killick (Killick; Gordon, 1992) publicaram um estudo comparando a composição de peças de ferro produzidas nos Estados Unidos com aquelas fabricadas na Suécia. Nesse trabalho, os autores analisaram o teor de fósforo presente nas amostras por meio de microanálise química utilizando microsonda eletrônica, técnica que permitiu quantificar com precisão a concentração de fósforo na ferrita, assegurando que os resultados não fossem influenciados por partículas de escória e refletissem, de fato, a qualidade metalúrgica do material.

A partir dessa abordagem, concluíram que uma maior porcentagem de fósforo resultava em maior dureza do ferro. Além disso, observaram que, para quase todas as amostras, o aumento do teor de fósforo estava associado à redução da %Red. Área, com exceção do material de Utanaço (Tabela 1).

Tabela 1: Propriedades de amostras de ferro discutidas por Gordon e Killick (1992)

Amostra	YS (ksi)	TS (ksi)	% Red.	HV	% P
<i>Ferro de Champlain</i>					
Verrill A	34.7	46.3	79	125	0.02
Verrill B	—	—	—	—	0.04
Willsboro Forge	30.1	47.8	20	192	0.38
Bellmont Forge	42.0	56.5	8	217	0.26
Keesesville Forge	36.7	46.1	69	122	—
<i>Ferro Sueco</i>					
Utansjö	42.8	53.4	78	156	0.13
Skebo	29.2	48.0	32	110	0.02
Gysinge	29.3	44.1	73	101	0.01
Munkfors	31.9	42.0	68	120	0.02

Fonte: Adaptado de Gordon e Killick (1992).

YS = limite de escoamento (mil psi); TS = resistência à tração (mil psi); % Red. = redução de área na fratura; HV = dureza Vickers (100 g).

Um estudo publicado em 2006 por H.R. Abbasi, M. Bazdar e A. Halvae (Abbasi; Bazdar; Halvae, 2007) investigou os efeitos do teor de fósforo nas propriedades do ferro fundido, utilizando amostras com concentrações de fósforo entre 0,5% e 2,5%. Para isso, as amostras foram preparadas em forno de indução, com o ajuste da composição química através da adição controlada de ferro-ligas específicas. As amostras fundidas foram então submetidas a análises microestruturais por microscopia óptica, após polimento e ataque químico com ácido nital a 2% e o reagente específico de Murakami, que evidencia as fases fosfídicas (steadita). Os resultados indicaram que o aumento no teor de fósforo estava relacionado a uma redução na temperatura eutética, além de um aumento proporcional da dureza e uma diminuição da energia de impacto das amostras. O gráfico da Figura 16 ilustra esse resultado.

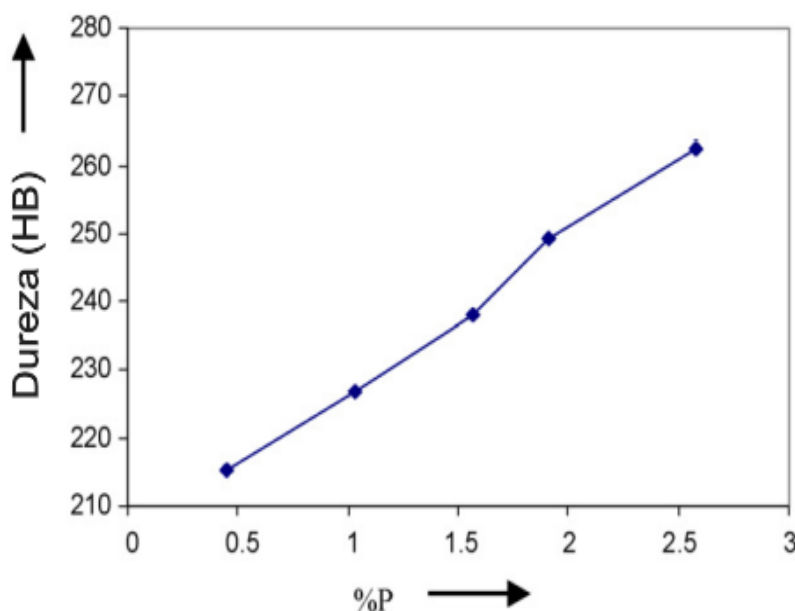


Figura 16: Gráfico da relação entre a quantidade de fósforo e a dureza do ferro fundido (Abbasi; Bazdar; Halvae, 2007)

Thiele (Thiele; Hošek, 2015) aborda a relação entre a dureza e a concentração de fósforo em seu artigo, ilustrando com um gráfico, apresentado na Figura 17, que indica um aumento na dureza do ferro com o aumento linear

do teor de fósforo, conforme a linha de tendência com coeficiente angular positivo. A análise do fósforo foi realizada por meio de uma combinação de técnicas, incluindo microscopia óptica aplicada a seções polidas e atacadas com reagentes específicos para revelar a microestrutura típica do ferro fosfórico, e medidas de dureza Vickers em múltiplos pontos para correlacionar os valores de dureza ao teor de fósforo. A composição química do fósforo em áreas selecionadas foi confirmada por espectroscopia eletrônica de energia dispersiva (SEM-EDS), com limiares de detecção de aproximadamente 0,3% em peso. Essa metodologia permitiu desenvolver uma função confiável para estimar o teor de fósforo em objetos arqueológicos de ferro por meio de medições relativamente simples e econômicas, sem necessidade de técnicas mais complexas e onerosas.

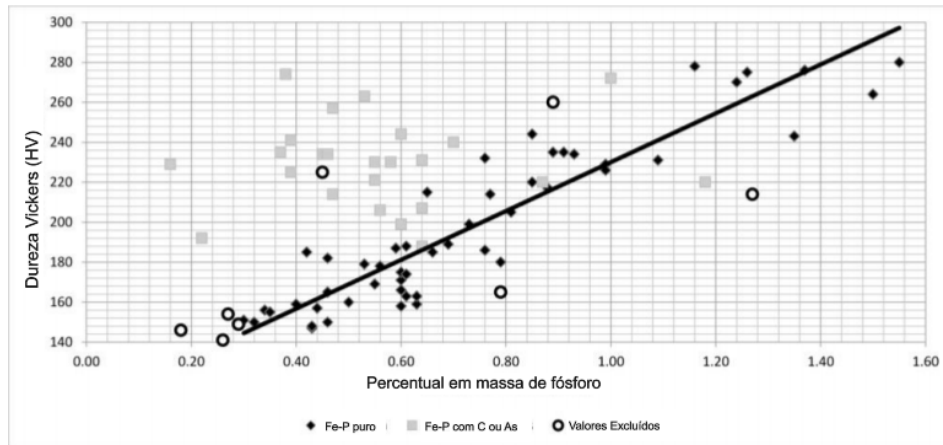


Figura 17: Gráfico da relação entre o número de dureza de Vickers e as concentrações de fósforo nas amostras de ferro (Thiele; Hošek, 2015)

A equação da reta, para a quantidade de fósforo presente na amostra em função do valor de dureza Vickers registrado, foi:

$$P = (-0.919 + (0.0083 \cdot HV)) \pm 0.13 \quad (1)$$

A partir da equação se determina então que, no caso de ausência de fósforo, o valor de dureza esperado seria de 110 HV.

3.6 Efeitos do tamanho de grão na microdureza

O tamanho de grão da ferrita influencia diretamente sua microdureza, seguindo o princípio da relação Hall-Petch, em que grãos menores aumentam a resistência ao movimento de discordâncias devido à maior densidade de contornos de grão, elevando assim a microdureza. Grãos de ferrita mais refinados, obtidos por deformação plástica severa ou resfriamento acelerado, promovem maior microdureza por meio do encruamento e da formação de limites de alto ângulo, enquanto grãos maiores reduzem a dureza, favorecendo maior ductilidade (Nag *et al.*, 2014).

No artigo de Bong-bu Jung de 2013 (Jung; Lee; Park, 2013), que aborda o efeito do tamanho de grão na dureza de materiais policristalinos, é indicado que, para grãos grandes com tamanho de $80\ \mu\text{m}$, a dureza diminui continuamente à medida que a diagonal de indentação aumenta. Já para grãos pequenos com tamanho de $0,85\ \mu\text{m}$, a dureza não apresenta queda devido à nucleação e ativação contínua de novas fontes de fluxo de tensão, fazendo com que cada grão atue como um cristal único. Tais resultados são visíveis nos gráficos da Figura 18.

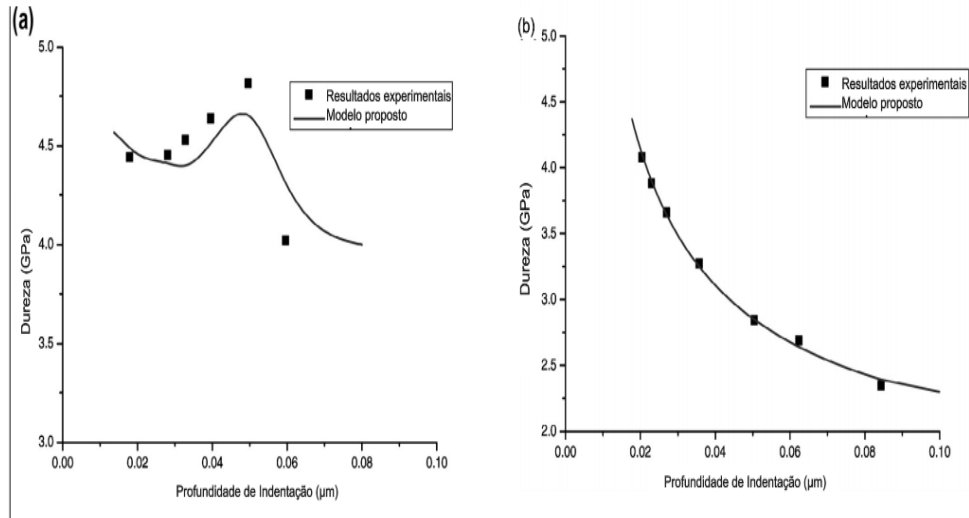


Figura 18: Gráficos da relação entre a dureza e a profundidade de indentação em um material com $0.85 \mu\text{m}$ (a) e $80 \mu\text{m}$ (b) de tamanho de grão (Jung; Lee; Park, 2013)

O refinamento severo do grão ferrítico em aços carbono pode alterar de forma significativa suas propriedades mecânicas, especialmente a microdureza, como demonstrado por Calado e Barbosa (Calado; Barbosa, 2013). Por meio de ensaios de torção a quente aplicados a aços SAE 1010 e SAE 1045, os autores mostraram que o aumento da deformação acumulada reduz progressivamente o tamanho médio do grão ferrítico, atingindo limites inferiores de aproximadamente $0,6 \mu\text{m}$ para o aço de baixo carbono e $0,4 \mu\text{m}$ para o de médio carbono, a partir dos gráficos da Figura 19.

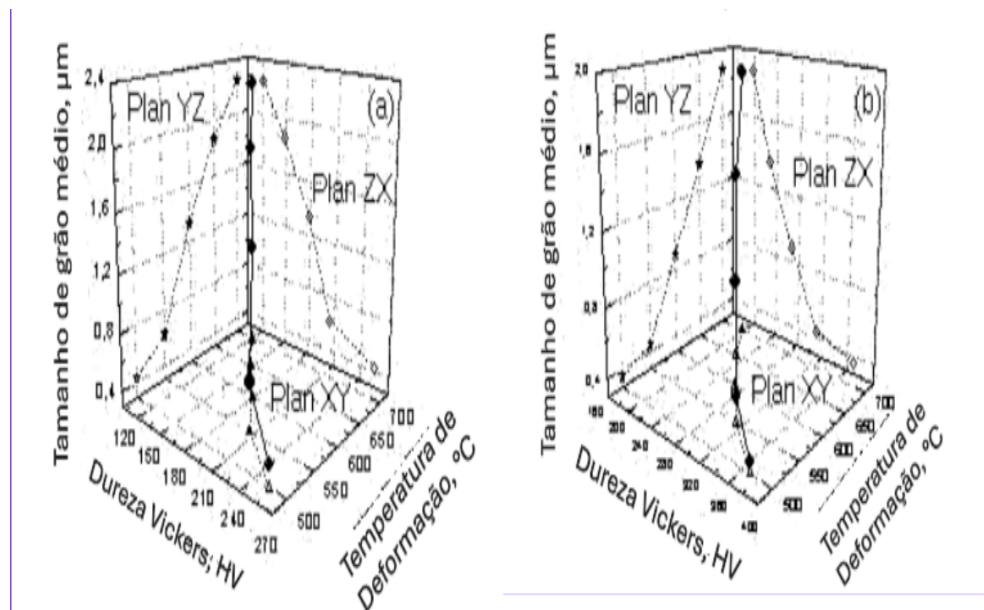


Figura 19: Relação entre tamanho médio de grão ferrítico, microdureza Vickers e temperatura de deformação para os aços de baixo carbono (a) e médio carbono (b). (Calado; Barbosa, 2013)

A queda do tamanho de grão se refletiu no aumento contínuo da microdureza, até atingir um patamar de saturação, evidenciando a forte correlação entre refinamento microestrutural e endurecimento por densificação de discordâncias.

3.7 Análise por Espectrografia de Energia Dispersiva (EDS)

A espectroscopia de energia dispersiva (EDS) é uma técnica de microanálise química baseada na detecção de raios X característicos emitidos pela amostra quando submetida ao feixe de elétrons no microscópio eletrônico de varredura (MEV).

Segundo Maliska (Maliska, s.d.), a interação dos elétrons incidentes com os átomos do material promove a ionização das camadas eletrônicas internas, seguida pela transição de elétrons de camadas mais externas para camadas mais internas. Um exemplo de espectro obtido pela técnica pode ser observado na Figura 20.

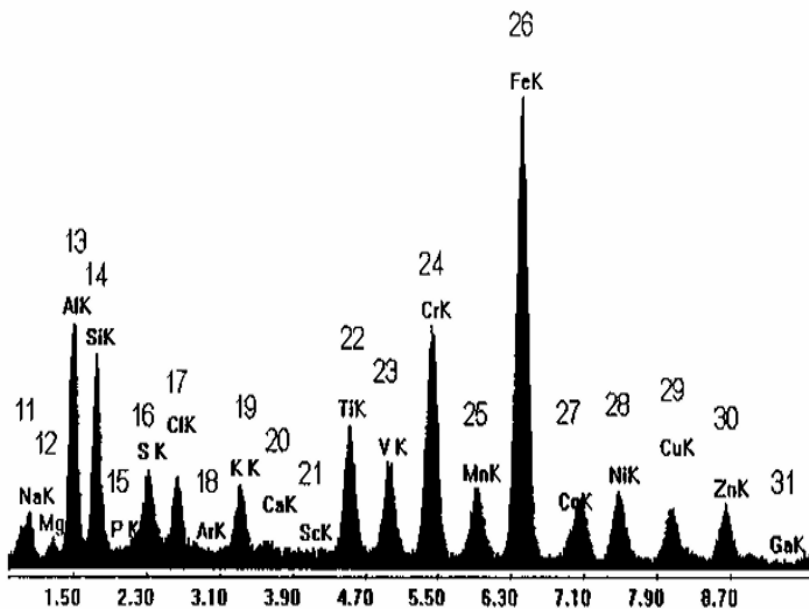


Figura 20: Espectro representativo obtido por espectroscopia de energia dispersiva (EDS), no qual cada pico corresponde à emissão de raios X característicos de um elemento químico (Maliska, s.d.)

Esse processo resulta na emissão de radiação eletromagnética com ener-

gias específicas para cada elemento químico, o que permite a identificação qualitativa e semiquantitativa dos constituintes presentes na região analisada. A relevância da técnica em estudos metalúrgicos está relacionada à sua capacidade de analisar pequenas áreas com potencial enriquecimento local de elementos de liga.

No caso de ligas ferrosas, como a ferrita, a técnica permite detectar a presença de elementos como fósforo em concentrações relativamente baixas, especialmente em regiões onde este elemento possa estar segregado. Assim, o EDS se apresenta como um método eficiente para diagnosticar a correlação entre alterações de propriedades mecânicas, como o aumento da microdureza, e a presença localizada de elementos endurecedores na microestrutura.

4 Materiais e Métodos

A condução deste estudo exigiu a adoção de procedimentos experimentais rigorosos para a caracterização das amostras provenientes da Coleção Ipanema, acervo do Museu Nacional composto por fragmentos metálicos produzidos na histórica Fábrica de Ferro de Ipanema. Essa coleção reúne peças representativas das técnicas siderúrgicas do período imperial, fabricadas a partir dos minérios do Morro de Araçoiaba e preservadas ao longo do tempo com diferentes níveis de integridade. Considerando esse contexto histórico e a heterogeneidade inerente aos materiais, a metodologia adotada integrou etapas de preparação metalográfica, ensaios de microdureza e análises microestruturais e químicas, conforme detalhado nas subseções a seguir.

4.1 Materiais

As peças analisadas no estudo partiram de uma coleção denominada “Coleção Ipanema”, pertencente ao Museu Nacional. Tais amostras foram fabricadas na década de 1880 na Fábrica de Ferro de Ipanema e fazem parte da coleção doada pelo diretor Mursa por ocasião da visita do Imperador Dom Pedro II em 1886.

Preservados no Museu Nacional e amostrados antes do incêndio, os objetos foram fabricados por redução indireta do minério de ferro do Morro de Araçoiaba, localizado próximo a Sorocaba, e foram utilizados em diferentes momentos históricos.

Segundo Erika Sequeda (Sequeda-León, 2015), o conjunto de barras da coleção eram identificadas como “ferro fibroso e granulado” a partir da morfologia da superfície da fratura e “maleável caldaeado” por conta do refino químico e mecânico no qual o ferro de Ipanema era submetido. Além disso, as barras as quais originaram as amostras sofreram um ensaio de dobramento a 180° após receberem um entalhe em “V”, resultando em uma fratura que foi apenas parcial. A Figura 21 ilustra o conjunto de amostras utilizadas.



Figura 21: Conjunto das amostras pertencentes à Coleção Ipanema do Museu Nacional

A partir das barras, foram feitas segmentações para iniciar o seu preparo metalográfico. A descrição das amostras pode ser observada na Tabela 2.

Tabela 2: Descrição das amostras analisadas

Código	Descrição
130	Seção transversal retangular de 10×4 mm
131	Seção transversal retangular de 12×10 mm
132	Seção transversal circular de diâmetro de 8 mm
133L	Seção transversal retangular de 14×3 mm
133T	Seção transversal quadrada de 14×14 mm
134	Seção transversal retangular de 24×12 mm
135-1	Seção transversal quadrada de 25×25 mm
135-2	Seção transversal retangular de 8×8 mm

Além das amostras oriundas da Coleção Ipanema, para a definição de um parâmetro de dureza representativo, foi escolhida uma amostra de ferro com um altíssimo teor de pureza, denominada 186. A tabela com a composição química do material obtida após análise química está expressa na Tabela 3.

Tabela 3: Composição química do aço baixa liga (amostra 186) — média de 3 análises em ppm

Elemento	Símbolo	Concentração (ppm)
Ferro	Fe	988 667
Carbono	C	108
Silício	Si	664
Manganês	Mn	5 861
Fósforo	P	56
Cromo	Cr	183
Níquel	Ni	185
Outros elementos	—	4 276
Total	—	1 000 000

4.2 Preparação Metalográfica

As amostras foram encaminhadas ao Laboratório Metalográfico do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade de São Paulo, onde iniciou-se a preparação utilizando uma sequência de lixas com granulometrias 100, 220, 320, 420, 600 e 1200.

O lixamento teve como objetivo alinhar as deformações plásticas geradas na superfície, promovendo uma direção única para os riscos e proporcionando uma área mais homogênea para observação microestrutural. Esse processo foi realizado sob água corrente, que auxiliou no controle da temperatura, na remoção de resíduos e na lubrificação da superfície, reduzindo a formação de riscos indesejados. A cada troca de lixa, a peça era rotacionada em 90°, garantindo a uniformidade do acabamento e possibilitando a identificação de irregularidades superficiais.

Posteriormente, passou-se à etapa de polimento com pastas de diamante de 3 μm e 1 μm , aplicadas em almofada de pano macio. O polimento foi conduzido com movimentos circulares, pressão controlada e alternância de direção, resultando em superfícies planas, brilhantes e livres de deformações aparentes. Essa etapa é essencial para a obtenção de imagens microestruturais nítidas em análises posteriores.

As amostras polidas foram então secas cuidadosamente com álcool e algodão antes da realização do ataque químico com solução de nital 2%. O nital, composto por ácido nítrico em álcool etílico, promove reação seletiva com os grãos metálicos, revelando seus contornos e destacando estruturas internas. O tempo de imersão variou conforme a resposta da amostra, sendo interrompido assim que os contornos de grão se tornaram visíveis.

Ao final dessa etapa, obteve-se uma superfície metalográfica apta à observação em microscópio óptico. Registros fotográficos foram realizados em todas as fases, documentando as diferenças observadas entre as amostras.

4.3 Ensaio de Microdureza Vickers

Após o preparo metalográfico, as amostras foram submetidas a ensaios de microdureza. O microdurômetro utilizado durante a realização do trabalho foi o microdurômetro Shimadzu HMV-2, presente no laboratório Metalográfico do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade de São Paulo.

O Shimadzu HMV-2 (Shimadzu Corporation, 2019) utiliza um sistema de indentação por penetração, no qual uma ponta de diamante é pressionada contra a superfície do material a ser analisado, gerando uma impressão na superfície. A largura da impressão é medida com alta precisão pelo equipamento, e a partir dessa medida é possível calcular a dureza do material.

A principal vantagem da análise de microdureza com o uso do microdurômetro Shimadzu HMV-2 é a alta resolução e precisão dos resultados obtidos. O equipamento é capaz de realizar medições de dureza em diferentes escalas.

Durante a medição são medidas as diagonais da indentação, cuja dimensão é proporcional à carga aplicada. A equação 1 descreve a relação entre a carga, a dimensão da diagonal e o valor de dureza.

$$Hv = 1.854 \cdot \frac{P}{d^2} \quad (2)$$

Na equação, a carga P é medida em N e a diagonal d em metros, obtendo assim a dureza em GPa.

Foram realizadas indentações com cargas variando entre 0,1 e 0,3 N, de modo a permitir medições em grãos de ferrita suficientemente grandes sem interferência dos contornos. As distâncias entre indentações tiveram valor maior ou igual a 2,5 vezes o tamanho da diagonal de indentação, seguindo a norma estabelecida na ASTM-E384. (ASTM International, 2017)

A quantidade de indentações variou conforme a disponibilidade de regiões adequadas para aplicação do penetrador Vickers. Os valores obtidos foram utilizados para calcular médias representativas de cada amostra, possibilitando comparações entre regiões e entre diferentes peças.

Quando valores de dureza significativamente superiores aos valores típicos da ferrita foram observados, essas regiões foram selecionadas para análises

complementares de composição química por EDS, visando investigar possíveis enriquecimentos por elementos endurecedores, como o fósforo.

Ressalta-se que, durante algumas medições, desalinhamentos ocasionais na câmera do equipamento resultaram em pequenas variações na localização das indentações. Além disso, possíveis desvios decorrentes de erro humano podem ter ocasionado diferenças pontuais nos resultados.

4.4 Ensaio de Composição Química por EDS

As regiões que apresentaram valores elevados de dureza foram levadas a um ensaio por espectroscopia de energia dispersiva (EDS), utilizando-se o microscópio eletrônico de varredura (MEV) disponível no laboratório do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade de São Paulo.

Essa etapa teve como objetivo verificar a possível presença de fósforo na estrutura ferrítica, correlacionando a composição química com os valores elevados de dureza previamente observados.

Devido à elevada fração volumétrica de inclusões de escória, os métodos convencionais de análise química não permitem determinar diretamente o teor de fósforo na matriz metálica. Assim, pode ocorrer que a análise química global indique alto teor de fósforo, enquanto a dureza da ferrita seja baixa, o que sugere uma menor concentração desse elemento na fase metálica. Por essa razão, o uso do EDS como técnica de medição da composição química demonstrou-se alinhada ao objetivo da análise.

A partir das imagens obtidas por MEV, definiram-se pontos específicos no interior dos grãos de ferrita para a realização de análises pontuais por EDS, com o intuito de identificar eventuais enriquecimentos localizados do elemento. Adicionalmente, foram conduzidas análises de área (área scan) dentro das regiões ferríticas, de modo a se obter uma composição média representativa do volume analisado.

Com o propósito de compreender o comportamento do fósforo nos diferentes constituintes microestruturais, realizaram-se também análises em regiões adjacentes à ferrita, tais como perlita e possíveis carbonetos, possibilitando a comparação dos teores do elemento entre as distintas fases presentes. Por fim, efetuou-se o mapeamento da distribuição elementar (EDS mapping) do fósforo, permitindo a avaliação de sua dispersão ou eventual segregação ao longo da microestrutura das amostras examinadas.

Cabe destacar que a confiabilidade dos resultados obtidos por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) está diretamente associada ao seu limite de detecção. De acordo com Nasrazadani e Hassani (2016, p. 43), o EDS apresenta limite de detecção típico da ordem de 0,1 wt% para análises em materiais maciços, sendo, portanto, inadequado para a identi-

ificação de elementos-traço com concentrações inferiores a 0,01 wt%. Dessa forma, no caso de elementos como o fósforo, cujos teores nas amostras estudadas situam-se próximos a esse limiar, os resultados devem ser interpretados com cautela, uma vez que pequenas flutuações nos valores medidos podem estar associadas tanto a variações reais de composição quanto às próprias limitações instrumentais da técnica.

5 Resultados

Nesta seção são apresentados e discutidos os resultados obtidos a partir das etapas experimentais de caracterização microestrutural, ensaios de microdureza Vickers e análises de composição química por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS). As investigações contemplaram as amostras 130, 131, 132, 133L, 133T, 134, 135-1 e 135-2, pertencentes à Coleção Ipanema, bem como a amostra 186, utilizada como material de referência para fins comparativos.

5.1 Análise Micrográfica

5.1.1 Amostra 186

A amostra 186 foi devidamente preparada por meio de lixamento e polimento, seguida de posterior ataque químico com solução de nital a 2%, procedimento utilizado para a revelação da microestrutura ferrítica. Na condição sem ataque, observa-se uma superfície homogênea, na qual não é possível distinguir os contornos de grão, sendo visíveis apenas pequenas irregularidades superficiais e indícios pontuais de inclusões dispersas. Essa condição confirma que, sem o ataque químico, a microestrutura permanece oculta, impossibilitando a análise microestrutural detalhada.

Após o ataque com nital 2% se deixou notável que, em função do elevado grau de pureza do material, a microestrutura é predominantemente composta por grãos de ferrita, apresentando variação significativa no tamanho de grão ao longo da amostra. A ausência de outras fases em quantidade relevante é condição favorável para a avaliação da microdureza da ferrita sem a influência de outros elementos.

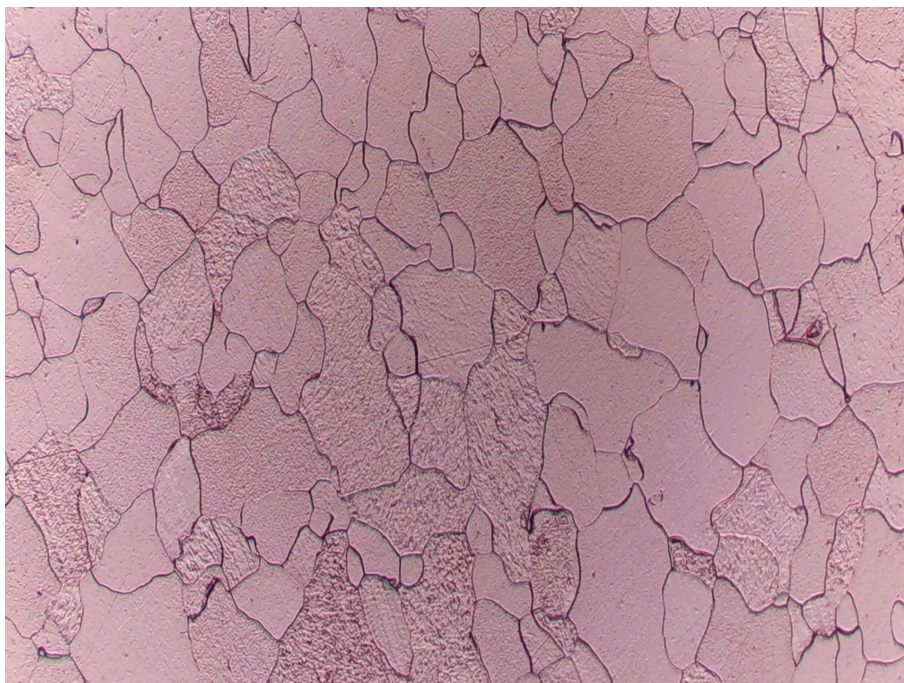


Figura 22: Amostra 186 após ataque com nital 2%, com zoom de 100x

5.1.2 Amostra 130

A amostra 130 foi devidamente preparada por lixamento, polimento e subsequente ataque químico com solução de nital a 2%, procedimento que permitiu a adequada revelação da microestrutura. Antes mesmo do ataque, já era possível observar a presença de inclusões de dimensões variadas, distribuídas de forma heterogênea ao longo da amostra, indicando a presença de impurezas não metálicas oriundas do processo de fabricação do material.

Após o ataque químico, verificou-se que a microestrutura é composta majoritariamente por grãos de ferrita com tamanho médio reduzido, porém apresentando uma distribuição granulométrica heterogênea.

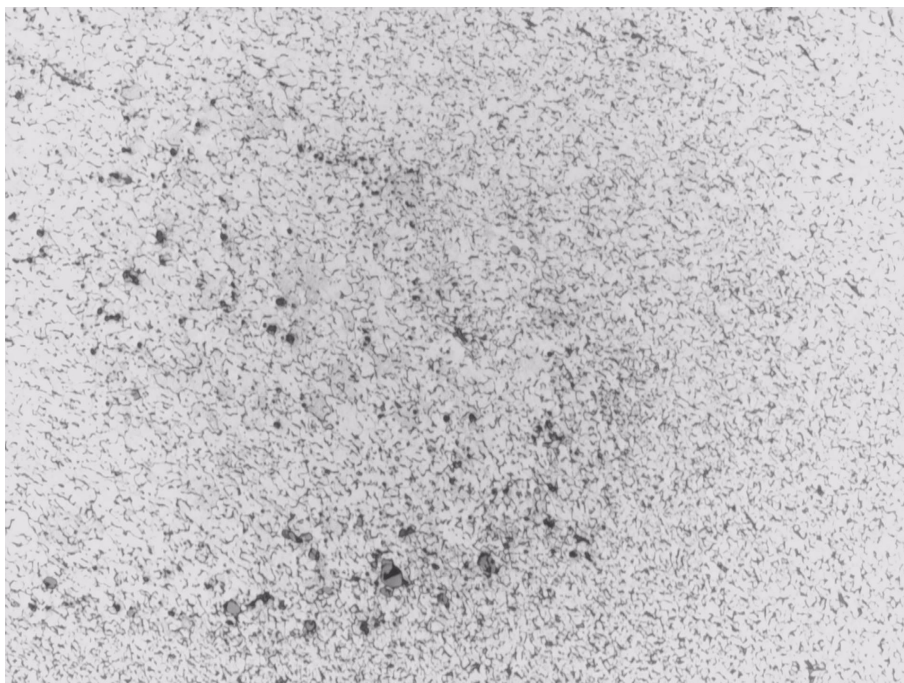


Figura 23: Amostra 130 após ataque com nital 2%, com zoom de 50x

5.1.3 Amostra 131

A amostra 131 foi preparada e analisada no mesmo período experimental que a amostra 130, passando pelos processos convencionais de lixamento, polimento e subsequente ataque químico com solução de nital a 2%. Ainda na condição polida, antes do ataque, já era possível observar a presença de uma quantidade significativamente maior de inclusões não metálicas distribuídas ao longo da amostra, quando comparada à amostra 130. Essas inclusões apresentavam tamanhos variados, porém, em média, superiores às observadas anteriormente, indicando um grau mais elevado de impurezas oriundas do processo de fabricação do material.

Após o ataque químico, verificou-se que a microestrutura é composta majoritariamente por grãos de ferrita com dimensões médias superiores às observadas na amostra 130, além de apresentarem uma distribuição granulométrica igualmente heterogênea, com variação considerável no tamanho dos grãos.

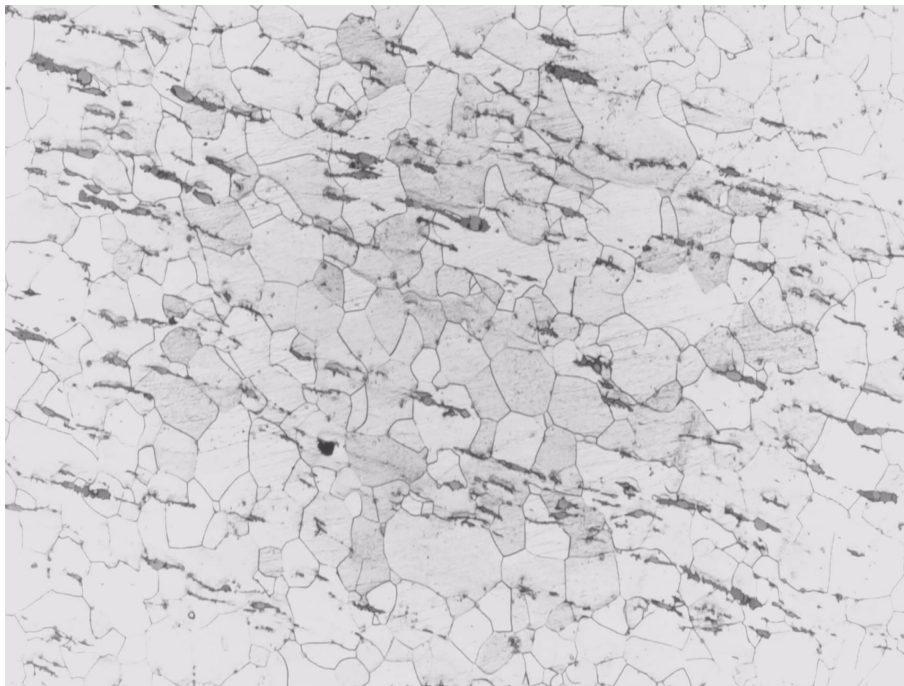


Figura 24: Amostra 131 após ataque com nital 2%, com zoom de 50x

5.1.4 Amostra 132

A amostra 132 foi preparada segundo os mesmos procedimentos metalográficos aplicados às demais amostras, envolvendo etapas sucessivas de lixamento, polimento e posterior ataque químico com solução de nital a 2%. Após o lixamento e polimento, a microestrutura apresentou-se semelhante à observada na amostra 131 em termos de morfologia geral e ordem de grandeza do tamanho de grão.

Após o ataque químico, contudo, verificou-se que os grãos exibem uma distribuição de tamanhos mais homogênea quando comparados às amostras 130 e 131. Adicionalmente, após o ataque, foi possível identificar a presença de pequenos carbonetos intragranulares, distribuídos no interior de alguns grãos. A ocorrência desses precipitados sugere um teor de carbono ligeiramente superior ao observado nas amostras predominantemente ferríticas. A

presença dos carbonetos pode contribuir localmente para o aumento da microdureza, sendo necessário evita-los para não influenciar nos resultados à nível da ferrita.

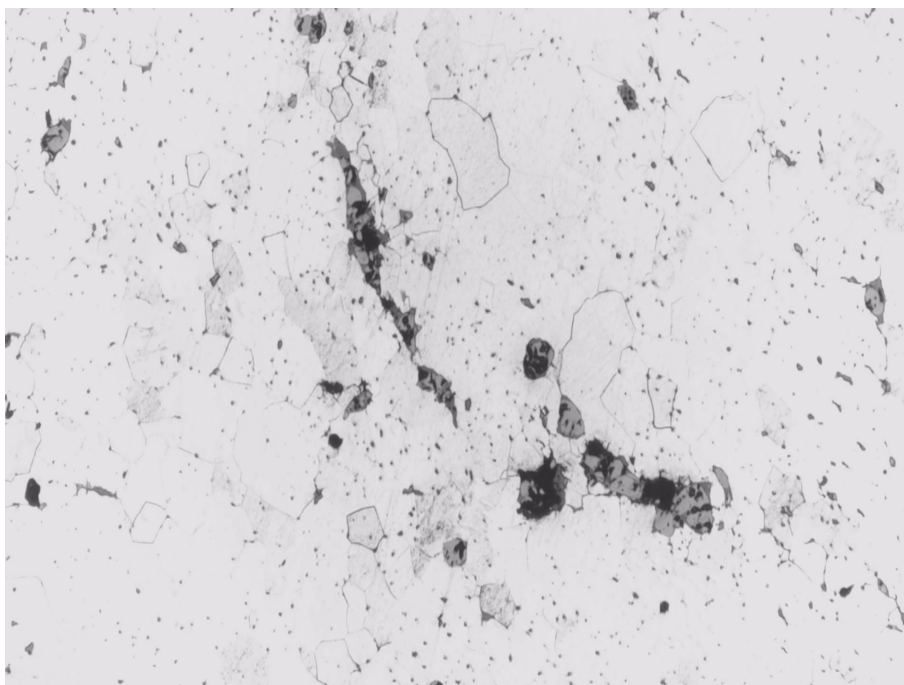


Figura 25: Amostra 132 após ataque com nital 2%, com zoom de 50x

5.1.5 Amostra 133L

A amostra 133L é uma amostra em que a área de análise era consideravelmente menor que a de todas as outras amostras analisadas no estudo. Isso exigiu que os processos de preparação fossem mais detalhados para obter um resultado efetivo. Após a preparação, foi possível notar a presença de inclusões com um padrão de formação lamelar, característico da presença de perlita no material.

A amostra 133L recebeu o ataque com nital 2%. Diferentemente das outras amostras, o ataque promoveu um destaque das regiões que possuíam

aglomerações de carbonetos. Tais regiões, na parte da análise no durômetro, precisaram ser evitadas para evitar influências nos valores.

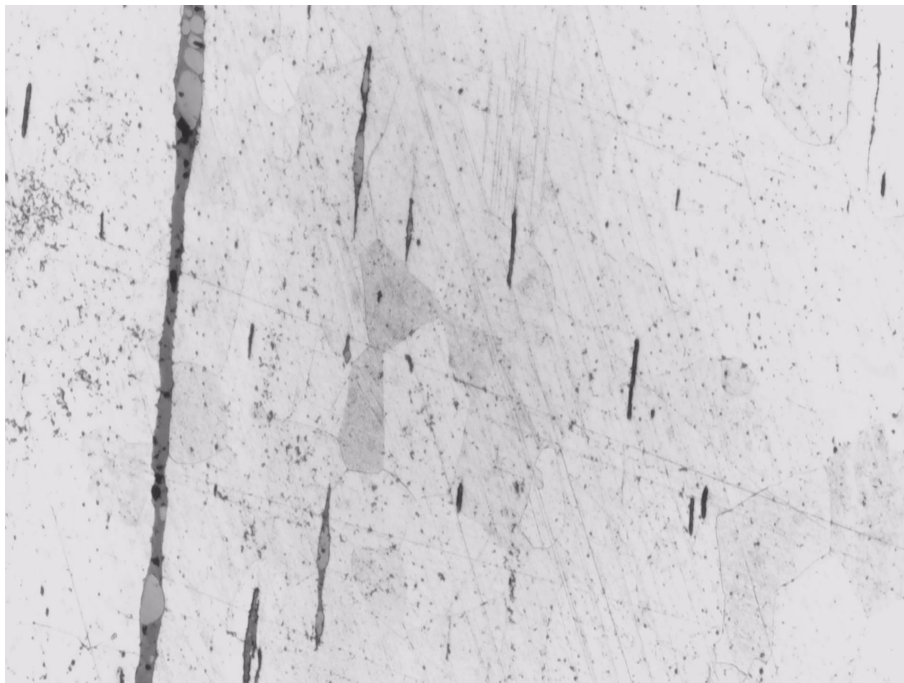


Figura 26: Amostra 133L após ataque com nital 2%, com zoom de 50x

5.1.6 Amostra 133T

A amostra 133T é proveniente da mesma origem da amostra 133L e foi preparada em conjunto com esta. Porém, diferentemente da anterior, sua área de análise era de tamanho semelhante as 130, 131 e 132. Dessa forma, a preparação pré-ataque correu sem diferenças. A estrutura se apresentou com menos inclusões e, quando apresentadas, seu tamanho era reduzido em comparação as de amostras anteriores.

A amostra seguiu para o ataque com nital 2% e, tal qual a 133L, os carbonetos ficaram mais destacados. A imagem abaixo representa uma região mais a esquerda da amostra, na qual a formação de perlita se tornou mais evidente.

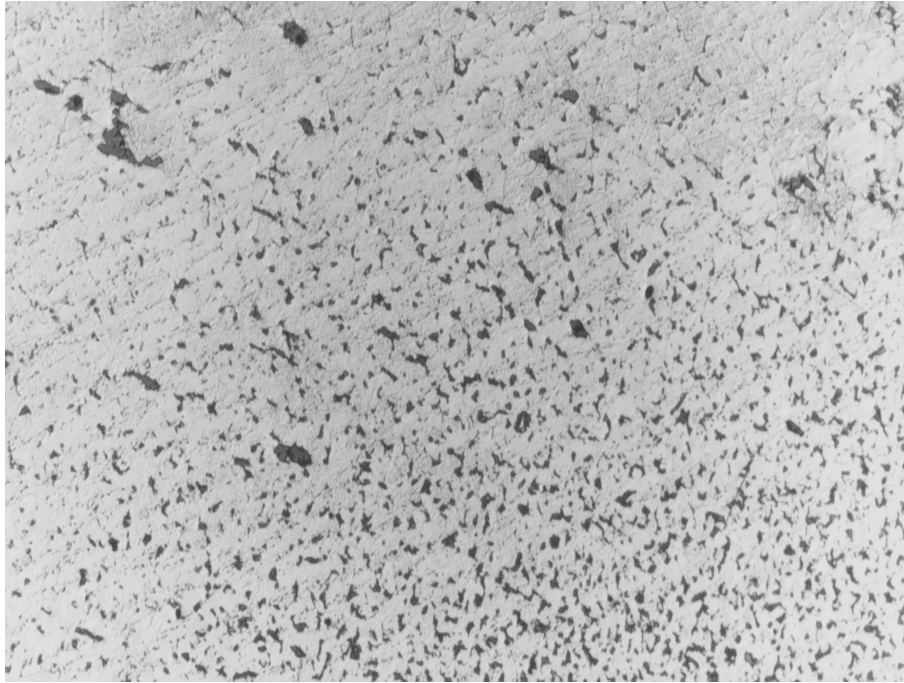


Figura 27: Amostra 133T após ataque com nital 2%, com zoom de 50x

5.1.7 Amostra 134

A amostra 134, a penúltima amostra analisada, desde antes da sua preparação, já se identificava com uma estrutura muito semelhante a vista na amostra 131, no quesito do formato e aparição das inclusões. Após a preparação, a semelhança se manteve.

Após o ataque, a amostra 134 apresentou grãos relativamente grandes e de tamanho aproximadamente similar uns aos outros. Não houve o destacamento de outros carbonetos como nas amostras anteriores, o que facilitou a medida da microdureza.



Figura 28: Amostra 134 após ataque com nital 2%, com zoom de 50x

5.1.8 Amostra 135-1

A amostra 135-1 foi preparada em conjunto com a amostra 134. Durante esta preparação, a estrutura se apresentou próxima ao que se viu na 134, com inclusões grandes concentradas e menores espalhadas. Contudo, após o ataque com o nital, o que se viu foi uma grande quantidade de perlita. Na figura abaixo é possível constatar essa presença.

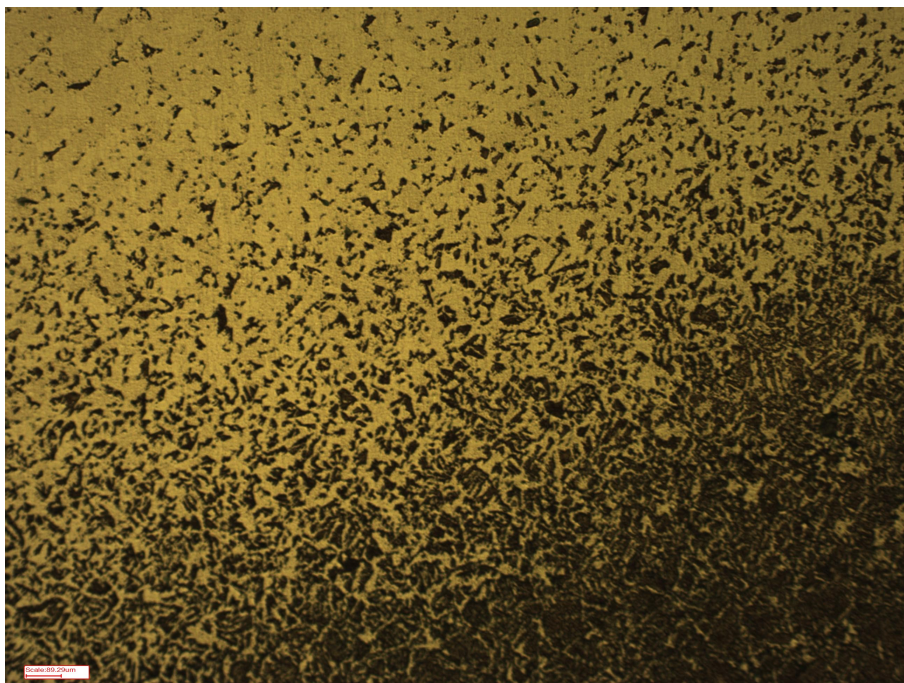


Figura 29: Amostra 135-1 após ataque com nital 2%, com zoom de 50x

5.1.9 Amostra 135-2

A amostra 135-2 é oriunda do mesmo material base da amostra 135-1, o que fez com que fosse considerada potencialmente uma outra evidência de amostra com teor de fósforo mais alto. Dada essa primeira análise, a amostra foi preparada e apresentou um padrão semelhante de formação de perlita ao encontrado na amostra 135-1, em menor volume.

Após o ataque com nital 2%, notou-se a presença de uma potencial marca de maclação próxima à formação de carbonetos, o que potencialmente indicaria uma maior concentração de fósforo, visto que esse elemento possui tendência a se segregar em regiões de defeitos cristalinos, como contornos de macla.

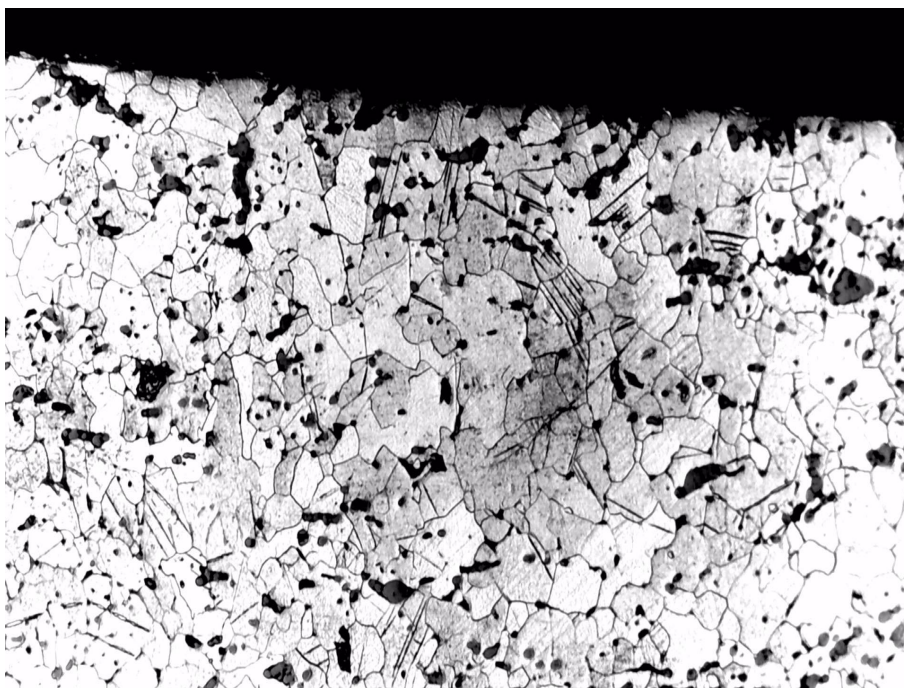


Figura 30: Potencial maclação apresentada na amostra 135-2 após ataque com nital 2%, com zoom de 50x

5.2 Ensaios de Microdureza

5.2.1 Amostra 186

A amostra foi designada ao teste de microdureza e foram obtidos os seguintes resultados.

- Quantidade de indentações: 10
- Dureza mínima: 87 HV
- Dureza máxima: 96 HV
- Dureza média: 91 HV

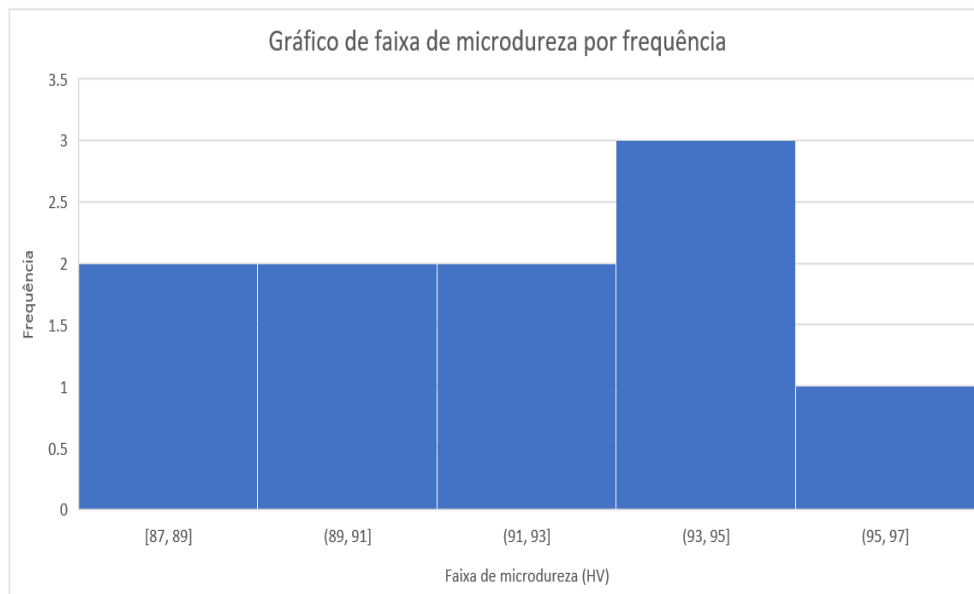


Figura 31: Gráfico das faixas de valores de microdureza e a frequência de cada valor a partir da análise de microdureza na amostra 186

O valor de dureza obtido para a amostra 186 é compatível com o intervalo de dureza esperado para o ferrita, o que valida o seu uso como material de referência para o estabelecimento de uma linha de base de baixa dureza para as demais amostras analisadas.

5.2.2 Amostra 130

Com isso, a amostra seguiu para o durômetro, onde foram obtidos os seguintes resultados:

- Quantidade de indentações: 20
- Dureza mínima: 118 HV
- Dureza máxima: 160 HV
- Dureza média: 133 HV

Abaixo, esta apresentado o gráfico que relaciona faixas de valores de microdureza, separados de 3 em 3 HV, com que frequência que eles aparecem.

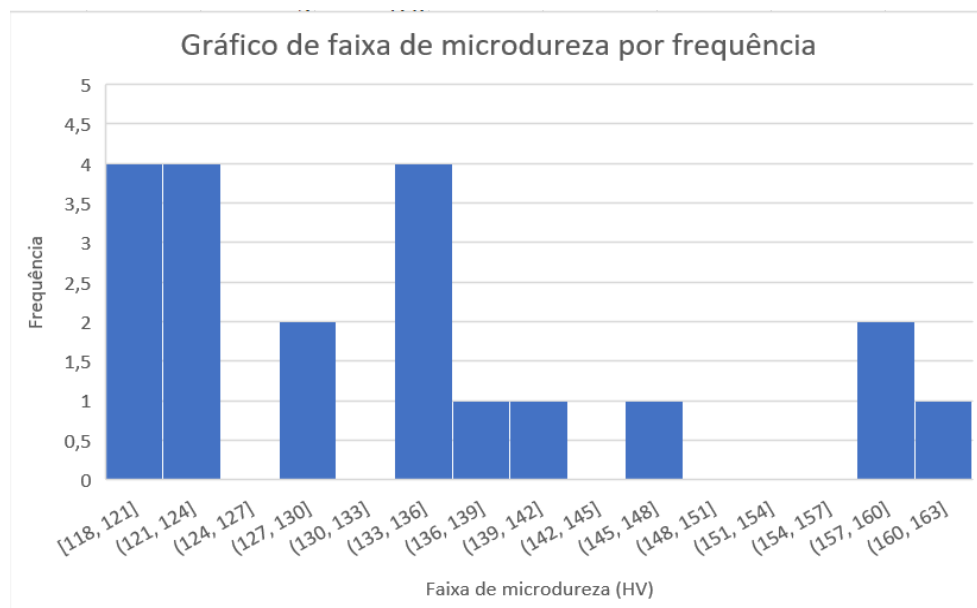


Figura 32: Gráfico das faixas de valores de microdureza e a frequência de cada valor a partir da análise de microdureza na amostra 130

5.2.3 Amostra 131

Com isso, a amostra seguiu para o durômetro, onde foram obtidos os seguintes resultados:

- Quantidade de indentações: 20
- Dureza mínima: 110 HV
- Dureza máxima: 135 HV
- Dureza média: 122 HV

Abaixo, esta apresentado o gráfico que relaciona faixas de valores de microdureza, separados de 3 em 3 HV, com que frequência que eles aparecem.

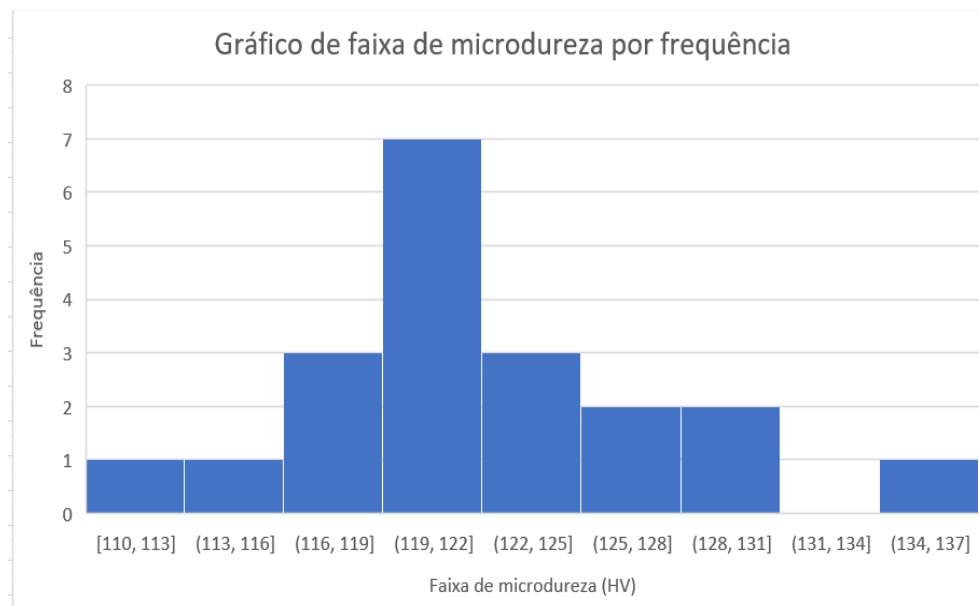


Figura 33: Gráfico das faixas de valores de microdureza e a frequência de cada valor a partir da análise de microdureza na amostra 131

5.2.4 Amostra 132

Com isso, a amostra seguiu para o durômetro, onde foram obtidos os seguintes resultados:

- Quantidade de indentações: 20
- Dureza mínima: 93 HV
- Dureza máxima: 133 HV
- Dureza média: 123 HV

Abaixo, esta apresentado o gráfico que relaciona faixas de valores de microdureza, separados de 3 em 3 HV, com que frequência que eles aparecem.

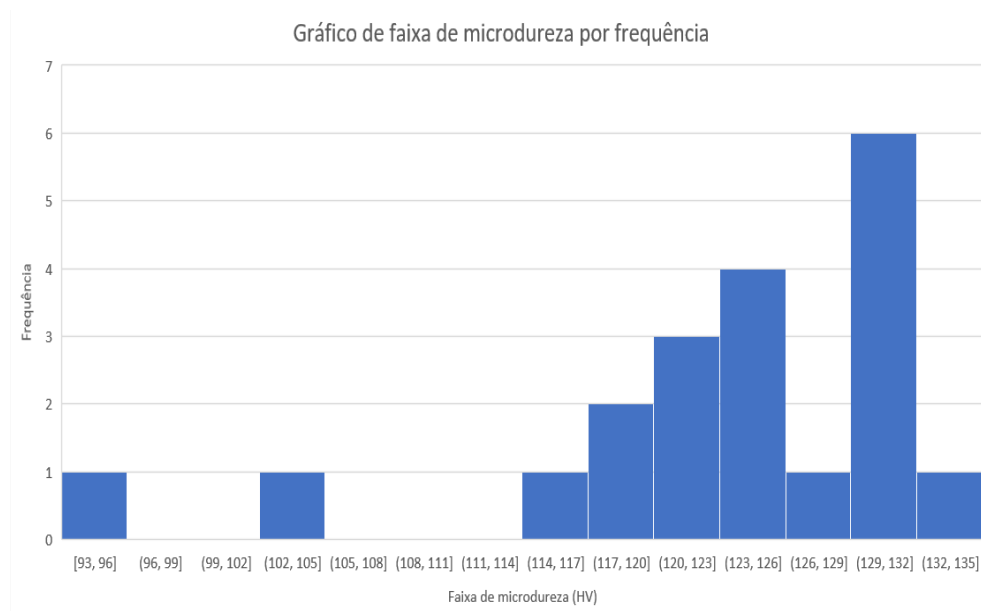


Figura 34: Gráfico das faixas de valores de microdureza e a frequência de cada valor a partir da análise de microdureza na amostra 132

5.2.5 Amostra 133L

Com isso, a amostra seguiu para o durômetro, onde foram obtidos os seguintes resultados:

- Quantidade de indentações: 15
- Dureza mínima: 116 HV
- Dureza máxima: 155 HV
- Dureza média: 134 HV

Abaixo, esta apresentado o gráfico que relaciona faixas de valores de microdureza, separados de 3 em 3 HV, com que frequência que eles aparecem.

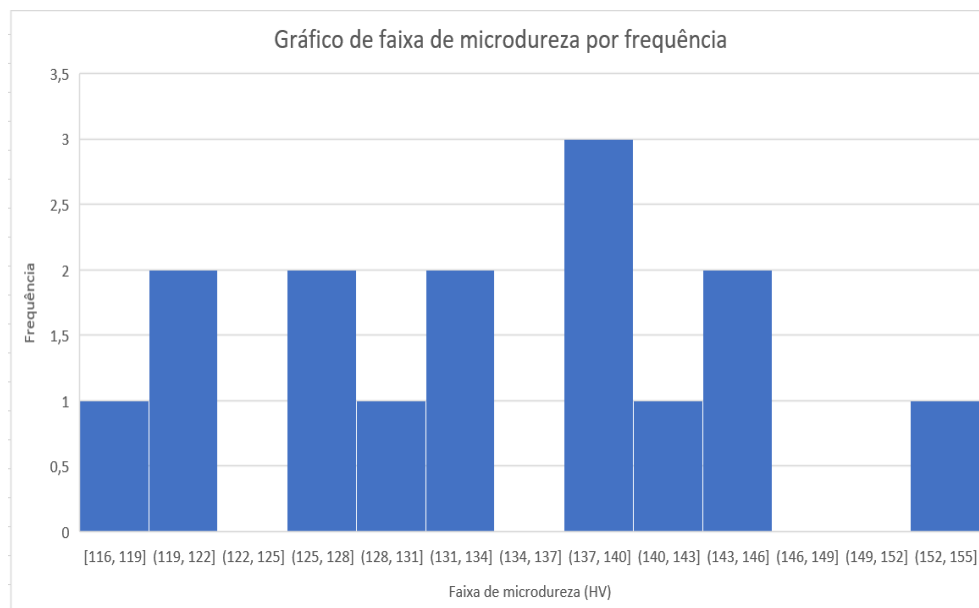


Figura 35: Gráfico das faixas de valores de microdureza e a frequência de cada valor a partir da análise de microdureza na amostra 133L

5.2.6 Amostra 133T

Com isso, a amostra seguiu para o durômetro, onde foram obtidos os seguintes resultados:

- Quantidade de indentações: 20
- Dureza mínima: 122 HV
- Dureza máxima: 160 HV
- Dureza média: 137 HV

Abaixo, esta apresentado o gráfico que relaciona faixas de valores de microdureza, separados de 3 em 3 HV, com que frequência que eles aparecem.

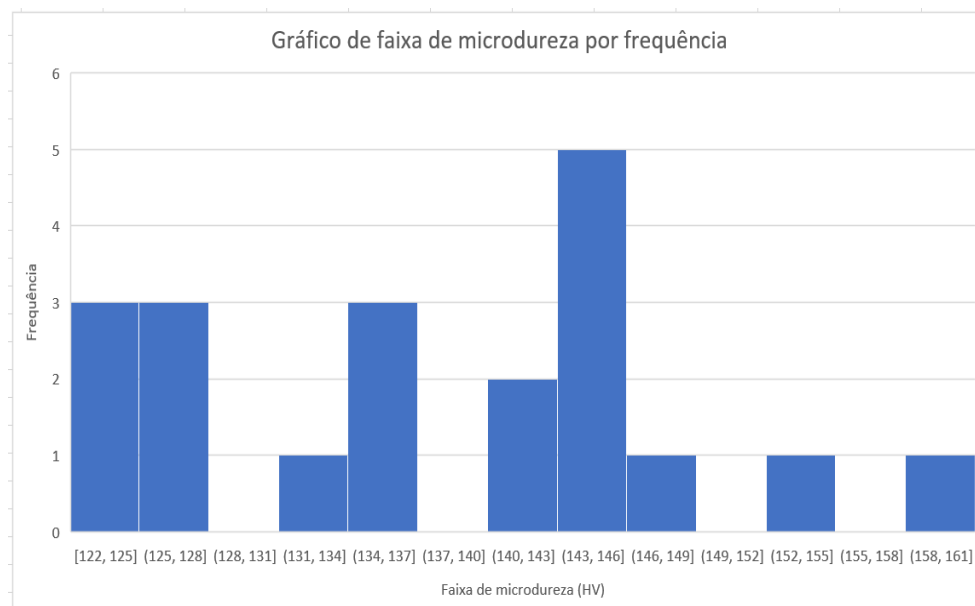


Figura 36: Gráfico das faixas de valores de microdureza e a frequência de cada valor a partir da análise de microdureza na amostra 133T

5.2.7 Amostra 134

Com isso, a amostra seguiu para o durômetro, onde foram obtidos os seguintes resultados:

- Quantidade de indentações: 20
- Dureza mínima: 115 HV
- Dureza máxima: 152 HV
- Dureza média: 133 HV

Abaixo, esta apresentado o gráfico que relaciona faixas de valores de microdureza, separados de 3 em 3 HV, com que frequência que eles aparecem.

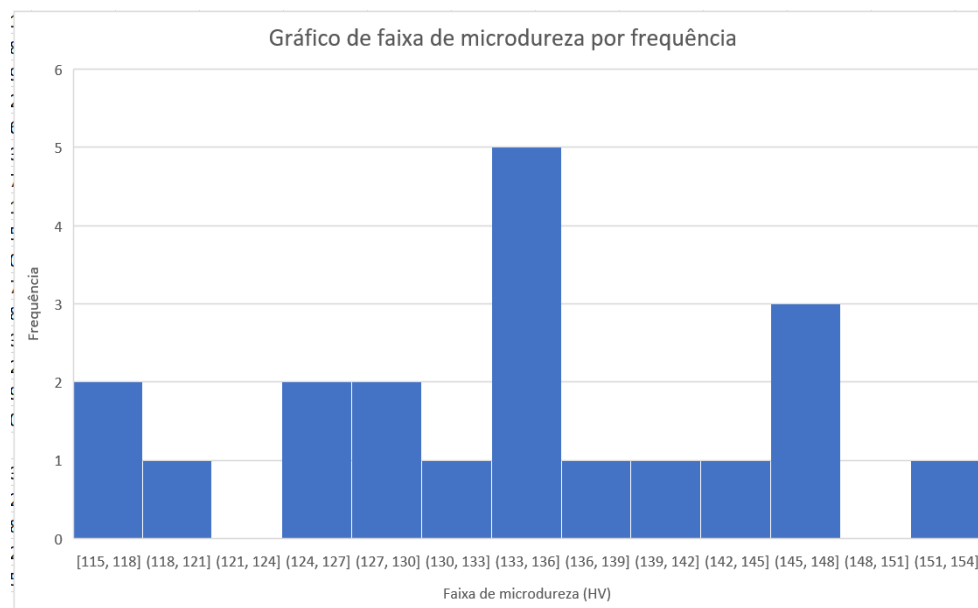


Figura 37: Gráfico das faixas de valores de microdureza e a frequência de cada valor a partir da análise de microdureza na amostra 134

5.2.8 Amostra 135-1

Com isso, a amostra seguiu para o durômetro, onde foram obtidos os seguintes resultados:

- Quantidade de indentações: 20
- Dureza mínima: 157 HV
- Dureza máxima: 212 HV
- Dureza média: 185 HV

Abaixo, está apresentado o gráfico que relaciona faixas de valores de microdureza, separados de 3 em 3 HV, com que frequência que eles aparecem.

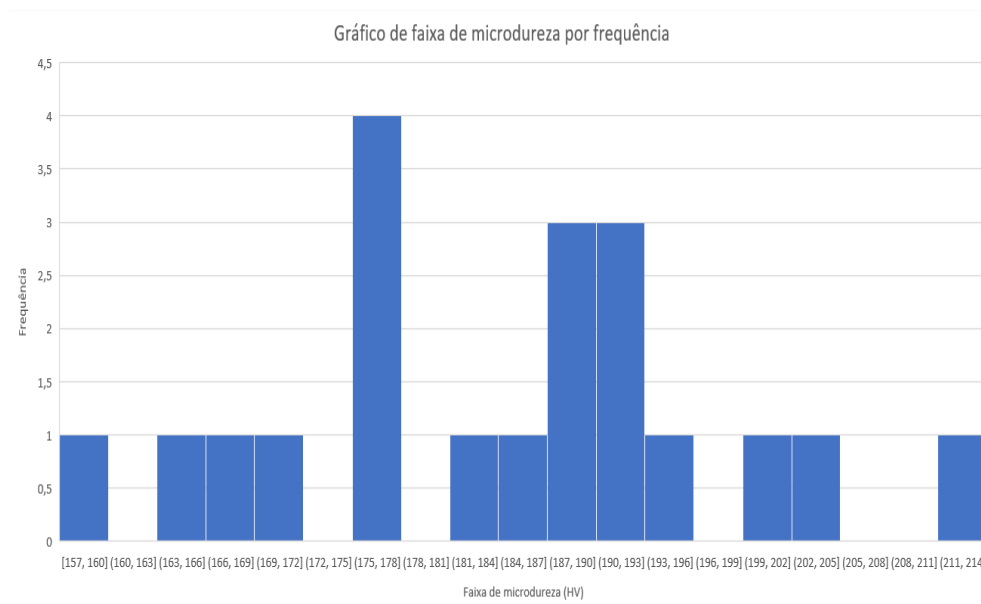


Figura 38: Gráfico das faixas de valores de microdureza e a frequência de cada valor a partir da primeira análise de microdureza na amostra 135-1

Em vista de confirmar os valores elevados obtidos na primeira análise de microdureza, a amostra 135-1 foi novamente preparada e levada ao microdurômetro a fim de confirmar se os valores apresentados. Tal nova seção de análise apresentou os seguintes resultados.

- Quantidade de indentações: 20
- Dureza mínima: 118 HV
- Dureza máxima: 206 HV
- Dureza média: 170 HV

Abaixo, está apresentado o gráfico que relaciona faixas de valores de microdureza, separados de 10 em 10 HV, com a frequência que eles aparecem.

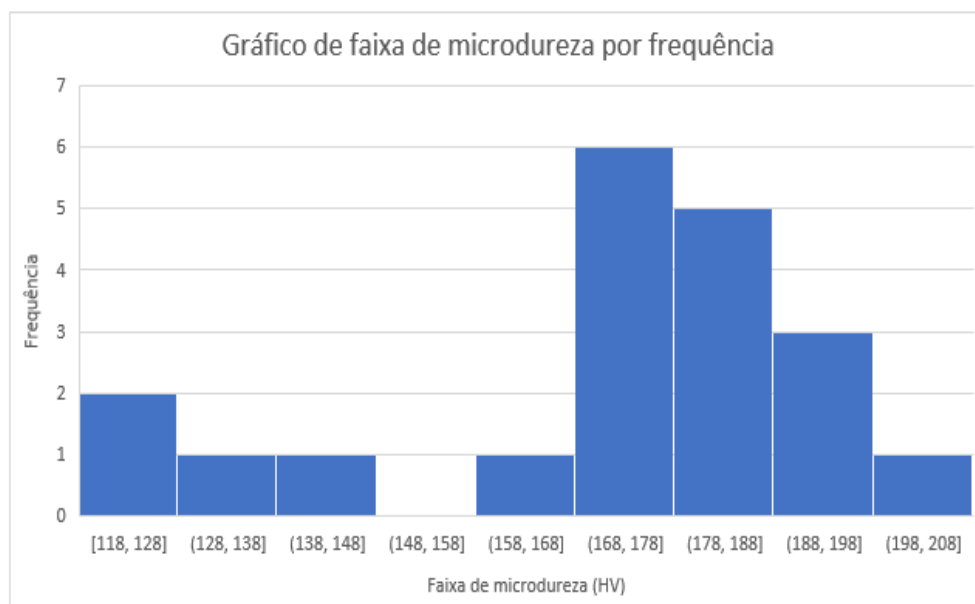


Figura 39: Gráfico das faixas de valores de microdureza e a frequência de cada valor a partir da segunda análise de microdureza na amostra 135-1

A partir da segunda análise, foi evidenciado que a amostra 135-1 possuía grãos de ferrita com maior dureza que a média apresentada pelas demais amostras. Tal comportamento destacou-a para que fosse uma das amostras selecionadas para a análise de EDS.

5.2.9 Amostra 135-2

Com isso, a amostra seguiu para o durômetro, onde foram obtidos os seguintes resultados:

- Quantidade de indentações: 15
- Dureza mínima: 111 HV
- Dureza máxima: 145 HV
- Dureza média: 120 HV

Abaixo, está apresentado o gráfico que relaciona faixas de valores de microdureza, separados de 3 em 3 HV, com que frequência que eles aparecem.

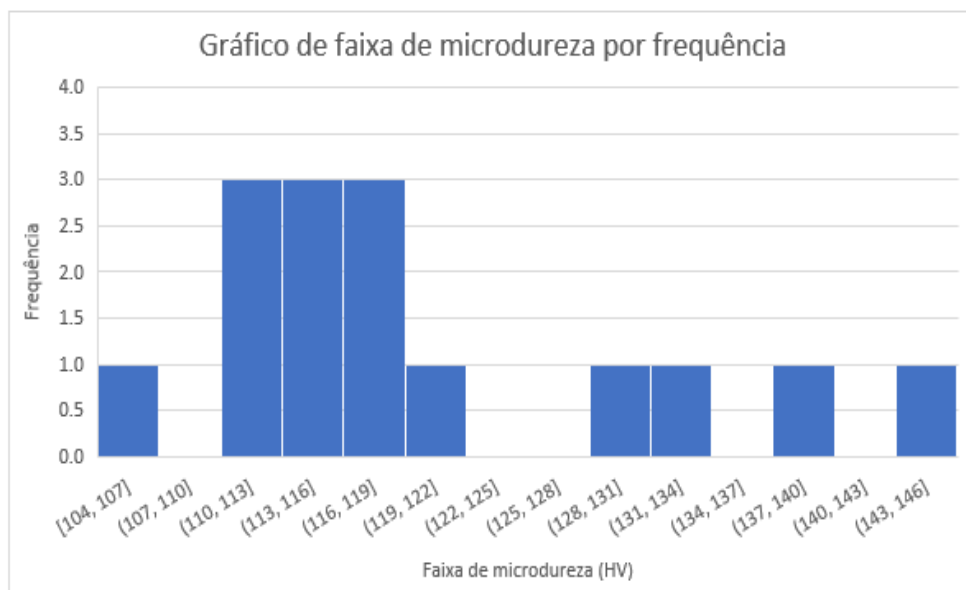


Figura 40: Gráfico das faixas de valores de microdureza e a frequência de cada valor a partir da primeira análise de microdureza na amostra 135-2

Apesar de a análise metalográfica indicar que a microestrutura da região 135-2 é muito semelhante à da região 135-1, com padrão análogo de formação de ferrita e perlita, os valores de microdureza obtidos foram consideravelmente inferiores. Essa discrepância, mesmo na presença de semelhança microestrutural, reforça a hipótese de que fatores químicos locais, como variações no teor de fósforo, podem estar gerando influência na microdureza. Por tal razão, a amostra foi selecionada para análise de EDS juntamente a amostra 135-1 a fim de validar a correlação.

5.2.10 Correlação entre amostras

Combinando o que foi feito nas amostras 130, 131, 132, 133L, 133T, 134, 135-1 e 135-2, foram contabilizadas 170 testes. Os valores de médias e desvio padrão de cada amostra podem ser vistos na Tabela 4.

Tabela 4: Valores médios e desvios padrão das microdurezas das amostras analisadas

Amostra	130	131	132	133L	133T	134	135-1	135-2
Média (HV)	133	122	123	134	137	133	178	120
Desvio padrão (HV)	14	6	10	11	11	11	20	11

A partir da tabela, também, é possível observar que os valores de dureza médios apresentados nas amostras 131, 132 e 135-2 foram consideravelmente menores que o das outras amostras analisadas. Pelo desvio padrão, observa-se que a 131 é, também, a mais homogênea das amostras.

De forma geral, a dureza média das amostras se manteve em uma faixa de 120-140 HV, caso não considere a amostra 135-1. Esse valor condiz com a faixa de dureza esperada para grãos de ferrita.

As variações de valores apresentados podem variar de motivo, desde a presença de discordâncias, a influência dos carbonetos e a presença de fósforo na microestrutura.

5.2.11 Cálculo do valor de fósforo teórico

Comparando com o gráfico do estudo de Thiele (Thiele; Hošek, 2015), foi utilizada a equação expressa abaixo para calcular o valor teórico de fósforo presente nas amostras analisadas:

$$P = (-0.919 + (0.0083 \cdot HV)) \pm 0.13 \quad (3)$$

Substituindo HV pelo valor médio de microdureza obtido nos ensaios realizados, o valor teórico de fósforo presente em cada amostra foi:

- Amostra 130: $0.18\% \pm 0.13$ P
- Amostra 131: $0.09\% \pm 0.13$ P
- Amostra 132: $0.10\% \pm 0.13$ P
- Amostra 133L: $0.19\% \pm 0.13$ P
- Amostra 133T: $0.22\% \pm 0.13$ P
- Amostra 134: $0.18\% \pm 0.13$ P
- Amostra 135-1: $0.55\% \pm 0.13$ P
- Amostra 135-2: $0.08\% \pm 0.13$ P

Considerando as possibilidades, foram conduzidas as amostras 135-1 e 135-2 para a etapa de EDS, buscando traçar paralelos entre a diferença de valores apresentados da microdureza e a potencial presença de fósforo nos grãos de ferrita, além de validar os valores teóricos de fósforo obtidos a partir da equação de Thiele.

5.3 Análise por EDS (Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia)

5.3.1 Amostra 135-1

Na análise de microdureza, constatou-se que os maiores valores estavam localizados na região composta por grãos de ferrita adjacentes a áreas com perlita dispersa. Diante desse resultado, a etapa de EDS foi direcionada especificamente para essa zona de interesse. Para a caracterização química, foram selecionadas duas áreas contendo grãos de ferrita, com espaçamento aproximado de 50 μm entre si. Na primeira área, foram analisados dez pontos distintos, todos posicionados sobre grãos ferríticos, resultando nos valores apresentados a seguir.

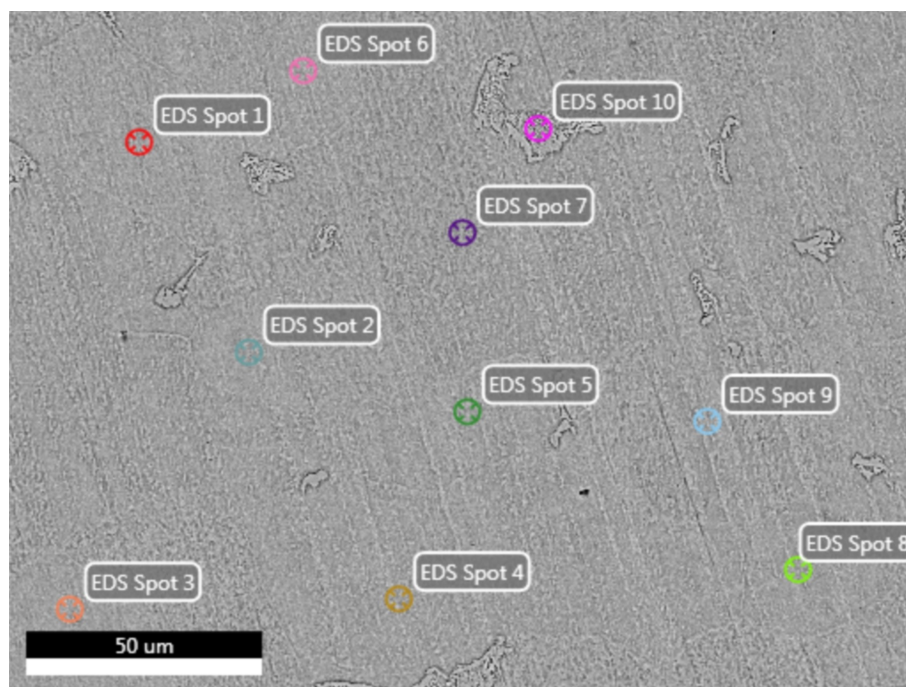


Figura 41: Imagem da primeira região da amostra 135-1 analisada por EDS.

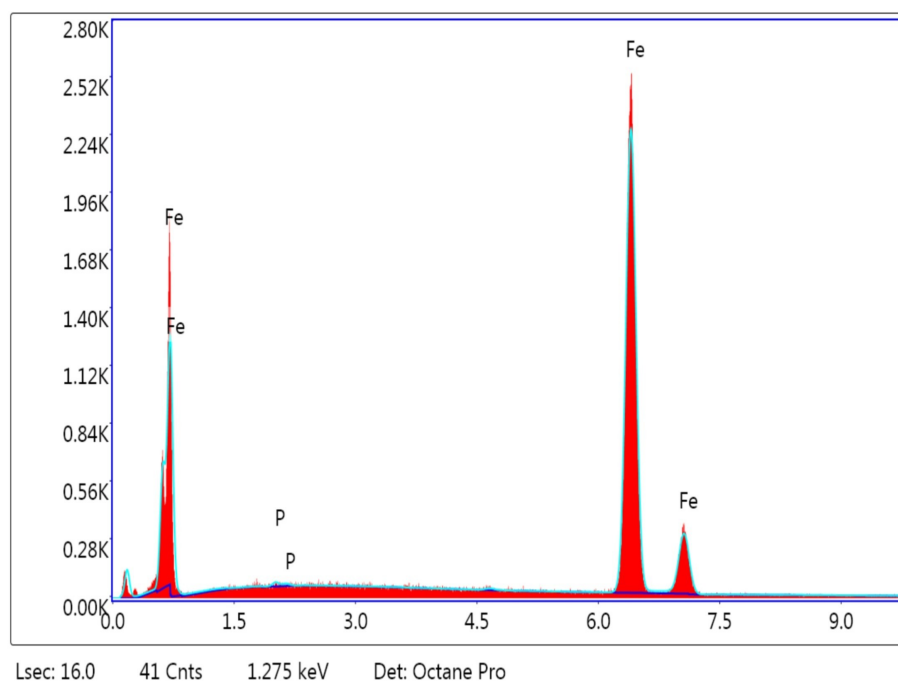


Figura 42: Espectro de energia dispersiva (EDS) obtido no ponto 4 da Área 1 da amostra 135-1

Tabela 5: Resultados de EDS para Fósforo (P) na amostra 135-1

Ponto	Percentual em massa (wt%)	Erro associado (%)
1	0.12	64.94
2	0.04	73.64
3	0.07	67.15
4	0.24	62.67
5	0.17	63.46
6	0.20	63.60
7	0.20	63.13
8	0.22	62.84
9	0.22	62.71
10	0.10	65.80

Tabela 6: Resultados de EDS para Ferro (Fe) na amostra 135-1

Ponto	Percentual em massa (wt%)	Erro associado (%)
1	99.06	1.87
2	99.10	1.90
3	99.90	1.88
4	99.75	1.90
5	99.54	1.87
6	99.32	1.89
7	99.67	1.85
8	99.82	1.86
9	99.88	1.87
10	99.76	1.86

Tabela 7: Resumo estatístico dos resultados de EDS (amostra 135-1, Área 1)

Elemento	Média (wt%)	Mín (wt%)	Máx (wt%)	Erro médio (%)
P	0.17	0.04	0.24	64.99
Fe	99.58	99.06	99.90	1.88

Na segunda região foram analisados outros dez pontos, abrangendo grãos de ferrita e também microconstituintes específicos, como um carboneto (Ponto 2) e uma região perlítica (Ponto 10). O objetivo foi comparar suas composições químicas com aquelas observadas nos demais grãos da matriz ferrítica. Os resultados obtidos são apresentados a seguir.

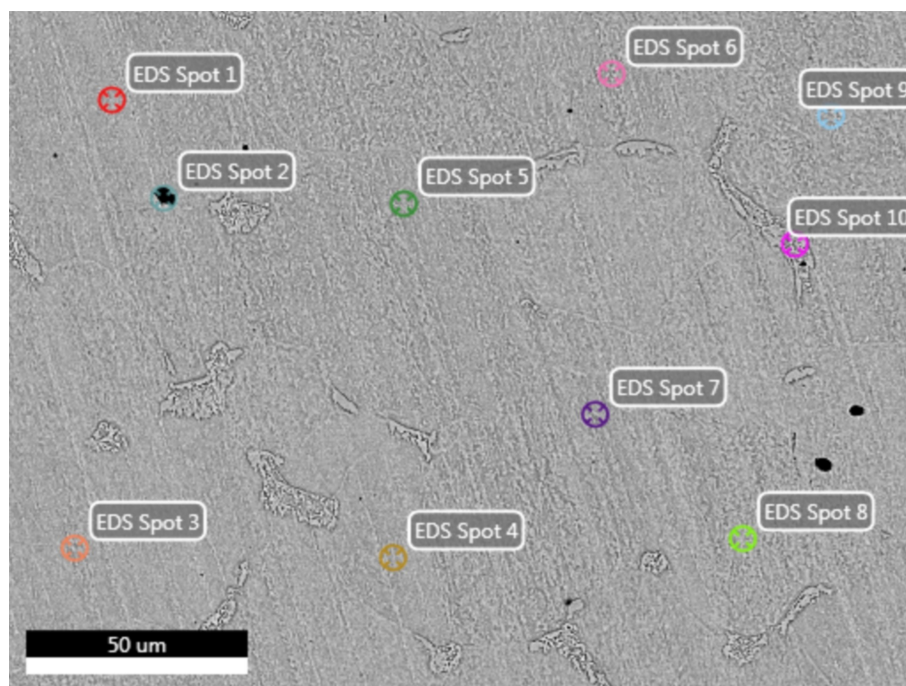


Figura 43: Imagem da segunda região da amostra 135-1 analisada por EDS.

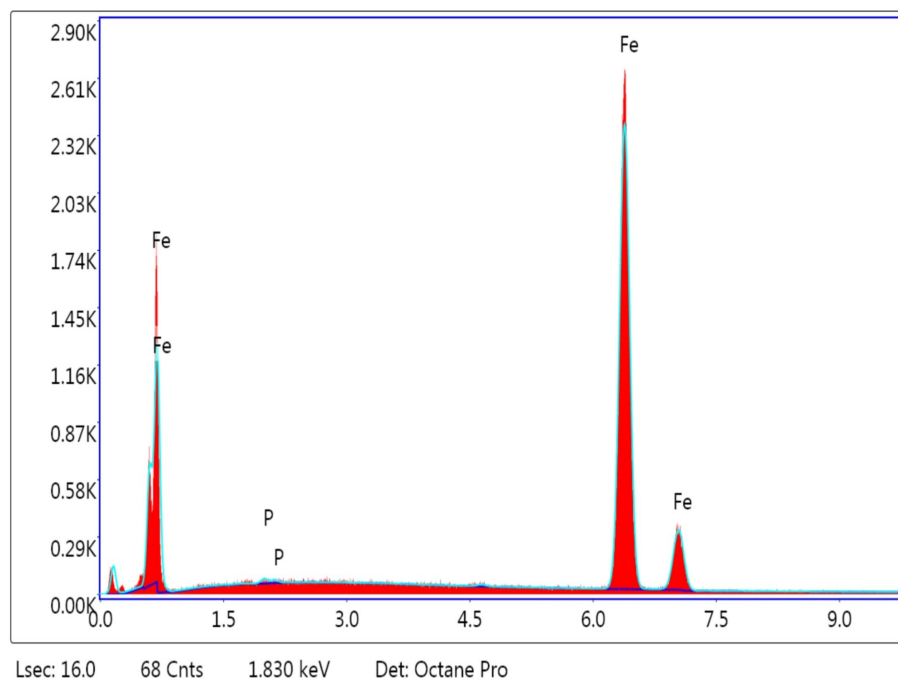


Figura 44: Espectro de energia dispersiva (EDS) obtido no ponto 6 da Área 2 da amostra 135-1

Tabela 8: Resultados de EDS para Fósforo (P) na amostra 135-1

Ponto	Percentual em massa (wt%)	Erro associado (%)
1	0.16	64.13
2	3.85	8.71
3	0.24	62.63
4	0.06	68.21
5	0.07	67.28
6	0.29	61.85
7	0.19	63.17
8	0.26	62.27
9	0.15	64.35
10	0.15	63.84

Tabela 9: Resultados de EDS para Ferro (Fe) na amostra 135-1 (Área 3, normalizados sem carbono)

Ponto	Percentual em massa (wt%)	Erro associado (%)
1	99.84	1.89
2	24.44	3.08
3	99.78	1.88
4	99.96	1.89
5	99.92	1.89
6	99.74	1.84
7	99.79	1.86
8	99.73	1.88
9	99.88	1.88
10	99.85	1.87

Tabela 10: Resumo estatístico dos resultados de EDS na matriz ferrítica (Amostra 135-1, Área 2, sem os pontos 2 e 10)

Elemento	Média (wt%)	Mín (wt%)	Máx (wt%)	Erro médio (%)
P	0.19	0.06	0.29	64.11
Fe	99.83	99.73	99.96	1.86

Médias calculadas desconsiderando os pontos 2 e 10 por não serem direcionados a grãos de ferrita

Durante o tratamento estatístico da composição química obtida por EDS na Área 3, os pontos 2 e 10 foram deliberadamente excluídos do cálculo das médias, uma vez que não representam a matriz ferrítica analisada. Esses pontos correspondem, respectivamente, a uma região com carboneto e a uma região perlítica, ambas contendo elementos adicionais como Ti e V, que não aparecem nos demais pontos.

A presença desses elementos é coerente com a literatura dedicada às amostras históricas de Ipanema. Dessa forma, a composição diferenciada dos pontos 2 e 10 está em plena concordância com o contexto histórico e metalúrgico das forjas de Ipanema, justificando sua segregação das análises estatísticas voltadas exclusivamente à ferrita.

Ao comparar os teores de fósforo obtidos nas Áreas 2 e 3, observa-se que ambas apresentam baixos valores na matriz ferrítica, tipicamente inferiores a 0,30 wt%. Entretanto, não foram identificadas ghost lines nas amostras analisadas, apesar da presença mensurável de fósforo — o que indica que, para este conjunto específico, o elemento não atingiu níveis ou distribuições capazes de gerar bandas fosforosas visíveis.

Além disso, as análises apresentaram taxas de erro elevadas para o P (superiores a 60%), o que é consistente com limitações inerentes à técnica EDS: o fósforo possui picos de baixa energia e baixa intensidade, maior suscetibilidade a ruídos e sobreposições espectrais e, consequentemente, maior incerteza nos ajustes dos modelos de quantificação (ZAF).

Assim, embora os valores obtidos permitam comparação entre regiões, sua interpretação deve ser feita com cautela, priorizando tendências e relações microestruturais, e não valores absolutos isolados.

5.3.2 Amostra 135-2

A análise EDS da amostra 135-2 se direcionou primeiramente a região da macla detectada após o ataque com nital 2%. Para a análise, foram definidos 3 pontos e uma região dentro da macla, além de uma área externa, no grão de ferrita adjacente. Os resultados podem ser vistos abaixo.

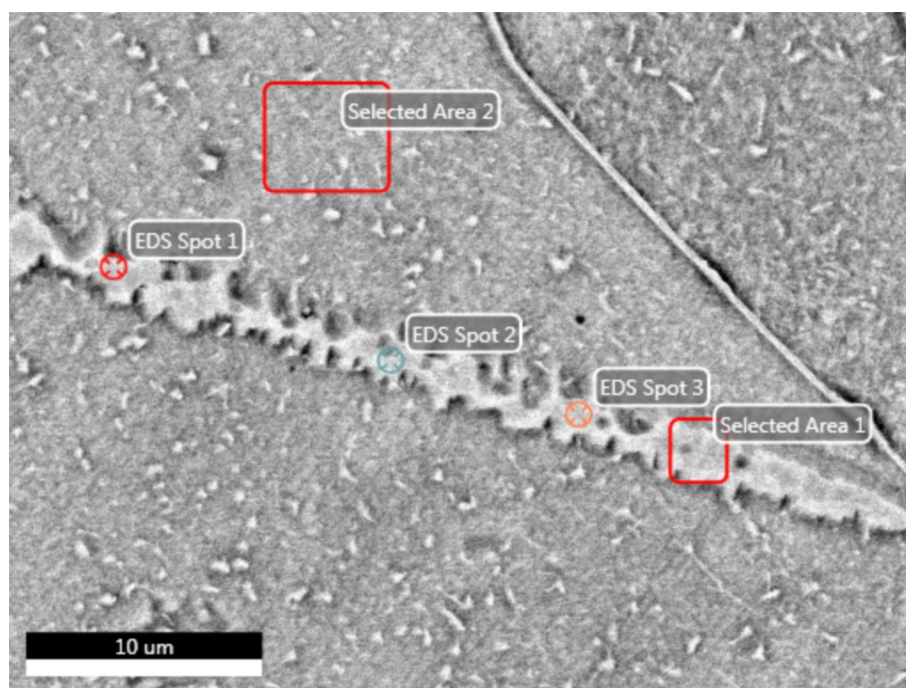


Figura 45: Imagem da primeira região da amostra 135-2 analisada por EDS.

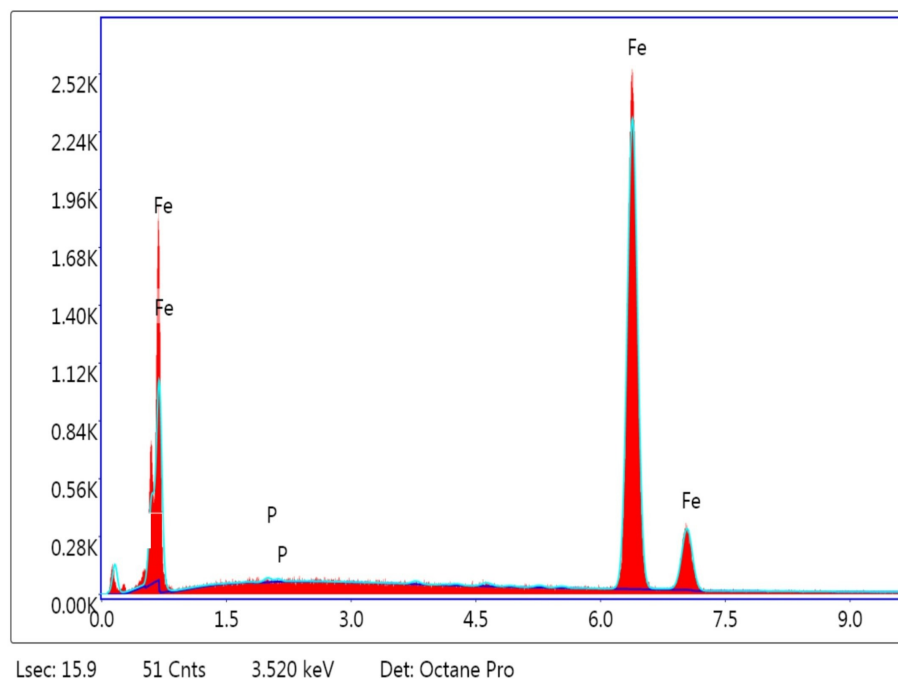


Figura 46: Espectro de energia dispersiva (EDS) obtido no ponto 3 da Área 1 da amostra 135-2

Tabela 11: Resultados de EDS para Fósforo (P) na amostra 135 — Área 1

Ponto	wt%	Erro (%)
Spot 1	0.21	62.86
Spot 2	0.07	68.48
Spot 3	0.24	62.48
Selected Area 1	0.17	63.65
Selected Area 2	0.14	64.13

Tabela 12: Resultados de EDS para Ferro (Fe) na amostra 135-2 — Área 1

Ponto	wt%	Erro (%)
Spot 1	99.52	1.89
Spot 2	99.57	1.87
Spot 3	99.46	1.86
Selected Area 1	99.42	1.87
Selected Area 2	99.20	1.87

Tabela 13: Resumo estatístico dos resultados de EDS — Amostra 135
(Área 1)

Elemento	Média (wt%)	Mín (wt%)	Máx (wt%)	Erro médio (%)
P	0.17	0.07	0.24	64.37
Fe	99.49	99.42	99.57	1.87

Foi analisada uma segunda região da amostra 135-2, com um foco direcionado aos grãos de ferrita, assim como a análise feita na amostra 135-1. Os resultados podem ser observados abaixo.

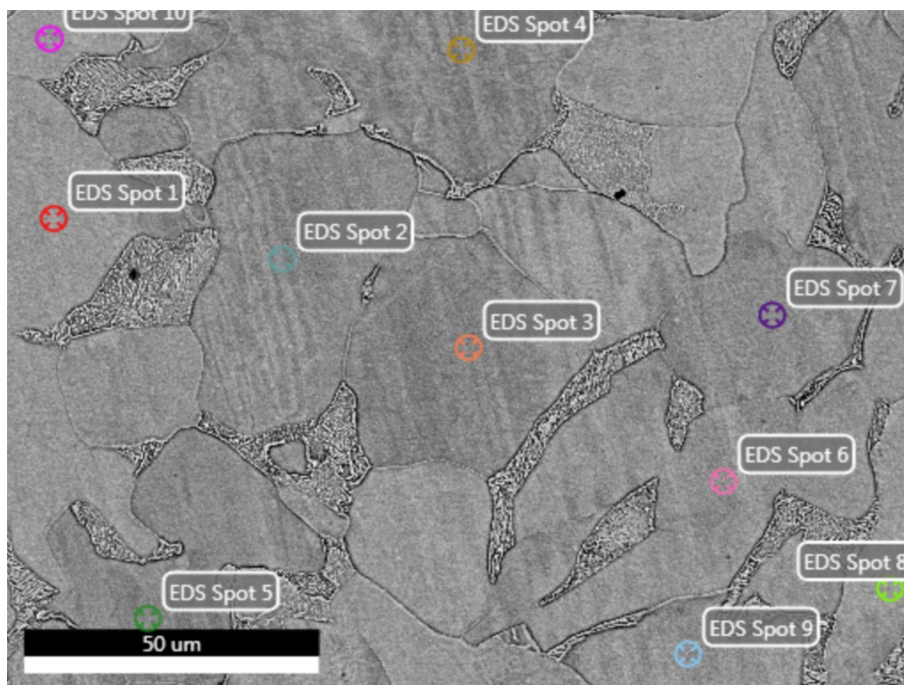


Figura 47: Imagem da primeira região da amostra 135-2 analisada por EDS.

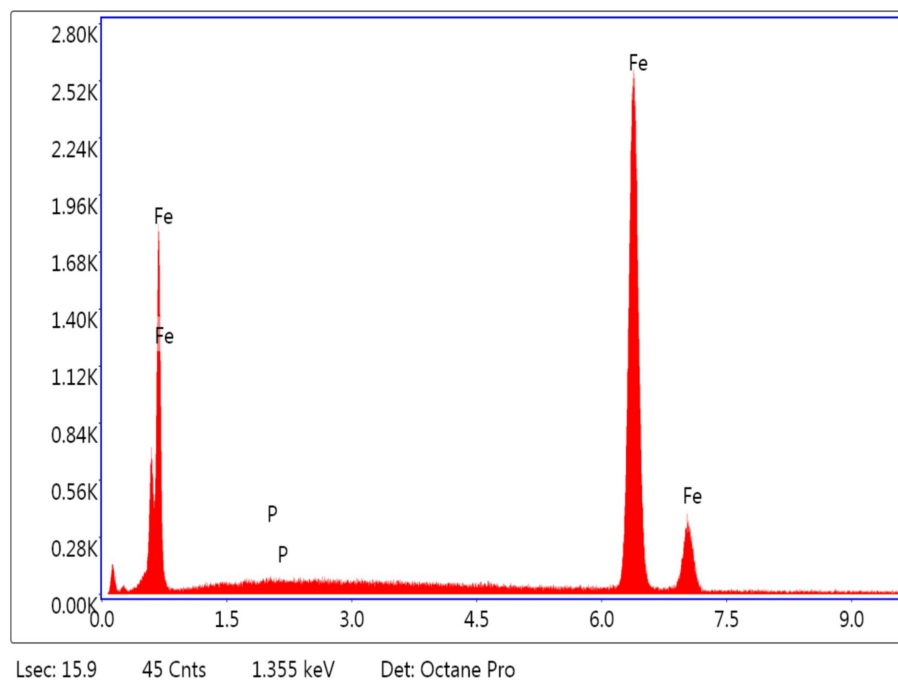


Figura 48: Espectro de energia dispersiva (EDS) obtido no ponto 8 da Área 2 da amostra 135-2

Tabela 14: Resultados de EDS para Fósforo (P) na amostra 135-2 — Área 2

Ponto	wt%	Erro (%)
Spot 1	0.19	63.15
Spot 2	0.22	62.83
Spot 3	0.19	63.33
Spot 4	0.26	62.20
Spot 5	0.23	62.61
Spot 6	0.16	64.37
Spot 7	0.33	51.31
Spot 8	0.36	48.15
Spot 9	0.21	63.01
Spot 10	0.18	63.38

Tabela 15: Resultados de EDS para Ferro (Fe) na amostra 135-2 — Área 2

Ponto	wt%	Erro (%)
Spot 1	99.89	1.88
Spot 2	99.83	1.88
Spot 3	99.82	1.85
Spot 4	98.59	1.84
Spot 5	99.77	1.89
Spot 6	99.84	1.85
Spot 7	99.61	1.86
Spot 8	99.64	1.84
Spot 9	99.69	1.87
Spot 10	99.75	1.86

Tabela 16: Resumo estatístico dos resultados de EDS — Amostra 135-2
(Área 2)

Elemento	Média (wt%)	Mín (wt%)	Máx (wt%)	Erro médio (%)
P	0.23	0.16	0.36	60.43
Fe	99.85	98.82	100.12	1.86

Na última região analisada, observou-se uma distribuição predominantemente homogênea de ferro e baixos teores de fósforo, compatível com uma matriz ferrítica.

5.3.3 Análise dos resultados

Ao estabelecer um paralelo entre as amostras 135-1 e 135-2, observa-se um comportamento divergente na relação entre microdureza e composição química. Na amostra 135-1, a potencial presença de um gradiente de carbono, inferida a partir de evidências microestruturais, demonstra-se como um fator que pode ter exercido maior influência no aumento da microdureza do que o teor de fósforo.

Já na amostra 135-2, a microdureza permaneceu mais uniforme e em níveis reduzidos, indicando que o fósforo, apesar de presente, não exerce papel dominante no endurecimento da ferrita, sobretudo diante das incertezas associadas à sua detecção via EDS. Além disso, a influência do gradiente de carbono não pôde ser claramente constatada nessa região, uma vez que o volume de perlita observado é consideravelmente inferior ao apresentado na amostra 135-1.

6 Discussão com a literatura

Por se tratar de um trabalho que analisa as mesmas amostras que o apresentado aqui, o artigo de Erika Sequeda (Sequeda-León, 2015) pode trazer reflexões e comparações sobre os resultados obtidos.

Sequeda fez a diferenciação das suas medidas baseado em áreas das amostras, e não pela presença de grãos de ferrita, perlita ou carbonetos. Isso fez com que os valores obtidos de dureza ficassem suscetíveis a variações muito grandes comparadas ao que o estudo atual buscou ao trazer as medidas apenas de grãos de ferrita.

Tendo esse fator em mente, do que o trabalho de Sequeda apresentou, a comparação direta dos valores obtidos fica comprometida pois as condições de análise foram bem diferentes. Ambos os trabalhos, mesmo que trabalhando com as mesmas amostras, trouxeram uma visão distinta do que buscavam analisar acerca da microdureza dos materiais.

Mesmo assim, pensando em aspectos mais gerais, ambos os trabalhos trouxeram evidências acerca da heterogeneidade da composição das amostras e a influência disso na microdureza.

No trabalho de Sequeda, por exemplo, uma região analisada na amostra 132 obteve um valor médio de dureza de 166 HV, enquanto outra região obteve 129 HV de média. Ao comparar com o apresentado anteriormente, o valor de 122,6 HV obtido se aproxima mais da segunda região, o que pode indicar uma maior presença de ferrita.

Da mesma forma, observando a amostra 130, o valor médio de 132,8 HV, em comparativo com as regiões de Sequeda, a região II é aquela que mais se aproximaria, com um valor de 130 HV médio. As outras duas regiões analisadas nessa amostra tiveram valores de dureza médios maiores que o maior valor obtido no estudo atual, o que demonstra que a região tem uma maior concentração de perlita ou carbonetos.

Mesmo com a proximidade de valores, é importante destacar a inviabilidade de trazer correlações mais precisas pela grande diferença de obtenção.

Ao analisar o gráfico proposto por Thiele (Thiele; Hošek, 2015), nota-se que, ao ser extrapolado para teores mais baixos de fósforo, o modelo prevê uma dureza mínima próxima de 110 HV.

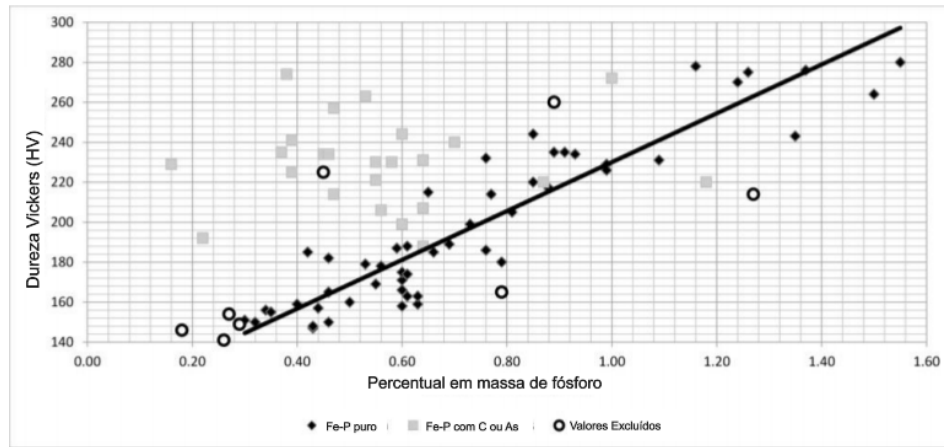


Figura 49: Gráfico da relação entre o número de dureza de Vickers e as concentrações de fósforo nas amostras de ferro (Thiele; Hošek, 2015)

$$P = (-0.919 + (0.0083 \cdot HV)) \pm 0.13 \quad \Rightarrow \quad HV_{P=0} = 110.7 \quad (4)$$

Esse valor, entretanto, é superior à dureza de referência obtida a partir da análise do ferro de alta pureza presente na amostra 186, em torno de 91 HV. Essa diferença sugere que o escopo experimental utilizado por Thiele pode não ter contemplado amostras de ferro efetivamente puro, o que

implicaria em uma linha de base de dureza artificialmente elevada e, consequentemente, em uma leve superestimação dos efeitos do fósforo em baixos teores de solubilidade na ferrita.

Além disso, é relevante comparar os resultados obtidos nas análises por EDS com os valores teóricos de fósforo dissolvido em ferrita apresentados por Thiele (Thiele; Hošek, 2015). Para regiões nas quais foram observadas menores intensidades de microdureza, como no caso da Área 2 da amostra 135-2, o valor teórico de aproximadamente 0,08%, estimado pela formulação proposta, apresenta-se da mesma ordem de grandeza que o valor médio de 0,23% medido experimentalmente por EDS. Apesar da diferença numérica entre os valores, deve-se considerar a elevada incerteza associada tanto ao modelo teórico quanto à própria técnica de EDS para elementos leves em baixos teores. Dessa forma, é possível estabelecer um paralelo qualitativo compatível entre os resultados teóricos e experimentais, reforçando a interpretação microestrutural associada ao efeito do fósforo na microdureza da ferrita.

Por outro lado, para regiões com maiores valores de microdureza, como observado na amostra 135-1, essa relação não se manteve, sugerindo que o fósforo não foi o principal responsável pelo aumento de dureza nessas áreas, apontando, portanto, para a atuação de outros mecanismos microestruturais que deverão ser considerados na interpretação do comportamento mecânico dessas regiões.

7 Conclusão e Próximos Passos

A partir das análises realizadas, verificou-se que a presença de fósforo não pôde ser comprovada como fator determinante para o aumento de dureza. As evidências obtidas por EDS apresentaram incertezas elevadas, especialmente para a detecção desse elemento, o que impossibilitou estabelecer uma relação conclusiva entre microdureza e teor de fósforo na matriz ferrítica.

Por outro lado, ao correlacionar os resultados de microdureza com a distribuição de carbono, observou-se que a variação desse elemento ao longo da microestrutura apresenta maior coerência com os valores medidos, sobretudo na amostra 135-1. Nessa região, a potencial existência de um gradiente de carbono, partindo da perlita em direção aos grãos de ferrita, mostrou-se como uma possível razão para o aumento de dureza observado. Além do carbono, os resultados obtidos pelo trabalho evidenciam a influência da microestrutura do material na microdureza da ferrita.

Ainda assim, não se descarta a possibilidade de o fósforo estar presente em níveis significativos, tendo em vista as limitações da técnica empregada. A elevada taxa de erro nas quantificações de EDS para elementos de baixa energia, como o fósforo, sugere que sua real concentração pode ter sido subestimada.

Dessa forma, recomenda-se, como trabalho futuro complementar ao conteúdo deste estudo, a aplicação de outros métodos analíticos, como o WDS (*Wavelength Dispersive Spectroscopy*), a fim de elucidar com maior precisão o teor de fósforo e consolidar a compreensão dos mecanismos envolvidos no endurecimento das amostras avaliadas.

Referências

ABBASI, H. R.; BAZDAR, M.; HALVAEE, A. Effect of phosphorus as an alloying element on microstructure and mechanical properties of pearlitic gray cast iron. **Materials Science and Engineering: A**, v. 444, n. 1–2, p. 314–317, 2007. DOI: 10.1016/j.msea.2006.08.108.

ABIKO, K. *et al.* Effect of phosphorus on hot ductility of high purity iron. **Journal de Physique IV**, v. 5, 1995.

ARAUJO, P. E. M. *et al.* Evolução do perfil interno dos altos-fornos brasileiros do século XIX. *In*: 47º Seminário de Redução de Minérios e Matérias-Primas. São Paulo: ABM, 2017. p. 432–456.

ARQUIVO NACIONAL – MAPA DA ADMINISTRAÇÃO PÚBLICA BRASILEIRA. **Fábrica de Ferro de São João de Ipanema (1889–1930)**. Acesso em 20 out. 2025. 2025. Disponível em: <https://mapa.an.gov.br/index.php/dicionario-primeira-republica/551-fabrica-de-ferro-de-sao-joao-de-ipanema>. Acesso em: 20 out. 2025.

ASTM INTERNATIONAL. **Standard Test Method for Microindentation Hardness of Materials**. West Conshohocken, PA, 2017. ASTM E384.

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

CALADO, W.; BARBOSA, R. Influence of Carbon Content and Deformation Temperature on Ultra-Grain Refinement of Plain Carbon Steels by Means of Torsion Test. **ISIJ International**, v. 53, n. 5, p. 909–914, 2013. DOI: 10.2355/isijinternational.53.909.

D. JOÃO, Príncipe Regente de Portugal e dos Algarves. Carta de Lei de 4 de dezembro de 1810: "Crea uma Academia Real Militar na Côrte e Cidade do Rio de Janeiro", 1810. Publicação original: Coleção de Leis do Império do Brasil, 1810, p. 232. Acesso em: [colocar data de acesso]. Disponível em:

<https://www2.camara.leg.br/legin/fed/carlei/anterioresa1824/cartadelei-40009-4-dezembro-1810-571420-publicacaooriginal-94538-pe.html>.

D. JOÃO, Príncipe Regente de Portugal e dos Algarves. Carta Régia de 27 de setembro de 1814: "Sobre a Fábrica de Ferro de S. João de Ipanema da Capitania de S. Paulo", 1814. Publicação original: Coleção de Leis do Império do Brasil, 1814, p. 24. Acesso em: [colocar data de acesso]. Disponível em: https://www2.camara.leg.br/legin/fed/carreg_sn/anterioresa1824/cartaregia-39628-27-setembro-1814-570114-publicacaooriginal-93284-pe.html.

DILLMANN, P.; L'HÉRITIER, M. Slag inclusion analyses for studying ferrous alloys employed in French medieval buildings: supply of materials and diffusion of smelting processes. **Journal of Archaeological Science**, v. 34, n. 11, p. 1810–1823, 2007. DOI: 10.1016/j.jas.2006.12.022.

FARIA, G. C. **Utilização de ferramentas de fabricação digital para a modelagem da Real Fábrica de Ferro de Ipanema no período de administração de Varnhagen**. 2018. 103 f. Trabalho de Graduação – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo.

GOLDENSTEIN, H.; LANDGRAF, F. J. G.; SLAUGHTER, C. D. O mistério da espada de Damasco: sua sofisticada metalurgia e técnica de produção. *In*: 67º Congresso ABM Internacional. Rio de Janeiro: ABM, 2012. p. 1–11.

JUNG, B.; LEE, H.; PARK, H. Effect of grain size on the indentation hardness for polycrystalline materials by the modified strain gradient theory. **International Journal of Solids and Structures**, v. 50, n. 18, p. 2719–2724, 2013.

KILLICK, D.; GORDON, R. The metallurgy of the American bloomery process. **Archaeomaterials**, v. 6, p. 141–167, 1992.

LANDGRAF, F. J. G.; ARAUJO, P. E. M. A arquitetura do alto-forno e a biblioteca perdida de Ipanema: técnica e conhecimento no Brasil Joanino.

In: 14º Seminário Nacional de História da Ciência e da Tecnologia. Belo Horizonte: SBHC, 2014. p. 1–15.

LANDGRAF, F. J. G.; ARAUJO, P. E. M. O refino estiriano na Fábrica de Ferro de Ipanema. **Revista do Departamento de História da USP**, 2022. Acesso em 17 nov. 2025. Disponível em: <https://www.revistas.usp.br/rdh/article/view/183202>.

LANDGRAF, F. J. G.; ARAUJO, P. E. M.; SPORBACK, S. Start Up da siderurgia moderna. **Metalurgia & Materiais**, v. 66, p. 197–202, 2010.

LANDGRAF, F. J. G.; ARAUJO, P. E. M.; SPORBACK, S. G. 200 anos da fundação da Real Fábrica de Ferro de Ipanema. *In:* 65º Congresso da ABM. Rio de Janeiro: ABM, 2010. p. 3001–3014.

LANDGRAF, F. J. G.; CASTRO, A. H. F. *et al.* Os canhões de Ipanema: tecnologia, indústria, logística e política em 1840. **Anais do Museu Paulista**, 2021. Aceito para publicação.

LANDGRAF, F. J. G.; RIBEIRO, M. Y. Q. *et al.* Archaeometallurgy of ferrous artefacts of the Patriótica Iron Factory (XIX century, Ouro Preto, Brazil). **REM - International Engineering Journal**, v. 74, n. 4, p. 483–501, 2021.

LANDGRAF, F. J. G.; TSCHIPTSCHIN, A. P.; GOLDENSTEIN, H. Caracterização metalúrgica de uma espada de bronze antiga. *In:* CONGRESSO Anual da Associação Brasileira de Metais. São Paulo: [s. n.], 1983. p. 165–179.

LANDGRAF, F. J. G.; TSCHIPTSCHIN, A. P.; GOLDENSTEIN, H. Notas sobre a história da metalurgia no Brasil (1500–1850). *In:* VARGAS, M. (ed.). **História da Técnica e da Tecnologia no Brasil**. São Paulo: Ed. UNESP, 1994. p. 107–129.

MAIA, R. R. **Análise de inclusões de escória em amostras arqueológicas da Fábrica de Ferro de Ipanema**. 2014. Dissertação de Mestrado – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo.

MAIA, R. R. *et al.* Archaeometry of ferrous artefacts from Luso-Brazilian archaeological sites near Ipanema River, Brazil. **Rem: Revista Escola de Minas**, v. 68, p. 187–193, 2015.

MALISKA, Ana Maria. **Microscopia eletrônica de varredura e microanálise**: Apostila didática. Florianópolis, s.d. Apostila didática.

MAMANI-CALCINA, E. **Microanálise de inclusões não metálicas de artefatos ferrosos: investigação da assinatura química de procedência**. 2016. Dissertação de Mestrado – Universidade de São Paulo, São Paulo.

MAMANI-CALCINA, E.; APAZA-HUALPA, E. *et al.* Caracterização microestrutural e mecânica da estrutura de ferro da Ponte Simón Bolívar, século XIX, Arequipa, Peru. *In*: V Seminário Preservação de Patrimônio Arqueológico. Rio de Janeiro: Museu de Astronomia e Ciências Afins (MAST), 2020. p. 45–61.

MAMANI-CALCINA, E.; LANDGRAF, F. J. G.; AZEVEDO, C. R. F. Investigating the provenance of iron artifacts of the Royal Iron Factory of São João de Ipanema by hierarchical cluster analysis of EDS microanalyses of slag inclusions. **Materials Research**, v. 20, p. 119–129, 2016.

NAG, S. *et al.* Correlation between ferrite grain size, microstructure and tensile properties of 0.17 wt% carbon steel with traces of microalloying elements. **Materials Science and Engineering A**, v. 597, p. 253–263, 2014. DOI: 10.1016/j.msea.2013.12.073.

NASRAZADANI, S.; HASSANI, S. Energy Dispersive Spectroscopy. *In*: MODERN Analytical Techniques in Failure Analysis of Aerospace, Chemical, and Oil and Gas Industries. Amsterdam: Elsevier, 2016. p. 42–44.

OKAMOTO, H. The Fe–P (iron–phosphorus) system. **Bulletin of Alloy Phase Diagrams**, v. 11, p. 404–412, 1990. DOI: 10.1007/BF02843320.

OLIVEIRA, C. S. **Análise microestrutural de inclusões de escória de objetos das Missões Jesuíticas**. 2019. 86 f. Trabalho de Graduação – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo.

OZAKI, R. **Análise comparativa de técnicas de quantificação de fração volumétrica de inclusões em ponte de ferro pudlado.** 2019. Trabalho de Graduação – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo.

PEDRONI, M. G. **Caracterização microestrutural de amostras arqueológicas.** 2008. 56 f. Trabalho de Graduação – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo.

PERCY, J. **Metallurgy: The Art of Extracting Metals from the Ores, and Adapting Them to Various Purposes of Manufacture.** London: John Murray, 1865.

SAMBAS, A.; GAMAWAN, A.; GUNARA, S. Analyze the effect of phosphorus on the mechanical properties and microstructure on cast iron. *In: MATEC Web of Conferences.* [S. l.: s. n.], 2018. v. 204, p. 05008. DOI: 10.1051/mateconf/201820405008.

SANCHEZ, M. **INTRODUÇÃO À SIDERURGIA.** [S. l.: s. n.], 2010. <https://www.cliqueapostilas.com/Content/apostilas/e05df7201bce4d630c4516fb019e5e07.pdf>. Acesso em: 01 dez. 2025.

SEN, R.; PANDEL, U. Direct Reduction of Mill Scale by Low Grade Coal: An Industrial Waste Recovery Approach. *In: PROCEEDINGS of the International Conference on Advances in Mineral and Metallurgical Engineering.* [S. l.: s. n.], 2014.

SEQUEDA-LEÓN, E. M. S. **Caracterização metalográfica de barras de ferro da Fábrica de Ferro de Ipanema da coleção do Museu Nacional.** 2015. Trabalho de Graduação – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo.

SHIMADZU CORPORATION. **Manual de instruções Shimadzu HMV-G Series.** Kyoto, 2019.

SPITZIG, W. A. The effects of phosphorus on the mechanical properties of low-carbon iron. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 3, p. 1183–1188, 1972.

STEIN, A. **A técnica de refino de ferro-gusa em forno baixo**. 2013. Trabalho de Graduação – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo.

THIELE, A.; HOŠEK, J. Estimation of phosphorus content in archaeological iron objects by means of optical metallography and hardness measurements. **Acta Polytechnica Hungarica**, v. 12, p. 113–126, 2015.

TSCHIPTSCHIN, A. P. *et al.* Corrosão gráfica de peça de artilharia em ferro fundido. **Metalurgia e Materiais**, São Paulo, v. 37, p. 629–634, 1981.

TYLECOTE, R. F. **A History of Metallurgy**. London: Institute of Materials, 1976.

WIKIPÉDIA. **Ferro Forjado (Wrought Iron)**. Acesso em: 01 dez. 2025. 2025. Disponível em: https://en.wikipedia.org/wiki/Wrought_iron. Acesso em: 1 dez. 2025.

WIKIPEDIA. **Fábrica de Ferro de Ipanema**. Disponível em: <https://pt.wikipedia.org/wiki/Fundi%C3%A7%C3%A3oIpanema>. Acesso em: 18 out. 2025.