

Lucas Nalesso Gonçalves

Arqueometalurgia: Investigação de precipitação na wustita de escórias
de objetos fabricados na Fábrica de Ferro de Ipanema

São Paulo

2021

LUCAS NALESSO GONÇALVES

**Arqueometalurgia: Investigação de precipitação na wustita de
escórias de objetos fabricados na Fábrica de Ferro de Ipanema**

Trabalho de Formatura apresentado à Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo
Departamento de Engenharia Metalúrgica e
de Materiais

Orientadores: Prof. Dr. Fernando Jose Gomes
Landgraf, Prof. Me. Rafael Rocha Maia

SÃO PAULO

2021

Agradecimentos

Agradeço à Escola Politécnica e todos os professores do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, que contribuíram com a construção do conhecimento que sustentou a elaboração deste trabalho, além dos diversos outros professores que fizeram parte da jornada no curso de Engenharia Metalúrgica.

Agradeço também a Fernando José Gomes Landgraf, Rafael Rocha Maia, Augusto Camara Neiva, Flávio Beneduce Neto e Cesar Roberto de Farias Azevedo, que compõem o grupo de discussão de Arqueometalurgia do PMT-USP, cujas reuniões e trabalhos fortemente contribuíram com a construção deste texto.

À minha família por todo o apoio e amor ao longo de toda a minha vida, além dos sacrifícios por eles realizados para que eu pudesse ter a educação de altíssima qualidade que recebi da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Agradeço ainda à minha irmã e meu cunhado por terem me abrigado com eles na quarentena no período da pandemia do Covid-19 em 2020.

Resumo

Quatro amostras foram analisadas com o objetivo de estudar os precipitados que se formaram dentro da wustita em inclusões de escória de objetos arqueológicos de ferro, do sítio da Fábrica de Ferro Ipanema. Três são amostras sintéticas de escórias, e uma é um pedaço de ferro da estrutura do forno da fábrica.

As amostras foram analisadas por espectroscopia por energia dispersiva (EDS), pelo método standardless, e por fluorescência de raios X. Os resultados dos EDS foram primeiro agrupados conforme fases conhecidas para determinar o melhor método numérico de agrupá-los, auxiliado por software de análise estatística, permitindo agrupar os demais pontos conhecidos, e assim determinar as fases presentes nas micrografias.

As composições médias das fases foram comparadas entre si, dentro de cada amostra e em sequência entre as amostras, buscando-se observar algum padrão de formação ou de comportamento. Em seguida, os resultados foram comparados com resultados similares da literatura. Os resultados revelam que os precipitados que se formam no interior da wustita são ricos em titânio e vanádio, não ocorrendo quando o resfriamento ocorre muito rapidamente.

Palavras-chave: Arqueometalurgia, inclusões de escória, wustita, precipitação.

Abstract

Four samples were analyzed with the goal of studying precipitates that forms inside the wustita of slag inclusions in archaeological iron objects, from the Fábrica de Ferro Ipanema site. Three are synthetic slag samples, and one is an iron piece from the structure of the factory's furnace.

The samples were analyzed by Energy Dispersive Spectroscopy (EDS), by the standardless method, and by X-ray fluorescence. The EDS results were grouped by known phases first as to determine the best numerical method to group them, aided by statistical analysis software, allowing grouping of the remaining known spots, and thus determining the phases present in each micrography

The average composition of each phase was compared among themselves, in each sample and then among different samples, trying to find a pattern of formation or behavior. Next, the results were compared with similar results from the literature. The results revealed that the precipitate that forms in the wustita is rich in titanium and vanadium, not occurring when the cooling happens too quickly.

Keywords: Archaeometallurgy, slag inclusions, wustite, precipitation.

Lista de Tabelas

TABELA 1: EVOLUÇÃO HISTÓRICA DA HUMANIDADE DO PONTO DE VISTA DO USO DE METAIS [18].	26
TABELA 2: TRABALHOS EM ARQUEOMETALURGIA REALIZADOS NO PMT-USP.	28
TABELA 3: LISTA DE AMOSTRAS EXAMINADAS POR RAFAEL MAIA EM SEU TRABALHO [21].	36
TABELA 4: COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE QUATRO DIFERENTES PONTOS DA AMOSTRA 81. MICROANÁLISE EDX [21].	38
TABELA 5: COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS INCLUSÕES DE ESCÓRIA DA AMOSTRA 84. MICROANÁLISE EDX [21].	41
TABELA 6: COMPOSIÇÃO DAS CINCO FASES DESTACADAS NA FIGURA 16 DA AMOSTRA 107, OBTIDA POR MICROANÁLISE EDX [21].	44
TABELA 7: COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS INCLUSÕES DE ESCÓRIA DA AMOSTRA 111, POR MÉDIA DE 40 PONTOS. MICROANÁLISE EDX [21].	45
TABELA 8: COMPOSIÇÃO DE 4 DOS PONTOS DESTACADOS NA FIGURA 19. MICROANÁLISE EDX [21].	46
TABELA 9: COMPOSIÇÃO ALMEJADA PARA AS ESCÓRIAS SINTÉTICAS, EM % ATÔMICA.	58
TABELA 10: RESULTADOS DA ANÁLISE DO EDS 1 DA AMOSTRA 154. OS NÚMEROS DA TABELA SÃO EM PORCENTAGENS ATÔMICAS. NO PONTO 2, POR ERRO DE OPERAÇÃO, OS ELEMENTOS SÓDIO E MAGNÉSIO NÃO FORAM INCLUÍDOS NA ANÁLISE.	61
TABELA 11: RESULTADOS DA ANÁLISE DO EDS 2 DA AMOSTRA 154. OS NÚMEROS DA TABELA SÃO EM PORCENTAGENS ATÔMICAS.	63
TABELA 12: RESULTADOS DA ANÁLISE DO EDS 3 DA AMOSTRA 154. OS NÚMEROS DA TABELA SÃO EM PORCENTAGENS ATÔMICAS.	64
TABELA 13: RESULTADOS DA ANÁLISE DO EDS 4 DA AMOSTRA 154. OS NÚMEROS DA TABELA SÃO EM PORCENTAGENS ATÔMICAS.	66
TABELA 14: RESULTADOS DA ANÁLISE DO EDS 5 DA AMOSTRA 154. OS NÚMEROS DA TABELA SÃO EM PORCENTAGENS ATÔMICAS.	68
TABELA 15: RESULTADOS OBTIDOS NO EDS DA AMOSTRA 195. *O RESULTADO PARA ÓXIDO DE FERRO DO SPOT 6 FOI OBTIDO PARA FEO (WUSTITA) E NÃO PARA Fe_2O_3 .	68
TABELA 16: COMPOSIÇÕES EM % DE MASSA DE ÓXIDO DA AMOSTRA 198.	75
TABELA 17: COMPOSIÇÕES EM % DE MASSA DE ÓXIDO DA AMOSTRA 199.	77
TABELA 18: COMPOSIÇÕES DOS PONTOS VISUALMENTE IDENTIFICADOS COMO WUSTITA E PRECIPITADO.	80
TABELA 19: COMPOSIÇÃO DAS AMOSTRAS AGRUPADAS NA FASE DESCONHECIDA 1.	83
TABELA 20: COMPOSIÇÃO DAS AMOSTRAS AGRUPADAS NA FASE DESCONHECIDA 2.	83
TABELA 21: COMPOSIÇÃO DAS AMOSTRAS AGRUPADAS NA FASE DESCONHECIDA 3.	83
TABELA 22: COMPOSIÇÃO DAS AMOSTRAS AGRUPADAS NA FASE DESCONHECIDA 4.	83
TABELA 23: FASES DA AMOSTRA 154.	84
TABELA 24: FASES DA AMOSTRA 154, COM BARRAS DE DADOS.	84
TABELA 25: RESULTADOS DA AMOSTRA 195 EM PORCENTAGENS ATÔMICAS DE ELEMENTO, COM FASES SUPOSTAS INDICADAS.	85
TABELA 26: FASES OBSERVADAS NA AMOSTRA 195.	85
TABELA 27: COMPOSIÇÕES DOS PONTOS, ÁREAS E FASES DA AMOSTRA 198.	86
TABELA 28: COMPOSIÇÃO DAS FASES PRECIPITADO E WUSTITA, NA AMOSTRA 199.	88
TABELA 29: COMPOSIÇÕES DOS PONTOS E ÁREAS DAS FASES DA AMOSTRA 199, COM AS MÉDIAS E DESVIO PADRÃO DE CADA FASE, EXCETO D5.	90
TABELA 30: COMPOSIÇÃO MÉDIA DAS FASES DETERMINADAS NA AMOSTRA 199.	91
TABELA 31: COMPOSIÇÕES EM PORCENTAGENS ATÔMICAS DE ELEMENTOS NAS FASES AGRUPADAS OU OBSERVADAS NAS AMOSTRAS 154, 195, 198 E 199.	91
TABELA 32: FASES DAS AMOSTRAS 154, 195, 198 E 199 COM HIPÓTESES E SUPOSIÇÕES PARA FASES DESCONHECIDAS.	94

Lista de Figuras

FIGURA 1: CONSUMO GLOBAL DE FERRO E AÇO, EM MILHÕES DE TONELADAS, ANO A ANO DE 1974 A 2004 [1].....	11
FIGURA 2: EXEMPLARES DE MINÉRIOS DE FERRO DE HEMATITA, MAGNETITA E LIMONITA [3].	13
FIGURA 3: EXEMPLARES DE MINÉRIOS DE FERRO. (A) É A SIDERITA, (B) A PIRITA (FeS ₂), E (C) A CROMITA [8, 9, 10].	13
FIGURA 4: FLUXOGRAMA SIMPLIFICADO PARA PRODUÇÃO DE MINÉRIOS DE FERRO [11].	14
FIGURA 5: FLUXOGRAMA DE UMA USINA SIDERÚRGICA INTEGRADA A COQUE [11].	16
FIGURA 6: OS ALTOS FORNOS DA FÁBRICA DE FERRO DE IPANEMA, CONSTRUÍDOS EM 1818. A TORRE CILÍNDRICA FOI CONSTRUÍDA NUMA REFORMA FEITA EM 1926. A ENTRADA AO MEIO DA ESTRUTURA FOI CAVADA NA PEDRA DA ESTRUTURA EM 1865. IMAGEM DO ACERVO DO GRUPO DE ARQUEOMETALURGIA, DO DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS DA ESCOLA POLITÉCNICA DA USP (PMT-USP).	19
FIGURA 7: DESENHO DESCREVENDO OS ALTOS FORNOS DA FÁBRICA DE FERRO DE IPANEMA, PUBLICADOS EM LIVRO DE 1857 [14]. ..	21
FIGURA 8: ESCÓRIA DE TRÊS FASES: WUSTITA (GLÓBULOS BRANCOS DE 10 MICRÔMETROS) EM UMA MATRIZ DE FAIALITA DE GRÃOS FINOS E VIDRO, LOCALIZADA EM FERRITA.; BARRA DE AÇO DE 2,1 KG, SKJELLE 28600, NORUEGA. MEDIEVAL [5].	22
FIGURA 9: MICROESTRUTURA DE INCLUSÃO DE ESCÓRIA, NÃO-METÁLICA, DE AMOSTRA DA FÁBRICA DE FERRO IPANEMA, EXTRAÍDA DO TRABALHO DE ELMER MAMANI CALCINA (FIGURA 47 NO TRABALHO ORIGINAL). SEGUNDO O AUTOR, FASE INDICADA PELA SETA A É WUSTITA [15].	23
FIGURA 10: MICROGRAFIA DE AMOSTRA COLETADA NA CAVILHA EXTERNA DO ALTO FORNO DA FÁBRICA DE FERRO IPANEMA. A AMOSTRA, IDENTIFICADA COMO 105 NO ACERVO DO LABORATÓRIO, POSSUI CERCA DE 1% DE TITÂNIO E NÃO POSSUI VANÁDIO.	24
FIGURA 11: AMOSTRA 74, ASPECTO COMO RECEBIDO. AUMENTO MENOR QUE 10 VEZES [21].	37
FIGURA 12: AMOSTRA 98, ASPECTO COMO RECEBIDO. AUMENTO MENOR QUE 10 VEZES [21].	37
FIGURA 13: APARÊNCIA DA AMOSTRA 81. AUMENTO MENOR QUE 10 VEZES [21].	38
FIGURA 14: ASPECTO DA AMOSTRA 87, AUMENTO DE MENOS DE DEZ VEZES [21].....	39
FIGURA 15: AMOSTRA 99. HÁ UMA CAMADA DE ÓXIDO VISÍVEL, QUEBRADIÇA, NA SUPERFÍCIE. FOTO TIRADA COM MÁQUINA DIGITAL COM REDUÇÃO [21].	40
FIGURA 16: VISUAL DA AMOSTRA 84. CAMADA DE ÓXIDO É NOVAMENTE VISÍVEL NA SUPERFÍCIE. FOTO TIRADA COM MÁQUINA DIGITAL COM AUMENTO MENOR QUE DEZ VEZES [21].	40
FIGURA 17: AMOSTRA 73, ASPECTO VISUAL. GUSA SUECO. TAMBÉM APRESENTA CAMADA QUEBRADIÇA DE ÓXIDO NA SUPERFÍCIE. AUMENTO DE MENOS DE 10 VEZES [21].	41
FIGURA 18: AMOSTRA 106 SARDINHA, ASPECTO VISUAL. CAMADA DE ÓXIDO QUEBRADIÇA NA SUPERFÍCIE. AUMENTO DE MENOS DE DEZ VEZES [21].....	42
FIGURA 19: ASPECTO VISUAL DA AMOSTRA 107. CAMADA QUEBRADIÇA DE ÓXIDO NA SUPERFÍCIE. AUMENTO DE MENOS DE DEZ VEZES [21].....	42
FIGURA 20: MICROGRAFIA DA AMOSTRA 107, TIRADA POR RAFAEL R. MAIA. SEGUNDO O AUTOR, O PONTO 1 É FERRO METÁLICO, 2 É ILMENITA, 3 É WUSTITA, 4 É MATRIZ AMORFA, E 5 É FAIALITA. MEV ELÉTRONS RETROESPALHADOS, IMAGEM COM AUMENTO DE 1500 VEZES [21].	43
FIGURA 21: AMOSTRA 111, COM CAMADA QUEBRADIÇA DE ÓXIDO EM SUA SUPERFÍCIE [21].....	44
FIGURA 22: INCLUSÃO MULTIFÁSICA ENCONTRADA NA AMOSTRA 111. SEGUNDO O AUTOR, 1 É ILMENITA, 2 É WUSTITA, 3 É MATRIZ AMORFA, 4 É FERRO METÁLICO, 5 É UM SILICATO. MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA, AUMENTO DE 2000 VEZES [21].	45
FIGURA 23: MAPA DA REGIÃO VISITADA POR DAVID J KILICK EM SEU TRABALHO, COM DESTAQUE PARA AS PRINCIPAIS LOCALIDADES MOSTRADAS E DISCUTIDAS NO TRABALHO [6].	50
FIGURA 24: MICROGRAFIA DE ESCÓRIA DE UM DOS SÍTIOS (SPM4). A SÃO CRISTAIS DE FERRO METÁLICO, B É FASE DE WUSTITA, C É MAGNETITA RICA EM TITÂNIO E D É A FAIALITA OU KIRSCHSTEINITA [6]. A MORFOLOGIA DA REGIÃO B É SIMILAR À OBSERVADA POR RAFAEL R. MAIA EM UMA DE SUAS AMOSTRAS, MOSTRADA NA FIGURA 17 REGIÃO 3.	52
FIGURA 25: MICROESTRUTURA DE ESCÓRIA DE OUTRO SÍTIO (PQ1M) CONCORDANDO COM O COMPORTAMENTO DA FIGURA 21 [6].	52
FIGURA 26: MICROGRAFIA DE ESCÓRIA DO SÍTIO GR4M, DA REGIÃO DE MURCHISON [6].	53
FIGURA 27: MICROGRAFIA DE ESCÓRIA DO SÍTIO VS2M [6].	54

FIGURA 28: ORIGEM DA AMOSTRA 154. ESTRUTURA DE FERRO DO FORNO DE IPANEMA. A PONTA DE FERRO FICOU EXPOSTA NO INTERIOR DO FORNO APÓS UMA REFORMA REALIZADA EM 1866, PARA CONSTRUÇÃO DA CAVILHA ENTRE OS FORNOS.	59
FIGURA 29: REGIÃO DA AMOSTRA ONDE FORAM REALIZADAS AS ANÁLISES DO EDS 1 DA AMOSTRA 154. AUMENTO DE 8000X.	61
FIGURA 30: PONTOS E ÁREAS DO EDS 1 DA AMOSTRA 154. AUMENTO DE 8000X.	61
FIGURA 31: REGIÃO DA AMOSTRA ONDE FORAM REALIZADAS AS ANÁLISES DO EDS 2 DA AMOSTRA 154. AUMENTO DE 11999X.	62
FIGURA 32: PONTOS E ÁREAS DO EDS 2 DA AMOSTRA 154. AUMENTO DE 11999X.	63
FIGURA 33: REGIÃO DA AMOSTRA ONDE FORAM REALIZADAS AS ANÁLISES DO EDS 3 DA AMOSTRA 154. AUMENTO DE 6000X.	64
FIGURA 34: PONTOS E ÁREAS DO EDS 3 DA AMOSTRA 154. AUMENTO DE 6000X.	64
FIGURA 35: REGIÃO DA AMOSTRA ONDE FORAM REALIZADAS AS ANÁLISES DO EDS 4 DA AMOSTRA 154. AUMENTO DE 6001X.	65
FIGURA 36: PONTOS E ÁREAS DO EDS 4 DA AMOSTRA 154. AUMENTO DE 6001X.	66
FIGURA 37: REGIÃO DA AMOSTRA ONDE FORAM REALIZADAS AS ANÁLISES DO EDS 5 DA AMOSTRA 154. AUMENTO DE 12000X.	67
FIGURA 38: PONTOS E ÁREAS DO EDS 5 DA AMOSTRA 154. AUMENTO DE 12000X.	67
FIGURA 39: AMOSTRA 195, ASPECTO GERAL. AUMENTO DE 400X.	69
FIGURA 40: PONTO(SPOT) 1 DA AMOSTRA 195. AUMENTO DE 6000X.	69
FIGURA 41: PONTO(SPOT) 2 DA AMOSTRA 195. AUMENTO DE 6000X.	70
FIGURA 42: PONTO(SPOT) 3 DA AMOSTRA 195. AUMENTO DE 6000X.	70
FIGURA 43: PONTO(SPOT) 4 DA AMOSTRA 195. AUMENTO DE 6000X.	71
FIGURA 44: PONTO(SPOT) 5 DA AMOSTRA 195. AUMENTO DE 6000X.	71
FIGURA 45: PONTO(SPOT) 6 DA AMOSTRA 195. AUMENTO DE 6000X.	72
FIGURA 46: ÁREA 1 DA AMOSTRA 195. AUMENTO DE 3000X.	72
FIGURA 47: IMAGEM 1 DO EDS REALIZADO NA AMOSTRA 198. FÁCIL PERCEBER QUE AS FASES ESTÃO MUITO MAIS DISTINGUÍVEIS POR SIMPLES OBSERVAÇÃO DO QUE NOS EDS REALIZADOS NA AMOSTRA 154.	74
FIGURA 48: IMAGEM 2 DO EDS REALIZADO NA AMOSTRA 198.	74
FIGURA 49: IMAGEM 3 DO EDS REALIZADO NA AMOSTRA 198.	75
FIGURA 50: IMAGEM 1 DO EDS REALIZADO NA AMOSTRA 199.	76
FIGURA 51: IMAGEM 2 DO EDS REALIZADO NA AMOSTRA 199.	76
FIGURA 52: IMAGEM 3 DO EDS REALIZADO NA AMOSTRA 199.	77
FIGURA 53: INDICAÇÃO DE FASES CONHECIDAS NO EDS 3 DA AMOSTRA 154.	79
FIGURA 54: ANÁLISES OBTIDAS DA AMOSTRA 154 AGRUPADAS DE ACORDO COM O MÉTODO DE BRAY-CURTIS NO SOFTWARE PAST.	81
FIGURA 55: DENDROGRAMA DAS ANÁLISES DA AMOSTRA 154, AGRUPADAS CONFORME AS FASES SUSPEITADAS.	82
FIGURA 56: WUSTITA NA AMOSTRA 198.	86
FIGURA 57: AGRUPAMENTO DAS FASES DA AMOSTRA 199.	89
FIGURA 58: DENDROGRAMA DE AGRUPAMENTO DAS FASES DAS AMOSTRAS 154, 195, 198 E 199. <i>OBSERVAÇÃO: OS NOMES DAS FASES NÃO APARECEM COMPLETO POR LIMITAÇÕES DO SOFTWARE, E NÃO POR ERRO.</i>	94
FIGURA 59: AMOSTRA VS2M ANALISADA POR KILLICK E MILLER EM SEU TRABALHO. LEGENDA ORIGINAL DA FIGURA: MICROESTRUTURA DE ESCÓRIA DO SÍTIO VS2M (REFLETIDA EM LUZ POLARIZADA EM PLANO, AO AR). DENDRITAS DE WUSTITA (BRANCO) SÃO RODEADAS POR FINAS CAMADAS CINZAS DE FAIALITA OU KIRSCHSTEINITA E UM VIDRO CINZA MAIS ESCURO. OS PONTOS ESCUROS DENTRO DAS DENDRITAS E OS CRESCIMENTOS NELA SÃO MAGNETITA TITANÍFERA [6].	96
FIGURA 60: MICROESTRUTURA DE UMA ESCÓRIA DO SÍTIO SPM4 (REFLETIDA EM LUZ POLARIZADA EM PLANO, AO AR). GRÃOS BRANCOS (A) SÃO FERRO METÁLICO, GRÃOS ARREDONDADOS (B) SÃO WUSTITA, GRÃOS EM ÂNGULO (C) SÃO TITANOMAGNETITA, E E AS RIPAS ESCURAS (D) SÃO FAIALITA OU KIRSCHSTEINITA (LEGENDA ORIGINAL DA FIGURA, [6]).	97
FIGURA 61: MICROESTRUTURA TÍPICA DE ESCÓRIA DO SÍTIO PQ1M (REFLETIDA EM LUZ POLARIZADA EM PLANO, AO AR). DENDRITAS PRIMÁRIAS ARREDONDADAS DE WUSTITA (BRANCO) TEM CRESCIMENTOS DE TITANOMAGNETITA ESCURA SUBCÚBICA, QUE TAMBÉM FORMA PONTOS ESCUROS DENTRO DE ALGUMAS DENDRITAS DE WUSTITA (ATRAVÉS DE EXOSOLUÇÃO EM ESTADO SÓLIDO). A MATRIZ ENTRE AS FASES DE ÓXIDOS É COMPOSTA DE RIPAS SUBÉDRICAS CINZAS DE FAIALITA E/OU KIRSCHSTEINITA EM VIDRO (LEGENDA ORIGINAL DA FIGURA, [6]).	97
FIGURA 62: ESCÓRIA DE PRODUÇÃO (REDUÇÃO DIRETA) COM QUATRO FASES: DENDRITAS DE WUSTITA (BRANCO), RIPAS DE FAIALITA (CINZA), CUBOS DE HERCINITA (CINZA), E MATRIZ DE VIDRO COM FINAS AGULHAS DE FAIALITA (G=44,2). HERCINITA É UM	

ESPINÉLIO CÚBICO, FeAl_2O_4 , COM PEQUENAS QUANTIDADES DE VANÁDIO E TITÂNIO DISSOLVIDOS. UGGLEHULT, HALLAND, SWEDEN, 1200 A.D. [5].	99
---	----

Índice

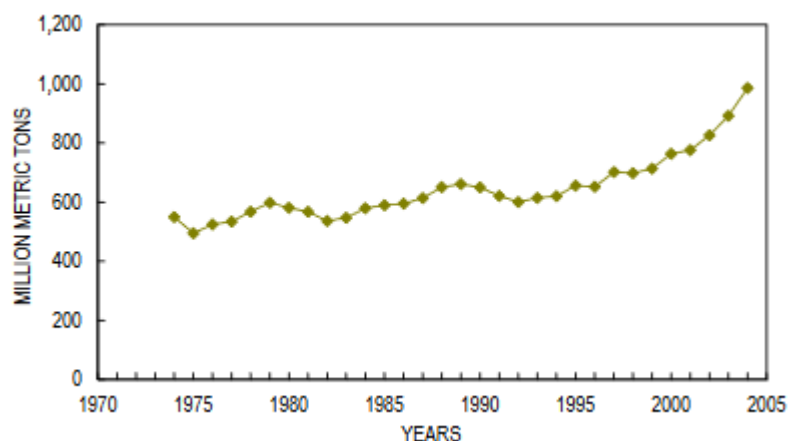
1. Introdução	11
1.1 O Ferro e seus minérios	11
1.2 Fabricação de Ferro	15
1.3 Escória	17
1.4 História da Metalurgia e Fabricação de Ferro no Brasil	18
1.5 Sítio de Ipanema.....	19
1.6 Precipitados dentro da wustita em objetos de ferro	21
2. Objetivos	25
3. Revisão bibliográfica	26
3.1 Arqueometalurgia	26
3.2 Arqueometalurgia no PMT-USP	28
3.3 Inclusões de Escória em Amostras Arqueológicas (Rafael R. Maia).....	33
3.4 Inclusões não metálicas em artefatos ferrosos (Elmer Antonio Mamani Calcina)	47
3.5 Caracterização metalográfica de amostras da Fábrica de Ferro Ipanema (Érika Léon).....	47
3.6 Redução de minérios de ferro na África do Sul (David J Killick).....	48
4. Materiais e métodos	56
5. Resultados obtidos	60
5.1 EDS da amostra 154	60
5.2 EDS da amostra 195	68
5.3 EDS da amostra 198	73
5.4 EDS da amostra 199	75
6 Discussão dos resultados	78
6.1 Amostra 154	78
6.2 Amostra 195	84
6.3 Amostra 198	85
6.4 Amostra 199	87
6.5 Comparando resultados	91
6.6 Resultados da literatura	96
7 Conclusões.....	100
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	102

1. Introdução

1.1 O Ferro e seus minérios

O Ferro é o metal mais comum na crosta terrestre e o mais utilizado pelo homem, hoje e historicamente, sendo altamente solicitado tanto em ferro metálico quando na forma de aço. A figura 1 a seguir mostra a história do consumo mundial de ferro de 1974 a 2004. Desde então, a produção e a demanda global continuaram a aumentar (ROGICH, 2008) .

Figura 1: Consumo global de ferro e aço, em milhões de toneladas, ano a ano de 1974 a 2004 [1].



Em 2010, a produção total mundial da mineração de ferro foi de cerca de 2,59 bilhões de toneladas métricas de ferro utilizável, com uma estimativa de reserva mundial de 170 bilhões de toneladas métricas, das quais cerca de 80 bilhões são de conteúdo de ferro. Já em 2019, esses números eram de cerca de 2,45 bilhões de toneladas de produção mundial, com 180 bilhões de toneladas em estimativa de reserva, das quais 84 bilhões são de ferro, o restante sendo oxigênio e outros complementos do minério (MINERAL COMMODITIES SUMMARY, USGS, 2012/2021, [2], [3]).

O Ferro metálico dificilmente é encontrado na natureza. Para fazer uso desse material, então, a humanidade desenvolveu técnicas, processos e ferramentas para separar o metal do minério, que é a forma em que o ferro aparece na natureza. Os minérios de ferro mais comuns, e conseqüentemente os mais importantes, são a Magnetita (Fe_3O_4) e a Hematita (Fe_2O_3), mas outros exemplos de minérios relativamente comuns são a Siderita (FeCO_3) e Limonita ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) [3]. O ferro pode também ser originado de minérios que contenham primariamente outros metais, como o minério de cromo Cromita (FeOCr_2O_3) [4]. Pode ocorrer ainda algum minério de ferro misturado a outro minério em quantidade relevante, resultando em variações dos minérios supracitados, como a Magnetita-Ilmenita ($\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot \text{FeTiO}_3$) (KILLICK, 2014). Nas figuras 2 e 3 observa-se exemplares desses minérios mencionados. Ressalta-se que o minério é comumente referido pelo óxido mais comum e importante presente, porém além de outras composições do metal principal, ocorrem ainda misturados a ele impurezas de materiais diversos e até óxidos de outros metais em quantidades significantes ou não. Esse conjunto de compostos indesejados deve ser separado do metal para que este possa ser aproveitado, e é referido no processo siderúrgico pelo nome Ganga.

Figura 2: Exemplares de minérios de Ferro de hematita, magnetita e limonita [3].

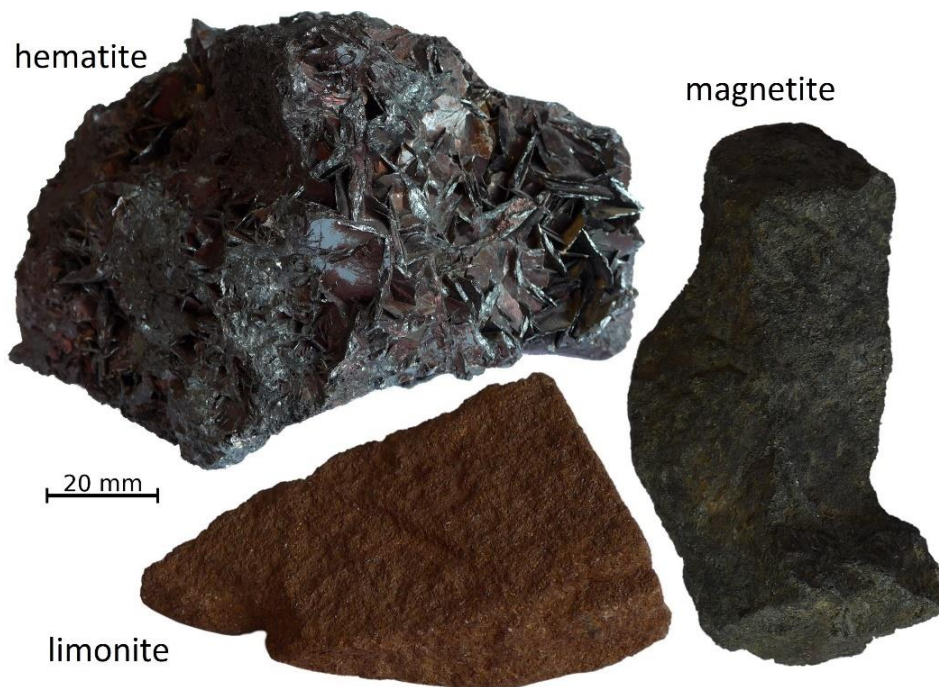
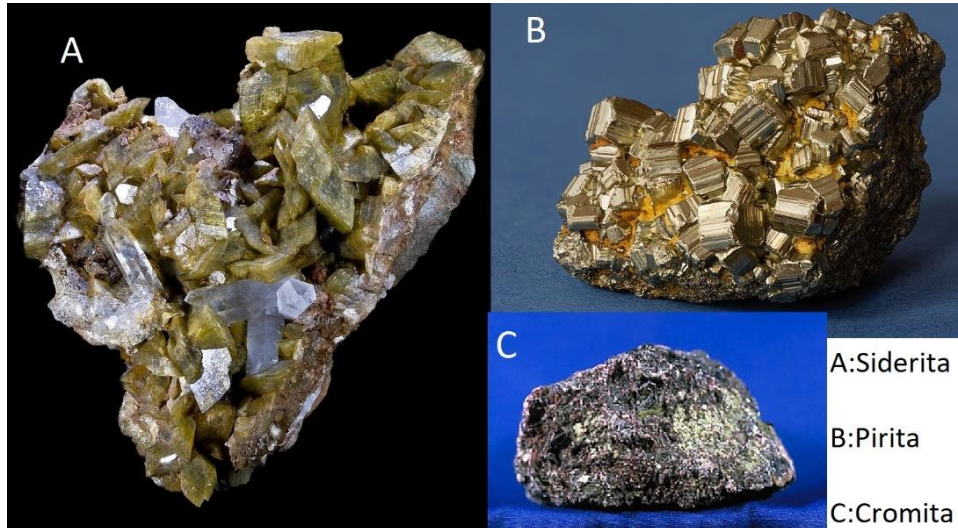


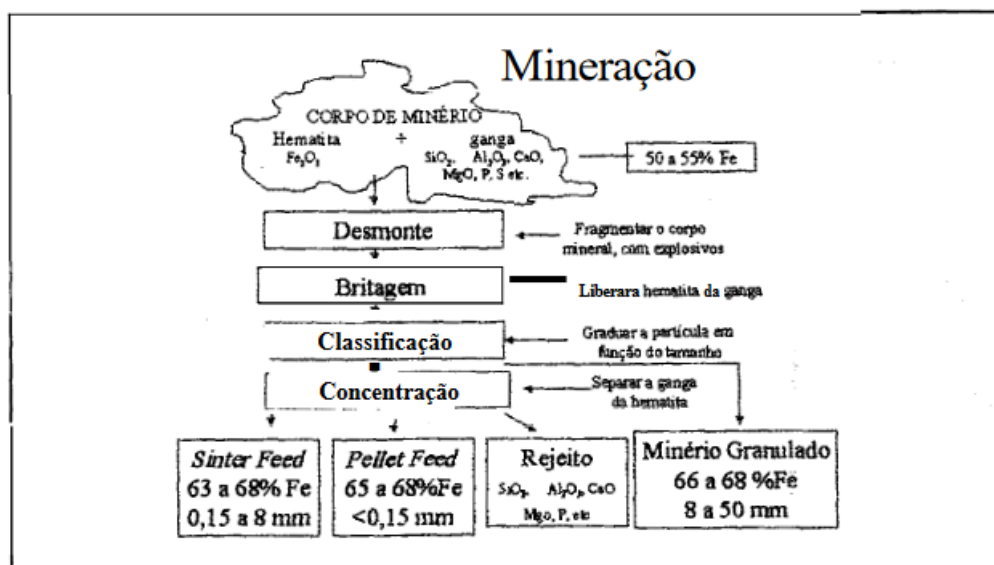
Figura 3: Exemplares de minérios de Ferro. (a) é a siderita, (b) a pirita (FeS_2), e (c) a cromita [8, 9, 10].



Um exemplo de processo produtivo de ferro pode ser observado na figura 4 a seguir. Da mineração vem o corpo de minério, no exemplo composto de hematita e ganga (mistura de impurezas, como SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO , óxidos de fósforo, óxidos de enxofre, entre outros) e com 50 a 55% de teor de ferro. O corpo é desmontado

mecanicamente, com a utilização de explosivos, e em seguida britado. A classificação consiste em separar as partículas com base em seus tamanhos, e em seguida concentrado, para se separar a hematita da ganga. O produto é um minério de ferro mais concentrado, podendo estar em diversas formas de acordo com o processo utilizado e as próximas etapas, como *Sínter Feed* (teor de 63 a 68% de Ferro) ou *Pellet Feed* (65 a 68% de Ferro).

Figura 4: Fluxograma simplificado para produção de minérios de ferro [11].

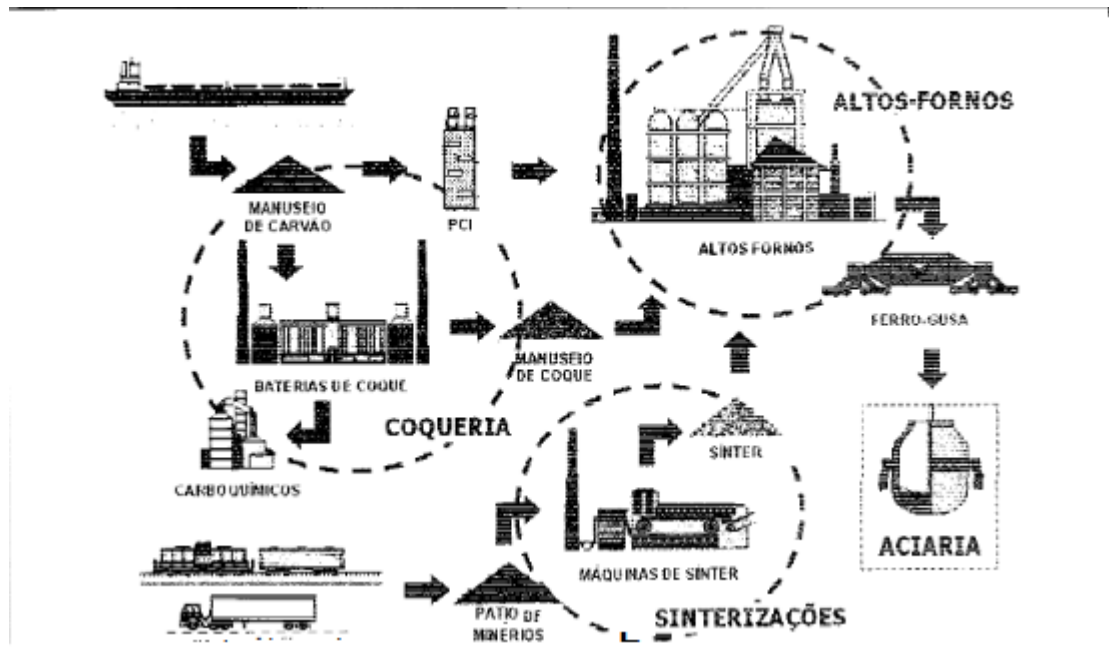


1.2 Fabricação de Ferro

Marcelo Breda Mourão escreve em seu livro “Introdução a Siderurgia”, de 2007: “O processo de alto-forno domina o cenário mundial de produção de ferro-gusa líquido para a produção de aço”. Na história da produção de ferro, os altos fornos foram consistentemente o melhor processo disponível à época, porém ao longo do tempo, melhorias foram sendo desenvolvidas e pesquisadas, conforme a tecnologia disponível. Por exemplo, o perfil do alto forno se modificou ao longo dos anos, assim como os materiais adicionados à mistura e as tecnologias de operação e manutenção dos fornos e plantas. O alto forno é o equipamento fundamental de produção de ferro, que utiliza a carga metálica na forma de sinter, pellet e minério granulado, e combustível sólido como matérias primas básicas. São adicionados também injeções auxiliares (de gás natural, ar ou carvão pulverizado, dentre outros) e fundentes, compostos que exercem, principalmente, a função de melhorar a separação da escória e/ou melhorar a fluidização da mistura.

Na figura 5 em seguida, um fluxograma mais elaborado, mas ainda simples, da cadeia siderúrgica de produção de objetos de ferro em uma usina siderúrgica integrada a coque, que dispõe de todas as etapas básicas do processo. Nestas, o sinter é produzido tendo como principal constituinte o minério de ferro. Na coqueria, o carvão mineral é transformado, por pirólise, em coque. Outros materiais também podem participar do processo, sendo adicionados pelo topo do alto forno ou injetados na parte inferior da estrutura, onde ocorre adição por sopro de ar quente. Os gases gerados sobem, em contracorrente ao fluxo de sólidos adicionados no topo. Na figura, são destacadas a cadeia entre as estruturas e as matérias primas adicionadas.

Figura 5: Fluxograma de uma Usina Siderúrgica Integrada a Coque [11].



. A saída será de liga líquida composta de alto teor de ferro, ordem de 92 a 95%, entre 3,5 e 5% de carbono, e outros elementos de liga, além de impurezas. Essa liga líquida é chamada de ferro-gusa, e deixa a estrutura do alto-forno em temperaturas da ordem de 1500 °C. Ainda, um subproduto do processo do alto-forno é a escória, cuja massa é da ordem de 200 a 350 kg por tonelada de gusa produzido. Também são eliminados um conjunto de gases denominado gases de alto-forno, cujo volume produzido por tonelada de gusa é da ordem de 1750 a 2300 Nm³ (MOURÃO, 2007).

1.3 Escória

A escória é um subproduto que sobra em um processo metalúrgico após ocorrer a separação de um metal desejado de seu minério. Contém além das impurezas que se encontram naturalmente misturadas ao minério também outros produtos adicionados à mistura durante a produção de um metal, como escorificantes. Na produção de aço, a escória é uma fase líquida que ocorre durante o refino secundário (MOURÃO, 2007).

No Alto forno, dois subprodutos são formados: escória e gás. A escória e o metal se acumulam no cadinho e se separam por diferença de densidade. A escória é drenada por perfurações (furos de gusa) no cadinho zona inferior do alto forno. A escória se deposita nos interstícios do coque granulado, separada da gusa em camadas por diferença de densidade. O gotejamento da escória transfere calor para o cadinho, na região do homem morto (cadinho e rampa). Na região do cadinho ainda ocorrem reações importantes do processo, como a dessulfuração do ferro gusa. Na zona coesiva ocorre a formação e fusão da escória, junto com a redução final do FeO a Fe e sua fusão. O fluxo de escória corre da Zona de Fusão para a camada de escória, ocorrendo nesta transferência de Silício, Enxofre, Manganês e Ferro. Para noções de grandeza, em produção de aço pode se fazer uma estimativa de 236 kg de escória (38% SiO_2 , 9% Al_2O_3 , 42% CaO , 10% MgO) para um total de 3642 kg de aço produzido (6,48% da massa).

1.4 História da Metalurgia e Fabricação de Ferro no Brasil

O início da colonização do Brasil é marcado pela atividade agrícola, com forte destaque para a produção da cana de açúcar, centrada nas regiões de Salvador e Recife. A rara atividade metalúrgica no início da colônia era exercida por artífices ferreiros, caldeireiros, funileiros e latoeiros, os quais vinham à colônia nos grupos que desembarcavam nas capitanias. Qualquer tipo de ensino metalúrgico era, no entanto, proibido na colônia, pela Coroa Portuguesa, por medo de que os índios aprendessem a arte de produzir e trabalhar o ferro, e então adquirissem conhecimento para contestar as comunidades portuguesas e ameaçar a ocupação colonial (LANDGRAF, TSCHIPTSCHIN, GOLDENSTEIN). A atividade mineradora ou metalúrgica nas comunidades indígenas antes da chegada dos Portugueses, e no início da ocupação destes, era nula ou desprezível. Toda a história da Metalurgia no Brasil vem dos conhecimentos importados pelo império português.

Inicialmente, a matéria prima era rara, importada da Metrópole, sendo então os produtos metálicos utilizados somente onde absolutamente necessário. O início da atividade de metalurgia extrativa no Brasil está ligado à união das coroas portuguesa e espanhola, entre 1580 e 1640. Os espanhóis tinham grande preocupação na busca por metais preciosos, de forma que a atividade mineradora era forte aspecto da sua exploração colonial. Os primeiros sítios de produção de ferro então foram incentivados pelo Governador Geral do Brasil, D. Francisco de Souza, em 1590 com Afonso Sardinha na região de Araçoiaba e Sorocaba, e em 1606 com Diogo Quadros em Santo Amaro. Ambos falharam, estando encerrados em 1620, por razões relacionadas à mão de obra e alto custo do ferro produzido.

1.5 Sítio de Ipanema

A Fábrica de Ferro Ipanema foi o mais duradouro empreendimento metalúrgico do século XIX no Brasil, construída em 1817, onde hoje é o município de Iperó, no interior do Estado de São Paulo, à cerca de 120 km da capital. Algumas das estruturas da Fábrica existem até hoje, como os altos fornos construídos em 1818 quando a fábrica esteve sob direção de Frederico Luiz Guilherme Varnhagen. Estes são mostrados na foto da figura 6 abaixo. Em 1865, foi aberta uma cavilha no meio deles, que foi construída como tentativa de melhorar a produtividade dos fornos, com melhor fornecimento de ar, e esta também pode ser observada na foto abaixo.

Figura 6: Os altos fornos da Fábrica de Ferro de Ipanema, construídos em 1818. A torre cilíndrica foi construída numa reforma feita em 1926. A entrada ao meio da estrutura foi cavada na pedra da estrutura em 1865. Imagem do acervo do grupo de Arqueometalurgia, do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP (PMT-USP).



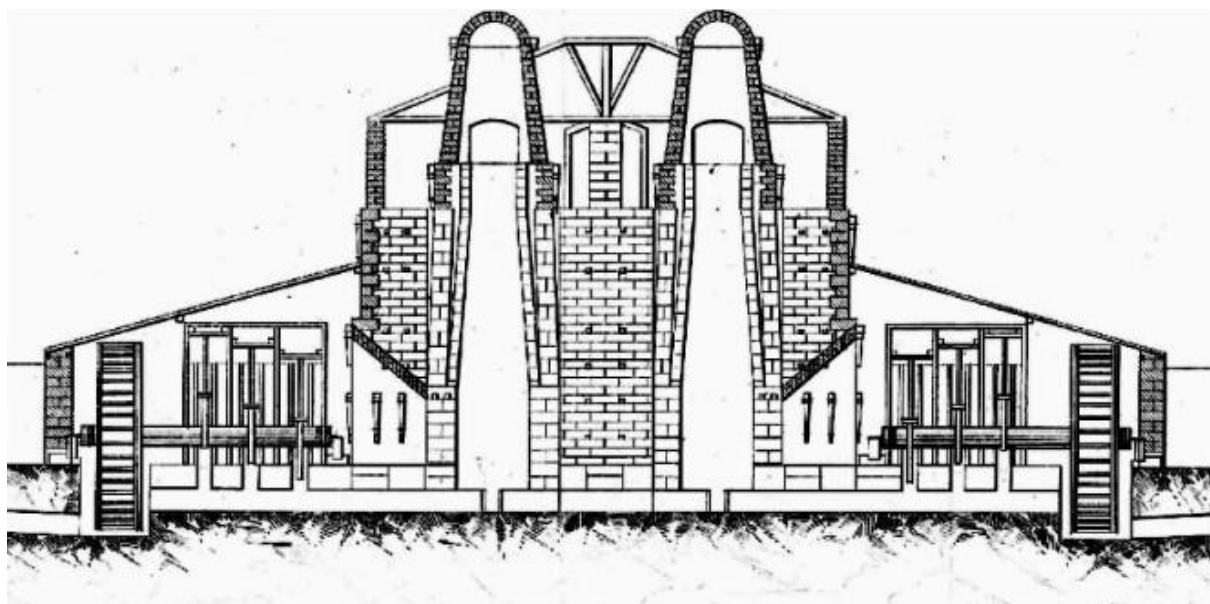
O objetivo era a extração de minério de ferro e produção do metal, para abastecimento do Império brasileiro e para exportação. No entanto, a fábrica não

obteve grande sucesso em suas operações, passando por diversos gestores que nunca conseguiram obter resultados satisfatórios em escala industrial. A demanda pelo ferro existia no território brasileiro, corroborada pelas diversas tentativas do império de tornar a fábrica um empreendimento bem sucedido, como a constante busca por especialistas na Europa – que chegaram à vir para suportar a operação da fábrica em pelo menos quatro ocasiões – e também pelo longo período pelo qual operou, mais de cem anos [13].

Há diversas obras que tentam explicar as razões para o insucesso das operações da Fábrica de Ferro Ipanema. João Pandiá Calógeras em sua obra *"As Minas do Brasil e sua legislação"* (tomo 2), de 1904, atribui ao teor de titânio no minério este fracasso, enquanto Gustavo Beyer (*"Viagem ao Brasil no verão de 1813"*, 1992) cita a dificuldade logística para distribuir os produtos da fábrica. Essas duas obras são citadas no texto de Landgraf, et al [13], mas não foi possível encontrá-las para discussão no presente trabalho.

A figura 7 abaixo é um desenho que mostra a estrutura dos dois altos fornos em corte, antes da construção da cavilha central.

Figura 7: Desenho descrevendo os altos fornos da Fábrica de Ferro de Ipanema, publicados em livro de 1857 [14].

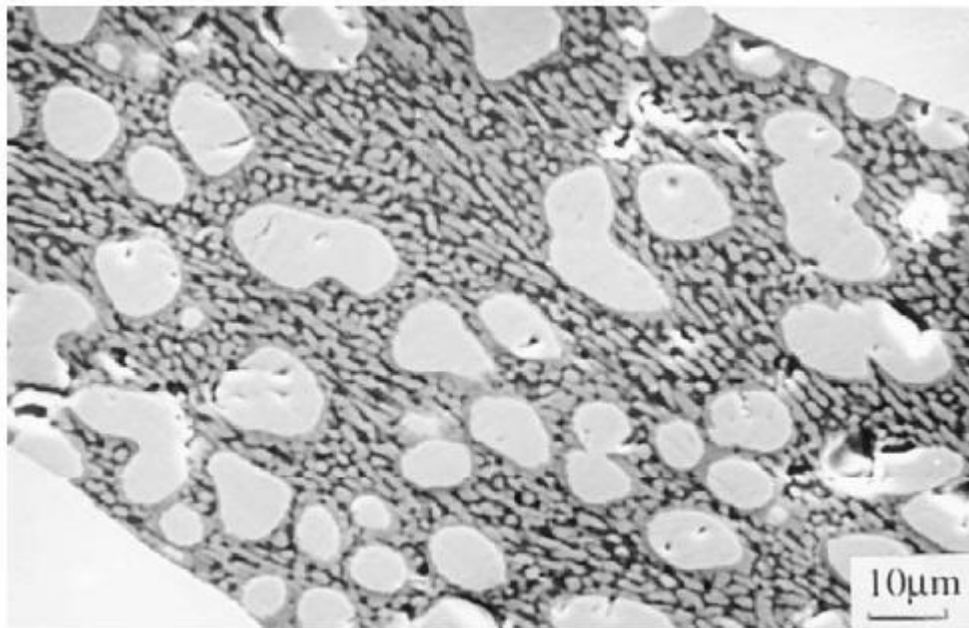


1.6 Precipitados dentro da wustita em objetos de ferro

Devido à importância do ferro na história, há uma grande quantidade de exemplares de objetos deste material em museus, coleções ou acervos. Estes são alvo de incontáveis trabalhos, em diversos campos e com diversos objetivos. Não faltam, portanto, exemplos de análises de objetos de ferro. Observando especificamente micrografias de inclusões de escória com foco em wustita, ainda sobram exemplos.

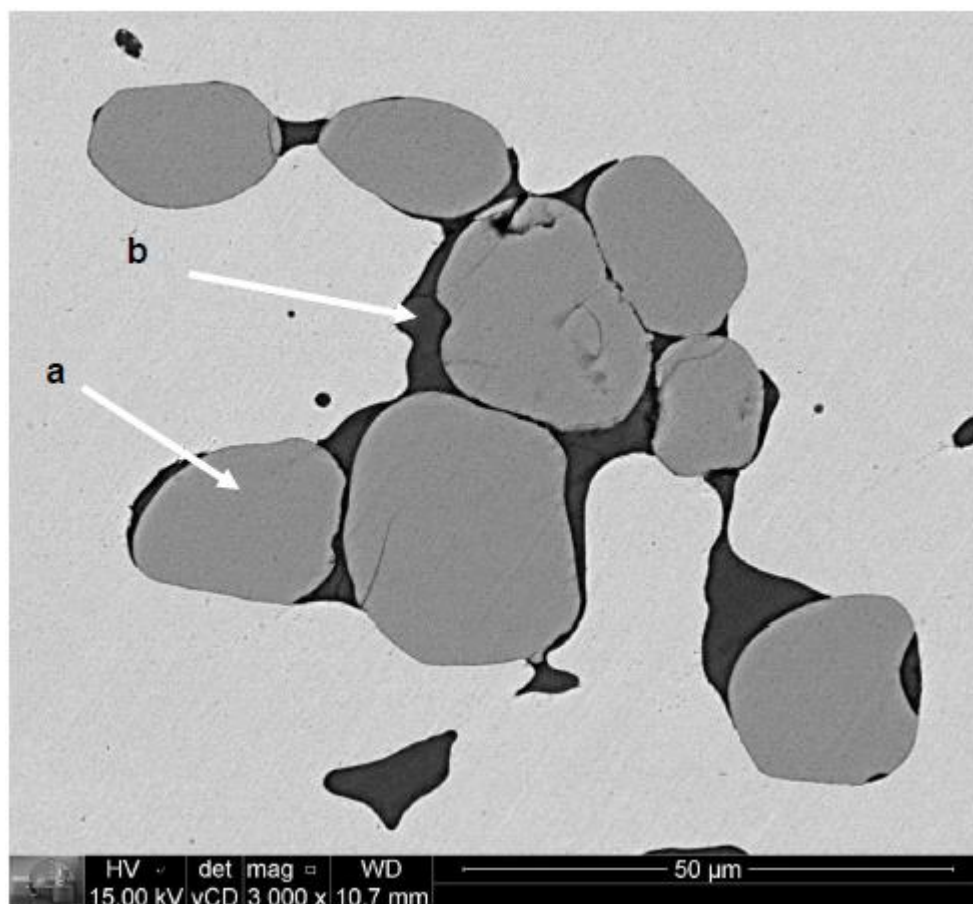
A figura 8 abaixo é extraída de um trabalho de Vagn Fabritius Buchwald e Helle Wivel de título “Análise de escória como um método para caracterizar e determinar proveniência de objetos antigos de ferro”. No trabalho, os autores examinam cerca de 900 objetos de ferro e amostras de escória com o objetivo de determinar padrões químicos ou de micrografias que permitam determinar o sítio de produção ou a origem de um objeto antigo de ferro (BUCHWALD, WIVEL, 1998).

Figura 8: Escória de três fases: wustita (glóbulos brancos de 10 micrômetros) em uma matriz de faialita de grãos finos e vidro, localizada em ferrita.; barra de aço de 2,1 kg, Skjelle 28600, Noruega. Medieval [5]



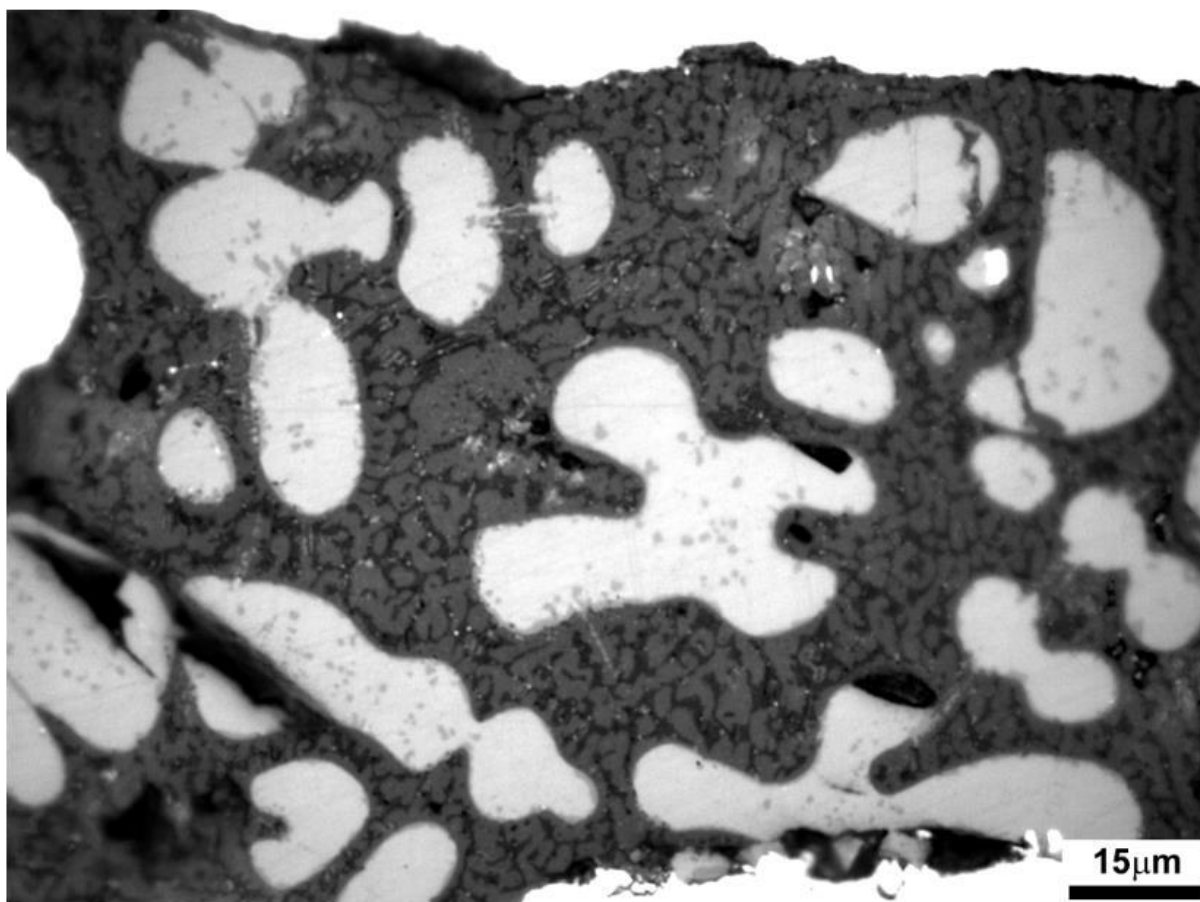
A wustita mostrada acima apresenta-se uma série de glóbulos, mas a wustita costuma ocorrer também na forma de dendritas. Na imagem acima, e na maioria das micrografias de wustita observa-se uma fase relativamente contínua, limpa. Novamente, na figura 9 a seguir, observa-se mais um exemplo desta ocorrência.

Figura 9: Microestrutura de inclusão de escória, não-metálica, de amostra da Fábrica de Ferro Ipanema, extraída do trabalho de Elmer Mamani Calcina (Figura 47 no trabalho original). Segundo o autor, fase indicada pela seta a é wustita [15].



No entanto, ao contrário da fase limpa e continua observada nas imagens, algumas amostras retiradas do interior do alto forno de Ipanema, em regiões quentes, mostraram precipitados dentro da wustita, dispostos em forma de pequenos “respingos” de uma cor mais escura que a própria wustita, como se observa na figura 10 a seguir. Esse padrão morfológico (precipitados escuros na wustita) se repete em outros trabalhos, discutidos adiante, levantando o interesse em investiga-los.

Figura 10: Micrografia de amostra coletada na cavilha externa do alto forno da Fábrica de Ferro Ipanema. A amostra, identificada como 105 no acervo do laboratório, possui cerca de 1% de titânio e não possui vanádio.



2. Objetivos

O objetivo principal deste trabalho é encontrar assinaturas de proveniência em objetos fabricados na Fábrica de Ferro Ipanema. Para tal, será observado o fenômeno da precipitação dentro da wustita em inclusões de escória de objetos de ferro, com a formação de precipitados ricos em titânio e vanádio. O mecanismo que leva à precipitação pode fornecer valiosas informações sobre a história térmica dos objetos, o que inclui tanto o processo de fabricação como a utilização destes.

A precipitação dentro da wustita é analisada em uma amostra de ferro retirada da estrutura do alto forno da Fábrica de Ferro Ipanema, e em três amostras de escória fabricadas em laboratório com composição similar à de amostras da Fábrica. Ainda, são retomadas análises obtidas em trabalhos relacionados, cujas microestruturas ou história das amostras mostram-se relevantes para o objetivo deste trabalho.

3. Revisão bibliográfica

3.1 Arqueometalurgia

A arqueometalurgia é o campo interdisciplinar e internacional que estuda e examina todos os aspectos da produção, utilização e consumo de metais desde cerca do ano 8000 antes de Cristo a hoje (KILLICK, 2012). Analisa ferramentas, métodos, estruturas, resíduos e artefatos prontos desde a idade do Bronze (BAILEY, 2001). O campo da arqueometalurgia se baseia na enorme importância que o uso de metais tem na sociedade atual: Ao redor de qualquer pessoa há inúmeros objetos metálicos, ou objetos não metálicos que ainda contém metais, ou objetos inteiramente não metálicos, mas que dependeram de estruturas metálicas em sua fabricação. Dada a relevância do metal no mundo hoje, é fácil extrapolar que as diversas sociedades e civilizações da história humana também tiveram grande dependência e relação com esses materiais. Com essas questões em mentes, surge o interesse de estudar a história humana com o ponto de vista da evolução histórica da capacidade e tecnologia da produção e manipulação de metais. Na tabela 1 a seguir, vemos um breve histórico do trabalho e desenvolvimento dos metais mais importantes.

Tabela 1: Evolução histórica da humanidade do ponto de vista do uso de metais [18].

Ano	Metal	Local Dominante
9000 Antes de Cristo	Primeiras referências a forjamento de Cobre Nativo	Oriente Médio
5000 - 3000 AC	Período Calcolítico – Fusão do Cobre, experimentos com fundição	Oriente Médio
2500 AC	Granulação de Ouro e Prata e suas ligas	Oriente Médio
2000 AC	Início da Idade do Bronze	Extremo Oriente
1500 AC	Idade do Ferro (Ferro forjado)	Oriente Médio
700 - 600 AC	Granulação de Poeira Etrusca (ouro em jóias)	Itália

600 AC	Ferro Fundido	China
200 - 300	Surgimento do uso de Mercúrio para decoração de metais (amálgamas decorativas)	Império Romano
1200 - 1450	Surgimento do Ferro Fundido – Início da Idade do Ferro	Europa
Cerca de 1600	Areia é introduzida como material de molde	França
1709	Ferro Fundido produzido com Coque como combustível, Coalbrookdale	Inglaterra
1740	Aço Fundido desenvolvido por Benjamin Huntsman	Inglaterra
1779	Primeiro uso arquitetônico de Ferro Fundido	Inglaterra
1838	Galvanização do Cobre	Inglaterra/Rússia
1860	Produção industrial de aço líquido	Inglaterra
1884	Refino eletrolítico de Alumínio	Estados Unidos, França

3.2 Arqueometalurgia no PMT-USP

O Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP (PMT-USP) conta com um grupo que continuamente estuda e discute questões relacionadas a arqueometalurgia, com destaque à observação deste campo de estudo no Brasil. O grupo analisa amostras, busca novas amostras e objetos relevantes, discute descobertas ou propostas de trabalhos, publica artigos e outros documentos, como dissertações de mestrado, de doutorado ou trabalhos de formatura. Dez trabalhos, cujos títulos são citados a seguir na tabela 2, já foram realizados em Arqueometalurgia no departamento.

Tabela 2: Trabalhos em Arqueometalurgia realizados no PMT-USP.

Autor	Ano	Título
PEDRONI, Mario	2008	<i>Caracterização Microestrutural de Amostras Arqueológicas</i>
STEIN, Anna	2013	<i>A técnica de refino de ferro-gusa em forno baixo</i>
MAIA, Rafael R	2014	<i>Análise de inclusões de escória em amostras arqueológicas da fábrica de ferro de Ipanema</i>
SLAUGHTER, Christian	2014	<i>Espada de Damasco: um produto da civilização islâmica</i>
LÉON, Érika	2015	<i>Caracterização metalográfica de barras de ferro da fábrica de ferro de Ipanema da coleção do museu nacional</i>
CALCINA, Élmer M	2016	<i>Microanálise de inclusões não-metálicas de artefatos ferrosos: Investigação da assinatura química de procedência (Real Fábrica de Ferro São João de Ipanema, Sítio de Afonso Sardinha, Sítio de Missões e Mossend Iron Works) por análise hierárquica de conglomerados</i>
BERTIN, Eduardo	2017	<i>Caracterização química comparativa de inclusões de wustita em ferro refinado do século XIX</i>
FARIA, Gabriel	2018	<i>Utilização de Ferramentas de Fabricação Digital para a Modelagem da Real Fábrica de Ferro de Ipanema no Período de Administração de Varnhagen</i>
OLIVEIRA, Clara G	2019	<i>Análise microestrutural de inclusões de escória de objetos das Missões Jesuíticas</i>
OZAKI, Rodolfo	2019	<i>Análise Comparativa de Técnicas de Quantificação de Fração Volumétrica de Inclusões em Ponte de Ferro</i>

Em 2008, Mario Pedroni (PEDRONI, 2008) fez um estudo de amostras de ferro obtidas do sítio em São Francisco Xavier da Chapada, com sua produção datada ao século XVIII. O autor observa diferentes materiais, visando comparar suas qualidades, e relacionar a comparação com a diferença de valor entre os objetos, e assim mostrando a ocorrência de diferentes métodos de fabricação.

Em 2013, Anna Stein (STEIN, 2013) estuda a literatura internacional que trata da redução e refino do ferro no Brasil, entre os séculos XVIII e XIX. Neste período ocorreu a transição entre fornos baixos e altos nas refinarias do país, o que se reflete na diferença de qualidade entre objetos fabricados. A autora utiliza de observações de microestrutura e de análises químicas em sua metodologia.

Em 2014, Rafael Rocha Maia (MAIA, 2014) estuda quatorze amostras obtidas da Fábrica de Ferro Ipanema e do Sítio Arqueológico de Sardinha, buscando identificar o processo produtivo envolvido na fabricação dos objetos e também assinaturas microestruturais de proveniência, que possam carregar padrões identificáveis da origem de uma amostra. O autor utiliza de Difração de raios-x, análises químicas, microanálise EDX, análise microestrutural, e outras técnicas de análises microestruturais associados a esses métodos. Ainda, faz-se uma análise estatística para tentar buscar as assinaturas dos processos produtivos. Conclui-se finalmente que duas das amostras são objetos metálicos produzidos por redução direta na Fábrica de Ferro Ipanema, e um por redução indireta no mesmo local, e que três amostras do Sítio Arqueológico de Sardinha foram produzidas por redução direta. A dissertação do Rafael Rocha Maia em questão é uma das principais fundações do presente trabalho, e é discutida em detalhes nos próximos capítulos.

Em 2014, Christian Slaughter (SLAUGHTER, 2014) estuda e discute a Espada de Damasco, artefato característico e fortemente associado ao exército muçulmano e

civilização islâmica. Tanto o formato de lâmina de sabre quanto a matéria prima são fundações desta discussão, e faz-se ainda uma etapa experimental que busca observar a formação do padrão de damasco no aço, e as hipóteses associadas à sua origem.

Em 2015, Érika León (LEÓN, 2015) estuda amostras produzidas na Fábrica de Ferro Ipanema em altos fornos, através de análise de macro e micrografias, medidas de frações de inclusões não metálicas e ensaios de micro dureza.

Em 2016, Élmer Calcina (CALCINA, 2016) investiga inclusões não-metálicas em amostras ferrosas obtidas da Fábrica de Ferro Ipanema, da Ponte D. Pedro II (de ferro), e dos Sítios Arqueológicos de São João Miguel das Missões e de Afonso Sardinha. Técnicas de caracterização microestrutural, incluindo EDS (*energy dispersive spectrometry*). Os resultados obtidos são então analisados com métodos estatísticos buscando estabelecer assinaturas químicas das quatro possibilidades de proveniências das amostras.

Os trabalhos de Érika León e Élmer Calcina também são discutidos em detalhe nos tópicos seguintes, sendo também importantes fundações para a presente discussão.

Em 2017, Eduardo Bertin (BERTIN, 2017) analisa a composição e disposição nas amostras de dendritas de wustita em inclusões não metálicas de duas amostras obtidas da Fábrica de Ferro Ipanema. Os resultados são comparados e classificados por tipo de inclusão, sendo que um tipo particular desses resultados se destaca por uma inclusão de wustita isolada e espalhada contendo Titânio e Vanádio em proporção constante e semelhante entre diferentes amostras, sendo esta a principal conclusão do autor.

Em 2018, Gabriel Faria (FARIA, 2018) estuda os métodos de produção de ferro no início da primeira revolução industrial, enfatizando o contexto histórico brasileiro e mundial. Estuda também literatura que trata das instalações da Fábrica de Ferro Ipanema e da geografia do local. O trabalho então faz a modelagem virtual, com auxílio de *softwares* especializados, fábrica e cria também um modelo físico, uma maquete, com auxílio de manufatura aditiva e extrativa.

Em 2019, Clara Oliveira (OLIVEIRA, 2019) fez uma investigação de objetos que supostamente teriam sido produzidos na Missão Jesuítica de São João Batista (Rio Grande do Sul, no século XVII). Os objetos são quatro amostras de artefatos ferrosos analisados com microscopia óptica, EDS, MEV, FRX e DRX. O trabalho descarta duas das amostras da suspeita, por terem baixa fração de inclusões de escória, e então levanta a possibilidade das outras duas amostras poderem ter sido produzidas na Missão Jesuítica em questão, pela ausência de fatores que eliminem o cenário ou que determinem sua ocorrência.

Também em 2019, Rodolfo Ozaki (OZAKI, 2019) produziu uma análise comparativa de técnicas utilizadas para quantificação volumétrica de inclusões em ponte de ferro pudlado. O trabalho teve como objetivo analisar importantes métodos utilizados na arqueometalurgia, comparando suas especificidades, vantagens e desvantagens, o que permitiu então comparar as vantagens práticas e incertezas associadas a cada um desses métodos, sendo eles a Metalografia Quantitativa, Densidade Hidrostática, Polarização Magnética de Saturação e Tomografia Computadorizada de Raio-X.

O presente trabalho não somente tem a sua origem nas discussões já realizadas e levantadas pelos colegas do PMT-USP, como também busca inspiração nestes

excelentes trabalhos, visando fazer alguma contribuição ao campo da arqueometalurgia do Brasil.

3.3 Inclusões de Escória em Amostras Arqueológicas (Rafael R. Maia)

Conforme já mencionado, Rafael Rocha Maia (MAIA, 2014) realizou em 2014 um trabalho em que estuda quatorze amostras obtidas da Fábrica de Ferro Ipanema e do Sítio Arqueológico de Sardinha. Este trabalho foi a dissertação para obtenção do título de Mestre em Ciências, no Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais na Escola Politécnica da USP. Seu trabalho teve como objetivo a construção de uma base de dados de análises microestruturais de objetos de ferro produzidos entre os séculos XIX e XX, buscando identificar o processo produtivo envolvido na fabricação dos objetos e possivelmente a obtenção de assinaturas de proveniência, que possam carregar padrões identificáveis da origem de uma amostra.

O material de estudo de Rafael Rocha Maia consistiu em quatro amostras não-metálicas (duas amostras de minério, duas de escória), e dez amostras metálicas. Fazendo-se análise química através de Difração de raios-x, conclui-se que as amostras de minério de ferro contêm traços de titânio. Microanálise em EDX (espectrometria dispersiva de raios-X) mostra que a amostra de escória tem SiO_2 , CaO e Al_2O_3 com presença de TiO_2 . Dois dos 10 objetos metálicos eram ferro gusa, e dois deles foram descartados devido à um teor muito baixo de inclusões de escória, sugerindo um processo de fabricação mais refinado, datando provavelmente do século XX, segundo os conhecimentos do autor. Caracterização microestrutural associada à microanálise EDX nas inclusões de escória dos 6 objetos restantes (30 inclusões observadas por amostra) mostrou uma relação entre as composições dos principais constituintes (FeO , SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , CaO , K_2O) e buscou-se obter alguma conclusão sobre assinaturas de proveniência do sistema produtivo que as fabricou, utilizando teorias para concluir se foram produzidas por redução direta ou por redução indireta (ferro gusa seguido de refino). A dissertação ressalta importância de estudar

as inclusões de escória para investigar o processo produtivo dos objetos e a sua proveniência, mostrando a quantidade de informação carregada por esse fenômeno.

O objetivo é catalogar dados de microestruturas utilizando amostras de objetos produzidos entre 1500 e 1900 na Real Fábrica de Ferro São João do Ipanema e sítio Afonso Sardinha, com ferramentas e técnicas de caracterização química e de microestrutura das inclusões de escória e de minérios, utilizando uma análise estatística como refino dos resultados obtidos. Especificamente, dados de TiO_2 e V_2O_5 , dentre outras composições de óxidos, são buscadas e comparadas nas inclusões. As amostras utilizadas fazem parte da coleção Hubertus Colpaert, um acervo do Laboratório de Caracterização Microestrutural Hubertus Colpaert, PMT-EPUSP, sendo curadas e cuidadas pelos membros que participam do grupo de discussões de Arqueometalurgia no PMT-EPUSP. Algumas vieram de uma coleção de amostras coletadas pela professora Margarida Andreatta, seis em 2009, três em 2013, uma em 2010. Duas foram coletadas por alunos da EPUSP em Ipanema em 2005. O engenheiro sueco Sven Gunnar Sporback forneceu uma amostra da Suécia, que serviu como ferramenta de comparação dos estudos.

O presente trabalho tem o viés de analisar a influência dos elementos Titânio e Vanádio no comportamento microestrutural das escórias dos objetos arqueológicos estudados. Com isso, a ênfase nesta discussão será dada às amostras que mais se relacionam com o tema, isto é, aquelas que apresentam teores de óxidos de titânio e de vanádio. Caso o leitor se interesse, fica sugerida a consulta e a leitura à dissertação de Rafael Rocha Maia para um entendimento mais completo sobre o assunto e sobre o trabalho realizado por ele. O texto é de altíssima qualidade técnica e gramatical, sendo de agradável leitura mesmo para um leitor leigo em temas de Arqueometalurgia.

A análise das amostras foi feita pelos métodos de Análise metalográfica, Estereologia com auxílio do *software* ImageJ e Fração de pontos para determinação de fração volumétrica de inclusões de escória. Em cada uma das amostras, 30 análises foram feitas em diferentes pontos e regiões, para aumentar confiabilidade dos resultados. Microanálise das escórias foi feita pelo método “sem padrão”, ou *standardless*. A Tabela 3 a seguir traz a lista das amostras utilizadas pelo autor em seu trabalho, bem como suas origens, número de série nos bancos de onde foram retiradas.

Tabela 3: Lista de amostras examinadas por Rafael Maia em seu trabalho [21].

Amostra	Nº USP	Nº Margarida	Origem
Minério			
Minério	74	-	Araçoiaba
Minério	98	-	Araçoiaba
Metálicas			
Prego	82	02/02	Ipanema
Dobradiça	84	02/06	Ipanema
Barra	99	-	Ipanema
Prego Grande	85		Ipanema
Cravo Grande	26	-	Ipanema
Prendedor	25	-	Ipanema
Gusa sueco	73	-	Hagelsrum, Suécia
	106		Sardinha
	107		Sardinha
	111		Sardinha
Escórias			
Escória	87		Sardinha
Escória	81	-	Ipanema

A amostra 74 é exemplar de minério proveniente do Sítio sardinha, obtida em 2010, e pode ser observada na figura 11 a seguir. Análise por EDX revela conteúdo em Titânio de $1.7\% \pm 0,2\%$. Espectrometria de emissão atômica por plasma indica conteúdo de Titânio de $1,07 \pm 0,05$ e Vanádio de $0,17 \pm 0,1$. Difração de Raios-X sugere composição da amostra de 80% hematita e 20% magnetita.

Figura 11: Amostra 74, aspecto como recebido. Aumento menor que 10 vezes [21].



A amostra 98 também é exemplar de minério proveniente do Sítio sardinha de 2010, e pode ser observada na figura 12 a seguir. Análise por EDX revela conteúdo em Titânio de $1.7\% \pm 0.2\%$. Espectrometria de emissão atômica por plasma indica conteúdo de Titânio de 1.07 ± 0.05 e Vanádio de 0.17 ± 0.1 . Difração de Raios-X sugere composição da amostra de 50% hematita, 40% magnetita e 10% Goethita+limonita.

Figura 12: Amostra 98, aspecto como recebido. Aumento menor que 10 vezes [21].



A amostra 81, de escória, estava disposta em dos prédios da Flona Ipanema, e possivelmente foi coletada por Margarida Andreatta, arqueóloga do Museu Paulista.

A figura 13 a seguir mostra o aspecto deste exemplar. Análise por EDX revela conteúdo em Titânio de $9.3\% \pm 1.0\%$. Microanálise por EDX em quatro pontos da amostra, de aparência de fases diferentes na micrografia, revela conteúdos de Óxido de Titânio e de Vanádio. As frações dos óxidos encontrados são mostradas na tabela 4 após a figura 13.

Figura 13: Aparência da Amostra 81. Aumento menor que 10 vezes [21].



Tabela 4: Composição química de quatro diferentes pontos da amostra 81. Microanálise EDX [21].

Ponto	Óxido							
	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	V ₂ O ₅	MnO
1	7.14	7.14	51.35		33.01	1.36		
2	9.3	8.85	51.43		23.31	7.11		
3			42.32		0.81		0.67	0.7
4	5.24	8.68	50.95	0.85	29.98	5.31		55.51

A amostra 87, também de escória, origina-se do Sítio de Sardinha, foi retirada de um bloco semienterrado próximo às ruínas, que foi coletado em 2010. O bloco tinha regiões magneticamente ativas, reagindo a ímãs, o que sugere a presença de minério

de ferro ou porções metálicas em seu interior. A figura 14 a seguir mostra o aspecto da amostra. Microanálise por EDX foi realizada em duas zonas da amostra, uma zona chamada “geral” e outra zona que continha uma matriz vítrea. As composições de Óxido de Titânio e Óxido de Vanádio foram, respectivamente, 10,9% e 0,26% para a zona geral e 8,27% e 0 para a matriz vítrea.

Figura 14: Aspecto da amostra 87, aumento de menos de dez vezes [21].



A amostra 99 é pedaço de uma barra que fazia parte da estrutura interior do alto forno da Fábrica de Ipanema, e está mostrada na imagem da figura 15 a seguir. A amostra possuía inclusões de escória cuja composição foi medida e o teor de óxido de titânio obtido foi de $0,4\% \pm 0,2$ e o de óxido de vanádio de $0,5\% \pm 0,2\%$.

Figura 15: Amostra 99. Há uma camada de óxido visível, quebradiça, na superfície. Foto tirada com máquina digital com redução [21].



A amostra 84 foi retirada de uma dobradiça, tendo sido coletada de Ipanema em 1983 pela arqueóloga Margarida Andreatta, do Museu Paulista. Seu aspecto visual é mostrado na figura 16 a seguir. O autor em seu trabalho estabelece um volume de inclusões de escória de 7% nesta amostra, as quais apresentam altos teores de Óxido de Ferro, Óxido de Fósforo, e Óxido de Silício.

Figura 16: Visual da amostra 84. Camada de óxido é novamente visível na superfície. Foto tirada com máquina digital com aumento menor que dez vezes [21].



A tabela 5 a seguir mostra as composições das inclusões de escória na amostra.

Tabela 5: Composição química das inclusões de escória da amostra 84. Microanálise EDX [21].

Óxido	Porcentagem
Na₂O	0,5±0,2
MgO	1,3±0,6
Al₂O₃	1,5±0,5
SiO₂	10,0±4,0
P₂O₅	4,8±3,7
SO₃	0,6±0,2
K₂O	0,3±0,2
CaO	1,5±1,1
TiO₂	0,4±0,3
V₂O₅	0,5±0,4
Cr₂O₃	0,4±0,3
MnO	2,2±1,6
FeO	75,9±9,5

A amostra 73 é uma amostra de Gusa, trazida em 2010 da Suécia, sendo utilizada como comparativo para a amostra “prendedor”, que também é Gusa, mas originado de Ipanema. A figura 17 a seguir traz o aspecto visual da amostra 73.

Figura 17: Amostra 73, aspecto visual. Gusa sueco. Também apresenta camada quebradiça de óxido na superfície. Aumento de menos de 10 vezes [21].



A amostra 106 Sardinha está mostrada na figura 18 a seguir. Microanálise EDX por área nas inclusões de escória da amostra mostra uma composição média de 5.70% de Óxido de Titânio, variando de 1.82% a 8.92%, em 40 análises realizadas.

Figura 18: Amostra 106 Sardinha, aspecto visual. Camada de óxido quebradiça na superfície. Aumento de menos de dez vezes [21].



A figura 19 a seguir mostra a amostra 107, que mais uma vez apresenta uma camada quebradiça de óxido em sua superfície.

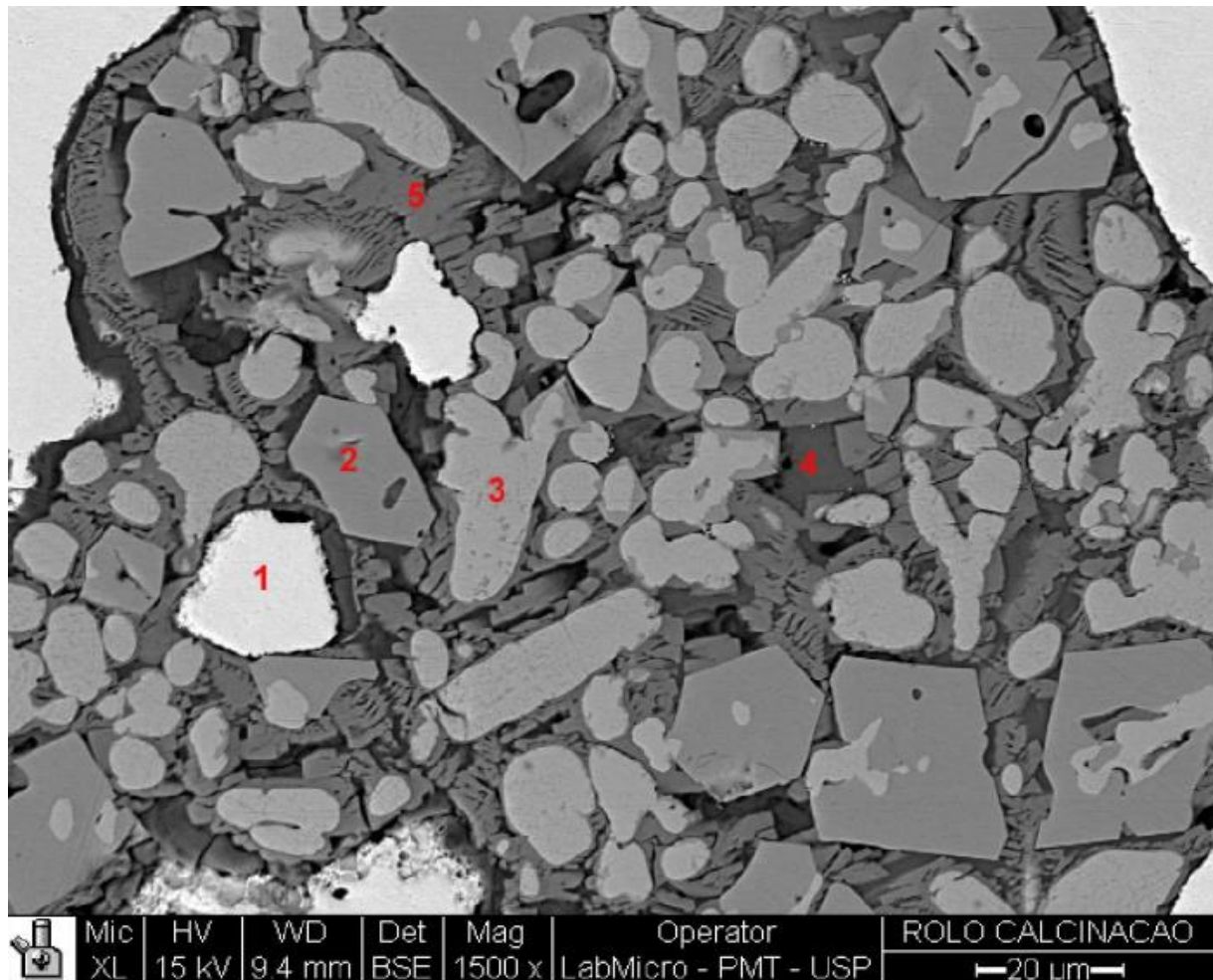
Figura 19: Aspecto visual da amostra 107. Camada quebradiça de óxido na superfície. Aumento de menos de dez vezes [21].



Na figura 20 a seguir é mostrada uma micrografia de uma região de inclusões de escória da amostra 107, obtida por Microscópio Eletrônico de Varredura, com aumento de 10.000 vezes. Observa-se a presença de mais de uma fase no interior

desta inclusão. Microanálise EDX por ponto foi realizada nos pontos destacados na mesma figura.

Figura 20: Micrografia da amostra 107, tirada por Rafael R. Maia. Segundo o autor, o ponto 1 é ferro metálico, 2 é ilmenita, 3 é wustita, 4 é matriz amorfa, e 5 é faialita. MEV elétrons retroespalhados, imagem com aumento de 1500 vezes [21].



É importante ressaltar o aspecto da região 3 da figura 20. Nesta região, há uma matriz de wustita, com precipitados de uma outra fase. Esse aspecto aqui observado é um dos focos de estudo deste trabalho, e novamente aparece no trabalho de David J Killick, que será discutido.

A tabela 6 a seguir mostra as composições obtidas para os cinco pontos destacados na imagem.

Tabela 6: Composição das cinco fases destacadas na figura 16 da amostra 107, obtida por microanálise EDX [21].

Ponto	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	V ₂ O ₅	FeO
1			0.61							99.4
2		1.56						24.59	4.06	69.8
3			1.37					2.16	0.34	96.1
4	0.23	7.84	40.05	4.05	1.8	12	6.19	2.07		25.6
5	1.36		33.72				9.55			55.4

A amostra 111 está mostrada na figura 21 a seguir. Mais uma vez, observa-se uma camada quebradiça de óxido na superfície. A composição das inclusões de escória desta amostra está mostrada na tabela 7 em seguida, por uma média de 40 análises.

Figura 21: Amostra 111, com camada quebradiça de óxido em sua superfície [21].



Tabela 7: Composição química das inclusões de escória da amostra 111, por média de 40 pontos. Microanálise EDX [21].

Óxido	Porcentagem
Na₂O	0.34±0.18
MgO	1.05±0.29
Al₂O₃	1.77±0.65
SiO₂	11.66±6.7
P₂O₅	0.98±0.7
SO₃	0.48±0.2
K₂O	0.85±0.88
CaO	2.27±1.9
TiO₂	6.87±3.5
V₂O₅	1.46±0.7
Cr₂O₃	0.27±0.2
MnO	0.79±0.2
FeO	71.21±10.7

A Figura 22 em seguida mostra uma inclusão multifásica em detalhes da amostra 111, obtida por microscópio eletrônico de varredura, com aumento de 2000 vezes. A composição dos pontos destacados está mostrada na tabela 8 em seguida.

Figura 22: Inclusão multifásica encontrada na amostra 111. Segundo o autor, 1 é ilmenita, 2 é wustita, 3 é matriz amorfa, 4 é ferro metálico, 5 é um silicato. Microscópio eletrônico de varredura, aumento de 2000 vezes [21].

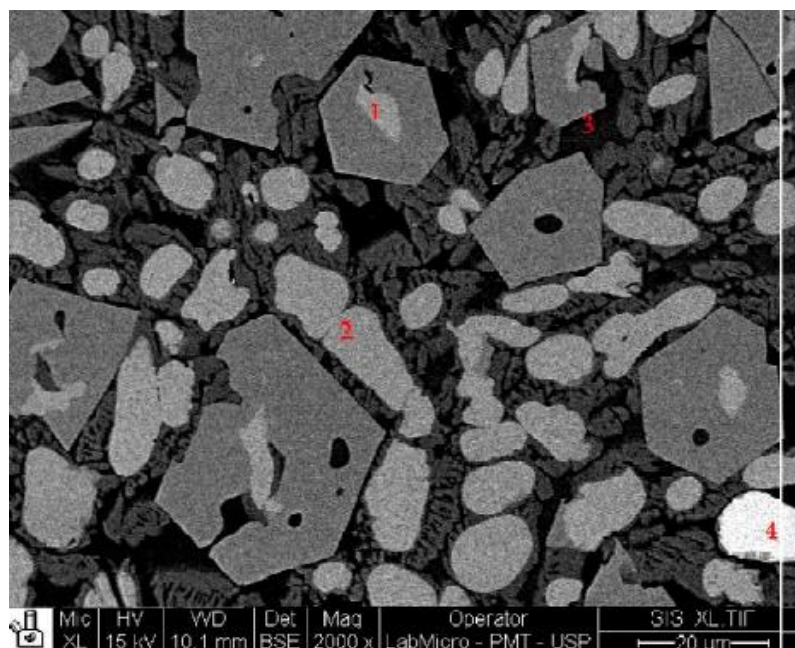


Tabela 8: Composição de quatro dos pontos destacados na figura 19. Microanálise EDX [21].

	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	V ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	MnO	FeO
1	0	0.5	1	1	0.3	0.4	0.2	0.3	11.8	2.2	0.1	0.8	81.4
2	0.4	0.8	0.8	1.4	0.7	0.6	0.3	0.2	4	0.9	0.2	0.8	89
3	0.2	1.7	1.3	31.7	1.3	0.2	1.5	5.1	0.8	0.4	0.4	1.3	54.3
4	0.5	1.4	1.9	33.3	1.7	0.7	1.9	12.9	0.6	0.3	0.2	1	43.8

O autor então faz análises das amostras selecionadas, e busca comparar suas descobertas com o conhecimento histórico da região, verificando compatibilidade dos dados obtidos com o que se sabe sobre os processos realizados, além de comparar com uma outra amostra de outra região e observar o que as semelhanças e diferenças trazem de informação. Ainda, utiliza-se um modelo estatístico para buscar padrões, que possam trazer as desejadas assinaturas de proveniência. O principal objetivo é observar se os dados de composição química por si só podem permitir a diferenciação da origem da amostra, Sítio de Sardinha ou Ipanema, através da comparação com os modelos estatísticos dos dois locais.

Finalmente, Rafael Rocha Maia chega à conclusão de que o método utilizado de análise química das inclusões de escória é promissor para a busca de assinaturas de proveniência, e sugere expansão do estudo, para um banco de amostras maior. Não foi possível obter uma assinatura química para os objetos provenientes da Fábrica de Ferro Ipanema, e não foi possível aplicar a hipótese estatística de Dillman para determinar uma assinatura química de um sítio histórico, e a aplicabilidade da hipótese para estudos desse campo é questionável.

3.4 Inclusões não metálicas em artefatos ferrosos (Elmer Antonio Mamani Calcina)

Como já mencionado anteriormente, em seu trabalho Élder Mamani Calcina utiliza técnicas de caracterização microestrutural para investigar amostras obtidas de quatro sítios arqueológicos, com o objetivo de estabelecer uma metodologia que permita identificar assinaturas de proveniência. O foco das análises são as inclusões não-metálicas presentes nas amostras. Os sítios de onde as amostras se originaram são: Fábrica de Ferro Ipanema (em Sorocaba), Ponte D. Pedro II (localizada na Bahia, mas produzida na Escócia pela *Mossend Iron Works*, no século XIX), sítio arqueológico de São Miguel das Missões (no Rio Grande do Sul) e sítio arqueológico de Afonso Sardinha (também da região de Sorocaba).

Neste trabalho, o autor encontra certos padrões na correlação dos teores de Óxido de Titânio e Óxido de Vanádio presentes na Wustita das inclusões de escória. Os resultados das amostras do sítio da Bahia e de Missões revelaram agrupamento significativo, o que não ocorreu nas amostras de Ipanema e Sardinha. Mas, ao complementar esta conclusão com análise hierárquica de conglomerados de resultados dos teores de MgO , TiO_2 , V_2O_5 , MnO e Al_2O_3 na wustita, foi possível agrupar os resultados das quatro origens diferentes. Ainda, o autor conclui um grau tecnológico mais avançado do processo utilizado no sítio de Ipanema, devido a uma menor fração volumétrica de inclusões de escória (cerca de 1%) se comparada à média dos outros sítios (4%).

3.5 Caracterização metalográfica de amostras da Fábrica de Ferro Ipanema (Érika Léon)

Em 2015, Érika León (LEÓN, 2015) estuda amostras produzidas na Fábrica de Ferro Ipanema em altos fornos, através de análise de macro e micrografias, medidas de frações de inclusões não metálicas e ensaios de micro dureza.

O trabalho já introduzido de Érika León foi apresentado em 2015 como trabalho de formatura para obtenção do diploma em Engenharia Metalúrgica e Materiais. Neste, cinco amostras são estudadas, de barras de ferro produzidas na Fábrica de Ferro Ipanema. A microestrutura das amostras é estudada através de macrografias, análise de tamanho de grão ferrítico, microdureza e caracterização dos variados tipos de inclusões de escória, observando a heterogeneidade das amostras. Essa heterogeneidade se manifesta principalmente na formação de regiões de alto e baixo carbono, sendo as de alto carbono concentradas na superfície, e na distribuição das inclusões não metálicas. Uma consequência mecânica da heterogeneidade da amostra, observada pela autora, é a variação da microdureza.

Nos resultados obtidos e mostrados no trabalho, não é possível observar ocorrências dos precipitados dentro da wustita. Uma possível razão para esse fato é de que alguma das etapas do processo de conformação de barras de ferro causava a eliminação dos precipitados dentro da wustita. Porém, o mais provável é que as análises da autora não tiveram o objetivo de observar os precipitados na wustita, e

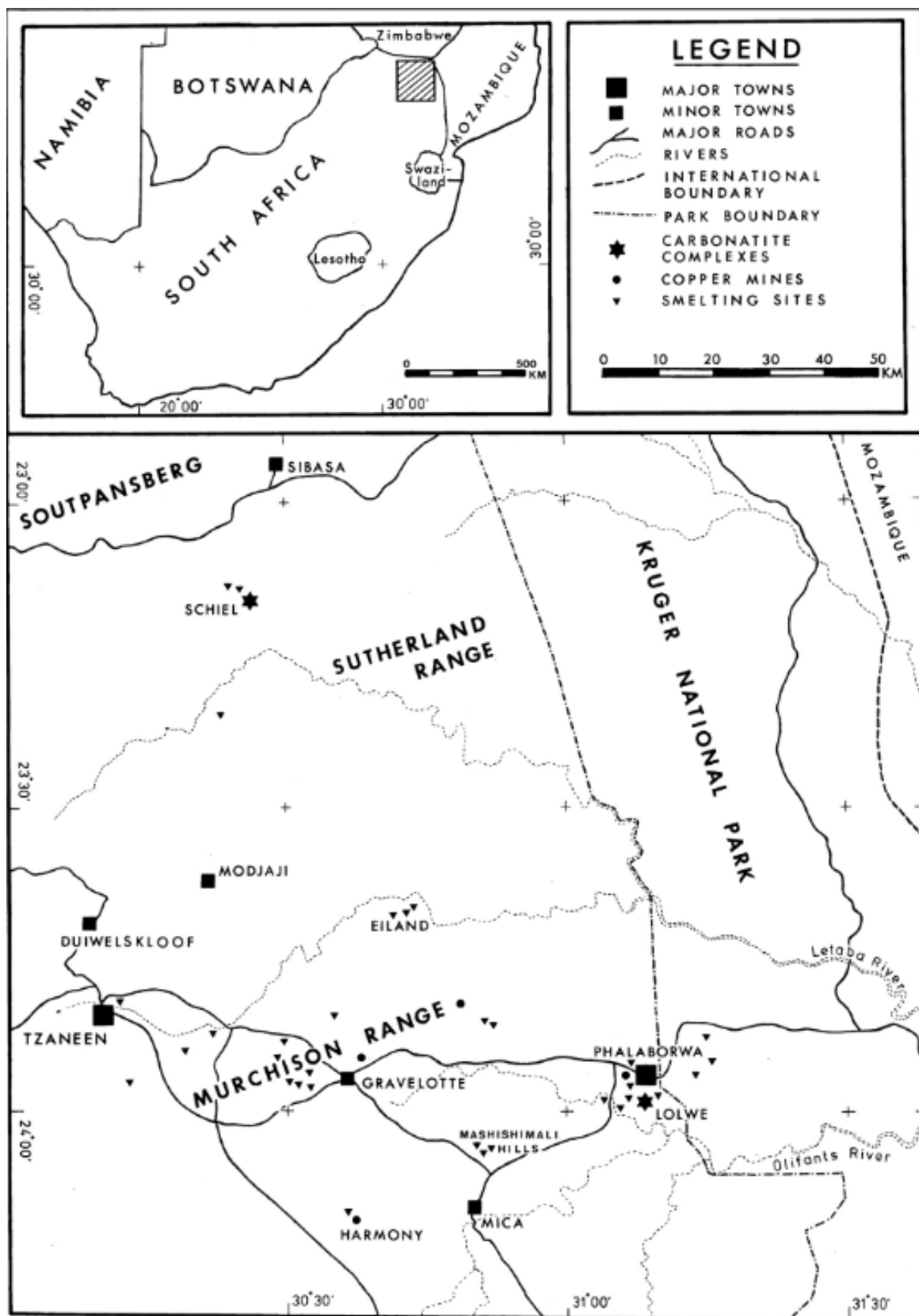
3.6 Redução de minérios de ferro na África do Sul (David J Killick)

O artigo “Redução de minérios de ferro de Magnetita e Magnetita-Ilmenita no norte de lowveld, África do Sul, de cerca do ano 1000 a cerca de 1880” (KILLICK, 2014) analisa o histórico de produção de objetos de ferro na região, buscando conectar amostras obtidas em diferentes sítios de produção aos minérios encontrados na

região, de forma a descobrir a origem do material utilizado em cada planta de redução. O autor visita a região, buscando conhecer os sítios e locais relevantes a seu trabalho, como fornos e sítios de fundição, minas, e pequenas cidades nos entornos, bem como coletar amostras para sua análise. Na figura 23 a seguir, observa-se um mapa da região visitada, que se encontra na fronteira entre a África do Sul, Moçambique e o Zimbábue.

Duas questões de destaque que são trazidas no artigo são que daquela região em específico a origem do minério pode ser descoberta, ou pelo menos estimada, pela fração de TiO_2 e V_2O_5 na escória, e que a maioria das amostras analisadas continham uma fração de mais de 2% de TiO_2 e então não poderiam ser utilizadas em altos fornos modernos. No processo direto de redução (*bloomery*, no texto original do autor), o TiO_2 se combina com óxidos de ferro e sílica formando escórias bem fluidizadas, não sendo reduzido, migrando quase que inteiramente para a escória, e de maneira similar se comporta o V_2O_5 . O trabalho ainda discute como a microestrutura da escória pode auxiliar na determinação da proveniência do minério.

Figura 23: Mapa da região visitada por David J Killick em seu trabalho, com destaque para as principais localidades mostradas e discutidas no trabalho [6].



Alguns dos minérios analisados eram primariamente compostos de magnetita (Fe_3O_4), outros continham finas camadas de magnetita alternada com ilmenita (FeTiO_3). Análises mostraram que os conteúdos dos minérios variavam de 14 a 25% em massa de TiO_2 e 0,75 a 1,41% de V_2O_5 . O trabalho passa então a analisar amostras de 43 sítios de fundição da região. As composições de minério, escória e areia são obtidas por fluorescência de raios X por dispersão em comprimento de onda (WD-XRF).

Em algumas das micrografias obtidas das amostras de um dos sítios (Figura 24), observou-se dendritas de wustita (Fe_{1-x}O) que continham pequenas manchas escuras, densamente agrupadas em seu interior. O autor não foi capaz de analisar precisamente a composição destas, porém com auxílio de análise de Microsonda eletrônica concluiu que continham alto teor de titânio, e supôs serem compostas de Ulvospinel (Fe_2TiO_4). A fase de wustita era rodeada por magnetita rica em titânio, que cristalizou depois da wustita no processo, conforme se observa na figura 24. Isso sugere a conclusão de que as manchas escuras no interior da wustita se precipitaram desta. É interessante observar que esses pequenos cristais escuros não tendem a se formar na fronteira das fases wustita-magnetita, indicando que talvez o titânio que precipita próximo à essa fronteira tende a ser “puxado” para a fase da magnetita. Ainda, há a presença de uma fase que se mostra mais escura, composta de faialita, um mineral de silicato combinado com ferro (Fe_2SiO_4), mas podendo também ser composta por kirschsteinita, mineral com composição CaFeSiO_4 , que também é um mineral de silicato com ferro, mas desta vez com presença de cálcio.

Figura 24: Micrografia de escória de um dos sítios (SPM4). A são cristais de ferro metálico, B é fase de wustita, C é magnetita rica em titânio e D é a faialita ou kirschsteinita [6]. A morfologia da região B é similar à observada por Rafael R. Maia em uma de suas amostras, mostrada na figura 17 região 3.

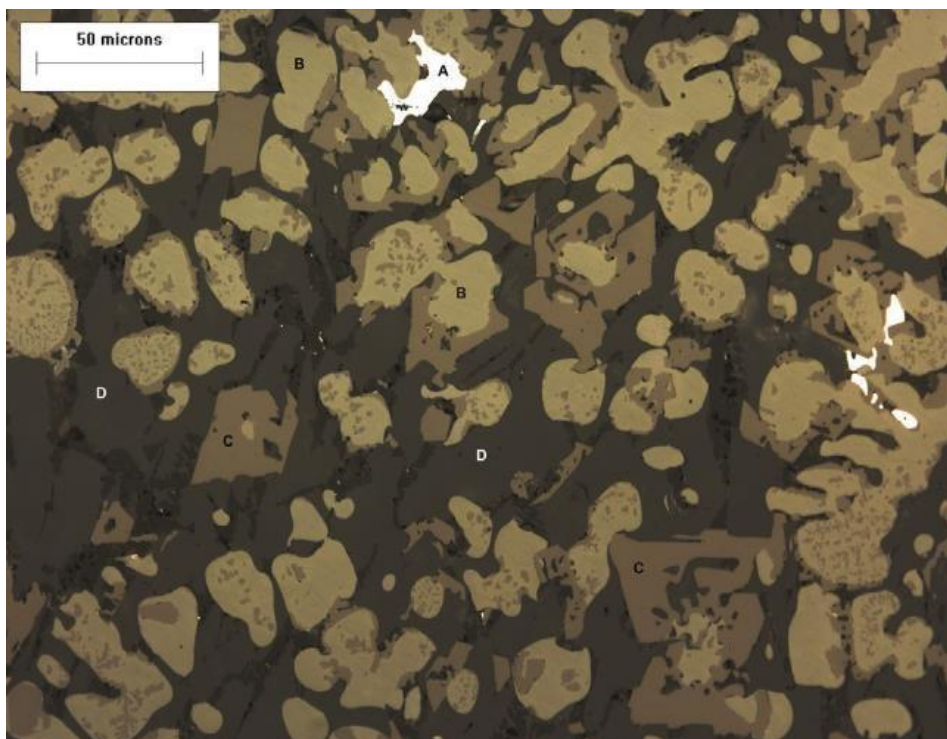
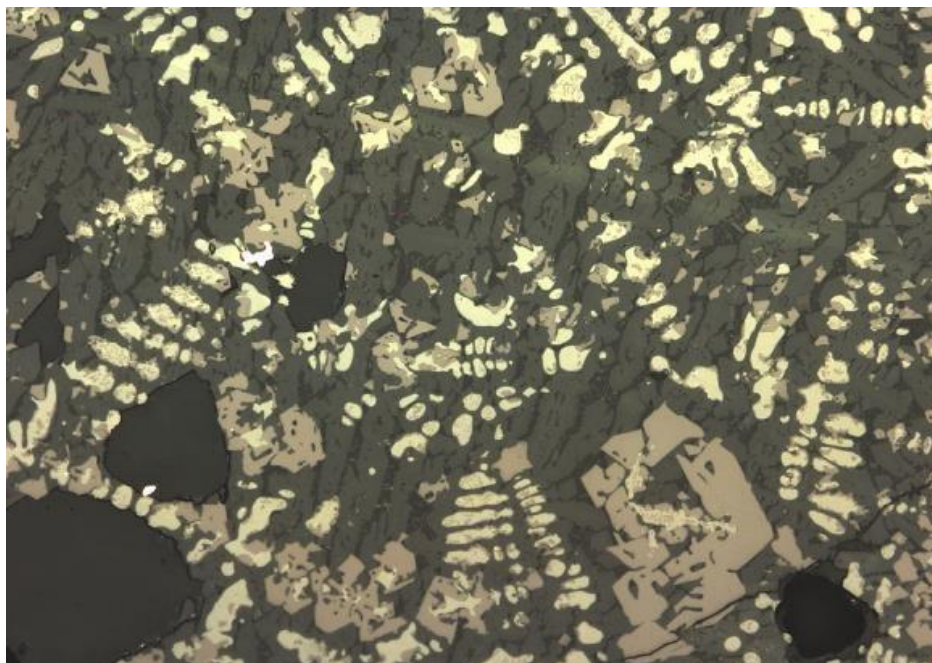


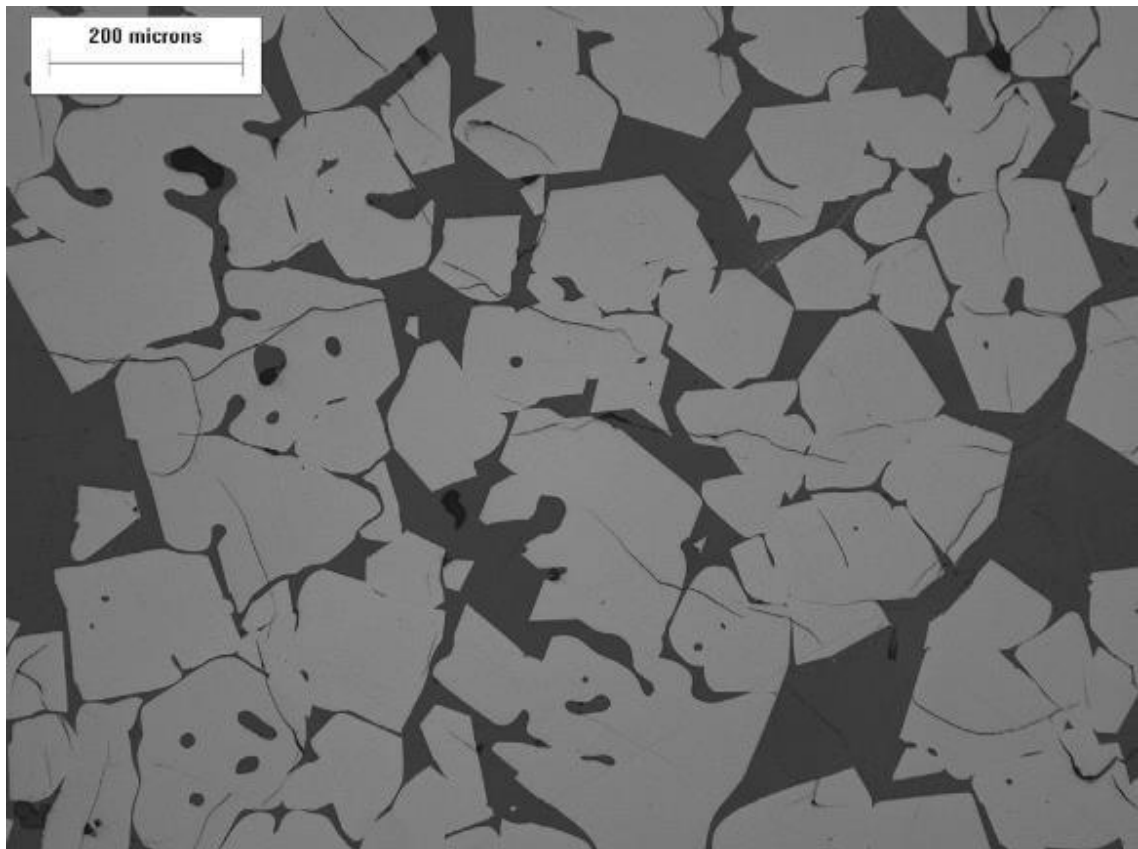
Figura 25: Microestrutura de escória de outro sítio (PQ1M) concordando com o comportamento da Figura 21 [6].



Outra micrografia de uma amostra de outro sítio, Figura 25, concorda com o comportamento observado na Figura 24. Novamente, observa-se as dendritas de wustita, rodeada por magnetita rica em titânio, e novamente com cristais escuros em seu interior.

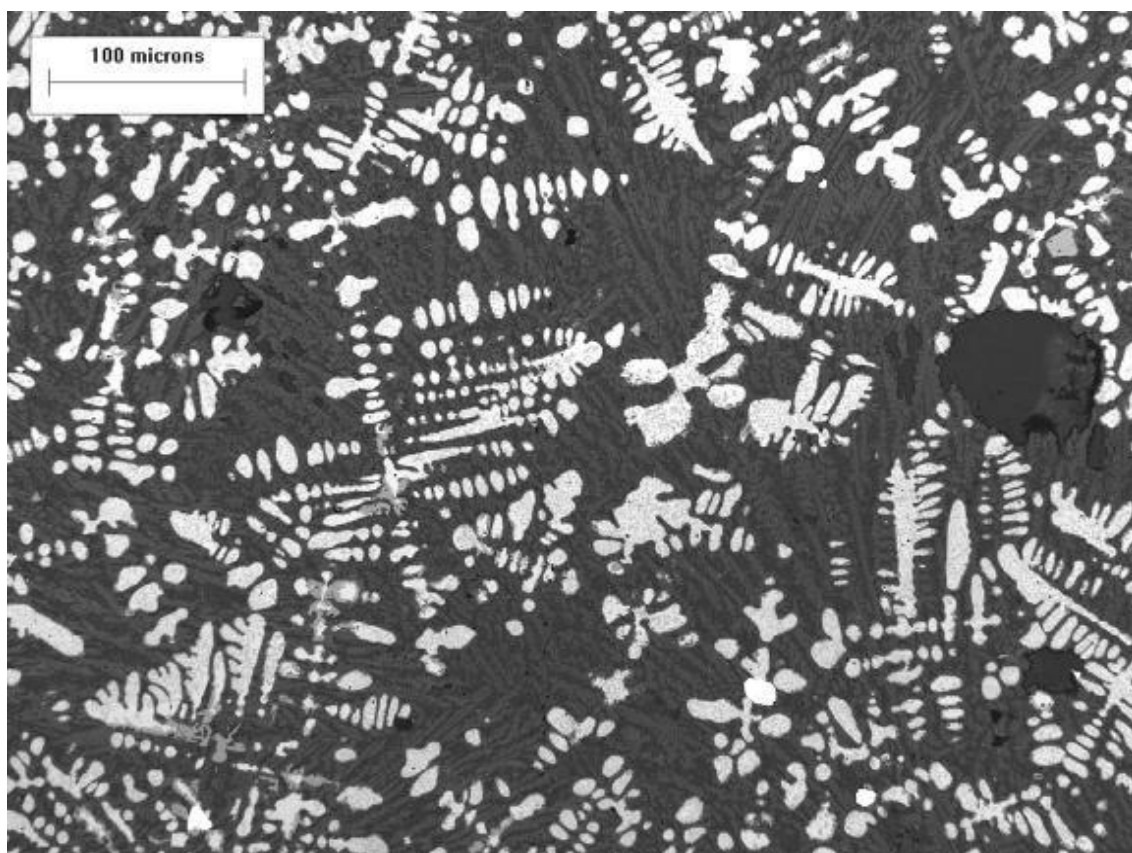
Uma terceira micrografia já mostra uma estrutura diferente, na figura 26. Esta tem origem em um outro sítio. A microestrutura é bem diferente, e não mais se observa a wustita, ou microcristais no interior de uma das fases, indicando um comportamento diferente de cristalização e precipitação. Nesta, há uma fase primaria, composta de cristais cúbicos subédricos e octaédricos de Ulvospinel, e material intersticial de dendritas de silicato vitrificado.

Figura 26: Micrografia de escória do sítio GR4M, da região de Murchison [6].



Observando agora a figura 27, há um comportamento similar à das figuras 24 e 25, mas com uma dinâmica diferente. Novamente, dendritas de wustita se formam, rodeadas de uma outra fase composta de láctes de faialita ou kirschsteinita. Desta vez, o autor conclui com segurança que os microcristais no interior das dendritas são de magnetita rica em titânio.

Figura 27: Micrografia de escória do sítio VS2M [6].



O foco do trabalho de David J Killick então é utilizar a composição da escória e combiná-la com os conhecimentos dos minérios encontrados na região do norte da África do Sul para concluir a região de onde veio cada matéria prima. A microestrutura serve como uma ferramenta adicional, para refinar esse estudo aumentando sua precisão e também para entender os processos pelos quais passaram as escórias das amostras. O autor tenta ainda inferir quais processos, além da metalurgia, foram

envolvidos para deixar a escória com a microestrutura observada, como a causa da presença do cálcio em uma das escórias.

4. Materiais e métodos

As amostras utilizadas no trabalho são duas amostras sintéticas de escórias, produzidas com o objetivo de simular a composição e o comportamento de escórias da Fábrica de Ferro de Ipanema, da época em que realizou suas operações, e uma amostra de barra de ferro retirada do sítio arqueológico de Ipanema. As amostras fazem parte da Coleção Hubertus Colpaert, um acervo do laboratório Hubertus Colpaert do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, tendo as escórias sintéticas sido produzidas e tratadas termicamente por Rafael Rocha Maia.

A amostra 154 é um pedaço de barra de ferro que foi retirada de dentro do forno da Fábrica de Ferro Ipanema. A origem desta amostra está mostrada na figura 28 a seguir. A barra de ferro faz parte da estrutura do forno, ficando confinada na pedra de 1818 a 1865, quando ocorreu a construção da cavilha para melhor circulação de oxigênio, expondo parte da estrutura do forno.

As amostras 195, 198 e 199 são de composição similar, sendo a amostra 198 resfriada rapidamente, em gotejamento ao ar, a 195 resfriada a ar, e a 199 resfriada lentamente, em forno.

Figura 28: Origem da amostra 154. Estrutura de ferro do forno de Ipanema. A ponta de ferro ficou exposta no interior do forno após uma reforma realizada em 1866, para construção da cavilha entre os fornos.



A composição que se almejava obter nas amostras sintéticas é a mostrada na tabela 9 a seguir. Esta composição, porém, não foi atingida, sendo as composições reais mostradas também na tabela 9. Os materiais utilizados na síntese das escórias são mostrados na figura 29, juntamente com o cadinho. Optou-se por utilizar um cadinho de ferro, para se aproximar das condições utilizadas na Fábrica de Ferro de Ipanema à época, e colocou-se um segundo cadinho de alumina protegendo-o externamente, caso o de ferro falhasse e ocorresse vazamento de material. O cadinho de ferro tem diâmetro externo de quatro centímetros, diâmetro interno de três centímetros e altura de cinco centímetros, sendo usado especificamente para se utilizar neste experimento. Para a síntese de cerca de 15 gramas de escória, foram utilizados 7,77g de Fe_2O_3 ; 2,72g de Fe; 1,98g de SiO_2 ; 0,14g de CaO; 1,83g de $\text{CaO}_3\text{P}_2\text{O}_5$; 0,105g de TiO_2 e 0,255g de V_2O_5 . Não foi realizada difração de raios-X das escórias sintéticas para se observar as composições devido à baixa disponibilidade de material.

Tabela 9: Composição almejada para as escórias sintéticas, em % atômica.

Composições	O	Fe	Ti	V	Al	Si	P K	CaK
Planejada	56	29,5	0,3	0,6	0,6	6,7	2,4	4,2
Real 195	56	26,7	0,4	1,0	1	6,7	3,4	4,8
Real 198	54	26,2	0,4	0,7	3,2	9,1	2,4	4,3
Real 199	55	28,5	0,3	0,7	2,9	7,1	2,4	4,1

Figura 29: Amostras de materiais utilizados na síntese das escórias, e o cadinho utilizado. O cadinho é de ferro, e foi protegido externamente por um segundo cadinho de alumina. Os compostos utilizados foram Fe_2O_3 , F_2 , V_2O_5 , CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 e $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$.



Devido à pandemia do Covid-19 de 2020/2021, houve dificuldade para acessar os laboratórios e realizar as análises. Por consequência, os dados utilizados são de diversas análises realizadas em um longo período, não apresentando, por tanto, grande consistência entre as decisões tomadas no momento da análise. Por exemplo, algumas delas foram feitas em porcentagens em massa de óxido, outras em porcentagens molares de óxido, algumas ainda em porcentagens atômicas. Na discussão dos resultados obtidos, esses resultados foram recalculados para

porcentagens atômicas quando necessário, além da remoção de alguns elementos das análises, como o Carbono/CO₂, com os devidos ajustes. As análises das amostras 195, 198 e 199 foram realizadas por Rafael Rocha Maia.

As amostras foram analisadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), com detector de elétrons retro espalhados de alto contraste com baixa voltagem (vCD, do inglês *low voltage High Contrast Detector*), com voltagem em torno de 20.00 kV e distância de trabalho (*working distance*) em torno de 11,9 mm. O modelo do microscópio utilizado foi o FEG-Inspect 50, do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP, no Laboratório de Microscopia Eletrônica.

Foram analisadas por espectroscopia de raio X por dispersão de energia (EDS, do inglês *Energy Dispersive Spectroscopy*), utilizando o método sem padrão (*standardless*), que é a análise dos dados de composições quantitativas obtidas diretamente da máquina, sem necessidade de padronizar os dados. Os resultados são identificados por um simples código que indica de qual EDS realizado na amostra ele é, uma letra que indica se a análise foi por Área ou por Ponto (spot), e um número originado da ordem em que foi realizado. Por exemplo, 3S6 da 154 vem do terceiro EDS realizado na amostra 154, é um ponto (S, de spot) e é o 6º ponto medido.

Os dados obtidos na análise por EDS foram analisados através de agrupamento utilizando o software PAST (*Paleontological Statistics software package for education and data analysis. Palaeontologia Electronica*, versão 4.03), que permite análise estatística dos dados, comparando-os e agrupando-os de acordo com critérios matemáticos. Utilizando uma fase conhecida, como um tipo de calibração do software, é possível escolher o método de agrupamento mais próximo do ideal, que é aquele que irá agrupar a fase conhecida satisfatoriamente. Nas análises realizadas, há duas

fases que podem ser caracterizadas visualmente com certa facilidade, que são a wustita e o precipitado, objeto de estudo deste trabalho.

5. Resultados obtidos

Os resultados das análises da amostra 154 estão em porcentagem molar de elemento, ao contrário das análises das amostras 195, 198 e 199 que estão em porcentagem em massa de óxido. Ao término das discussões isoladas sobre os resultados de cada amostra, os resultados em porcentagem em massa de óxido serão convertidos para porcentagem atômica de elementos.

5.1 EDS da amostra 154

Nas figuras 31 a 40 a seguir são mostradas as análises de EDS realizadas na amostra 154 (pedaço de barra retirado do forno de Ipanema). 5 análises foram realizadas, totalizando 57 resultados, dos quais seis são áreas e 51 são pontos (spots). Para auxiliar a visualização, é mostrada inicialmente a imagem limpa da área, somente a região antes da marcação dos pontos e áreas, e em seguida é mostrada a mesma figura, mas com a marcação das áreas e pontos. Dessa forma, é facilitada a visualização da microrregião onde foi feita análise, uma vez que a imagem fica visualmente poluída com todas as indicações de pontos e áreas. Após cada par de imagens (sem e com marcações), é mostrada a tabela com os resultados obtidos na análise (tabelas 10 a 14).

Figura 30: Região da amostra onde foram realizadas as análises do EDS 1 da amostra 154. Aumento de 8000X.

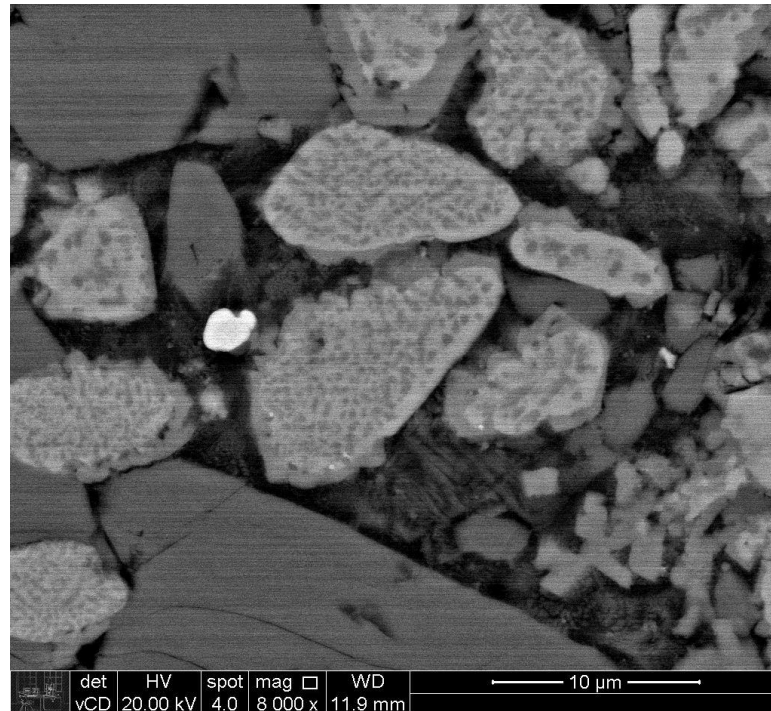


Figura 31: Pontos e áreas do EDS 1 da amostra 154. Aumento de 8000X.

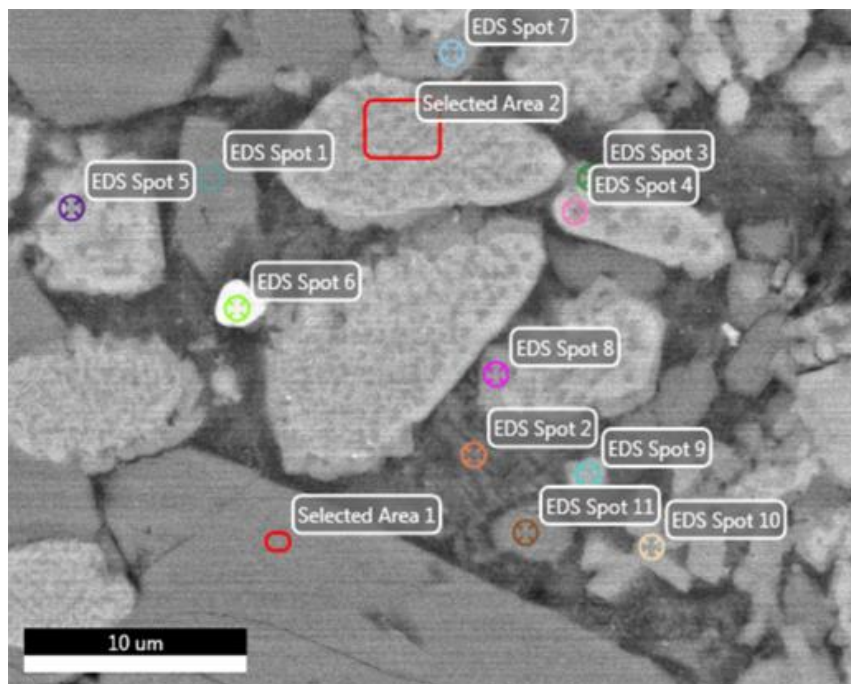


Tabela 10: Resultados da análise do EDS 1 da amostra 154. Os números da tabela são em porcentagens atômicas. No ponto 2, por erro de operação, os elementos sódio e magnésio não foram incluídos na análise.

Local	O K	FeK	TiK	V K	NaK	MgK	AlK	SiK	P K	K K	CaK	MnK
Área 1	55,0	26,6	0,1	0,1	0,8	1,0	0,3	14,1	0,1	0,1	1,5	0,2

Área 2	49,8	41,4	3,1	0,8	1,3	0,4	1,2	0,8	0,1	0,2	0,5	0,3
Ponto 1	55,2	25,6	0,1	0,0	0,7	0,8	0,5	14,1	0,4	0,1	2,4	0,1
Ponto 2	56,6	15,0	0,2	0,0	-	-	3,5	13,4	1,8	2,2	7,3	0,0
Ponto 3	53,8	23,5	4,2	0,7	1,1	0,4	3,6	5,7	1,6	0,9	4,4	0,2
Ponto 4	50,2	41,6	2,9	0,5	0,7	0,2	1,7	1,1	0,2	0,2	0,6	0,2
Ponto 5	50,0	42,1	2,5	0,4	1,8	0,5	1,3	0,6	0,1	0,2	0,3	0,2
Ponto 6	9,3	81,6	0,5	0,2	1,0	0,4	1,3	3,4	0,3	0,6	1,2	0,3
Ponto 7	54,2	31,4	8,1	0,7	0,6	0,2	2,8	0,8	0,1	0,3	0,6	0,2
Ponto 8	53,3	31,8	6,3	0,5	0,6	0,1	3,1	2,2	0,2	0,4	1,4	0,1
Ponto 9	52,7	23,0	4,4	0,6	1,9	1,0	4,8	6,6	0,8	1,2	2,9	0,2
Ponto 10	53,9	29,4	8,1	0,7	1,0	0,3	3,7	1,7	0,1	0,3	0,7	0,2
Ponto 11	55,7	22,0	0,1	0,0	0,4	0,3	1,3	13,6	1,1	0,6	4,8	0,1
Média	50,0	33,5	3,1	0,4	1,0	0,5	2,2	6,0	0,5	0,6	2,2	0,2

Figura 32: Região da amostra onde foram realizadas as análises do EDS 2 da amostra 154. Aumento de 11999X.

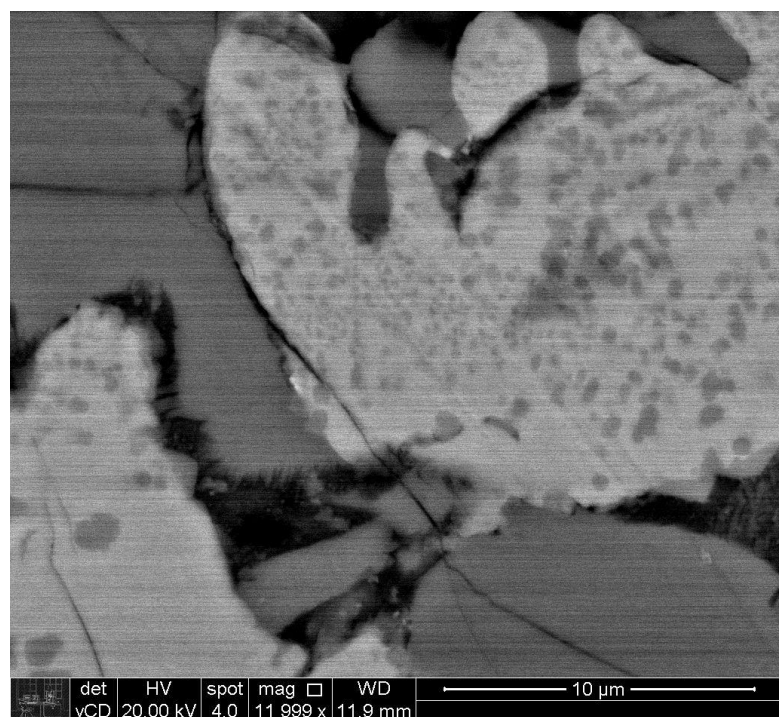


Figura 33: Pontos e áreas do EDS 2 da amostra 154. Aumento de 11999X.

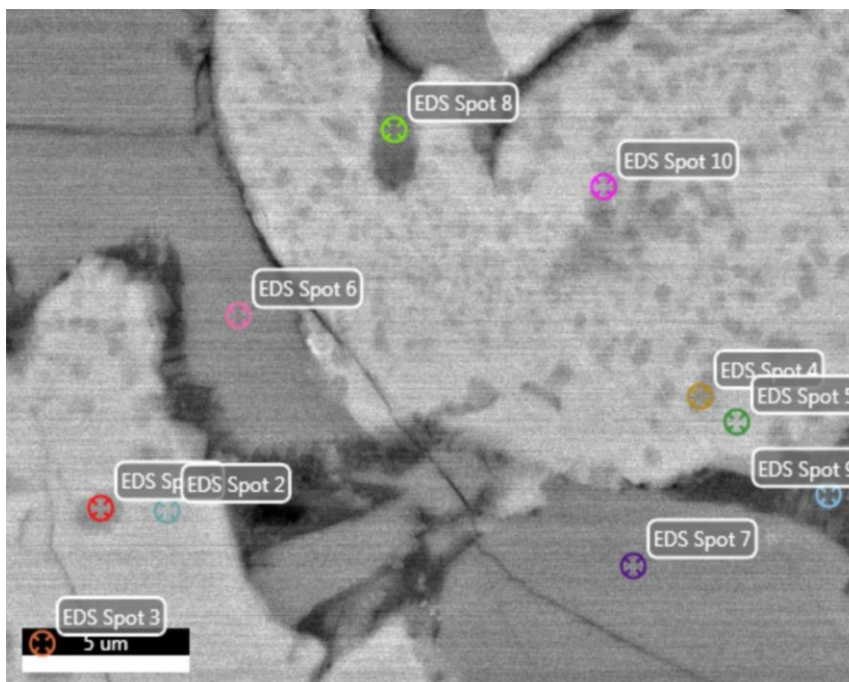


Tabela 11: Resultados da análise do EDS 2 da amostra 154. Os números da tabela são em porcentagens atômicas.

Local	O K	FeK	TiK	V K	NaK	MgK	AlK	SiK	P K	K K	CaK	MnK
Ponto 1	47,9	43,3	3,2	1,0	0,9	0,3	2,2	0,4	0,1	0,1	0,3	0,2
Ponto 2	48,4	47,7	0,7	0,4	1,1	0,4	0,3	0,4	0,1	0,2	0,3	0,2
Ponto 3	46,6	44,1	3,5	1,4	1,0	0,3	1,9	0,3	0,1	0,2	0,3	0,3
Ponto 4	49,3	41,7	3,4	1,1	1,0	0,5	1,6	0,4	0,1	0,3	0,3	0,4
Ponto 5	46,5	47,3	0,8	0,5	2,5	1,1	0,2	0,4	0,3	0,0	0,3	0,3
Ponto 6	55,0	26,2	0,2	0,1	0,5	1,6	0,3	14,1	0,2	0,3	1,3	0,3
Ponto 7	55,2	26,4	0,1	0,1	0,9	1,2	0,3	13,9	0,1	0,4	1,2	0,2
Ponto 8	52,9	31,0	1,1	0,4	0,4	0,8	0,5	9,4	0,8	0,2	2,4	0,2
Ponto 9	58,2	12,1	0,4	0,1	0,1	0,0	4,2	12,1	1,9	2,7	8,2	0,0
Ponto 10	47,9	47,2	2,6	0,8	0,4	0,1	0,5	0,1	0,0	0,1	0,2	0,2
Média	50,8	36,7	1,6	0,6	0,9	0,6	1,2	5,2	0,4	0,4	1,5	0,2

Figura 34: Região da amostra onde foram realizadas as análises do EDS 3 da amostra 154. Aumento de 6000X.

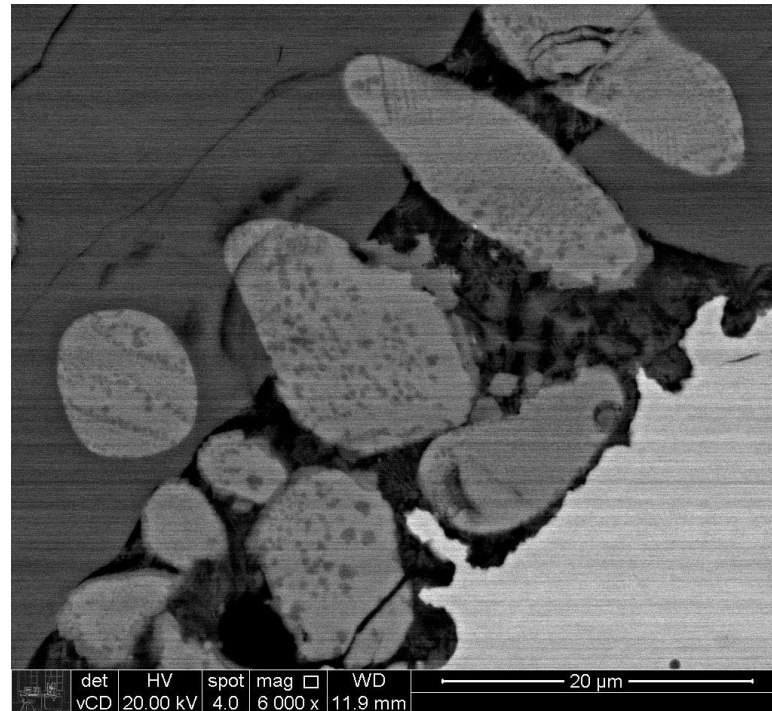


Figura 35: Pontos e áreas do EDS 3 da amostra 154. Aumento de 6000X.

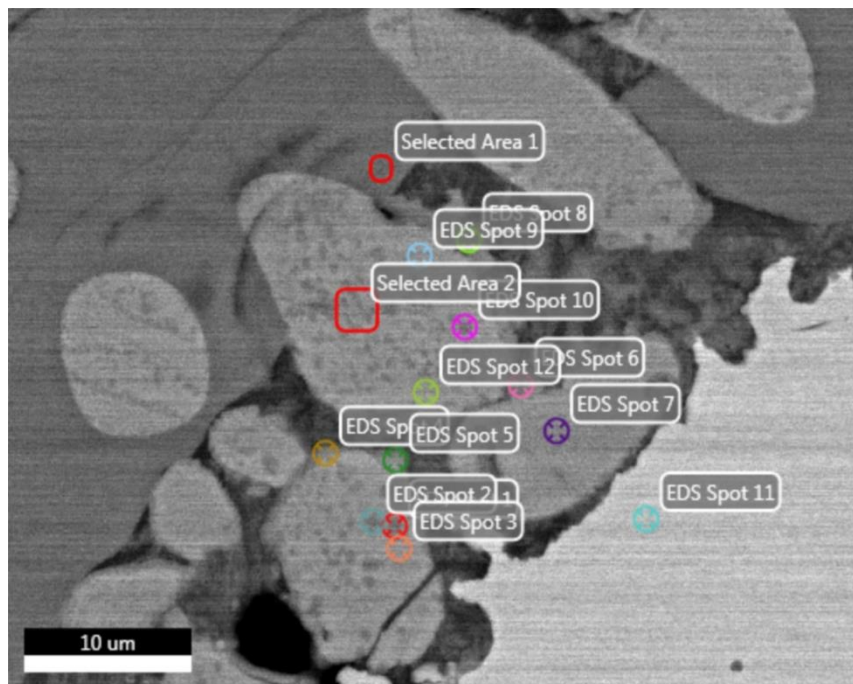


Tabela 12: Resultados da análise do EDS 3 da amostra 154. Os números da tabela são em porcentagens atômicas.

Local	O K	FeK	TiK	V K	NaK	MgK	AlK	SiK	P K	K K	CaK	MnK
Área 1	56,4	25,6	0,2	0,2	0,6	0,9	0,3	13,8	0,1	0,2	1,5	0,3
Área 2	49,7	43,3	2,4	0,9	1,0	0,5	0,9	0,5	0,1	0,2	0,2	0,2

Ponto 1	46,9	45,5	2,6	0,8	0,7	0,3	1,5	0,5	0,1	0,3	0,5	0,3
Ponto 2	48,8	43,0	3,1	1,0	1,0	0,3	1,5	0,3	0,1	0,2	0,3	0,3
Ponto 3	48,7	47,6	0,5	0,3	1,0	0,4	0,3	0,3	0,2	0,2	0,3	0,3
Ponto 4	54,0	24,6	3,9	0,6	1,3	0,7	3,8	5,9	1,0	1,0	3,1	0,2
Ponto 5	50,0	35,1	4,5	1,0	1,4	0,3	3,7	2,4	0,2	0,4	0,9	0,2
Ponto 6	54,1	31,8	6,7	0,6	0,6	0,4	2,5	1,6	0,3	0,2	1,1	0,2
Ponto 7	48,4	46,8	2,1	0,6	0,6	0,2	0,5	0,2	0,0	0,2	0,2	0,3
Ponto 8	52,2	31,6	7,4	1,1	1,0	0,3	4,3	1,1	0,2	0,3	0,5	0,1
Ponto 9	50,2	46,5	0,6	0,4	0,6	0,3	0,3	0,3	0,1	0,2	0,3	0,2
Ponto 10	49,7	45,5	2,1	0,7	0,5	0,2	0,6	0,2	0,1	0,2	0,2	0,2
Ponto 11	4,5	91,0	0,3	0,3	1,9	0,5	0,3	0,3	0,2	0,2	0,2	0,4
3S12	48,8	48,0	0,6	0,4	0,7	0,4	0,3	0,4	0,1	0,2	0,1	0,1
Média	47,3	43,3	2,6	0,6	0,9	0,4	1,5	2,0	0,2	0,3	0,7	0,2

Figura 36: Região da amostra onde foram realizadas as análises do EDS 4 da amostra 154. Aumento de 6001X.

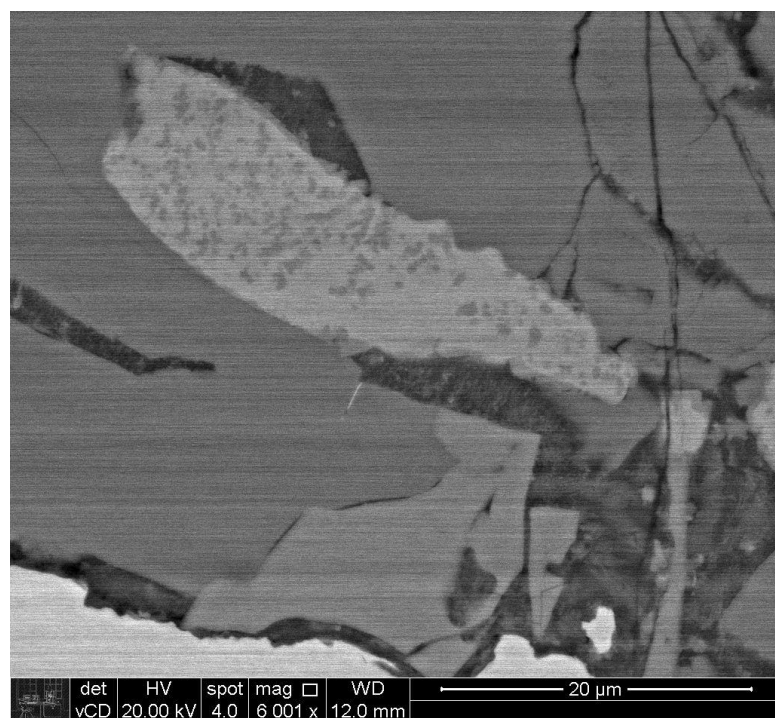


Figura 37: Pontos e áreas do EDS 4 da amostra 154. Aumento de 6001X.

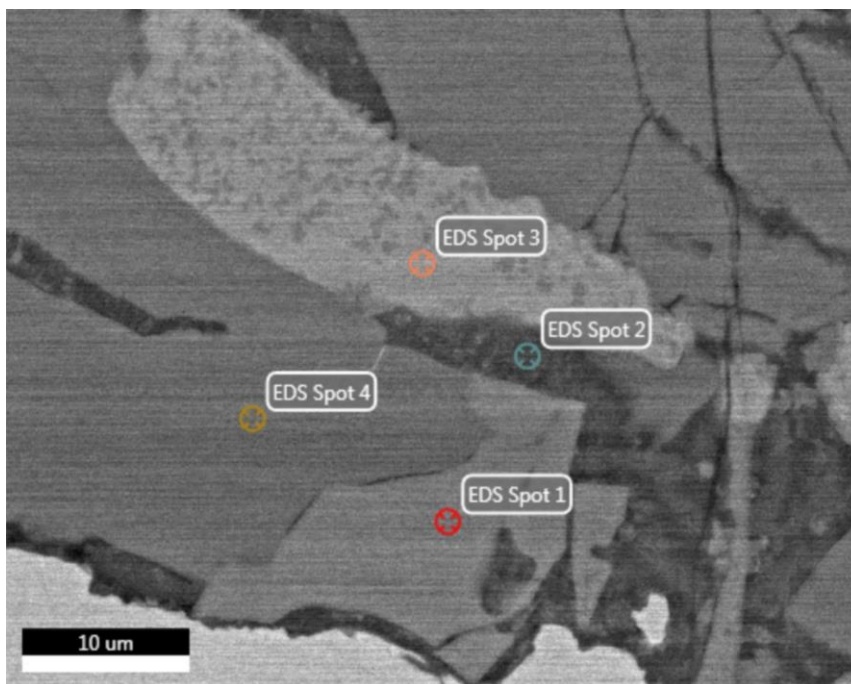


Tabela 13: Resultados da análise do EDS 4 da amostra 154. Os números da tabela são em porcentagens atômicas.

Local	O K	FeK	TiK	V K	NaK	MgK	AlK	SiK	P K	K K	CaK	MnK
Ponto 1	52,0	31,6	9,5	1,6	1,0	0,4	3,0	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3
Ponto 2	56,5	11,2	0,2	0,1	0,1	0,0	5,0	12,2	3,3	2,7	8,6	0,1
Ponto 3	48,0	47,9	0,6	0,4	1,1	0,4	0,3	0,4	0,1	0,2	0,2	0,3
Ponto 4	55,1	26,1	0,2	0,2	0,7	2,1	0,2	14,0	0,1	0,2	0,8	0,4
Média	52,9	29,2	2,6	0,6	0,7	0,7	2,1	6,7	0,9	0,8	2,4	0,2

Figura 38: Região da amostra onde foram realizadas as análises do EDS 5 da amostra 154. Aumento de 12000X.

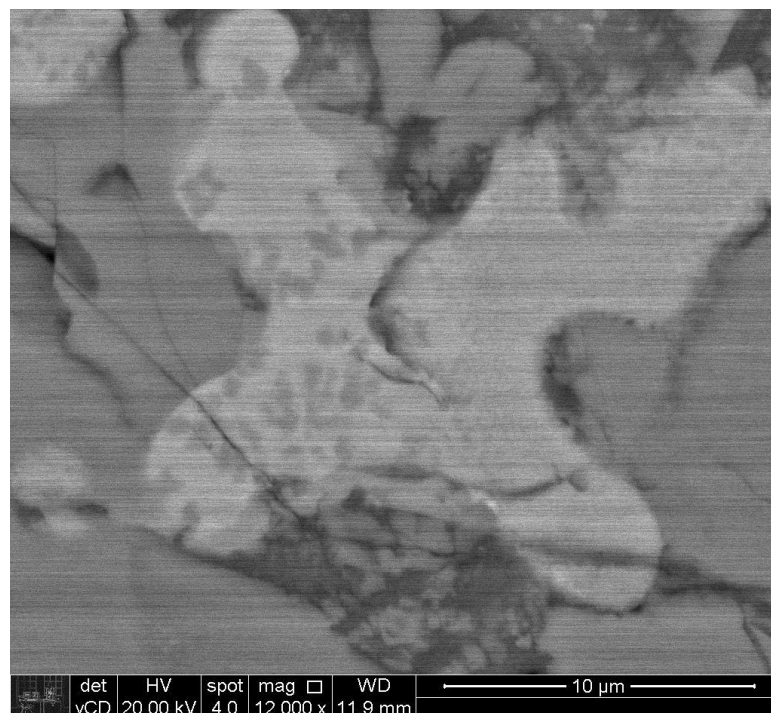


Figura 39: Pontos e áreas do EDS 5 da amostra 154. Aumento de 12000X.

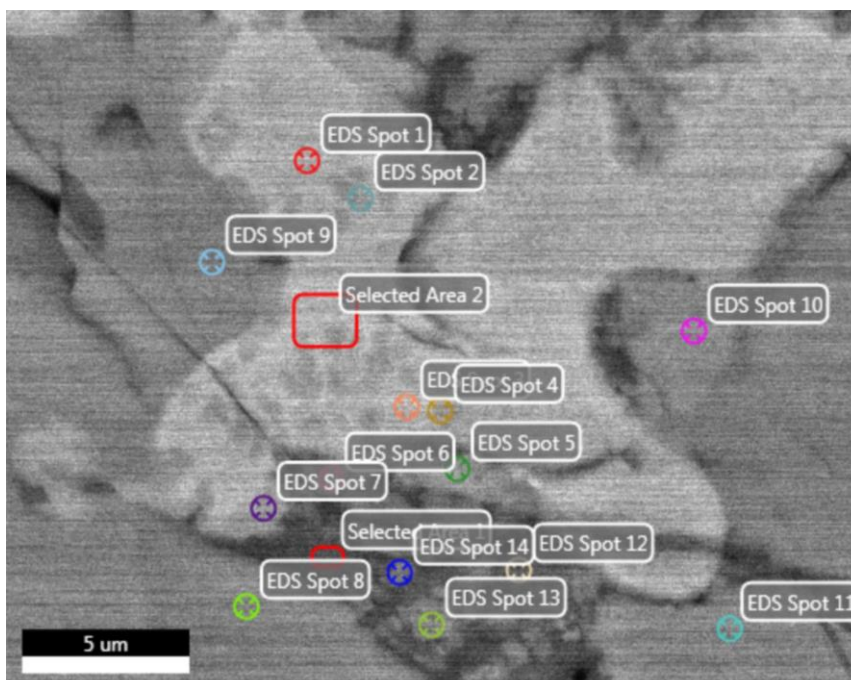


Tabela 14: Resultados da análise do EDS 5 da amostra 154. Os números da tabela são em porcentagens atômicas.

Local	O K	FeK	TiK	V K	NaK	MgK	AlK	SiK	P K	K K	CaK	MnK
Área 1	59,0	8,4	0,3	0,0	0,5	0,2	3,5	8,6	6,0	2,4	11,1	0,0
Área 2	48,3	43,1	1,7	0,6	0,7	0,7	1,4	2,2	0,3	0,2	0,6	0,3
Ponto 1	49,3	45,7	1,1	0,5	1,1	0,3	0,4	0,5	0,1	0,2	0,2	0,4
Ponto 2	47,1	41,0	5,1	1,6	1,2	0,4	2,1	0,4	0,1	0,4	0,4	0,4
Ponto 3	46,4	49,5	1,0	0,5	0,7	0,3	0,4	0,4	0,1	0,2	0,2	0,2
Ponto 4	45,0	50,0	1,1	0,7	1,0	0,4	0,5	0,4	0,1	0,3	0,3	0,4
Ponto 5	55,7	25,7	5,5	0,6	1,3	0,4	5,8	3,0	0,1	0,6	1,1	0,2
Ponto 6	55,7	26,9	4,3	0,6	0,9	0,3	5,2	3,6	0,2	0,6	1,9	0,2
Ponto 7	51,2	35,2	4,7	0,9	0,9	0,4	3,3	1,6	0,4	0,3	1,1	0,2
Ponto 8	56,9	24,3	0,2	0,1	0,4	1,0	0,7	13,2	0,6	0,4	2,1	0,2
Ponto 9	55,0	26,6	0,3	0,2	0,4	1,7	0,2	14,1	0,1	0,2	0,8	0,4
Ponto 10	55,7	25,3	0,3	0,2	0,9	1,3	0,5	13,8	0,2	0,2	1,2	0,4
Ponto 11	56,2	24,5	0,3	0,2	1,1	1,9	0,5	13,8	0,2	0,2	1,0	0,3
Ponto 12	61,1	7,3	0,2	0,1	0,0	0,0	3,9	9,3	4,8	2,8	10,4	0,1
Ponto 13	56,1	14,5	0,2	0,1	0,1	0,1	5,0	13,2	2,1	2,8	5,8	0,1
Ponto 14	57,1	7,9	0,4	0,2	0,6	0,3	4,7	10,5	5,1	3,1	10,1	0,2
Média	53,5	28,5	1,7	0,4	0,7	0,6	2,4	6,8	1,3	0,9	3,0	0,2

5.2 EDS da amostra 195

Na amostra 195, seis pontos e uma área foram analisados. O aspecto geral da amostra é mostrado na figura 41, e os locais onde o ponto de cada EDS foi selecionado são mostrados nas figuras 42 a 48. A tabela 15 a seguir mostra os resultados obtidos nas análises, em porcentagens molares de óxidos. Os pontos 1 e 2 são em precipitados, e a área 1 é wustita. Nas análises, a cruz amarela é o centro da figura, enquanto a cruz verde indica o local analisado. Nesta amostra, foi realizado tratamento térmico a 1000 °C por três horas, e os precipitados não dissolveram.

Tabela 15: Resultados obtidos no EDS da amostra 195. *O resultado para óxido de ferro do spot 6 foi obtido para FeO (wustita) e não para Fe₂O₃.

Amostra 195	Fe ₂ O ₃	V ₂ O ₅	TiO ₂	Al ₂ O ₃	CO ₂	SiO ₂	P ₂ O ₅	CaO
Área 1	96,9	1,9	1,3					
Spot 1	61,3	16,0	14,9	7,9				
Spot 2	49,7	10,2	8,1	5,2	25,1	1,8		
Spot 3	11,3	0,7			19,4	7,3	16,6	44,8
Spot 4	6,6	1,1			15,9	2,0	20,2	54,4
Spot 5	5,7				22,1	4,7	17,8	49,7
Spot 6	58,4*					34,0	1,1	6,5

Figura 40: Amostra 195, aspecto geral. Aumento de 400x.

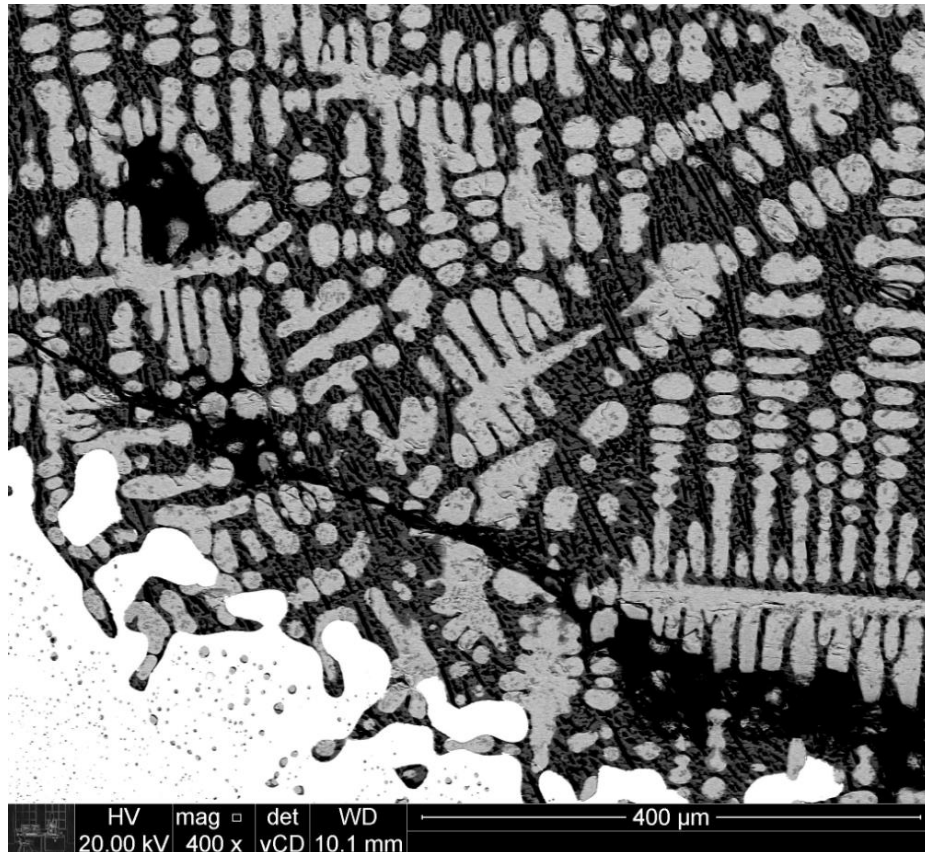


Figura 41: Ponto(spot) 1 da amostra 195. Aumento de 6000x.

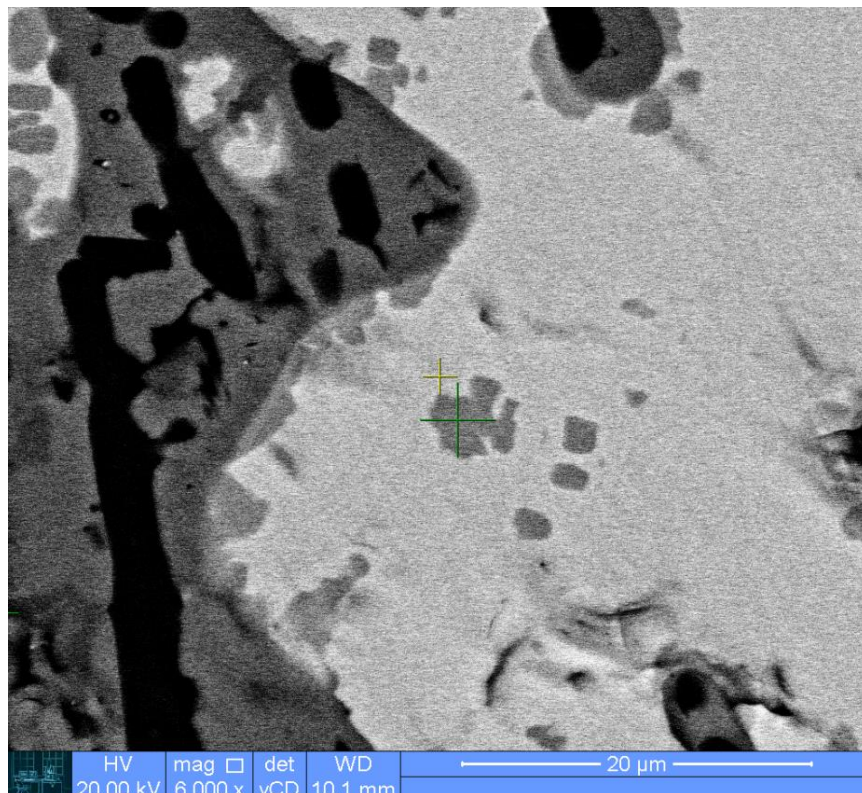


Figura 42: Ponto(spot) 2 da amostra 195. Aumento de 6000x.

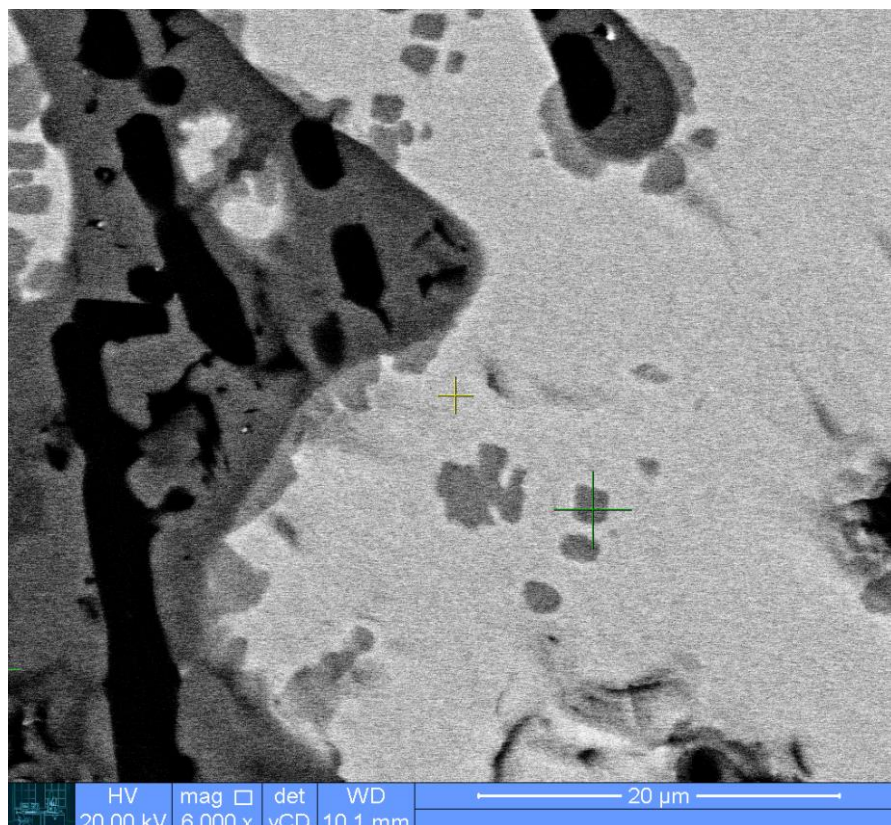


Figura 43: Ponto(spot) 3 da amostra 195. Aumento de 6000x.

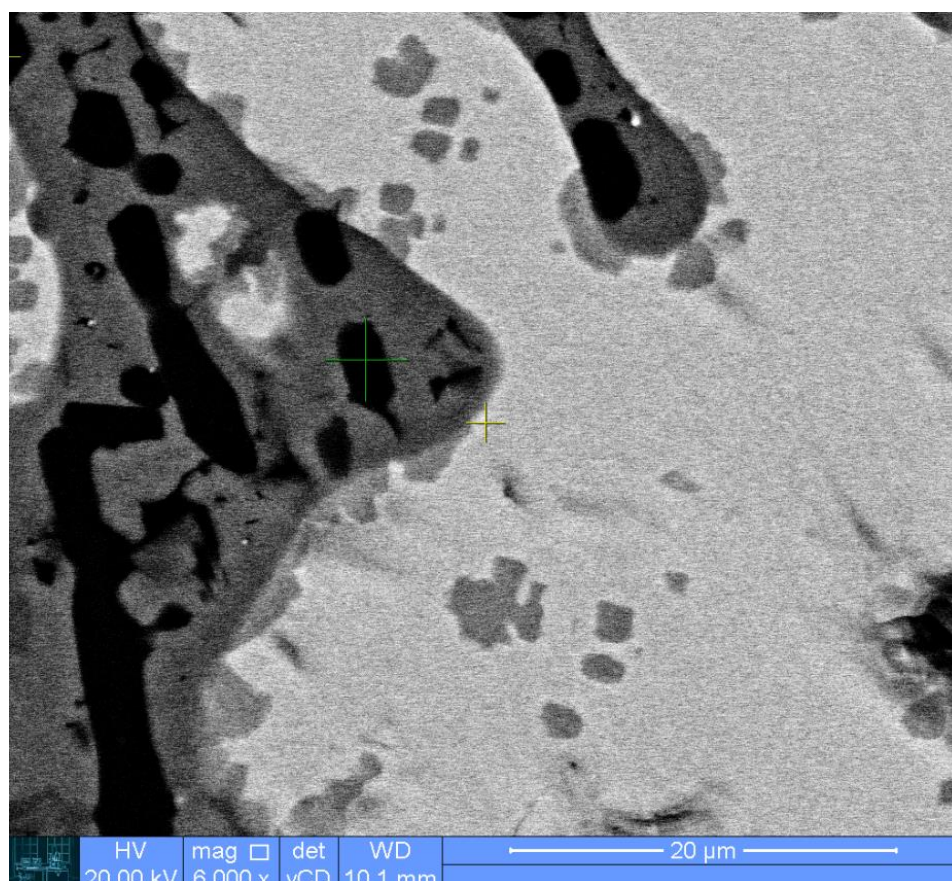


Figura 44: Ponto(spot) 4 da amostra 195. Aumento de 6000x.

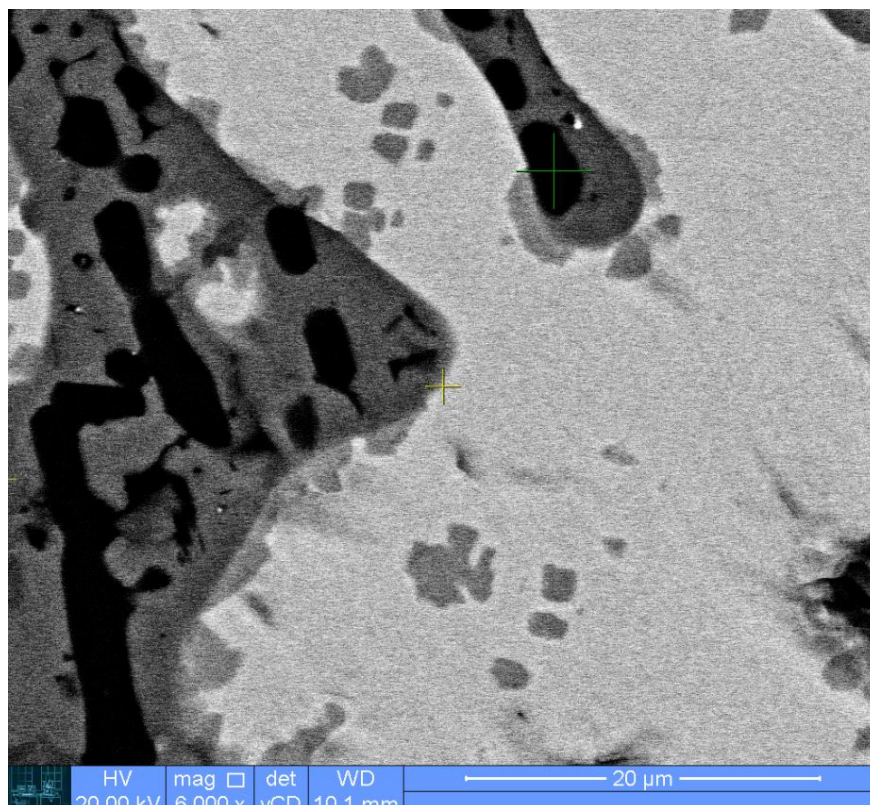


Figura 45: Ponto(spot) 5 da amostra 195. Aumento de 6000x.

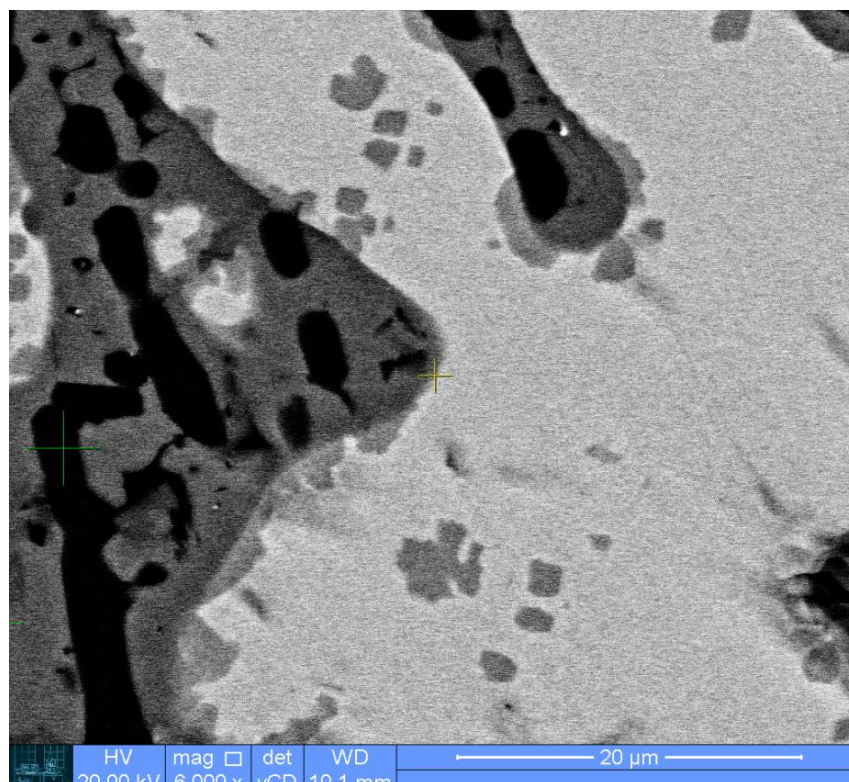


Figura 46: Ponto(spot) 6 da amostra 195. Aumento de 6000x.

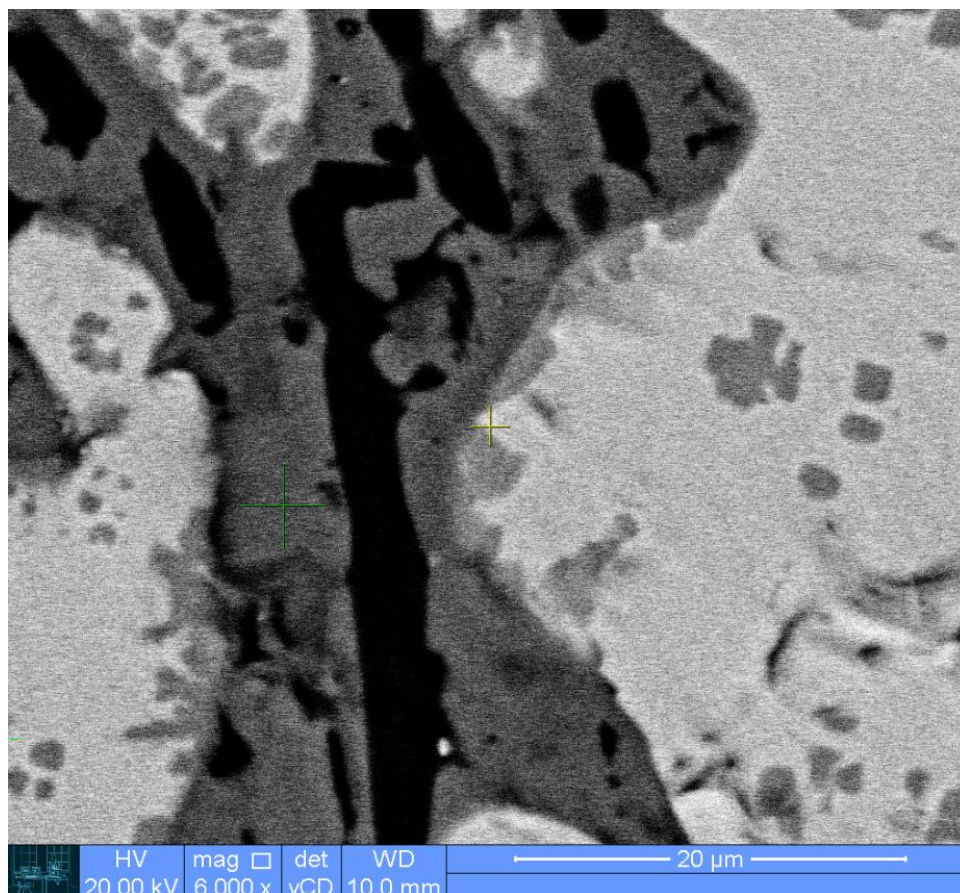
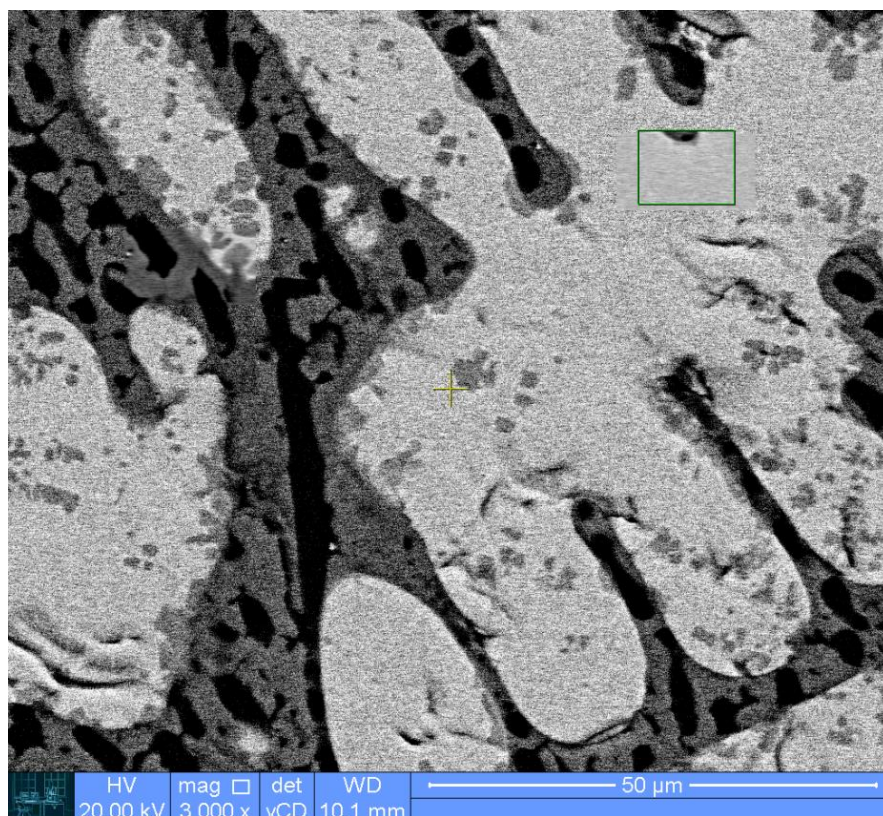


Figura 47: Área 1 da amostra 195. Aumento de 3000x.



5.3 EDS da amostra 198

Na amostra 198, as fases ficaram muito mais facilmente distinguíveis por observação, de forma que foram realizadas majoritariamente análises por área, somente uma única análise por ponto. Nesta amostra e na 199, a indicação do EDS da área e spot analisados não poluiu visualmente a figura, como na análise realizada na amostra 154, de forma que não é necessário colocar as duas figuras, sem as indicações de área e ponto e com as indicações. As figuras 49, 50 e 51 são as análises realizadas na amostra 198, escória sintética resfriada lentamente, e a tabela 15 é a composição obtida nas análises. Essas análises foram realizadas por Rafael Rocha Maia.

Figura 48: Imagem 1 do EDS realizado na amostra 198. Fácil perceber que as fases estão muito mais distinguíveis por simples observação do que nos EDS realizados na amostra 154.

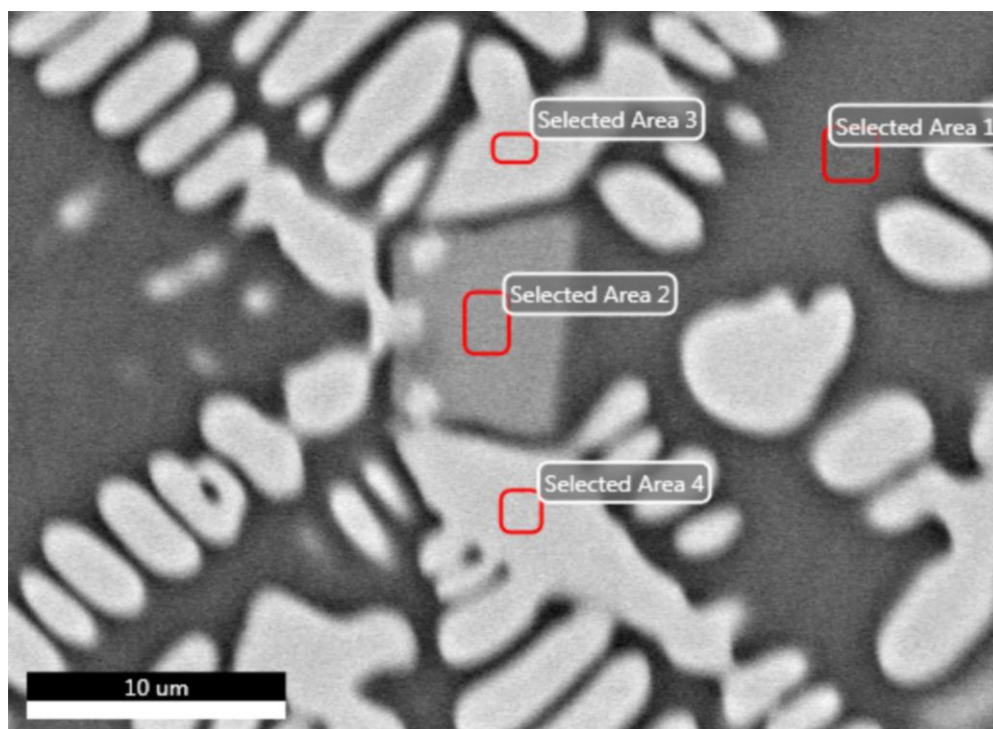


Figura 49: Imagem 2 do EDS realizado na amostra 198.

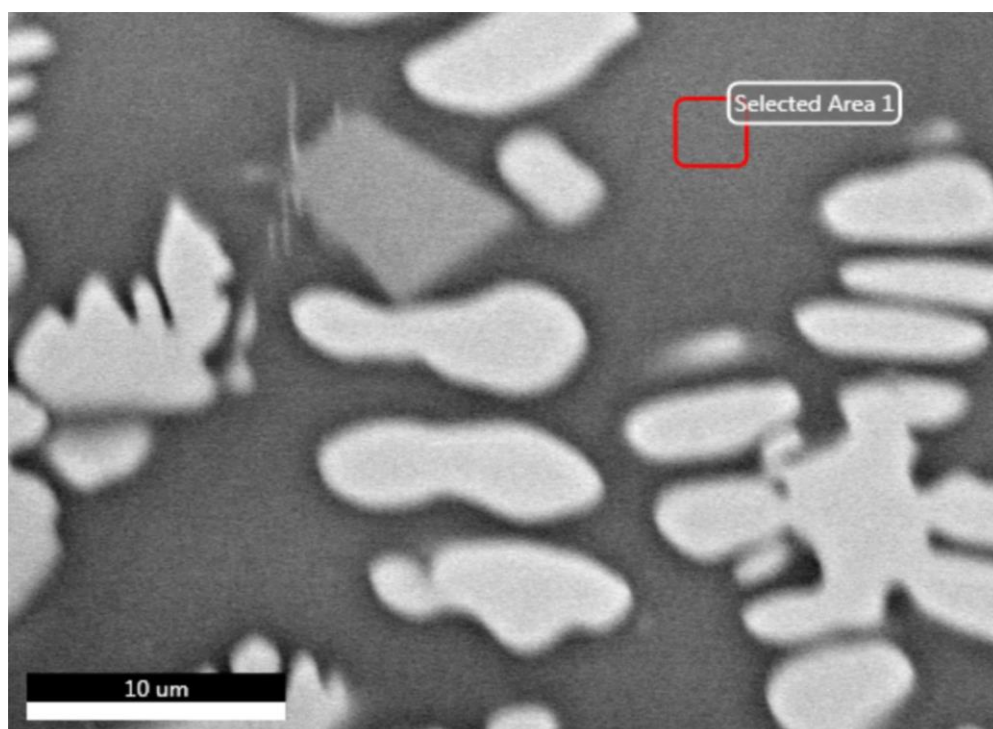


Figura 50: Imagem 3 do EDS realizado na amostra 198.

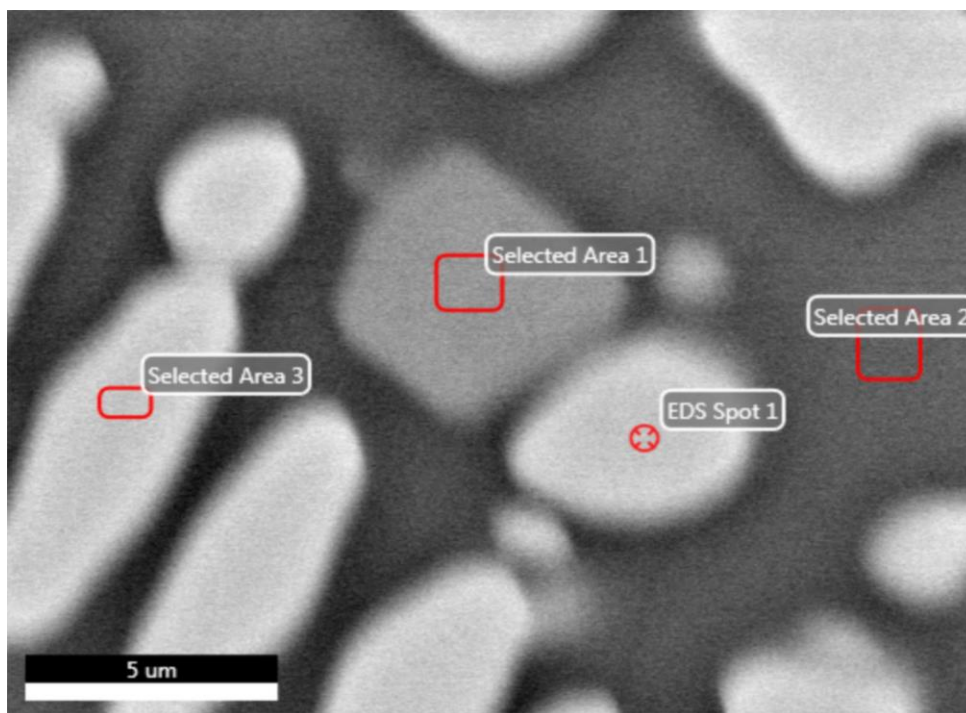


Tabela 16: Composições em % de massa de óxido da amostra 198.

Ponto/Área	Fe O	Ti O2	V 2O5	Mg O	Al 2O3	Si O2	P 2O5	Ca O	Mn O	S O3
1981ª1	41,5	0,5	0,4	0,7	6,8	26,7	8,5	14,5	0,4	0,2
1981ª2	58,5	3,2	24,8	0,8	10,6	0,4	0,3	0,6	0,5	0,5
1981ª3	88,4	1,1	4,1	0,6	1,5	1,6	0,5	1,6	0,4	0,2
1981ª4	91,9	0,9	4,2	0,3	0,9	0,8	0,2	0,6	0,3	0,1
1982ª1	40,9	0,6	0,7	1,0	7,1	26,0	9,0	13,9	0,5	0,4
1983ª1	58,6	3,3	23,7	0,6	11,4	0,6	0,3	0,9	0,5	0,3
1983ª2	41,7	0,4	0,5	0,6	6,9	26,4	8,7	14,2	0,4	0,2
1983ª3	89,4	1,4	3,7	0,7	1,7	1,2	0,3	0,9	0,4	0,3
1983S1	92,6	1,3	3,7	0,2	0,7	0,2	0,1	0,6	0,4	0,1

5.4 EDS da amostra 199

As figuras 52, 53 e 54 a seguir mostram as áreas e pontos analisadas pelo EDS na amostra 199, escória sintética resfriada lentamente. Apesar de menos distinguíveis visualmente do que na amostra 198, ainda são mais claras do que o EDS realizado na amostra 154. Essas análises também foram realizadas por Rafael Rocha Maia. Em seguida, a tabela 16 mostra as composições resultantes das análises desta amostra.

Figura 51: Imagem 1 do EDS realizado na amostra 199.

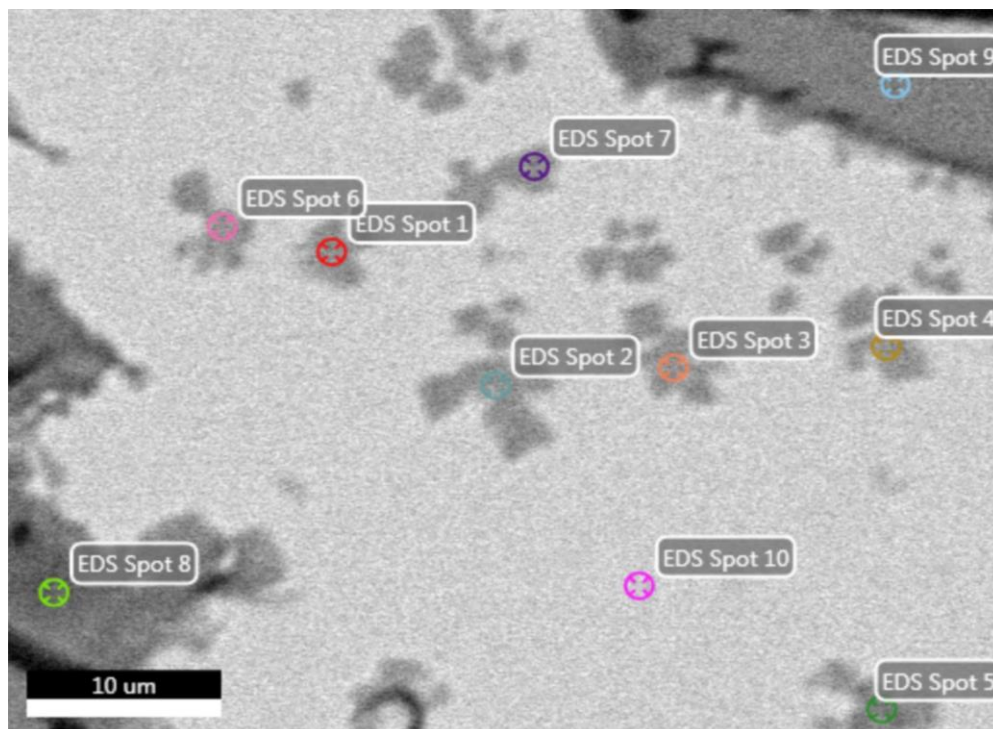


Figura 52: Imagem 2 do EDS realizado na amostra 199.

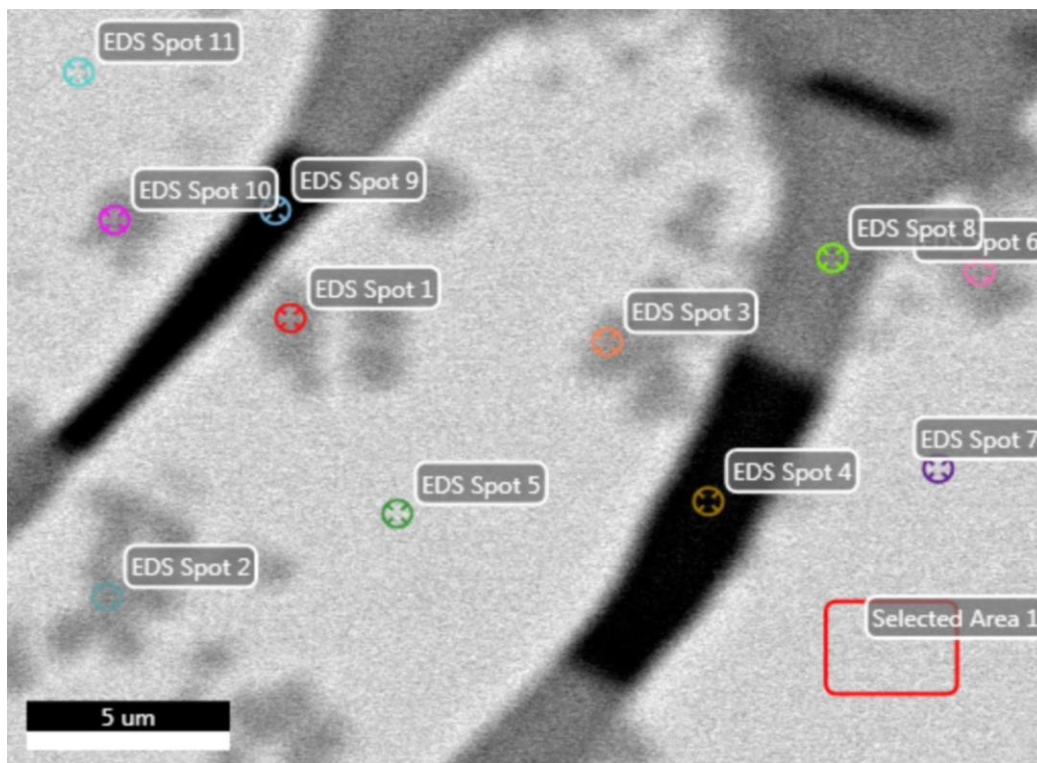


Figura 53: Imagem 3 do EDS realizado na amostra 199.

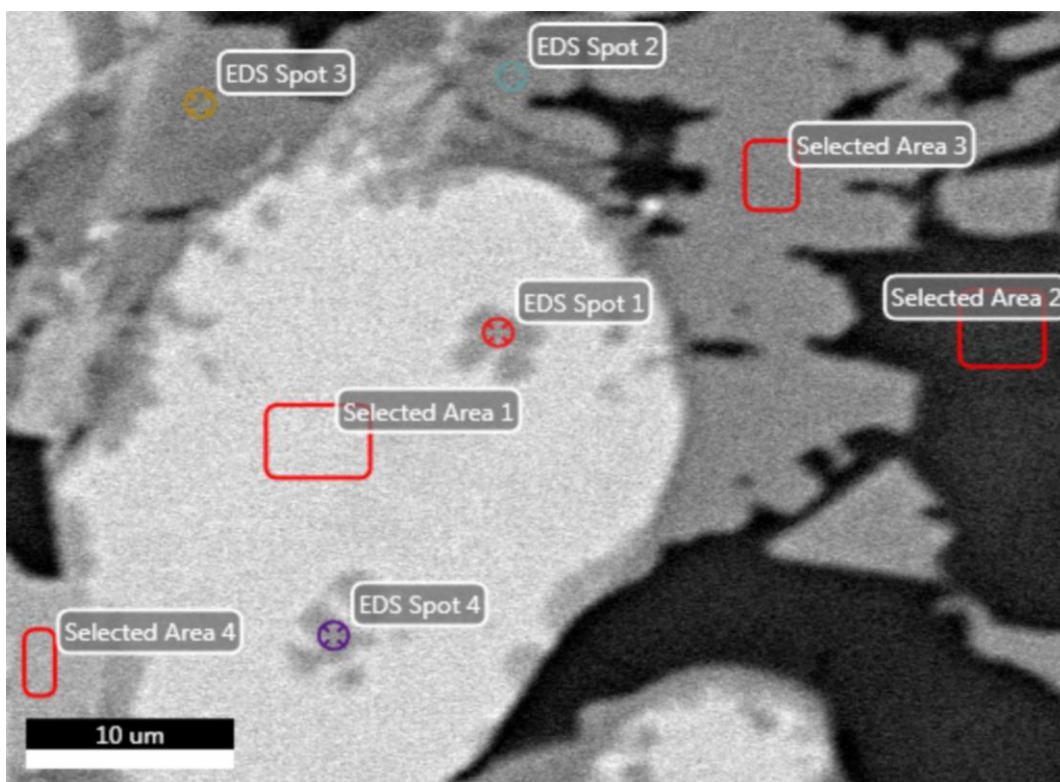


Tabela 17: Composições em % de massa de óxido da amostra 199.

Ponto/Área	Fe O	TiO2	V2O5	MgO	Al2O3	SiO2	P2O5	CaO	MnO	SO3
1991S1	66,4	4,5	14,5	1,0	11,7	0,4	0,4	0,6	0,0	0,5
1991S10	92,5	1,0	2,1	0,8	0,5	0,6	0,5	0,5	0,9	0,6
1991S2	67,0	4,7	14,1	0,7	11,0	0,5	0,4	0,5	0,6	0,6
1991S3	67,1	4,7	14,2	0,6	10,8	0,4	0,5	0,5	0,8	0,3
1991S4	68,2	3,8	14,0	0,9	10,4	0,5	0,3	0,5	1,0	0,3
1991S5	67,4	2,5	5,6	0,7	12,0	6,8	1,0	2,5	0,8	0,5
1991S6	66,9	4,6	13,9	0,6	11,8	0,4	0,3	0,6	0,7	0,3
1991S7	69,2	4,0	13,3	0,6	10,3	0,5	0,3	0,5	0,8	0,4
1991S8	56,4	2,1	4,7	0,7	31,9	2,3	0,1	0,8	0,5	0,5
1991S9	63,7	0,8	1,1	1,1	0,7	27,2	1,1	3,2	0,9	0,2
1992#1	92,7	0,8	2,1	0,8	0,7	0,6	0,3	0,6	1,0	0,3
1992S1	72,2	3,1	11,0	0,4	10,1	0,7	0,7	0,8	0,8	0,3
1992S10	72,0	0,0	14,5	0,6	9,7	0,6	0,5	0,7	0,9	0,5
1992S11	92,6	0,9	2,2	0,9	0,5	0,7	0,4	0,8	0,7	0,3
1992S2	70,6	4,1	11,2	0,6	10,1	0,7	0,4	0,7	1,1	0,5
1992S3	74,5	3,3	10,8	0,6	7,9	0,4	0,4	0,7	0,9	0,4
1992S4	11,4	0,6	1,4	0,4	0,4	0,5	38,1	46,8	0,3	0,1
1992S5	92,6	1,0	2,4	0,6	0,6	0,4	0,4	0,8	0,8	0,3
1992S6	73,3	3,2	11,0	0,8	10,0	0,4	0,3	0,5	0,0	0,5
1992S7	92,5	1,1	2,3	0,6	0,5	0,6	0,6	0,7	0,8	0,4

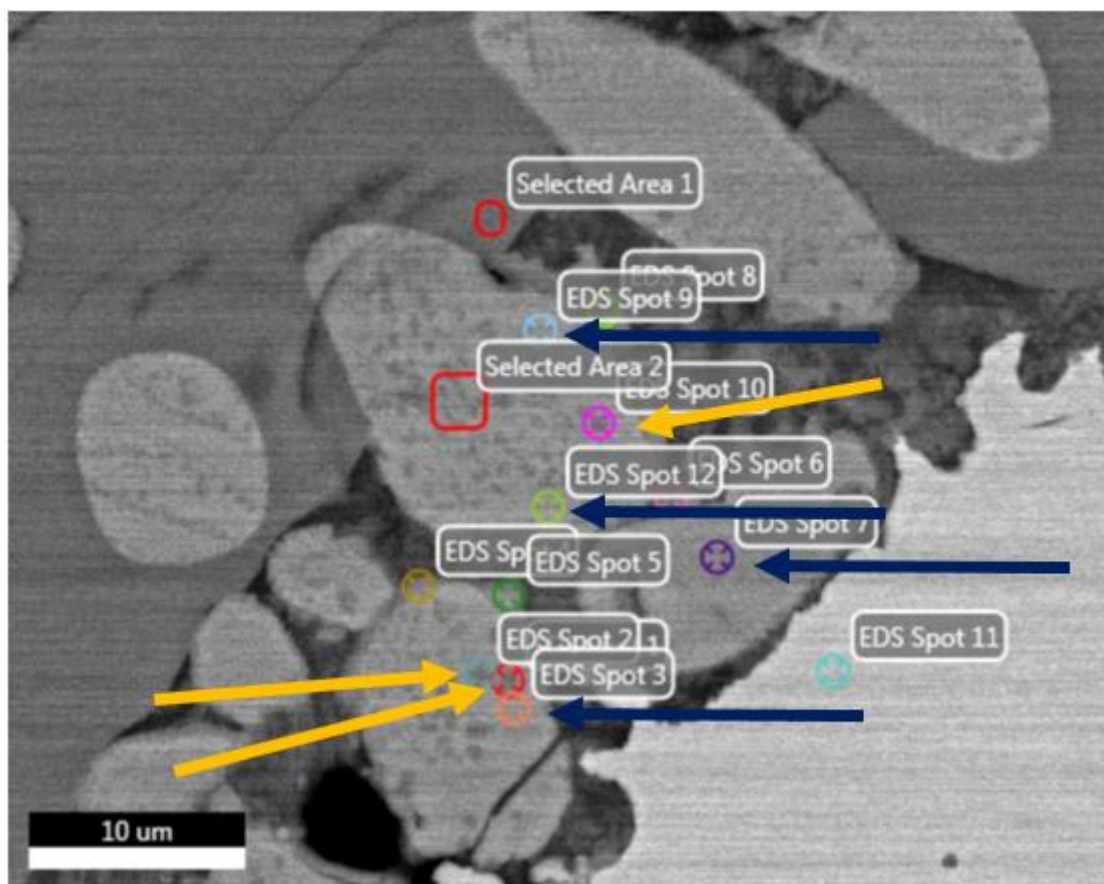
1992S8	64,7	0,7	1,2	1,0	0,7	26,0	1,6	3,0	0,9	0,3
1992S9	22,8	0,8	1,2	0,4	0,1	0,4	32,6	41,3	0,4	0,1
1993#1	90,7	2,1	3,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,9	2,6	0,0
1993#2	39,8	5,1	5,1	0,0	0,5	5,1	0,7	38,6	4,1	1,1
1993#3	88,5	2,5	3,0	0,0	0,0	0,0	0,0	2,5	3,5	0,0
1993#4	87,3	3,1	5,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,9	2,7	0,0
1993S1	75,7	5,1	15,4	0,0	0,0	0,0	0,0	1,2	2,6	0,0
1993S2	85,0	3,0	4,6	0,0	0,0	0,0	0,0	3,5	3,8	0,0
1993S3	88,6	2,5	3,3	0,0	0,0	0,0	0,0	2,3	3,3	0,0

6 Discussão dos resultados

6.1 Amostra 154

A análise dos resultados é iniciada na amostra 154, que é a mais abundante de pontos analisados. Para estudar os resultados, foi primeiro necessário agrupá-los de acordo com a fase a qual pertencem. Para isso, são determinados os pontos que pertencem às duas fases mais identificáveis visualmente, a wustita e o precipitado. Na figura 53 abaixo, é mostrado o método para marcação das fases, utilizando como exemplo o EDS 3 da amostra 154. As setas amarelas indicam precipitado, e as setas roxas, wustita. Nas análises via software PAST da amostra 154, as áreas analisadas foram descartadas por aparentarem agrupar mais de uma fase. Essas composições ainda podem ser consultadas para comparações, mas não para identificação de fases.

Figura 54: Indicação de fases conhecidas no EDS 3 da amostra 154.



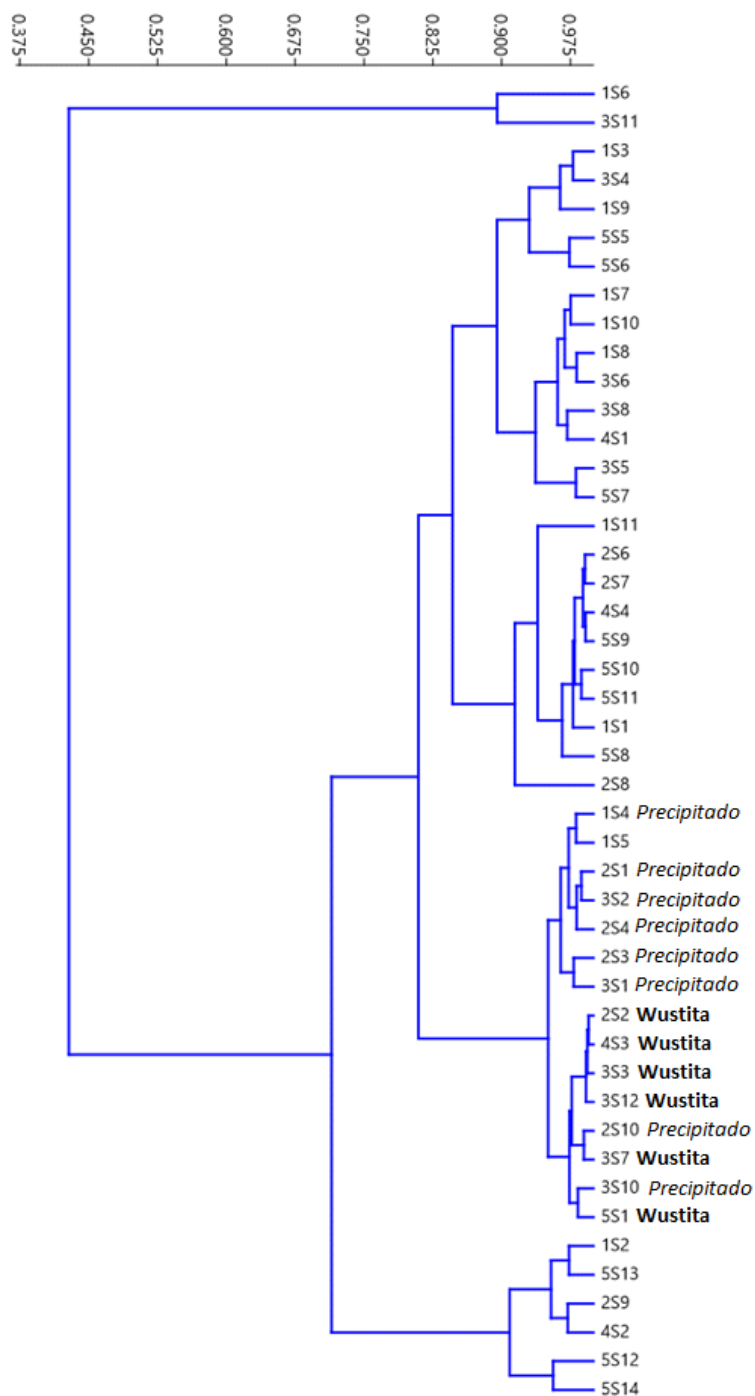
Com isso, obtém-se a tabela 17 abaixo com as composições dos pontos marcados como wustita e os pontos marcados como precipitado, assim como as médias. Alguns dos pontos agrupados nesta análise possuem valores que são muito diferentes dos demais, sugerindo que houve alguma interferência, como a análise capturando parte significativa de alguma outra fase, de forma a distorcer os valores obtidos. Neste caso, é razoável retirar da tabela os pontos que se destacaram para obter um valor médio de composição mais próximo da realidade. Devido à abundância de pontos analisados na amostra 154, pode-se remover estes pontos e ainda assim ter uma quantidade satisfatória de amostras. Então, os pontos retirados são: 2S5, 3S9 e 5S3 da wustita, e 5S2 e 5S4 do precipitado.

Tabela 18: Composições dos pontos visualmente identificados como wustita e precipitado.

Wustita	O K	FeK	TiK	V K	NaK	MgK	AlK	SiK	P K	K K	CaK	MnK
2S2	48,4	47,7	0,7	0,4	1,1	0,4	0,3	0,4	0,1	0,2	0,3	0,2
3S3	48,7	47,6	0,5	0,3	1,0	0,4	0,3	0,3	0,2	0,2	0,3	0,3
3S7	48,4	46,8	2,1	0,6	0,6	0,2	0,5	0,2	0,0	0,2	0,2	0,3
3S12	48,8	48,0	0,6	0,4	0,7	0,4	0,3	0,4	0,1	0,2	0,1	0,1
4S3	48,0	47,9	0,6	0,4	1,1	0,4	0,3	0,4	0,1	0,2	0,2	0,3
5S1	49,3	45,7	1,1	0,5	1,1	0,3	0,4	0,5	0,1	0,2	0,2	0,4
Precipitado	O K	FeK	TiK	V K	NaK	MgK	AlK	SiK	P K	K K	CaK	MnK
1S4	50,2	41,6	2,9	0,5	0,7	0,2	1,7	1,1	0,2	0,2	0,6	0,2
2S1	47,9	43,3	3,2	1,0	0,9	0,3	2,2	0,4	0,1	0,1	0,3	0,2
2S3	46,6	44,1	3,5	1,4	1,0	0,3	1,9	0,3	0,1	0,2	0,3	0,3
2S4	49,3	41,7	3,4	1,1	1,0	0,5	1,6	0,4	0,1	0,3	0,3	0,4
2S10	47,9	47,2	2,6	0,8	0,4	0,1	0,5	0,1	0,0	0,1	0,2	0,2
3S1	46,9	45,5	2,6	0,8	0,7	0,3	1,5	0,5	0,1	0,3	0,5	0,3
3S2	48,8	43,0	3,1	1,0	1,0	0,3	1,5	0,3	0,1	0,2	0,3	0,3
3S10	49,7	45,5	2,1	0,7	0,5	0,2	0,6	0,2	0,1	0,2	0,2	0,2

Utilizando o software PAST para agrupar as fases obtidas, obtém-se o dendrograma mostrado na figura 56 abaixo. O método utilizado foi a ferramenta de análise Multivariada (*Multivariate*), opção de Agrupamento (*Clustering*) clássico, com o método numérico de Bray-Curtis. O método numérico escolhido o foi por ter sido aquele que agrupou as fases conhecidas de maneira mais satisfatória, isto é, fases que foram determinadas como wustita e precipitado ficaram mais próximas. Na figura do dendrograma, observa-se que o ponto 1S5 foi agrupado com os pontos de precipitado, por similaridade na composição, então também será considerado como precipitado, para cálculo da composição média da fase. Analogamente, os pontos 2S10 e 3S10 foram agrupados com as wustitas, apesar de inicialmente terem sido determinados como precipitado. Estes dois pontos serão removidos do cálculo da média da fase, utilizando a separação estatística do software como uma indicação de que eles não possuem composição similar à dos demais pontos do precipitado.

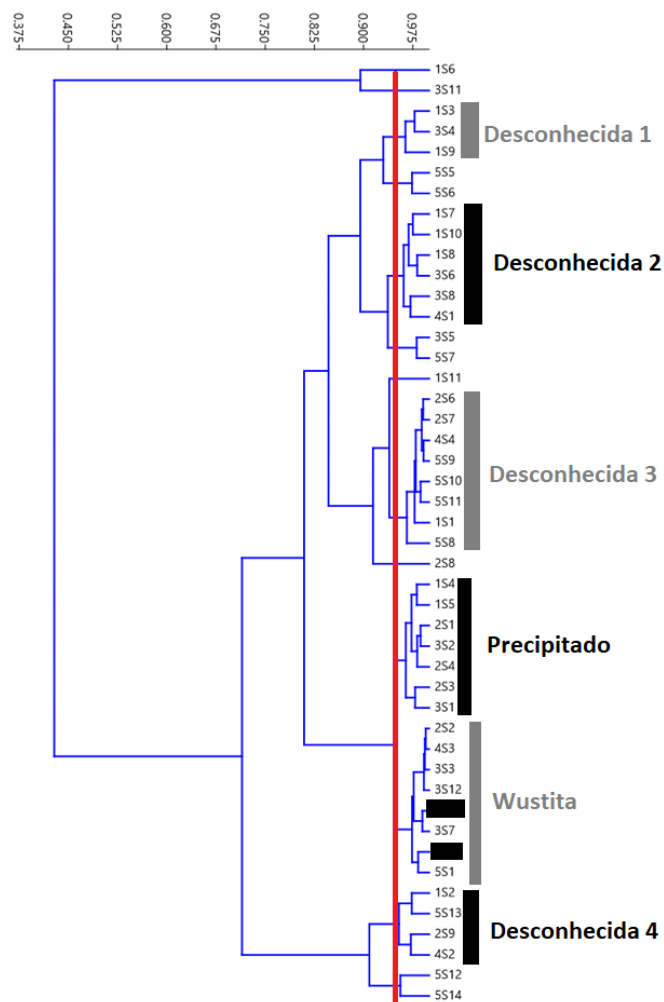
Figura 55: Análises obtidas da amostra 154 agrupadas de acordo com o método de Bray-Curtis no software PAST.



Além dessas duas fases, ao observar o índice de similaridade em que são separadas, mostrado na barra acima na figura, podemos encontrar outras amostras que também foram agrupadas por composição similar, e com esses grupos determinar

novas fases. A figura 57 a seguir mostra o mesmo dendrograma, com uma linha vermelha indicando o nível em que as fases são separadas (nível que separa a wustita e o precipitado), e as novas fases são indicadas por seus grupos. Para concentrar os esforços em análises mais importantes e evitar desperdício de energia com pontos de anomalias, apenas grupos de três ou mais amostras serão considerados fases. Na imagem, as fases estão nomeadas “desconhecida 1” (D1), “desconhecida 2” (D2), “desconhecida 3” (D3) e “desconhecida 4” (D4).

Figura 56: Dendrograma das análises da amostra 154, agrupadas conforme as fases suspeitadas



Nas tabelas 18 a 21 a seguir, as composições das fases estão indicadas, assim como as médias e os desvios padrão.

Tabela 19: Composição das amostras agrupadas na fase Desconhecida 1.

Desconhecida 1	O K	FeK	TiK	V K	NaK	MgK	AlK	SiK	P K	K K	CaK	MnK
1S3	53,8	23,5	4,2	0,7	1,1	0,4	3,6	5,7	1,6	0,9	4,4	0,2
1S9	52,7	23,0	4,4	0,6	1,9	1,0	4,8	6,6	0,8	1,2	2,9	0,2
3S4	54,0	24,6	3,9	0,6	1,3	0,7	3,8	5,9	1,0	1,0	3,1	0,2
Média	53,5	23,7	4,2	0,6	1,4	0,7	4,0	6,1	1,1	1,0	3,4	0,2
Desvio padrão	0,71	0,81	0,25	0,04	0,44	0,29	0,63	0,47	0,38	0,13	0,81	0,02

Tabela 20: Composição das amostras agrupadas na fase Desconhecida 2.

Desconhecida 2	O K	FeK	TiK	V K	NaK	MgK	AlK	SiK	P K	K K	CaK	MnK
1S7	54,2	31,4	8,1	0,7	0,6	0,2	2,8	0,8	0,1	0,3	0,6	0,2
1S8	53,3	31,8	6,3	0,5	0,6	0,1	3,1	2,2	0,2	0,4	1,4	0,1
1S10	53,9	29,4	8,1	0,7	1,0	0,3	3,7	1,7	0,1	0,3	0,7	0,2
3S6	54,1	31,8	6,7	0,6	0,6	0,4	2,5	1,6	0,3	0,2	1,1	0,2
3S8	52,2	31,6	7,4	1,1	1,0	0,3	4,3	1,1	0,2	0,3	0,5	0,1
4S1	52,0	31,6	9,5	1,6	1,0	0,4	3,0	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3
Média	53,3	31,3	7,7	0,8	0,8	0,3	3,3	1,3	0,2	0,3	0,8	0,2
Desvio padrão	0,98	0,95	1,16	0,41	0,23	0,12	0,65	0,72	0,07	0,09	0,43	0,06

Tabela 21: Composição das amostras agrupadas na fase Desconhecida 3.

Desconhecida 3	O K	FeK	TiK	V K	NaK	MgK	AlK	SiK	P K	K K	CaK	MnK
1S1	55,2	25,6	0,1	0,0	0,7	0,8	0,5	14,1	0,4	0,1	2,4	0,1
2S6	55,0	26,2	0,2	0,1	0,5	1,6	0,3	14,1	0,2	0,3	1,3	0,3
2S7	55,2	26,4	0,1	0,1	0,9	1,2	0,3	13,9	0,1	0,4	1,2	0,2
4S4	55,1	26,1	0,2	0,2	0,7	2,1	0,2	14,0	0,1	0,2	0,8	0,4
5S8	56,9	24,3	0,2	0,1	0,4	1,0	0,7	13,2	0,6	0,4	2,1	0,2
5S9	55,0	26,6	0,3	0,2	0,4	1,7	0,2	14,1	0,1	0,2	0,8	0,4
5S10	55,7	25,3	0,3	0,2	0,9	1,3	0,5	13,8	0,2	0,2	1,2	0,4
5S11	56,2	24,5	0,3	0,2	1,1	1,9	0,5	13,8	0,2	0,2	1,0	0,3
Média	55,5	25,6	0,2	0,1	0,7	1,4	0,4	13,9	0,2	0,2	1,4	0,3
Desvio padrão	0,67	0,86	0,05	0,08	0,27	0,45	0,17	0,30	0,16	0,09	0,59	0,10

Tabela 22: Composição das amostras agrupadas na fase Desconhecida 4.

Desconhecida 4	O K	FeK	TiK	V K	NaK	MgK	AlK	SiK	P K	K K	CaK	MnK
1S2	56,6	15,0	0,2	0,0	-	-	3,5	13,4	1,8	2,2	7,3	0,0
2S9	58,2	12,1	0,4	0,1	0,1	0,0	4,2	12,1	1,9	2,7	8,2	0,0
4S2	56,5	11,2	0,2	0,1	0,1	0,0	5,0	12,2	3,3	2,7	8,6	0,1
5S13	56,1	14,5	0,2	0,1	0,1	0,1	5,0	13,2	2,1	2,8	5,8	0,1
Média	56,9	13,2	0,2	0,0	0,1	0,1	4,5	12,8	2,3	2,6	7,5	0,0
Desvio padrão	0,91	1,83	0,12	0,03	0,03	0,06	0,74	0,68	0,70	0,28	1,23	0,01

E na tabela 22 a seguir, as fases encontradas na amostra 154, com suas composições médias. As fases D1 e D2 possuem altos teores de Titânio e Alumínio.

A fase D1 é marcada também por um alto teor de Silício e Cálcio, mas menores teores de Ferro e Titânio que D2. As fases D3 e D4 apresentam altíssimo teor de silício, indicando serem faialita, mas a D3 apresenta um teor maior de Ferro, enquanto que D4 tem teores maiores de Cálcio, Fósforo e Potássio. Para facilitar a visualização das variações de composição entre as fases, a tabela 22 foi complementada, na tabela 23, com barras de dados que ressaltam as diferenças de teores.

Tabela 23: Fases da amostra 154.

Fase	O K	FeK	TiK	V K	NaK	MgK	AlK	SiK	P K	K K	CaK	MnK
Wustita	48,6	47,3	0,9	0,4	0,9	0,3	0,3	0,4	0,1	0,2	0,2	0,3
Precipitado	48,4	44,0	2,9	0,9	0,8	0,3	1,4	0,4	0,1	0,2	0,3	0,3
Desconhecida D1	53,5	23,7	4,2	0,6	1,4	0,7	4,0	6,1	1,1	1,0	3,4	0,2
Desconhecida D2	53,3	31,3	7,7	0,8	0,8	0,3	3,3	1,3	0,2	0,3	0,8	0,2
Desconhecida D3	55,5	25,6	0,2	0,1	0,7	1,4	0,4	13,9	0,2	0,2	1,4	0,3
Desconhecida D4	56,9	13,2	0,2	0,0	0,1	0,1	4,5	12,8	2,3	2,6	7,5	0,0

Tabela 24: Fases da amostra 154, com barras de dados.

Fase	O K	FeK	TiK	V K	NaK	MgK	AlK	SiK	P K	K K	CaK	MnK
Wustita	48,6	47,3	0,9	0,4	0,9	0,3	0,3	0,4	0,1	0,2	0,2	0,3
Precipitado	48,4	44,0	2,9	0,9	0,8	0,3	1,4	0,4	0,1	0,2	0,3	0,3
Desconhecida 1	53,5	23,7	4,2	0,6	1,4	0,7	4,0	6,1	1,1	1,0	3,4	0,2
Desconhecida 2	53,3	31,3	7,7	0,8	0,8	0,3	3,3	1,3	0,2	0,3	0,8	0,2
Desconhecida 3	55,5	25,6	0,2	0,1	0,7	1,4	0,4	13,9	0,2	0,2	1,4	0,3
Desconhecida 4	56,9	13,2	0,2	0,0	0,1	0,1	4,5	12,8	2,3	2,6	7,5	0,0

6.2 Amostra 195

Pelo baixo volume de resultados obtidos na amostra 195, não é necessário a utilização do software de análise estatística para agrupar os dados. Por similaridade nas composições obtidas, é possível agrupar os seis resultados em três fases empiricamente, com proximidade satisfatória entre eles. Convertendo para porcentagem atômica de elemento, e retirando o CO₂ da análise, obtemos a tabela 25 a seguir.

Tabela 25: Resultados da amostra 195 em porcentagens atômicas de elemento, com fases supostas indicadas.

Am. 195	Fase suposta	O	Fe	Ti	V	Al	Si	P	Ca
Área 1	Fase 1	60,4	38,6	0,3	0,8	-	-	-	-
Spot 1	Precipitado	63,1	24,4	3,0	6,4	3,1	-	-	-
Spot 2	Precipitado	62,7	26,5	2,1	5,4	2,8	0,5	-	-
Spot 3	Fase 2	62,2	7,8	-	0,5	-	2,5	11,5	15,5
Spot 4	Fase 2	62,2	4,4	-	0,7	-	0,7	13,6	18,4
Spot 5	Fase 2	62,0	4,2	-	-	-	1,8	13,4	18,6
Spot 6	Fase 3	57,8	24,4	-	-	-	14,2	0,9	2,7

A Fase 1 (área 1) é a mais rica em ferro, com morfologia similar à wustita observada em outras amostras, mas o resultado obtido em EDS considerou a fase como Hematita (Fe_2O_3). Os pontos 1 e 2 foram medidos dentro de precipitados, e o resultado consistente entre eles permite agrupá-los, assim como permite agrupar os pontos 3, 4 e 5 numa fase 2, rica em Cálcio e Fósforo, restando um último ponto, ponto 6, que indicou uma fase rica em silício, sendo próximo à faialita que é observada em outros trabalhos similares. Agrupando os resultados e calculando as médias das fases, obtemos a tabela 26 a seguir.

Tabela 26: Fases observadas na amostra 195.

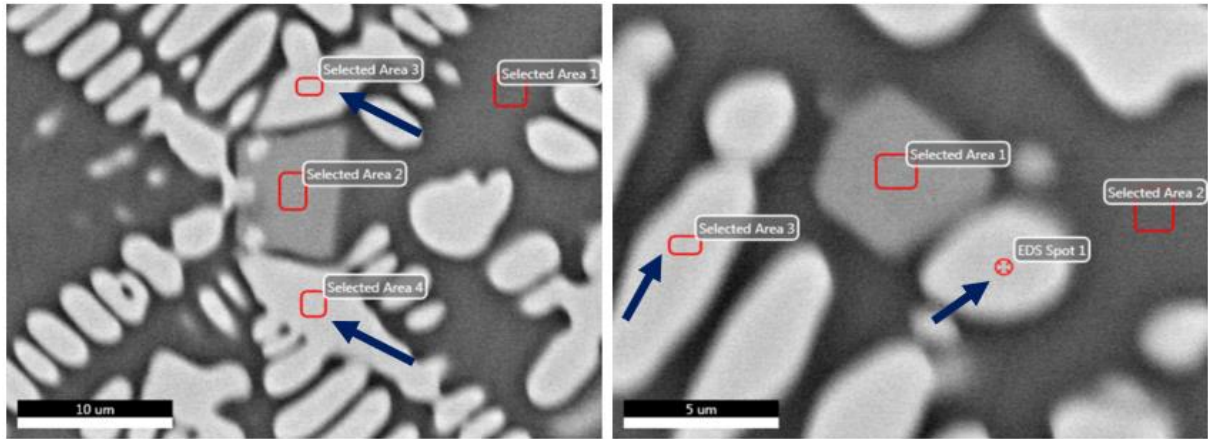
	O	Fe	Ti	V	Al	Si	P	Ca
Fase 1	60,4	38,6	0,3	0,8	-	-	-	-
Precipitado	62,9	25,4	2,6	5,9	3,0	0,5	-	-
Ca-P	62,1	5,5	-	0,6	-	1,7	12,8	17,5
Faialita	57,8	24,4	-	-	-	14,2	0,9	2,7

6.3 Amostra 198

Na amostra 198, a morfologia é homogênea quando comparada com a morfologia das outras amostras: as fases são facilmente identificáveis e consistentes entre as diferentes figuras. Com isso, não foi necessário realizar

o agrupamento estatístico através do software. A figura 58 abaixo mostra as análises que foram identificadas, por simples observação, como wustita.

Figura 57: Wustita na amostra 198



O fato de a amostra ter sido resfriada rapidamente sugere que não foi dado o tempo adequado para que as fases se separassem devidamente e os compostos e fases que aparecem na 199 se formassem. Todas as fases foram identificadas pela similaridade na morfologia, a começar pela wustita, e as composições das fases que foram agrupadas se mostrou consistente e similar. Três fases foram então determinadas, com as composições dos pontos e áreas e as composições médias de cada fase indicadas na tabela 27 abaixo, além do desvio padrão. As fases determinadas são a wustita, uma fase amorfa de silício e fosfato de cálcio (que é análogo a uma faialita com alto teor de cálcio e fósforo), e a fase Fe-V-Al, que apresenta altos teores de Ferro, Vanádio e Alumínio

Tabela 27: Composições dos pontos, áreas e fases da amostra 198.

Wustita	Fe O	Ti O2	V 2O5	Mg O	Al 2O3	Si O2	P 2O5	Ca O	Mn O	S O3
1981 ^{a3}	88,4	1,1	4,1	0,6	1,5	1,6	0,5	1,6	0,4	0,2
1981 ^{a4}	91,9	0,9	4,2	0,3	0,9	0,8	0,2	0,6	0,3	0,1
1983 ^{a3}	89,4	1,4	3,7	0,7	1,7	1,2	0,3	0,9	0,4	0,3
1983S1	92,6	1,3	3,7	0,2	0,7	0,2	0,1	0,6	0,4	0,1
Média	90,6	1,2	3,9	0,5	1,2	1,0	0,3	0,9	0,4	0,2
Desvio padrão	2,0	0,2	0,3	0,2	0,5	0,6	0,2	0,5	0,1	0,1
Amorfa	Fe O	Ti O2	V 2O5	Mg O	Al 2O3	Si O2	P 2O5	Ca O	Mn O	S O3

1981 ^{a1}	41,5	0,5	0,4	0,7	6,8	26,7	8,5	14,5	0,4	0,2
1982 ^{a1}	40,9	0,6	0,7	1,0	7,1	26,0	9,0	13,9	0,5	0,4
1983 ^{a2}	41,7	0,4	0,5	0,6	6,9	26,4	8,7	14,2	0,4	0,2
Média	41,4	0,5	0,5	0,7	7,0	26,4	8,7	14,2	0,4	0,3
Desvio padrão	0,4	0,1	0,2	0,2	0,2	0,3	0,2	0,3	0,1	0,1
Fe-V-Al	Fe O	Ti O2	V 2O5	Mg O	Al 2O3	Si O2	P 2O5	Ca O	Mn O	S O3
1981 ^{a2}	58,5	3,2	24,8	0,8	10,6	0,4	0,3	0,6	0,5	0,5
1983 ^{a1}	58,6	3,3	23,7	0,6	11,4	0,6	0,3	0,9	0,5	0,3
Média	58,5	3,3	24,3	0,7	11,0	0,5	0,3	0,7	0,5	0,4
Desvio padrão	0,1	0,1	0,7	0,2	0,6	0,2	0,0	0,2	0,0	0,1

6.4 Amostra 199

Repetindo o procedimento de determinar fases conhecidas, para então agrupar no programa PAST, na amostra 199 podemos agrupar facilmente as wustitas e os precipitados, com grande abundância de pontos analisados em precipitados. Nestes, a princípio as áreas farão parte da análise pois aparentam capturar uma única fase. Após agrupar as wustitas e os precipitados, percebe-se que há pontos que se destacam dos demais por composição, sugerindo que houve algum tipo de erro na obtenção das composições, ou interferência por acidentalmente o EDS ter capturado parte de outra fase na análise. Na wustita, a análise 3^{a1} apresenta teores muito maiores de titânio e vanádio que as demais análises, de forma que se descartada, os desvios padrão desses dois componentes caem de 0,5 e 0,6 respectivamente para 0,1. No precipitado, a análise 1S5 possui teor muito menor que as demais de vanádio, e muito maior de silício, sendo, portanto, descartada. Analogamente, as análises 2S10 e 3S1 foram descartadas pelos teores nulos, anômalos, de titânio e alumínio,

respectivamente. A composição resultante dessas duas fases é então mostrada na tabela 28 a seguir.

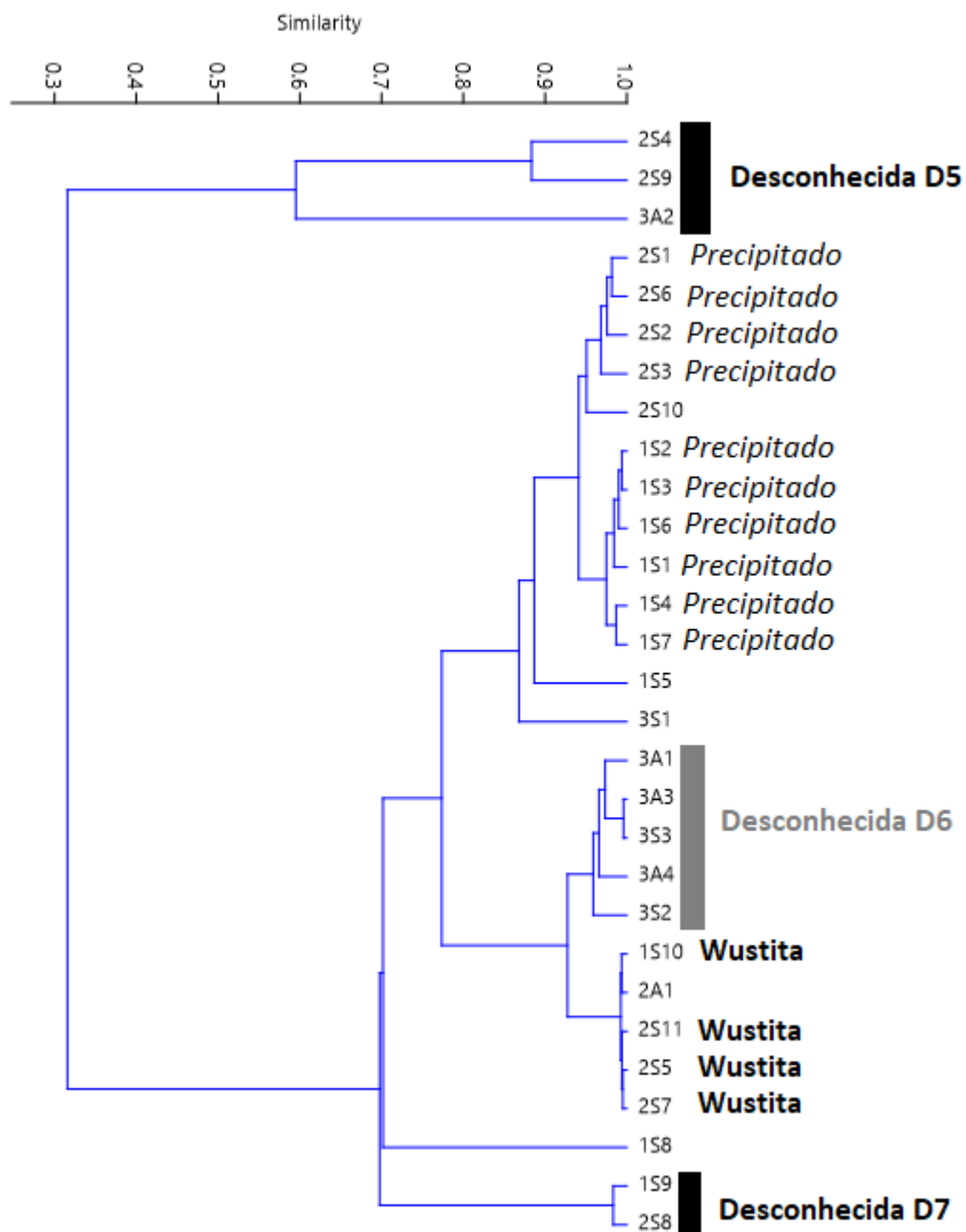
Tabela 28: Composição das fases precipitado e wustita, na amostra 199.

Precipitado	Fe O	Ti O2	V 2O5	Mg O	Al 2O3	Si O2	P 2O5	Ca O	Mn O	S O3
1991S1	66,4	4,5	14,5	1,0	11,7	0,4	0,4	0,6	0,0	0,5
1991S2	67,0	4,7	14,1	0,7	11,0	0,5	0,4	0,5	0,6	0,6
1991S3	67,1	4,7	14,2	0,6	10,8	0,4	0,5	0,5	0,8	0,3
1991S4	68,2	3,8	14,0	0,9	10,4	0,5	0,3	0,5	1,0	0,3
1991S6	66,9	4,6	13,9	0,6	11,8	0,4	0,3	0,6	0,7	0,3
1991S7	69,2	4,0	13,3	0,6	10,3	0,5	0,3	0,5	0,8	0,4
1992S1	72,2	3,1	11,0	0,4	10,1	0,7	0,7	0,8	0,8	0,3
1992S2	70,6	4,1	11,2	0,6	10,1	0,7	0,4	0,7	1,1	0,5
1992S3	74,5	3,3	10,8	0,6	7,9	0,4	0,4	0,7	0,9	0,4
1992S6	73,3	3,2	11,0	0,8	10,0	0,4	0,3	0,5	0,0	0,5
Média	69,5	4,0	12,8	0,7	10,4	0,5	0,4	0,6	0,7	0,4
Desvio padrão	2,9	0,6	1,6	0,2	1,1	0,1	0,1	0,1	0,4	0,1
Wustita	Fe O	Ti O2	V 2O5	Mg O	Al 2O3	Si O2	P 2O5	Ca O	Mn O	S O3
1991S10	92,5	1,0	2,1	0,8	0,5	0,6	0,5	0,5	0,9	0,6
1992S11	92,6	0,9	2,2	0,9	0,5	0,7	0,4	0,8	0,7	0,3
1992S5	92,6	1,0	2,4	0,6	0,6	0,4	0,4	0,8	0,8	0,3
1992S7	92,5	1,1	2,3	0,6	0,5	0,6	0,6	0,7	0,8	0,4
Média	92,6	1,0	2,2	0,7	0,6	0,6	0,4	0,7	0,8	0,4
Desvio padrão	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1

Agrupando os pontos e áreas analisados no PAST, obtemos a figura 59 a seguir. Além do precipitado e da wustita, três fases foram agrupadas. Apesar da área 3ª2 estar distante dos pontos 2S9 e 2S4 no agrupamento, pela semelhança de cor e

morfologia nas imagens do EDS, foi inicialmente aceita como fazendo parte da fase desconhecida D5.

Figura 58: Agrupamento das fases da amostra 199.



As composições dos pontos e média das fases indicadas então estão mostradas na tabela 29 a seguir, com exceção da fase desconhecida D5, que mostrou composições muito variadas, e será comparada mais cuidadosamente com as fases das outras amostras, descartando a área 2 da terceira imagem que a compõe para

cálculo da média, mas considerando a composição deste resultado nas análises. A tabela 30 em seguida traz as médias obtidas para cada fase, para melhor comparação

Tabela 29: Composições dos pontos e áreas das fases da amostra 199, com as médias e desvio padrão de cada fase, exceto D5.

Precipitado	Fe O	Ti O2	V 2O5	Mg O	Al 2O3	Si O2	P 2O5	Ca O	Mn O	S O3
1991S1	66,4	4,5	14,5	1,0	11,7	0,4	0,4	0,6	0,0	0,5
1991S2	67,0	4,7	14,1	0,7	11,0	0,5	0,4	0,5	0,6	0,6
1991S3	67,1	4,7	14,2	0,6	10,8	0,4	0,5	0,5	0,8	0,3
1991S4	68,2	3,8	14,0	0,9	10,4	0,5	0,3	0,5	1,0	0,3
1991S6	66,9	4,6	13,9	0,6	11,8	0,4	0,3	0,6	0,7	0,3
1991S7	69,2	4,0	13,3	0,6	10,3	0,5	0,3	0,5	0,8	0,4
1992S1	72,2	3,1	11,0	0,4	10,1	0,7	0,7	0,8	0,8	0,3
1992S2	70,6	4,1	11,2	0,6	10,1	0,7	0,4	0,7	1,1	0,5
1992S3	74,5	3,3	10,8	0,6	7,9	0,4	0,4	0,7	0,9	0,4
1992S6	73,3	3,2	11,0	0,8	10,0	0,4	0,3	0,5	0,0	0,5
Média	69,5	4,0	12,8	0,7	10,4	0,5	0,4	0,6	0,7	0,4
Desv. Pad.	2,9	0,6	1,6	0,2	1,1	0,1	0,1	0,1	0,4	0,1
Wustita	Fe O	Ti O2	V 2O5	Mg O	Al 2O3	Si O2	P 2O5	Ca O	Mn O	S O3
1991S10	92,5	1,0	2,1	0,8	0,5	0,6	0,5	0,5	0,9	0,6
1992S11	92,6	0,9	2,2	0,9	0,5	0,7	0,4	0,8	0,7	0,3
1992S5	92,6	1,0	2,4	0,6	0,6	0,4	0,4	0,8	0,8	0,3
1992S7	92,5	1,1	2,3	0,6	0,5	0,6	0,6	0,7	0,8	0,4
Média	92,6	1,0	2,2	0,7	0,6	0,6	0,4	0,7	0,8	0,4
Desv. Pad.	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1
D5	Fe O	Ti O2	V 2O5	Mg O	Al 2O3	Si O2	P 2O5	Ca O	Mn O	S O3
2S4	11,4	0,6	1,4	0,4	0,4	0,5	38,1	46,8	0,3	0,1
2S9	22,8	0,8	1,2	0,4	0,1	0,4	32,6	41,3	0,4	0,1
3ª2	39,8	5,1	5,1	0,0	0,5	5,1	0,7	38,6	4,1	1,1
Média sem 3ª2	17,1	0,7	1,3	0,4	0,2	0,4	35,3	44,0	0,4	0,1
D6	Fe O	Ti O2	V 2O5	Mg O	Al 2O3	Si O2	P 2O5	Ca O	Mn O	S O3
3S2	85,0	3,0	4,6	0,0	0,0	0,0	0,0	3,5	3,8	0,0
3S3	88,6	2,5	3,3	0,0	0,0	0,0	0,0	2,3	3,3	0,0
3ª1	90,7	2,1	3,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,9	2,6	0,0
3ª3	88,5	2,5	3,0	0,0	0,0	0,0	0,0	2,5	3,5	0,0
3ª4	87,3	3,1	5,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,9	2,7	0,0
Média	88,0	2,6	4,1	0,0	0,0	0,0	0,0	2,0	3,2	0,0
Desv. Pad.	2,1	0,4	1,2	0,0	0,0	0,0	0,0	1,1	0,5	0,0
D7	Fe O	Ti O2	V 2O5	Mg O	Al 2O3	Si O2	P 2O5	Ca O	Mn O	S O3
1S9	63,7	0,8	1,1	1,1	0,7	27,2	1,1	3,2	0,9	0,2
2S8	64,7	0,7	1,2	1,0	0,7	26,0	1,6	3,0	0,9	0,3
Média	64,2	0,7	1,1	1,1	0,7	26,6	1,3	3,1	0,9	0,2
Desv. Pad.	0,7	0,1	0,0	0,1	0,0	0,9	0,4	0,1	0,0	0,0

Tabela 30: Composição média das fases determinadas na amostra 199.

Fase	Fe O	Ti O2	V 2O5	Mg O	Al 2O3	Si O2	P 2O5	Ca O	Mn O	S O3
Precipitado	69,5	4,0	12,8	0,7	10,4	0,5	0,4	0,6	0,7	0,4
Wustita	92,6	1,0	2,2	0,7	0,6	0,6	0,4	0,7	0,8	0,4
D6	88,0	2,6	4,1	0,0	0,0	0,0	0,0	2,0	3,2	0,0
D7	64,2	0,7	1,1	1,1	0,7	26,6	1,3	3,1	0,9	0,2
D5	17,1	0,7	1,3	0,4	0,2	0,4	35,3	44,0	0,4	0,1

6.5 Comparando resultados

Convertendo as médias da tabela 27 e a tabela 30 para porcentagens atômicas de elemento, obtemos a tabela 31 a seguir. Para simplificar as análises, além da conversão, foram também eliminados alguns óxidos ou elementos com teores muito baixos e que não foram medidos em todas as análises realizadas, como manganês, magnésio, sódio, carbono e enxofre.

Tabela 31: Composições em porcentagens atômicas de elementos nas fases agrupadas ou observadas nas amostras 154, 195, 198 e 199.

Amostra	Fase	O	Fe	Ti	V	Al	Si	P	Ca
154	Wustita	49,5	48,1	1,0	0,4	0,3	0,4	0,1	0,2
154	Precipitado	49,1	44,6	3,0	0,9	1,5	0,4	0,1	0,3
154	D1	55,3	24,5	4,3	0,7	4,2	6,3	1,2	3,6
154	D2	54,1	31,7	7,8	0,9	3,3	1,3	0,2	0,8
154	D3	57,0	26,3	0,2	0,2	0,4	14,3	0,2	1,4
154	D4	58,5	13,6	0,2	0,0	4,6	13,1	2,3	7,7
195	Wustita	60,4	38,6	0,3	0,8	0,0	0,0	0,0	0,0
195	Precipitado	62,9	25,4	2,6	5,9	3,0	0,5	0,0	0,0
195	Ca-P	62,1	5,5	0,0	0,6	0,0	1,7	12,8	17,5
195	Faialita	57,8	24,4	0,0	0,0	0,0	14,2	0,9	2,7
198	Wustita	52,0	44,0	0,5	1,5	0,8	0,6	0,1	0,6
198	Amorfa	59,3	15,2	0,2	0,1	3,6	11,6	3,3	6,7
198	Fe-V-Al	58,5	24,8	1,2	8,1	6,5	0,2	0,1	0,4
199	Precipitado	56,0	30,7	1,6	4,5	6,5	0,3	0,2	0,3
199	Wustita	51,3	46,0	0,5	0,9	0,4	0,3	0,2	0,4
199	D6	51,8	44,1	1,2	1,6	0,0	0,0	0,0	1,3
199	D7	57,4	26,3	0,3	0,4	0,4	13,0	0,5	1,6
199	D5	60,1	6,1	0,2	0,4	0,1	0,2	12,8	20,2

Antes de se iniciar uma comparação entre as fases das amostras diferentes, é fundamental ressaltar o processo ocorrido na amostra 198. Devido ao rápido resfriamento, supõe-se que não houve a devida separação entre as fases que se esperava. A homogeneidade na morfologia da amostra é facilmente observável nas figuras 47 a 49, com formas claras e arredondadas entre as fases e tonalidades de cor bem definidas entre as três fases observadas e medidas, além de não ter se formado o precipitado na wustita. A fase dita como wustita tem teor de vanádio maior que as wustitas das outras amostras, indicando não ter ocorrido a separação deste elemento em alguma outra fase, além da ocorrência da fase Fe-V-Al (fase que também contém titânio). Esta fase não aparece em outras amostras, mas tem teores de titânio, vanádio e alumínio comparáveis ao dos precipitados da wustita (com exceção do precipitado da 154 que possui baixo alumínio). Estes teores, combinando com as morfologias, suportam a hipótese de que a formação de novas fases nesta amostra foi impedida, pelo rápido processo de resfriamento.

Na tabela, observando primeiramente o precipitado, nota-se que possui teores elevados de titânio e vanádio nas amostras 195 e 199, não ocorrendo na amostra 198 (resfriada rapidamente). Na 154, a maior ocorrência de titânio e vanádio ocorre nas fases desconhecidas D1 e D2. Em ambas, a maioria das ocorrências é adjacente à wustita, mas podendo também formar fases contínuas, como o ponto 1 na imagem 4 e o ponto 10 na imagem 1 (figuras 36 e 30). A amostra 154, sendo parte da estrutura do alto forno da Fábrica de Ferro Ipanema, foi submetida a repetidos ciclos de aquecimento e resfriamento ao longo da operação da fábrica, com longos períodos a altas temperaturas. Esse comportamento pode ser comparado com tratamentos

térmicos simples, e pode explicar a morfologia e fases diferentes formadas na amostra.

Observa-se também que as fases D3 e D4 da amostra 154 e D7 da amostra 199 possuem teores de silício muito próximos do teor observado na faialita da 195. Os demais teores indicam que as fases D3 e D7 também são faialitas, como a observada na amostra 195. A fase D4 possui teores menores de ferro do que as faialitas, e teores de alumínio, fósforo e cálcio maiores, indicando que é ou uma nova fase ou a faialita misturada a alguma outra fase. Comparando com os teores da fase amorfa da amostra 198, observa-se que são próximos. Como sabemos que a amostra 198 foi resfriada rapidamente, não havendo tempo para que as fases se separassem como esperado de acordo com algum diagrama de fases, podemos concluir que a fase D4 é também a mesma fase amorfa que ocorre na amostra 198.

Importante destacar que nas análises da amostra 195, o ferro foi medido como hematita (Fe_2O_3), e não wustita (FeO), ao realizar o EDS (exceto no ponto 6, que é faialita). Isso pode, pelo menos em parte, explicar a diferença entre a proporção de oxigênio-ferro nesta wustita, quando comparada às outras. Nas demais fases observadas na 195, a proporção O/Fe também é diferente quando comparada às fases similares de outras amostras, exceto na faialita que, como já mencionado, foi medida com o ferro como wustita, FeO . Os teores de elementos na faialita da 195 são muito próximos aos teores das faialitas das outras amostras.

Por fim, os teores da fase D5 da amostra 199 são muito similares aos da fase Ca-P da 195. A aparência escura da fase no EDS também corrobora a hipótese de que

seja a mesma fase, visto que a fase Ca-P da amostra 195 também aparece como manchas pretas no EDS.

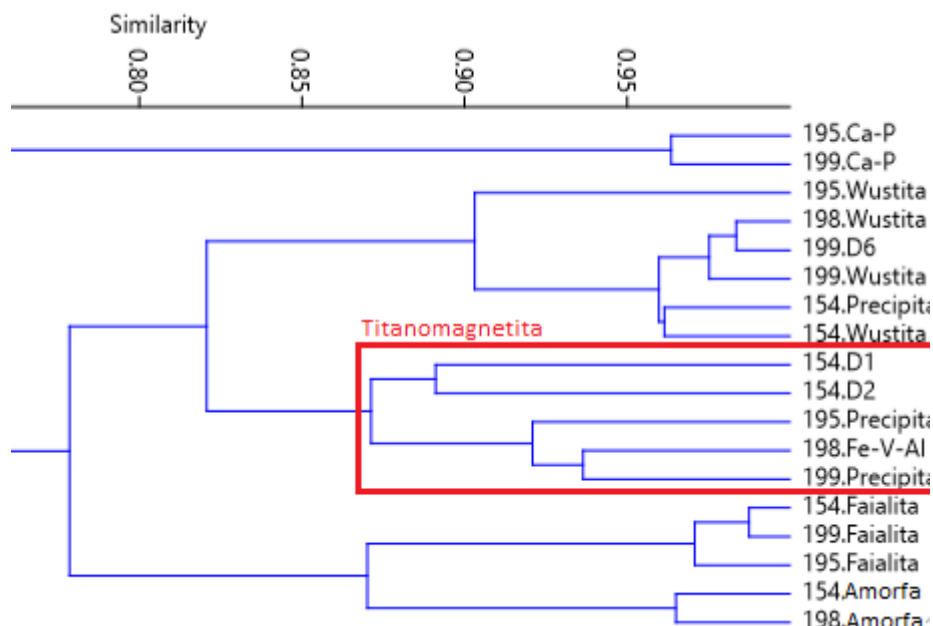
Então, a tabela 31 complementada com as hipóteses e suposições discutidas, fica com as identificações de fases mostradas na tabela 32 a seguir. É realizado então mais um agrupamento de similaridade com base nos teores encontrados, para se observar os resultados e as proximidades entre fases ditas similares, e também quais as fases mais próximas das fases desconhecidas D1, D2 e D6. O resultado deste agrupamento é mostrado na figura 60.

Tabela 32: Fases das amostras 154, 195, 198 e 199 com hipóteses e suposições para fases desconhecidas.

Am.	Fase	O	Fe	Ti	V	Al	Si	P	Ca
154	Wustita	49,5	48,1	1	0,4	0,3	0,4	0,1	0,2
154	Precipitado	49,1	44,6	3	0,9	1,5	0,4	0,1	0,3
154	D1	55,3	24,5	4,3	0,7	4,2	6,3	1,2	3,6
154	D2	54,1	31,7	7,8	0,9	3,3	1,3	0,2	0,8
154	Faialita	57	26,3	0,2	0,2	0,4	14,3	0,2	1,4
154	Amorfa	58,5	13,6	0,2	0	4,6	13,1	2,3	7,7
195	Wustita	60,4	38,6	0,3	0,8	0	0	0	0
195	Precipitado	62,9	25,4	2,6	5,9	3	0,5	0	0
195	Ca-P	62,1	5,5	0	0,6	0	1,7	12,8	17,5
195	Faialita	57,8	24,4	0	0	0	14,2	0,9	2,7
198	Wustita	52	44	0,5	1,5	0,8	0,6	0,1	0,6
198	Amorfa	59,3	15,2	0,2	0,1	3,6	11,6	3,3	6,7
198	Fe-V-Al	58,5	24,8	1,2	8,1	6,5	0,2	0,1	0,4
199	Precipitado	56	30,7	1,6	4,5	6,5	0,3	0,2	0,3
199	Wustita	51,3	46	0,5	0,9	0,4	0,3	0,2	0,4
199	D6	51,8	44,1	1,2	1,6	0	0	0	1,3
199	Faialita	57,4	26,3	0,3	0,4	0,4	13	0,5	1,6
199	Ca-P	60,1	6,1	0,2	0,4	0,1	0,2	12,8	20,2

Figura 59: Dendrograma de agrupamento das fases das amostras 154, 195, 198 e 199. As fases que podem ser atribuídas à titanomagnetita (magnetita com elevados teores de titânio e vanádio) ficaram

agrupadas com índice de similaridade superior a 0,85 *Observação: Os nomes das fases não aparecem completo por limitações do software.*



No agrupamento da figura 60, observa-se que todas as faialitas ficaram com alta similaridade entre si (estando próximas no dendrograma formado), as fases amorfas também tiveram similaridade altíssima entre si e muito alta com as demais faialitas, as wustitas e Ca-P também ficaram com alta similaridade. A fase do precipitado da amostra 154 ficou mais próximo das wustitas do que dos demais precipitados, apesar da morfologia observada indicar claramente ser um precipitado. Esse resultado pode ser explicado pelos precipitados analisados da amostra 154 terem sido muito menores do que os da amostra 199 e 195. Nestas, o precipitado chega a ter dimensões da ordem de três a quatro μm , enquanto os da 154 são menores que a ordem de um μm . É possível então que o EDS ao analisar esses pontos tenha também capturado um “pedaço” de wustita na análise. Os teores de vanádio, alumínio e titânio do precipitado

da 154 sendo maiores que os da wustita indicam que não é uma fase diferente, mas a mesma fase da 199 e 154.

Ainda, as fases D1 e D2 da 154 e D6 da 199 aparecem com morfologia similar, sendo fases que se formam adjacente à wustita, com um tom de cor mais escuro – próximo do cinza da wustita, mas ainda distinguível facilmente deste. São necessárias mais análises para se determinar com segurança o que ocorre nesta fase, uma vez que a questão do tamanho pequeno de fase na amostra 154 pode também ter comprometido as análises das fases D1 e D2.

6.6 Resultados da literatura

Em seu trabalho sobre a redução de magnetita e magnetita-ilmenita na África do Sul (KILLICK, MILLER, 2014), David J Killick também observa fases em amostras de inclusões de escória, obtendo conclusões similares às obtidas no presente trabalho. Na figura 61 a seguir é mostrada uma de tais análises. KILLICK e MILLER observam precipitados escuros dentro da wustita na escória, que dizem ser titanomagnetita (*titaniferous magnetite*). Ainda, comentam também que esta titanomagnetita se forma ao redor da wustita, assim como foi observado nas amostras 154 e 199 fases adjacentes à wustita ricas em titânio. A ocorrência da faialita em uma matriz mais escura também é mencionada. Os resultados por eles obtidos concordam com as análises deste trabalho.

As figuras 62 e 63 do mesmo trabalho contém análises similares, onde as mesmas fases são destacadas: wustita, faialita, e a fase rica em titânio rodeando a wustita e em seu interior. Segundo os autores, acerca da figura 62, a segunda fase a se formar na cristalização foi a titanomagnetita, formando assim os crescimentos na wustita.

Figura 60: Amostra VS2M analisada por KILLICK e MILLER em seu trabalho. Legenda original da figura: Microestrutura de escória do sítio VS2M (refletida em luz polarizada em plano, ao ar). Dendritas de wustita (branco) são rodeadas por finas camadas cinzas de faialita ou kirschsteinita e

um vidro cinza mais escuro. Os pontos escuros dentro das dendritas e os crescimentos nela são magnetita titanífera [6].

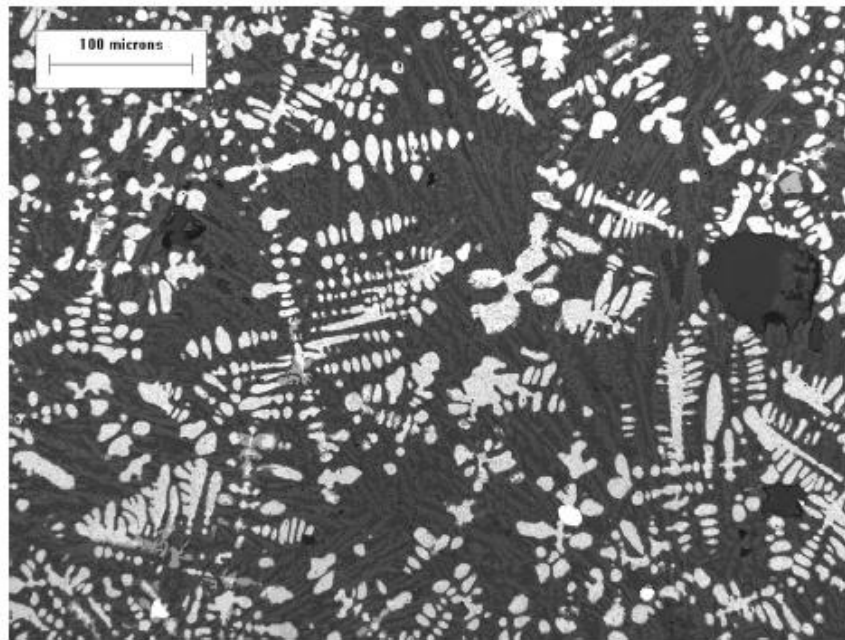


Fig. 14. Microstructure of slag from VS2M (reflected PPL, air). Dendrites of wüstite (white) are surrounded by minute grey laths of fayalite or kirschsteinite in a darker grey glass. The darker speckles within the dendrites and the overgrowths on them are titaniferous magnetite.

Figura 61: Microestrutura de uma escória do sítio SPM4 (refletida em luz polarizada em plano, ao ar). Grãos brancos (A) são ferro metálico, grãos arredondados (B) são wustita, grãos em ângulo (c) são titanomagnetita, e e as ripas escuras (D) são faialita ou kirschsteinita (legenda original da figura, [6])

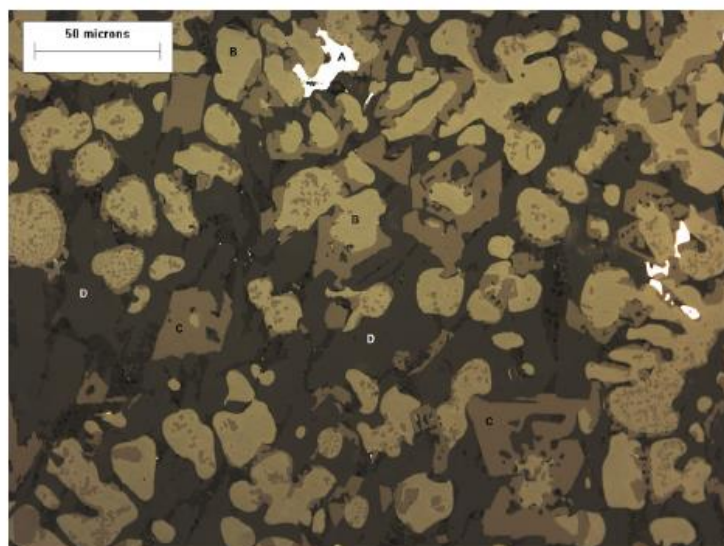


Fig. 7. Microstructure of a slag from SPM4 (reflected PPL, air). White grains (A) are metallic iron, the rounded grains (B) are wüstite, the angular grains (C) are titaniferous magnetite, and the dark laths (D) are fayalite or kirschsteinite.

Figura 62: Microestrutura típica de escória do sítio PQ1M (refletida em luz polarizada em plano, ao ar). Dendritas primárias arredondadas de wustita (branco) tem crescimentos de titanomagnetita

escura subcúbica, que também forma pontos escuros dentro de algumas dendritas de wüstita (através de exsolução em estado sólido). A matriz entre as fases de óxidos é composta de ripas subédricas cinzas de faialita e/ou kirschsteinita em vidro (legenda original da figura, [6]).

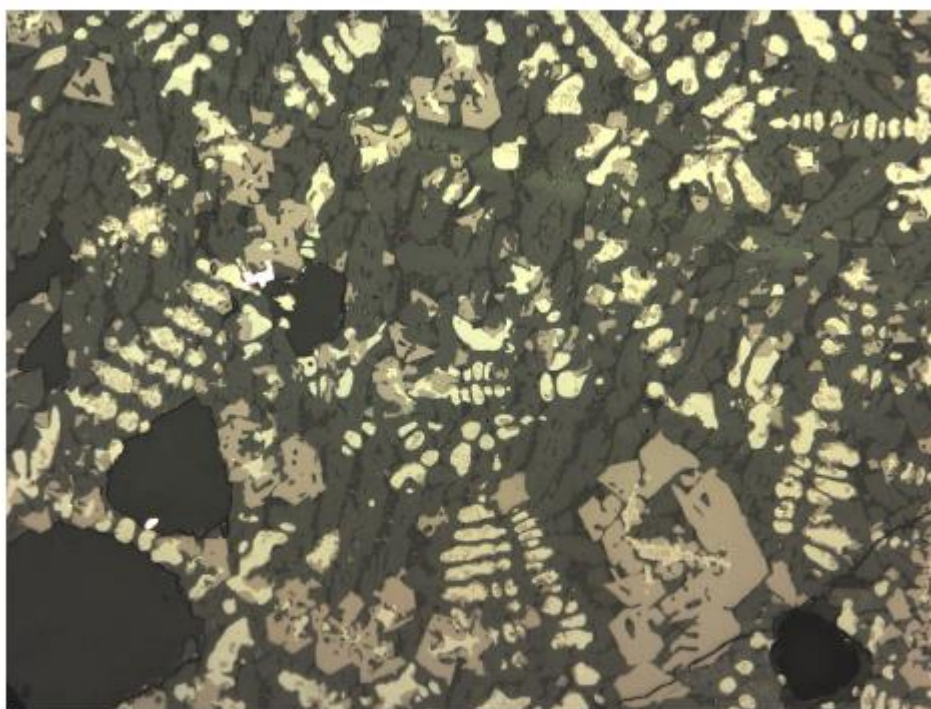


Fig. 9. Typical slag microstructure from PQ1M (reflected PPL, air). Primary rounded dendrites of wüstite (white) have overgrowths of darker subcubic titaniferous magnetite, which also forms dark spots within some wüstite dendrites (through solid-state exsolution). The matrix between the oxide phases is composed of subhedral grey laths of fayalite and/or kirschsteinite in glass.

Na conclusão do trabalho, é mencionado também que os minérios da região estudada possuem teor de óxido de titânio muito alto para serem utilizados em redução direta, questão que é também levantada na literatura acerca do insucesso da Fábrica de Ferro Ipanema.

Buchwald e Wivel, em seu trabalho “Análise de escória como método de caracterização e proveniência de objetos antigos de ferro” [5] também encontram combinação similar de fases em amostras de escória, como observado na figura 64. Nesta, observa-se as mesmas dendritas de wüstita, cercadas por faialita e uma fase rica em alumínio (hercinita), com morfologia similar à observada na amostra 198. A micrografia analisada, na figura 20 da publicação original, não contém o precipitado

na wustita, mas o autor comenta sobre a fase rica em alumínio que dissolve vanádio e titânio em seu interior.

Figura 63: Escória de produção (redução direta) com quatro fases: dendritas de wustita (branco), ripas de faialita (cinza), cubos de hercinita (cinza), e matriz de vidro com finas agulhas de faialita (G=44,2). Hercinita é um espinélio cúbico, FeAl_2O_4 , com pequenas quantidades de vanádio e titânio dissolvidos. Ugglehult, Halland, Sweden, 1200 A.D. [5].

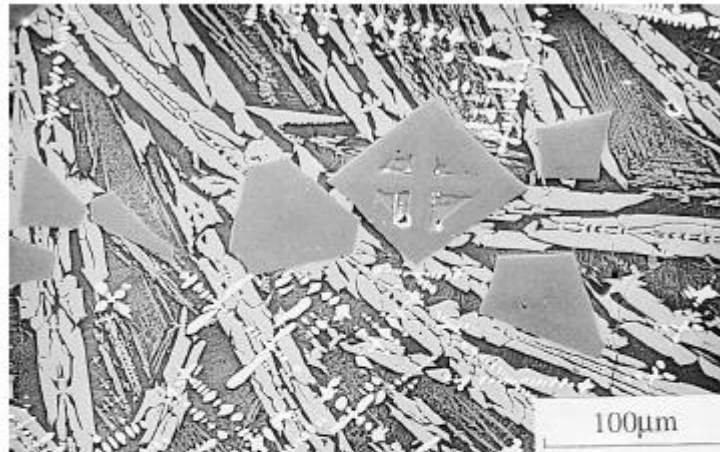


FIG. 20. Production slag (direct process) with four phases: wüstite-dendrites (white), fayalite laths (gray), hercynite cubes (gray), and glass matrix with fine feathery fayalite ($G = 44.2$). Hercynite is a cubic spinel, FeAl_2O_4 , with small amounts of dissolved vanadium and titanium. Ugglehult, Halland, Sweden, 1200 A.D.

7 Conclusões

- A solidificação de escórias ricas em vanádio e titânio forma uma morfologia muito heterogênea, com pelo menos quatro fases claramente determináveis. No caso de resfriamento rápido, a morfologia é homogênea, com três fases distintas claramente identificáveis;
- As fases claramente identificáveis no resfriamento rápido são: wustita (fase Fe-O), faialita, fosfato de cálcio, e titanomagnetita (fase de óxido de ferro com concentração maior de titânio e vanádio). No resfriamento lento, ocorre a wustita, uma fase amorfa (SiO₂ e fosfato de cálcio) contendo alto teor de óxido de silício e de fosfato de cálcio e uma outra fase rica em óxido de ferro e com altos teores de óxidos de vanádio e de alumínio (Fe-V-Al);
- Após formação da wustita, pode ocorrer formação de precipitado no interior da wustita e de uma fase de composição similar adjacente à wustita, como um crescimento nesta. O precipitado exige um processo lento de resfriamento para se formar, por isso ocorreu nas amostras de escória sintética resfriada em forno e na escória sintética resfriada ao ar, e não na escória sintética resfriada por gotejamento ao ar (rapidamente). O precipitado ocorre acumulando vanádio e titânio da wustita em pontos concentrados;
- Também houve formação do precipitado e fase adjacente em amostra da barra de ferro forno da Fábrica de Ferro Ipanema, submetida a ciclos de aquecimento com manutenção de altas temperaturas por períodos longos;
- Os ciclos térmicos aos quais a amostra da barra de ferro foi submetida gerou microestrutura com fases muito mais finas, com tamanhos de precipitados

pelo menos três vezes menores que aqueles observados nas amostras resfriada ao ar e resfriada por gotejamento ao ar;

- Além do precipitado, as amostras da barra de ferro, resfriada ao ar e resfriada ao forno formaram faialita, fase rica em silício, e fase Ca-P, rica em fosfato de cálcio;
- Na amostra resfriada por gotejamento ao ar (rapidamente), houve formação de fase amorfa, com alto teor de faialita e de fosfato de cálcio, e uma fase rica em ferro, alumínio e vanádio. A separação destas duas fases em um processo de resfriamento mais longo deve levar à formação das fases faialita e Ca-P e da titanomagnetita adjacente à wustita, respectivamente;
- A wustita da amostra resfriada rapidamente apresentou teores maiores de vanádio e alumínio, sugerindo que a formação do precipitado teria reduzido esses teores na wustita;
- O comportamento morfológico e químico foi consistente entre as amostras da barra de ferro, escória resfriada ao ar e escória resfriada ao forno;
- Análises realizadas em escórias da África do Sul geraram resultados similares em termos de morfologia e de fases efetivamente formadas.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ROGICH, Donald G; MATOS; Grecia R. The Global Flow of Metals and Minerals. 2008. U.S. Geological Survey Open-File Report 2008–1355. Disponível em: <<http://pubs.usgs.gov/of/2008/1355/>>. Acesso em 10/07/2020 às 19h20. Página 3.
- [2] Iron Ore. Mineral Commodities Summary. United States Geological Survey. Janeiro/2012 e Janeiro/2021. Disponíveis em: <<https://s3-us-west-2.amazonaws.com/prd-wret/assets/palladium/production/mineral-pubs/iron-ore/mcs-2012-feore.pdf>> e <<https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2021/mcs2021-iron-ore.pdf>>. Acesso em 17/06/2021 às 22:03.
- [3] Mineral Commodities - Iron Ore. Department for Energy and Mining, Government of South Australia. Disponível em: <https://energymining.sa.gov.au/minerals/mineral_commodities/iron_ore>. Acesso em 26/06/2021 às 17:45;
- [4] KLEIN, Corneis; HURLBUT, Cornelius S. Manual of Mineralogy, 20th edition. 1985. Página 312.
- [5] Buchwald V. F., W.H., Slag Analysis as a Method for the Characterization and Provenancing of Ancient Iron Objects. Journal of Archaeological Science 1998. vol. 40
- [6] KILLICK, David; MILLER, Duncan. Smelting of Magnetite and Magnetite-Ilmenite iron ores in the northern lowveld, South Africa, ca. 1000 CE to ca. 1880 CE. 2014. Journal of Archaeological Science. 43. 10.1016/j.jas.2013.12.016.
- [7] Iron Ore Mining and Dressing. Tec-Science. 2018. Disponível em: <<https://www.tec-science.com/wp-content/uploads/2018/06/en-steel-making-iron-ore.jpg>>; Acesso em 15/07/2020 às 19h57.
- [8] Siderita. Wikipédia. Disponível em: <<https://pt.wikipedia.org/wiki/Siderita>>. Acesso em 15/07/2020 às 19h59.
- [9] Pirita. Wikipédia. Disponível em: <<https://pt.wikipedia.org/wiki/Pirita>>. Acesso em 15/07/2020 às 19h59.

- [10] Cromita. Wikipédia. Disponível em: <<https://pt.wikipedia.org/wiki/Cromita>>. Acesso em 15/07/2020 às 20h00.
- [11] MOURÃO, Marcelo Breda; YOKOJI, Akira; MALYNOWSKYJ, Antonio; et al. Introdução à siderurgia. [S.l: s.n.], 2007.
- [12] LANDGRAF, F.J.G., TSCHIPTSCHIN, A.P., GOLDENSTEIN, H. Notas sobre a história da metalurgia no Brasil “In” VARGAS, M. História da técnica e da tecnologia no Brasil. ed. UNESP, pp. 107-129 (1995).
- [13] LANDGRAF, Fernando José Gomes; ARAUJO, Paulo Eduardo Martins; REGALADO, Luciano Bonatti; MAIA, Rafael Rocha; AZEVEDO, Cesar Roberto de Farias. Preservação da fábrica de ferro de Ipanema e a análise microestrutural arqueológica de seus objetos. In: Preservação do Patrimônio arqueológico: desafios e estudos de caso[S.l: s.n.], 2017.
- [14] Moraes, FAP. Subsídios para a historia do Ypanema. Lisboa: Imprensa Nacional, 1858. Ed. Fac-símile. Sorocaba: Ottoni Editora;2010.
- [15] CALCINA, Elmer Mamoni. Microanálise de inclusões não-metálicas de artefatos ferrosos: Investigação da assinatura química de procedência (Real Fábrica de Ferro São João de Ipanema, Sítio de Afonso Sardinha, Sítio de Missões e Mossend Iron Works) por análise hierárquica de conglomerados. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2016.
- [16] KILLICK, David; FENN, Thomas. Archaeometallurgy: The Study of Preindustrial Mining and Metallurgy. 2012. Annual Review of Anthropology. 41. 559-575. 10.1146/annurev-anthro-092611-145719.
- [17] BAYLEY, Justine; DUNGWORTH, David; PAYNTER, Sarah. Archaeometallurgy. Centre for Archaeology Guidelines. 2001.
- [18] The Discovery of Metals. AZO Materias. 2012. Disponível em: <<https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=6101>>; Acesso em 16/07/2020 às 00h23;
- [19] PEDRONI, M. G. Caracterização Microestrutural de Amostras Arqueológicas. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

- [20] STEIN, A. A técnica de refino de ferro-gusa em forno baixo. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.
- [21] MAIA, Rafael Rocha. Análise de inclusões de escória em amostras arqueológicas da fábrica de ferro de Ipanema. 2014. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais), Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2014.
- [22] SLAUGHTER, Christian; GOLDENSTEIN, Hélio. Espada de Damasco: um produto da civilização islâmica. 2014. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2014. Disponível em: < <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3133/tde-29122014-181051/pt-br.php> >.
- [23] LEÓN, E. M. S. Caracterização metalográfica de barras de ferro da fábrica de ferro de Ipanema da coleção do museu nacional. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.
- [24] BERTIN, Eduardo Henrique. Caracterização química comparativa de inclusões de wustita em ferro refinado do século XIX. 2017. 72f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia de Materiais, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2017.
- [25] FARIA, Gabriel. Utilização de Ferramentas de Fabricação Digital para a Modelagem da Real Fábrica de Ferro de Ipanema no Período de Administração de Varnhagen. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2018.
- [26] DE OLIVEIRA, Clara Souza. Análise microestrutural de inclusões de escória de objetos das Missões Jesuíticas. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2019
- [27] OZAKI, Rodolfo Akira. Análise Comparativa de Técnicas de Quantificação de Fração Volumétrica de Inclusões em Ponte de Ferro. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2019.