ELMER ANTONIO MAMANI CALCINA

**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.**

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para obtenção do título de
Mestre em Ciências – Programa de
Engenharia Metalúrgica e de
Materiais

Área de Concentração:

Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Orientador:

Prof. Dr. Cesar Roberto Farias Azevedo

São Paulo

2016

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, _____ de _____ de _____

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____

Catálogo-na-publicação

Calcina, Elmer Antonio Mamani

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 / E. A. M. Calcina –
versão corr. – São Paulo, 2016.

129 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São
Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1.Arqueometalurgia; Arqueometria; Real Fábrica de Ferro São João de
Ipanema; Caracterização Microestrutural; Inclusões de escória; Análise
hierárquica de conglomerados; Procedência. I.Universidade de São Paulo.
Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

II.t.

DEDICATÓRIA

**Dedico este trabalho aos meus
amados pais, Gualberto e Victoria.**

AGRADECIMENTOS

Ao professor Dr. Cesar Roberto Farias Azevedo, pela orientação, confiança e companheirismo, seus conhecimentos e a responsabilidade com que conduziu a orientação foram fundamentais para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao professor Dr. Fernando José Gomes Landgraf pelo apoio constante, incentivo e relevantes sugestões no desenvolvimento desde projeto.

Aos amigos e colegas de pós-graduação, Edgar Apaza, Dany Andrade, Cesar Yuji Narita.

Aos amigos do Laboratório, Rafael Maia, Livio Nunes, Veríssimo, Cássio Junqueira.

Ao Marcelo Ferreira Moreira e Taeko Yonamine Fukuhara do Centro de Tecnologia em Metalurgia e Materiais do Instituto de Pesquisas Tecnológicas.

Ao historiador Paulo Eduardo Martins Araújo, do Instituto de Geociências, Unicamp.

Ao Professor R. Ramos do Museu Nacional, Rio de Janeiro.

Ao Dr. Ing. A. H. Feller, Prof. B. Dedavid e Prof. E. Hüttner da Pontifícia Universidade Católica, Rio Grande do Sul.

Ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, especialmente ao Laboratório de Caracterização Microestrutural “Hubertus Colpaert” e ao Laboratório de Microscopia Eletrônica.

Ao Centro de Tecnologia em Metalurgia e Materiais do Instituto de Pesquisas Tecnológicas-IPT.

RESUMO

Técnicas de caracterização microestrutural, incluindo microanálise química EDS (*energy dispersive spectrometry*), foram usadas para investigar as inclusões não-metálicas de amostras ferrosas da Real Fábrica de Ferro São João de Ipanema (Sorocaba, século XIX), da Ponte D. Pedro II (Bahia, produzida na Escócia, *Mossend Iron Works*, século XIX) e dos sítios arqueológicos de São Miguel das Missões (Rio Grande do Sul, século XVII) e de Afonso Sardinha (Sorocaba, século XVI). Estes resultados foram analisados por métodos estatísticos com o objetivo de estabelecer a assinatura química de cada uma das quatro procedências testadas. A análise dos gráficos bivariantes dos resultados de microanálise de inclusões “globais” (% SiO₂ versus %Al₂O₃; %CaO versus %K₂O; %MgO versus %Al₂O₃ e % SiO₂ versus %FeO) não permitiu separar os resultados em agrupamentos significativos com relação à procedência das amostras. Os resultados de microanálise da correlação dos teores de %TiO₂ e %V₂O₅ presentes na fase wüstita da microestrutura das inclusões de escória mostraram, no entanto, um agrupamento significativo para os resultados dos artefatos ferrosos de Bahia e de Missões, mas não permitiram separar os resultados dos artefatos de Ipanema e de Sardinha. Deste modo, foi usada a análise hierárquica de conglomerados dos resultados de microanálise das inclusões “globais” e de seus microconstituintes (fase wüstita e “matriz”) com o objetivo de separar os resultados em quatro grupos coincidentes com as quatro procedências investigadas. Somente a análise hierárquica de conglomerados usando os teores de %MgO, %TiO₂, %V₂O₅, %MnO e %Al₂O₃ presentes na fase wüstita permitiu separar com sucesso os quatro grupos de resultados. Finalmente, a baixa fração volumétrica de inclusões de escória das amostras de Ipanema (~1% contra uma média de 4% das demais amostras) indica a existência de certo grau de domínio tecnológico dos processos produtivos da Real Fábrica de Ferro São João de Ipanema.

Palavras-chave: Arqueometalurgia; Arqueometria; Real Fábrica de Ferro São João de Ipanema; Caracterização Microestrutural; Inclusões de escória; Análise hierárquica de conglomerados; Procedência.

ABSTRACT

Microstructural characterization techniques, including EDX (Energy Dispersive X-ray Analysis) microanalyses, were used to investigate the slag inclusions of the microstructure of ferrous artifacts of the Royal Iron Factory of São João de Ipanema (first steel plant of Brazil, XIX century), the D. Pedro II Bridge (located in Bahia, assembled in XIX century and produced in Scotland) and the archaeological sites of São Miguel de Missões (Rio Grande do Sul, Brazil, production site of iron artifacts, the XVIII century) and Afonso Sardinha (São Paulo, Brazil production site of iron artifacts, XVI century). The microanalyses results were analyzed by a hierarchical cluster analysis and the dendrogram with the microanalyses results of the wustite phase (using as critical variables the contents of MnO, MgO, Al₂O₃, V₂O₅ and TiO₂) allowed the identification of four clusters, which successfully represented the samples of the four production sites (Ipanema, Sardinha, Missões and Bahia). The comparatively low volumetric fraction of slag inclusions in the samples of Ipanema (~1% whit an average of 4% others samples) indicated the existence of some degree of proficiency in the ironmaking processing of the Royal Iron Factory of São João de Ipanema.

Keywords: Archaeometallurgy; Archaeometry; Royal Iron Factory of São João de Ipanema; Microstructural characterization; Slag inclusions; Hierarchical cluster analysis; origin.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Temperaturas de fusão dos óxidos [16].	25
Tabela 2. Reações químicas do processo direto de redução do minério de ferro [10].	26
Tabela 3. As principais reações no interior do alto-forno entre 400°C a 700°C [18].	30
Tabela 4. As principais reações no interior do alto-forno entre 700°C a 1350°C [18].	30
Tabela 5. Principais reações entre 1350°C a 1550°C [18].	31
Tabela 6. Principais reações entre 1550°C a 1800°C (região de combustão) [18].	31
Tabela 7. Resumos dos experimentos usados por Young para a produção de barras de ferro [26].	38
Tabela 8. Seleção do método multivariante [31].	46
Tabela 9. Características e procedência das amostras ferrosas analisadas	51
Tabela 10. Número de microanálise EDS por amostra	58
Tabela 11. Fração volumétrica das inclusões não-metálicas das peças ferrosas	62
Tabela 12. Média dos microanálises por EDS (representativo do volume das inclusões de escória) das amostras de Ipanema (Ip), Bahia (B), Missões (M) e Sardinha (S).	63
Tabela 13. Médias dos resultados de microanálises EDS na matriz das inclusões não-metálicas	80
Tabela 14. Médias dos resultados de microanálises EDS na fase wüstita das inclusões não-metálicas.	84
Tabela 15. Fração volumétrica da fase wüstita das inclusões de escória	87
Tabela 16. Características das inclusões não-metálicas para cada uma das amostras (inclusão total, matriz e fase wüstita) e identificação dos óxidos críticos e <i>outliers</i> para cada uma das análises de conglomerados.	93

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Localização do Morro de Araçoiaba no estado de São Paulo [8].	14
Figura 2. Mapa de localização do sítio Afonso Sardinha, folheto do Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (sem escala) [7].	15
Figura 3. Imagem de satélite da área da Floresta Nacional e da Fabrica de Ferro São João de Ipanema, Sorocaba, São Paulo, <i>Google Earth</i> [2].	15
Figura 4. Altos-fornos construídos em 1818 durante a administração de Friedrich Varnhagen (fotografia de Elmer Mamani Calcina).	16
Figura 5. Imagem dos principais prédios remanescentes da Real Fábrica de Ferro São João de Ipanema, <i>Google Earth</i> [2].	17
Figura 6. Curvas de Boudouard para três valores de pressão total e usando atividade de carbono igual a uma unidade. A região a esquerda da curva indica a deposição de carbono e a região à direita da curva a gaseificação de carbono – atmosfera redutora [12].	19
Figura 7. Diagrama de equilíbrio do sistema ferro-oxigênio [13].	20
Figura 8. Diagrama ferro-carbono [11].	21
Figura 9. Diagrama de oxidação-redução (diagrama de Chaudron) [10].	22
Figura 10. Equilíbrio razão $p\text{CO}_2/p\text{CO}$ em função inversa da temperatura para a redução de vários óxidos [15].	24
Figura 11. Diagrama ternário: SiO_2 , CaO e Al_2O_3 [6].	25
Figura 12. Fornos antigos usados na redução direta do minério de ferro, pelo emprego de carvão vegetal como combustível: a) Tipo poço fechado; b) Tipo de “forja catalã” [6].	27
Figura 13. Processo de produção de uma peça ferrosa por processo direto, adaptado de Blakelock et al. [23].	28
Figura 14. Alto-forno e suas partes [17].	29
Figura 15. Apresentação esquemática da redução de óxidos de ferro [19].	30
Figura 16. Diagrama de Ellingham para formação de óxidos [17].	32

Figura 17. Aspecto da inclusão de escória multifásica (parte central da figura) encontrada em artefato ferroso da Real Fabrica de Ferro São João de Ipanema, composta por dendritas de wüstita (região cinza clara) em uma matriz vítrea (região cinza escura). Microscopia eletrônica de varredura, imagem de elétrons retroespalhados, 1200x [20].	34
Figura 18. Detalhe das inclusões multifásicas encontradas em artefato ferroso da Real Fabrica de Ferro São João de Ipanema, compostas por dendritas de wüstita (região cinza clara) e matriz vítrea (região cinza escura). Microscópio eletrônico de varredura, imagem de elétrons retroespalhados, 1500x [20].	34
Figura 19. Microestrutura de objeto ferroso medieval francês: a) Inclusões com dendritas de wüstita em ferro ferrítico; b) Inclusões vítreas em matriz perlítica. Microscopia óptica [3].	35
Figura 20. Gráficos de compostos não reduzidos nas inclusões de escória de artefatos de sítios arqueológicos, mostrando que peças de mesma origem (diversas igrejas francesas) apresentam o mesmo coeficiente angular após regressão linear passando pela origem: a) %SiO ₂ - %Al ₂ O ₃ ; b) % CaO - %K ₂ O; c) %MgO - %Al ₂ O ₃ [3].	36
Figura 21. Gráfico bivariante de %P ₂ O ₅ versus [(%Al ₂ O ₃ +%MgO+%K ₂ O)/%FeO)] usado para identificar se os objetos ferrosos foram produzidos por processo direto ou indireto [3].	37
Figura 22. Gráficos bivariantes de compostos não reduzidos em inclusões de escória de objetos de ferro: a) MgO-CaO; b) MgO-K ₂ O; c) Al ₂ O ₃ -SiO ₂ ; d) SiO ₂ -MnO [24].	39
Figura 23. Distribuição dos elementos traços que determina a assinatura química de procedência de Pays de Bray [27].	40
Figura 24. Dendrograma para amostra barra XP17 das inclusões não-metálicas de escoria. Identifica oito grupos formados a uma distancia Euclidiana igual a dois [26].	42
Figura 25. Agrupamento das inclusões não-metálicas da escoria na barra XP17 por análise de componentes principais (ACP) [26].	43
Figura 26. Resultados de regressão logística das amostras (preta redução direta, cinza redução indireta) Beauvais Cathedral (Esquerda), Cathedral Metz (direita) [29].	44

Figura 27. Gráficos bivariantes teores das inclusões não-metálicas de escória: (a) %FeO versus %SiO ₂ ; (b) %SiO ₂ versus % Al ₂ O ₃ ; (c) %CaO versus %K ₂ O; (d) % Al ₂ O ₃ versus MgO [30].	45
Figura 28. Gráfico de %P ₂ O ₅ versus [(%Al ₂ O ₃ +%MgO+%K ₂ O)/%FeO)] das inclusões não-metálicas de escoria de artefatos de ferro, produzidos em Ipanema e Sardinha [30].	45
Figura 29. Dendrograma, resultante da análise de conglomerados, utilizado o método de Ward, para 10 observações.	49
Figura 30. Aspecto do armazenamento das amostras analisadas no LCMHC-USP.	53
Figura 31. Embutidora de amostras metalográficas	54
Figura 32. Lixadeira.	54
Figura 33. Politriz.	55
Figura 34. Microscópio óptico Olympus BX60M, luz refletida direta.	55
Figura 35. Uso do software Image-Pro Plus para cálculo de fração volumétrica de inclusões não-metálicas.	55
Figura 36. Uso do software Image-Pro Plus para cálculos de fração volumétrica de fase wüstita nas inclusões não-metálicas.	56
Figura 37. Microscópio eletrônico de varredura da marca JEOL (JSM-6300) com detector EDS da NORAN.	57
Figura 38. Rotina de análise estatística e construção do dendrograma no software Statgraphics Centurion XVI version 16.1.03.	60
Figura 39. Média dos teores de FeO (representativo do volume total das inclusões de escória) das amostras de Ipanema (Ip), Bahia (B), Missões (M) e Sardinha (S).	64
Figura 40. Média dos microanálises por EDS (representativo do volume total das inclusões de escória) das amostras de Ipanema (Ip), Bahia (B), Missões (M) e Sardinha (S) (sem mostrar o teor de FeO).	65
Figura 41. Gráficos bivariantes entre os principais óxidos encontrados nas inclusões não-metálicas (microanálise representativo do volume das inclusões de escória): (a) %SiO ₂ versus Al ₂ O ₃ ; (b) %CaO versus %K ₂ O; (c) % Al ₂ O ₃ versus % MgO; (d) %FeO versus %SiO ₂ .	68

Figura 42. Gráfico para a distinção entre os processos diretos e indiretos das inclusões inteiras das amostras de Ipanema (Ip), Bahia (B), Missões (M) e Sardinha (S).	69
Figura 43. Microestrutura representativa das inclusões não-metálicas do Ipanema (amostra Ip-130), composta por dendritas de wüstita (fase rica em FeO), região clara (vide seta a) em matriz aparentemente bifásica, região escura (vide seta b). Microscopia eletrônica de varredura, imagem por elétrons retroespalhados.	71
Figura 44. Microestrutura representativa das inclusões não-metálicas do Ipanema (amostra Ip-131), composta por dendritas de wüstita (fase rica em FeO), região clara (vide seta a) em matriz aparentemente bifásica, região escura (vide seta b). Microscopia eletrônica de varredura, imagem por elétrons retroespalhados.	72
Figura 45. Microestrutura representativa das inclusões não-metálicas do Ipanema (amostra Ip-133), inclusão multifásica, composta por dendritas de wüstita (fase rica em FeO), região clara (vide seta a) em uma matriz aparentemente trifásica, região escura (vide seta b). Microscopia eletrônica de varredura, imagem por elétrons retroespalhados.....	73
Figura 46. Microestrutura representativa das inclusões não-metálicas do Ipanema (amostra Ip-134), composta por dendritas de wüstita (fase rica em FeO, região clara (vide seta a) em matriz aparentemente trifásica, região escura (vide seta b). Microscopia eletrônica de varredura, imagem por elétrons retroespalhados.	74
Figura 47. Microestrutura representativa das inclusões não-metálicas do Ipanema (amostra Ip-135), composta por dendritas de wüstita (fase rica em FeO), região clara (vide seta a) em matriz aparentemente bifásica, região escura (vide seta b). Microscopia eletrônica de varredura, imagem por elétrons retroespalhados.	75
Figura 48. Microestrutura representativa das inclusões de escória das amostras da Bahia (amostra B-145) inclusão multifásica, composta por dendritas de wüstita (fase rica em FeO), região clara (vide seta a) em uma matriz aparentemente trifásica e com presença de vazios, região escura (vide seta b). Microscopia eletrônica de varredura, imagem por elétrons retroespalhados.....	76
Figura 49. Microestrutura representativa das inclusões de escória de Missões (amostra M-123) composta por dendritas de wüstita (fase rica em FeO), região clara (vide seta a) em matriz aparentemente bifásica com presença de vazios, região	

escura (vide seta b). Microscopia eletrônica de varredura, imagem por elétrons retroespalhados.....77

Figura 50. Microestrutura representativa das inclusões não-metálicas da amostra de Sardinha (amostra S-107), composta por dendritas de wüstita (fase rica em FeO), região clara (vide seta a) em matriz aparentemente trifásica com componente eutético e presença de vazios, região escura (vide seta b). Microscopia eletrônica de varredura, imagem por elétrons retroespalhados.....78

Figura 51. Médias dos resultados de microanálises EDS de FeO na matriz das inclusões não-metálicas das amostras de Ipanema (Ip), Bahia (B), Missões (M) e Sardinha (S).81

Figura 52. Média dos microanálises por EDS (sem mostrar o teor de FeO) da matriz das inclusões não-metálicas das amostras de Ipanema (Ip), Bahia (B), Missões (M) e Sardinha (S).82

Figura 53. Médias dos resultados de microanálises EDS de FeO na fase wüstita das inclusões não-metálicas das amostras de Ipanema (Ip), Bahia (B), Missões (M) e Sardinha (S).85

Figura 54. Média dos microanálises por EDS (sem mostrar o teor de FeO) na fase wüstita das amostras de Ipanema (Ip), Bahia (B), Missões (M) e Sardinha (S).86

Figura 55. Picos representativos da fase wustita para Ti e V (EDS, amostra Ip-133).87

Figura 56. Gráfico bivariante % TiO_2 versus % V_2O_5 , na fase wüstita nas inclusões de escoria das amostras Ipanema, Bahia, Missões e Sardinha. Observa-se agrupamento diferenciado dos resultados das amostras da Bahia e Missões, enquanto que os resultados das amostras de Ipanema e Sardinha apresentam uma significativa intersecção.88

Figura 57. Diagrama de caixas (*box plot*) para inclusão total. a) Dados originais; b) Dados corrigidos com transformações de Tukey [32].90

Figura 58. Diagrama de caixas (*box plot*) para a matriz. a) Dados originais; b) Dados corrigidos com transformações de Tukey [32].....91

Figura 59. Diagrama de caixa (*box plot*) para a fase wüstita: a) Dados originais; b) Dados corrigidos com transformações de Tukey [32].92

Figura 60. Dendrograma do agrupamento das inclusões não-metálicas de Ipanema e Sardinha, utilizando como variáveis os %P ₂ O ₅ , %MgO, %SiO ₂ , %K ₂ O, %CaO %TiO ₂ e %Al ₂ O ₃ presentes na área total da inclusão.....	95
Figura 61. Dendrograma do agrupamento das inclusões não-metálicas de Ipanema e Sardinha, utilizando como variáveis os teores %CaO, %P ₂ O ₅ , %K ₂ O, %TiO ₂ e %Al ₂ O ₃ , presentes na “matriz”.....	96
Figura 62. Dendrograma do agrupamento das inclusões não-metálicas de Ipanema e Sardinha, utilizando como variáveis os teores de %MgO, %TiO ₂ , %V ₂ O ₅ , %MnO e %Al ₂ O ₃ presentes na fase wüstita.	97

Sumário

1. INTRODUÇÃO.....	13
2. OBJETIVO	13
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
3.1 Início da siderurgia no Brasil	14
3.1.1 Real Fábrica de Ferro São João de Ipanema	14
3.2. Redução dos óxidos de ferro	17
3.2.1 O sistema carbono-oxigênio	17
3.2.2 O sistema ferro-oxigênio	19
3.2.3 O sistema ferro-carbono	20
3.2.4 O sistema Fe-O-C: diagrama oxidação-redução.....	21
3.3 Escórias	23
3.4 O processo direto.....	25
3.5 O processo indireto	28
3.5 Inclusões não-metálicas.....	33
3.6 Caracterizações de inclusões não-metálicas para a identificação da procedência de artefatos ferrosos.....	35
3.7 Análise multivariada	46
3.8 Análise de conglomerados.....	47
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	50
4.1 Amostras	50
4.2 Preparação metalográfica	53
4.3 Fração volumétrica de inclusões.....	55
4.4 Fração volumétrica da fase wüstita nas inclusões	56
4.5 Microanálise química EDS das inclusões	57
4.5.1 Correção ZAF	58
4.6 Análise hierárquica de conglomerados	59

5. RESULTADOS	61
6. DISCUSSÃO	98
7. CONCLUSÕES	102
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	103

Anexo 1 - Resultados de microanálise EDS

Microanálise EDS no volume total das inclusões de escoria

Microanálise EDS na matriz

Microanálise EDS na fase wüstita

Anexo 2 - Microestrutura das inclusões de escoria (MEV)

Amostra 130- Ipanema

Amostra 131- Ipanema

Amostra 133- Ipanema

Amostra 134- Ipanema

Amostra 135- Ipanema

Amostra 135- Ipanema

Amostra 145- Bahia

Amostra 123- Missões

Amostra 107- Sardinha

1. INTRODUÇÃO

A Real Fábrica de Ferro São João de Ipanema (RFFSJI), localizada na cidade de Iperó no Estado de São Paulo, foi fundada em 1810 e seus altos fornos iniciaram a produção de ferro gusa em 1818. A RFFSJI produziu milhares de toneladas de barras de ferro, inicialmente pelo método de redução direta e depois exclusivamente por redução indireta, de modo intermitente até pelo menos o ano de 1895 [1,2]. Usando o minério da mesma mina, Afonso Sardinha produziu algumas toneladas de ferro por redução direta, no final do século XVI. As peças ferrosas produzidas no mundo antes do século XX, por refino de lupas ou por pudlagem, contêm grande quantidade de inclusões não-metálicas. Essas inclusões contêm vários compostos de um complexo sistema metalúrgico, que não foram reduzidos ou foram reoxidados durante o processo produtivo. Adicionalmente, a composição química dessas inclusões é influenciada pela composição dos diferentes materiais e matérias-primas usadas durante o processo de manufatura (minério, cinzas de carvão, paredes dos fornos, fluxantes e etc.) [3]. Deste modo, a investigação da composição química das inclusões não-metálicas (geralmente multifásicas) presentes em artefatos metálicos antigos pode servir para determinar algumas características tecnológicas e históricas sobre o processamento metalúrgico.

2. OBJETIVO

Objetiva-se com o presente trabalho desenvolver uma metodologia para identificar a assinatura química de procedência de peças da Fábrica de Ferro São João de Ipanema, através da utilização de ferramentas de caracterização microquímica e microestrutural de inclusões não-metálicas associada à análise estatística multivariante. Três metodologias de análise hierárquica de conglomerados serão testadas usando resultados de microanálise química de diferentes componentes microestruturais das inclusões não-metálicas (inclusão inteira; fase wüstita e matriz) de modo a verificar quais delas possibilitarão a confirmação da origem de artefatos ferrosos da Real Fábrica de Ferro São João de Ipanema, do Sítio de Afonso Sardinha, do Sítio de Missões e da fábrica escocesa de *Mossend Iron Works*.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Início da siderurgia no Brasil

Afonso Sardinha foi um personagem importante na atividade de mineração de ouro e ferro no período compreendido entre a segunda metade do século XVI e início do século XVII. Em aproximadamente 1590 ele encontrou minério de ferro (magnetita e óxido natural de ferro) no morro de Araçoiaba (vide Figura 1), localizado na região de Sorocaba, interior de São Paulo. No entorno deste morro ele lá instalou em 1597 um engenho de ferro contendo dois “fornos de lupa” (versão rudimentar de uma forja do tipo catalã) e uma forja para produção de artefatos de ferro (vide Figura 2) [4-7].

Figura 1. Localização do Morro de Araçoiaba no estado de São Paulo [8].

3.1.1 Real Fábrica de Ferro São João de Ipanema

O sítio histórico da Real Fábrica de Ferro São João de Ipanema situa-se na Floresta Nacional do Ipanema, município de Iperó, Sorocaba, estado de São Paulo (vide Figura 3). A floresta é uma unidade de conservação de uso sustentável administrada pelo Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA). A localização da Real Fábrica de Ferro São João de Ipanema

junto ao ribeirão de Ipanema e ao morro de Araçoiaba foi escolhida em 1803 por Martim Francisco Ribeiro de Andrada [1,2].

Figura 2. Mapa de localização do sítio Afonso Sardinha, folheto do Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (sem escala) [7].

Figura 3. Imagem de satélite da área da Floresta Nacional e da Fábrica de Ferro São João de Ipanema, Sorocaba, São Paulo, *Google Earth* [2].

Em 1810, foi iniciada a construção da Real Fábrica de Ferro São João de Ipanema pelo sueco Carlos Gustavo Hedberg. O alemão naturalizado português Friedrich Ludwig Wilhelm Varnhagen (vulgo Frederico Guilherme Varnhagen), sucessor de Hedberg, começou a produzir ferro pelo processo direto em 1815 e iniciou a construção de dois altos-fornos para a produção de artefatos de ferro pelo processo indireto. Os altos-fornos (vide Figura 4) foram inaugurados em novembro de 1818. [1,7,9].

Figura 4. Altos-fornos construídos em 1818 durante a administração de Friedrich Varnhagen (fotografia de Elmer Mamani Calcina).

Em 1865, foi autorizada a reorganização da fábrica, tendo em vista a guerra com o Paraguai e a necessidade de produção de diversos artefatos ferrosos. O capitão Joaquim de Souza Mursa, diretor de Ipanema entre 1865 e 1890, converteu a fábrica num centro puramente industrial e obteve como resultado desta nova governança uma gama de produtos ferrosos de diversas classes e com ótimas propriedades mecânicas, que fez da fábrica a melhor siderúrgica do país, com produtos de qualidade comparáveis aos europeus, mas de alto custo. A Real Fábrica de Ferro São João de Ipanema foi fechada no período republicano (1895)

[4,7,9], mas o sítio histórico da fábrica ainda revela numerosas edificações (vide Figura 5), sendo as principais delas a casa do administrador; a oficina de refino, as moradias dos operários, os altos fornos, a fábrica de armas brancas e uma represa, que alimentava um engenhoso conjunto de canais que moviam as máquinas nas diversas oficinas [2].

Figura 5. Imagem dos principais prédios remanescentes da Real Fábrica de Ferro São João de Ipanema, Google Earth [2].

3.2. Redução dos óxidos de ferro

A compreensão dos fenômenos em qualquer processo de redução de óxidos de ferro só é possível através do entendimento do equilíbrio e da cinética no sistema ferro-carbono-oxigênio. Para melhor entender este sistema ternário, fez-se necessário entender os respectivos sistemas binários, a saber: Fe-C, C-O, Fe-O.

3.2.1 O sistema carbono-oxigênio

De todos os sistemas binários, este é um dos mais simples e mais importante ao representadas de (1) a (4). O equilíbrio existente entre CO , CO_2 e $\text{C}_{(\text{grafite})}$ é expresso pela equação (4).

A aplicação da regra das fases de Gibbs para a reação (4) indica que o número máximo de graus de liberdade é igual a dois (5), ou seja, este equilíbrio está completamente determinado pela escolha de duas variáveis intensivas, como por exemplo, a pressão total e a temperatura [10].

$$F = C - P + 2 - r = 3 - 2 + 2 - 1 = 2 \quad (5)$$

A representação deste equilíbrio, reação (5), para uma pressão total de uma atmosfera ($p_{\text{CO}} + p_{\text{CO}_2} = 1\text{atm}$) será dada por uma curva de temperatura (T) versus a pressão parcial de CO [$p_{\text{CO}} / (p_{\text{CO}} + p_{\text{CO}_2})$], que é denominada de curva de Boudouard (vide Figura 6). Esta curva é definida pelo valor da constante de equilíbrio (K) da reação para cada temperatura e indica as regiões onde há deposição ou a gaseificação de carbono em função da relação entre as pressões parciais de CO e CO_2 e a temperatura. A região à direita da curva apresenta atmosfera predominantemente redutora [10,11]. Nota-se ainda o efeito do aumento da pressão total do sistema, que desloca a reação para a esquerda, reduzindo o potencial de redução para a mesma relação entre as pressões parciais de CO e CO_2 .

$$\Delta G^0 = - R \cdot T \cdot \ln(K), \text{ onde } K = p_{\text{CO}}^2 / (a_{\text{C}} \times p_{\text{CO}_2}) \quad (7)$$

Figura 6. Curvas de Boudouard para três valores de pressão total e usando atividade de carbono igual a uma unidade. A região à esquerda da curva indica a deposição de carbono e a região à direita da curva a gaseificação de carbono – atmosfera redutora [12].

3.2.2 O sistema ferro-oxigênio

O sistema ferro-oxigênio pode ser descrito pelo diagrama de equilíbrio mostrado na Figura 7, que indica a presença de três óxidos de ferro: Fe_2O_3 (hematita, estrutura cristalina do tipo hexagonal), Fe_3O_4 (magnetita, estrutura cristalina do tipo cúbica) e FeO (wüstita, estrutura cristalina do tipo cúbica). O oxigênio é praticamente insolúvel em todas as formas cristalinas do ferro sólido. Enquanto que a estequiometria da magnetita e hematita é constante, a wüstita é uma fase não estequiométrica com faixa de solubilidade de oxigênio e que é estável em temperaturas acima de 567°C [10,11].

Figura 7. Diagrama de equilíbrio do sistema ferro-oxigênio [13].

3.2.3 O sistema ferro-carbono

É importante entender os diagramas de equilíbrio estável e metaestável do sistema Fe-C (vide Figura 8) para um bom entendimento do processo de redução do minério de ferro. Este diagrama é geralmente representado para teores de carbono até 6,7% (que é a composição química da fase cementita, Fe_3C , descrita no diagrama Fe-C metaestável). As ligas Fe-C com teores de carbono acima de 5,0% apresentam pouca importância comercial [10].

Figura 8. Diagrama ferro-carbono [11].

3.2.4 O sistema Fe-O-C: diagrama oxidação-redução

Designam-se, sob o nome de diagrama oxidação-redução, as projeções dos diagramas Fe-C e Fe-O num sistema onde carbono e oxigênio estejam em equilíbrio. Estes diagramas, também chamados de diagramas de Chaudron ou diagrama de equilíbrio Fe-O-C (vide Figura 9), delimitam as fronteiras de estabilidade dos óxidos de ferro e do Fe metálico em função da temperatura e do potencial redutor da atmosfera gasosa, definido pela relação CO/CO_2 . Pode-se definir-se a relação CO/CO_2 necessária para uma determinada temperatura para que cada uma das reações de redução ocorra ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$; $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO}$; e $\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$) [10,11].

A curva da reação de Boudouard - vide reação (6) - pode ser projetada sobre o diagrama de Chaudron (vide Figura 9). Observa-se que à esquerda da curva de Boudouard o CO tende a se decompor em CO_2 e carbono; enquanto que à direita o carbono tende a se gaseificar, formando uma atmosfera redutora. Para temperaturas mais elevadas, a proporção de equilíbrio de CO na mistura gasosa aumenta significativamente, sendo que acima de 1000°C a reação de Boudouard é essencialmente completa, ou seja, a fase gasosa consiste de 100% CO [10,11].

termodinamicamente, a fase wüstita (FeO) não pode ser diretamente reduzida a Fe (γ) em temperaturas menores do que 700°C para pressão de 1 atm. A curva de equilíbrio da reação de Boudouard cruza a curva de equilíbrio entre FeO e Fe₃O₄ perto de 650°C (vide círculo azul claro), indicando que a fase magnetita (Fe₃O₄) não pode ser reduzida a FeO em temperaturas menores do que 650°C. Por outro lado, na temperatura de 1000°C é termodinamicamente possível reduzir Fe₃O₄ a FeO e, posteriormente, a Fe (γ) na presença de carbono [10, 11, 14].

Assim como o óxido de ferro é reduzido a ferro metálico diante de um determinado potencial redutor da mistura CO e CO₂, outros óxidos com reações de tipo (MeO + CO = Me + CO₂) presentes no minério de ferro como os óxidos de manganês e de silício, também poderão ser reduzidos em presença de carbono. O MnO e SiO₂ poderão ser reduzidos a temperaturas acima de 1400°C e 1600°C, todo supondo a 1atm de pressão (vide Figura 10) [10, 11, 15] Este assunto será retomado nos itens 3.4 e 3.5.

3.3 Escórias

As escórias em processo de redução dos óxidos de ferro consistem dos minerais da ganga e das cinzas do carvão em combinação com os fluxantes, usualmente a cal. Deste modo, os principais constituintes das escórias podem ser provenientes do minério de ferro (SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, P₂O₅, MnO₂, CaS, FeO, ZnO e PbO₂), do carvão (SiO₂, CaO, MgO, P₂O₅, K₂O e Na₂O) e dos fluxantes (CaO, MgO e CaS) [16]. Os componentes da escória em temperaturas elevadas reagem entre si e formam, principalmente, silicatos (CaO.SiO₂, FeO.SiO₂ e Al₂O₃.SiO₂) ou aluminatos (MgO.Al₂O₃, CaO.Al₂O₃ e etc.) [16]. A operação dos altos fornos de Ipanema não usava grande quantidade de óxidos de silício, de alumínio e de cálcio. Estes óxidos isoladamente fundem em temperaturas elevadas (vide Tabela 1) [10,16], mas a combinação destes óxidos (com a formação de silicatos ou aluminatos) resulta em compostos que tem um ponto de fusão muito mais baixo, da ordem de 1200° - 1400°C. A formação de silicatos ou aluminatos quase sempre requer a adição de fundentes como o CaO.

Figura 10. Equilíbrio razão p_{CO_2}/p_{CO} em função inversa da temperatura para a redução de vários óxidos [15].

O sistema $CaO-SiO_2-Al_2O_3$ (vide Figura 11) representa uma parte do diagrama da escória mostrando a relação entre a temperatura de fusão e a composição química de diversos tipos de escórias. A formação da escória ocorre durante a redução dos óxidos de ferro, o que poderiam implicar na retenção de óxido de ferro na escória. As presenças de MnO e FeO abaixam ainda mais o ponto de fusão da escória [10,16]. O potencial de oxidação de uma escória depende da sua basicidade ou acidez, que é controlada pela adição de fluxantes que são adicionados à carga durante a fusão/redução [6]. A composição química da escória da etapa de refino do processo indireto é tecnologicamente importante para o controle do processo de refino.

Tabela 1. Temperaturas de fusão dos óxidos [16].

Óxido	Temperatura de fusão
SiO ₂	1710°C
CaO	2760°C
Al ₂ O ₃	2050°C
MgO	2800°C

Figura 11. Diagrama ternário: SiO₂, CaO e Al₂O₃ [6].

3.4 O processo direto

O ferro do processo de redução direta, também chamado de ferro esponja, é um agregado de ferro metálico com a escória, que é o produto do processo de redução do minério de ferro por um gás redutor (redução indireta, vide Tabela 1). O gás redutor pode ser, por exemplo, uma mistura de dióxido de carbono (CO₂) e monóxido de carbono (CO), que atuaria como o agente redutor do minério de ferro - vide item 3.2.4.

O processo direto de redução do ferro ocorre a uma temperatura inferior ao seu ponto de fusão (1536 °C), sendo suficiente para a formação de uma escória fundida sem que haja a fusão do metal. Como visto anteriormente, uma temperatura de 1100°C com pressão ambiente fornece condições termodinâmicas para a gaseificação do carbono e formação de uma atmosfera composta que

aproximadamente 100% de CO, suficiente para a redução de Fe_2O_3 a Fe_3O_4 , FeO e finalmente a Fe (vide Figuras 7 e 9). Esta mesma atmosfera não oferece condições termodinâmicas para a redução do MnO e do SiO_2 a 11100°C [15].

Tabela 2. Reações químicas do processo direto de redução do minério de ferro [10].

Agentes redutores	Reações químicas
Com CO (na presença de carbono)	$3.\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CO} = 2.\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO}_2$ $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO} = 3.\text{FeO} + \text{CO}_2$ $\text{FeO} + \text{CO} = \underline{\text{Fe}} + \text{CO}_2$

Os tipos de fornos para o processo de redução direta do minério de ferro na antiguidade eram geralmente do tipo poço fechado (vide Figura 12-a), onde se fazia um buraco na terra para enterrar a carga de minério de ferro e carvão em uma base de pedras e com cobertura de argila. O forno do tipo “forja catalã” (vide Figura 12-b) era uma estrutura com pedras, que era carregada com uma primeira camada de carvão e depois outra camada contendo o minério de ferro. Neste forno, o ar para a queima do carbono é insuflado por um fole. Antes do século XIX, o ferro sólido obtido da redução direta (lupa) era um produto semi-sólido, decorrente da sua mistura com a escória que continha impurezas do minério de ferro, dos refratários do forno (paredes de pedra e cobertura de argila, vide Figuras 12-a e 12-b) e do carvão vegetal. O refino no processo direto objetivava expulsar as inclusões de escória do interior da massa metálica e eliminar porosidade durante o forjamento da lupa aquecida (vide Figura 13). Este ferro em forma de lupa, em geral, apresentava boa ductilidade e baixa dureza para ser forjado. A lupa, desta maneira, era forjada para a remoção mecânica do excesso de escória líquida. Era comum a adição de fluxantes como CaO e SiO_2 para a redução da temperatura de fusão da escória, de modo a facilitar a retirada do excesso de escória do ferro durante o processamento termomecânico. O ferro era posteriormente reaquecido e forjado para a produção de barras de ferro.

a)

b)

Figura 12. Fornos antigos usados na redução direta do minério de ferro, pelo emprego de carvão vegetal como combustível: a) Tipo poço fechado; b) Tipo de “forja catalã” [6].

Figura 13. Processo de produção de uma peça ferrosa por processo direto, adaptado de Blakelock et al. [23].

3.5 O processo indireto

O processo indireto de redução do minério de ferro ocorre em duas etapas: o ferro líquido com alto teor de carbono (ferro gusa) é gerado na primeira etapa do processo, que depois é refinado para diminuir o teor de carbono do ferro e produzir o ferro metálico. O minério de ferro é reduzido na primeira etapa em um alto-forno, que surgiram no século 14 e produziam perto de uma tonelada de ferro gusa por dia [6].

O alto-forno é um reator térmico no qual a carga sólida é descendente e os gases redutores ascendentes. Este reator é destinado à produção de ferro gusa no estado líquido a uma temperatura de aproximadamente 1500°C. A estrutura do alto-forno é dividida em topo, cuba, ventre, rampa e cadinho (vide Figura 14). A parte superior do alto-forno é usada para o carregamento da carga e para a saída dos gases. A cuba é a região que compreende a maior porção do corpo do forno e onde ocorrem as principais reações de redução entre a atmosfera gasosa e a carga sólida. O ventre do forno é a região acima da rampa, onde os gases se expandem e se distribuem através da zona de coesão. A rampa é a região imediatamente acima das ventaneiras do forno, onde se tem a combustão do carvão e a zona de coesão. O seu formato ajuda na sustentação da carga no interior do forno. O cadinho é a

região inferior do alto-forno onde o material líquido (gusa e escoria) é armazenado antes de ser vazado.

Figura 14. Alto-forno e suas partes [17].

Um esquema simplificado da remoção de oxigênio dos óxidos de ferro em cada faixa de temperatura no interior do alto-forno é mostrado na Figura 15. Dentro do alto-forno acompanhando a descida da carga as principais reações no interior do alto-forno começam na região da goela com temperatura entre 150°C a 400°C, onde se produz a eliminação da água higroscópica. Na cuba entre 400°C a 700°C começam ocorrer à redução indireta dos minérios (vide Tabela 3). Na faixa de temperatura de 700°C a 1350°C, ocorre redução direta do óxido de Fe, dissociação de carbonatos, e formação de escória primaria (vide Tabela 4). Entre 1350°C a 1550°C, o ferro se mantém semi-sólido misturado com uma parte da ganga ainda não completamente dissolvida (vide Tabela 5). Na faixa de temperatura entre 1550°C a 1800°C (região de combustão) se apresenta a reação do combustível e dessulfuração (vide Tabela 6). Observa-se que a alta temperatura ajuda a dessulfuração do Mn e Fe. Os sulfetos de cálcio e manganês ficam na escória final. Em torno dos 1600°C ocorre a liquefação, onde a gusa se separa da escória [18].

Figura 15. Apresentação esquemática da redução de óxidos de ferro [19].

Tabela 3. As principais reações no interior do alto-forno entre 400°C a 700°C [18].

Redução indireta dos minérios	$3.\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CO} = 2.\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO}_2$ $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO} = 3.\text{FeO} + \text{CO}_2$ $\text{FeO} + \text{CO} = \underline{\text{Fe}} + \text{CO}_2$
Decomposição dos óxidos de manganês	$\text{Mn}_3\text{O}_4 + \text{CO} = 3\text{MnO} + \text{CO}_2$ $\text{MnO}_2 + \text{CO} = \text{MnO} + \text{CO}_2$

Tabela 4. As principais reações no interior do alto-forno entre 700°C a 1350°C [18].

Redução direta do óxido de Fe (em presença de carbono)	$\text{FeO} + \text{C} = \underline{\text{Fe}} + \text{CO}$ $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{C} = 2\underline{\text{Fe}} + 3\text{CO}_2$
Dissociação de carbonatos	$\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$
Formação de escória primaria, silicatos	$\text{MnO} + \text{SiO}_2 = \text{Mn}.\text{SiO}_2$ $\text{FeO} + \text{SiO}_2 = \text{FeO}.\text{SiO}_2$ $\text{CaO} + \text{SiO}_2 = \text{CaO}.\text{SiO}_2$

Tabela 5. Principais reações entre 1350°C a 1550°C [18].

Carburação do ferro	$3\text{Fe} + \text{C} = \text{Fe}_3\text{C}$
Redução direta do manganês	$\text{MnO} + \text{C} = \underline{\text{Mn}} + \text{CO}$
Redução direta do silício	$\text{SiO}_2 + 2\text{C} = \underline{\text{Si}} + 2\text{CO}$
Redução direta do fósforo	$(\text{CaO})_3\text{P}_2\text{O}_5 + 3\text{SiO}_2 = 3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{P}_2\text{O}_5$ $\text{P}_2\text{O}_5 + 5\text{C} = 2\underline{\text{P}} + 5\text{CO}$

Tabela 6. Principais reações entre 1550°C a 1800°C (região de combustão) [18].

Reação do combustível	$\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$ $\text{C} + 1/2\text{O}_2 = \text{CO}$
Dessulfuração	$\text{MnS} + \text{CaO} + \text{C} = \text{Mn} + \text{CO} + \text{CaS}$ $\text{FeS} + \text{CaO} = \text{CaS} + \text{FeO}$

O diagrama de Ellingham representa a energia de livre de Gibbs (ΔG) em função da temperatura para a formação dos diversos óxidos presentes no minério (vide Figura 16). Ele mostra o carbono pode reduzir os óxidos de manganês, de silício e de fósforo dentro do alto-forno. Pode-se observar que, mesmo para as temperaturas máximas do alto-forno ($\sim 1800^\circ\text{C}$), não é possível a redução dos óxidos de alumínio, de magnésio e de cálcio pelo carbono. Estes óxidos permanecem majoritariamente na escória.

Figura 16. Diagrama de Ellingham para formação de óxidos [17].

Na etapa de refino do processo indireto de redução, os lingotes de ferro gusa - material duro e quebradiço - são levados para a refinaria com os objetivos de: reduzir o teor de carbono de 3% para praticamente 0% (transformação do ferro gusa em aço); e reduzir o teor de fósforo em solução no ferro. Para tanto, o ferro gusa é reaquecido e fundido, reagindo com o oxigênio e com a escória. Ao perder carbono, aumenta-se o ponto de fusão da liga, que se solidifica, prendendo em seu interior uma quantidade indesejada de escória. O excesso de escória é removido durante o forjamento. Antes do século XX eram conhecidos processos de dois processos de refino de ferro gusa: o processo de pudlage e o processo estiriano [20,21]. O processo pudlage foi criado por Henry Cort em 1784. Neste processo era usado o carvão mineral como combustível, permitindo o aumento da capacidade das usinas siderúrgicas. Ele desenvolveu um processo que consistia em agitar o banho de ferro gusa (já fundido) para eliminar o excesso de carbono (sem contaminá-lo com enxofre presente no carvão mineral). Isso possibilitava a produção de um metal mais barato, mas de “qualidade não tão boa” quando comparada a outros processos da mesma época [21].

3.5 Inclusões não-metálicas

As inclusões não-metálicas de peças de ferro ou aço produzidas antes do século XX eram decorrentes das operações metalúrgicas (seja na redução do minério pelo processo direto ou no refino do ferro gusa pelo processo indireto). As inclusões surgem pelo aprisionamento de escória, que não pôde ser completamente eliminada durante a etapa de forjamento, no material metálico. As inclusões não-metálicas (vide Figuras 17-19) contêm vários compostos de um determinado “sistema metalúrgico”. Geralmente, estes compostos não foram reduzidos (processo direto) ou foram produzidos pela oxidação na etapa de refino (processo indireto). Assim, a composição química das inclusões não-metálicas em peças ferrosas produzidas antes do século XX será influenciada pela composição dos diferentes matérias-primas e insumos usados nos processos de produção (minério, carvão vegetal, revestimento dos fornos, fluxantes, aditivos, e etc.) pelo processo de fabricação do ferro, que determina a temperatura e as condições termodinâmicas e cinéticas que determinam a espontaneidade das reações de redução e de oxidação envolvidas [3].

No processo direto, com temperaturas da ordem de 1000°C, o poder redutor do gás CO/CO₂ já é próximo de 100% (vide Figura 9) e há formação de um metal de baixo teor de carbono. A escória líquida deste processo (ou a inclusão típica presente no produto) mostra-se rica em FeO e sua solidificação se inicia pela formação de dendritas de wustita (FeO), seguida pela solidificação de uma matriz vítrea rica em SiO₂. No processo indireto, com temperaturas da ordem de até 1500°C, o poder redutor do gás CO/CO₂ é de 100% (vide Figura 9) e há formação de ferro líquido mais rico em carbono. A escória resultante do processo indireto após etapa de refino (ou a inclusão típica presente no produto) apresenta comparativamente menores teores de FeO [20,23]. Outros compostos que não são reduzidos durante o processo de redução (ou são reduzidos parcialmente ou são reoxidados durante o refino) como o MgO, Al₂O₃, SiO₂, K₂O e CaO, estão presentes em teores relativamente altas nas inclusões não-metálicas e são detectáveis por microanálise EDS [3,20].

Figura 17. Aspecto da inclusão de escória multifásica (parte central da figura) encontrada em artefato ferroso da Real Fabrica de Ferro São João de Ipanema, composta por dendritas de wüstita (região cinza clara) em uma matriz vítrea (região cinza escura). Microscopia eletrônica de varredura, imagem de elétrons retroespalhados, 1200x [20].

Figura 18. Detalhe das inclusões multifásicas encontradas em artefato ferroso da Real Fabrica de Ferro São João de Ipanema, compostas por dendritas de wüstita (região cinza clara) e matriz vítrea (região cinza escura). Microscópio eletrônico de varredura, imagem de elétrons retroespalhados, 1500x [20].

Figura 19. Microestrutura de objeto ferroso medieval francês: a) Inclusões com dendritas de wüstita em ferro ferrítico; b) Inclusões vítreas em matriz perlítica. Microscopia óptica [3].

3.6 Caracterizações de inclusões não-metálicas para a identificação da procedência de artefatos ferrosos

Por muitas décadas, arqueometalurgistas tem explorado a informação contida nas inclusões de escória. Dillmann e L'Héritier apresentaram em 2007 [3] uma metodologia com processamento de dados da microanálise EDS (*energy dispersive spectrometry*) química de escória de 170 objetos ferrosos retirados de vários sítios arqueológicos, monumentos e sítios de manufatura de artefatos ferrosos, total de 19 sítios. A partir dos resultados de microanálise de 170 objetos (sendo analisadas 40 inclusões não-metálicas por objeto ferroso, com tempos de tempo de aquisição de análise entre 60 a 300 segundos), eles construíram gráficos bivariantes da porcentagem de alguns óxidos presentes nestas inclusões (por exemplo, %SiO₂ versus %Al₂O₃, % CaO versus %K₂O, %MgO versus %Al₂O₃, vide Figura 20). Utilizando técnicas de filtragem de dados e de regressão linear passando pela origem dos respectivos gráficos, eles determinaram a “assinatura” do processo produtivo de cada um dos sítios analisados. A tal assinatura era determinada pelo coeficiente angular das correlações lineares. Adicionalmente, eles propuseram outro mapa bivariante de composição química das inclusões não-metálicas (%P₂O₅ versus [%Al₂O₃+%MgO+%K₂O]/%FeO) para identificar se os objetos ferrosos haviam sido produzidos pelo processo direto ou indireto (vide Figura 21). Inclusões não-metálicas

com altos teores de P_2O_5 e baixa diluição de FeO eram típicos de peças fabricadas pelo processo indireto.

Figura 20. Gráficos de compostos não reduzidos nas inclusões de escória de artefatos de sítios arqueológicos, mostrando que peças de mesma origem (diversas igrejas francesas) apresentam o mesmo coeficiente angular após regressão linear passando pela origem: a) %SiO₂ - %Al₂O₃; b) % CaO - %K₂O; c) %MgO - %Al₂O₃ [3].

Figura 21. Gráfico bivalente de $\%P_2O_5$ versus $[(\%Al_2O_3 + \%MgO + \%K_2O)/\%FeO]$ usado para identificar se os objetos ferrosos foram produzidos por processo direto ou indireto [3].

Blakelock et al. [24] analisaram em 2009 vários corpos de prova (como lupas, pedaços de escória, barras e produtos forjados) de três experimentos de redução do minério de uma série produzida por T. Young (*Museu of Welsh Life, Pais de Gales*) entre 1998 e 2004. Nestes experimentos foram recriadas as condições de redução direta de óxidos de ferro e do processo de forjamento (lupa -> barra -> forjamento) para a produção artefatos de ferro, produzidos pelos povos pré-históricos desta região próxima de Cardiff [25], vide tabela 7.

Adicionalmente, Blakelock et al. [24] compararam a composição química das inclusões não-metálicas de peças ferrosas provenientes de dois sítios arqueológicos distintos (século X, Jordânia; e 900BC, Israel) para tentar identificar a assinatura destes artefatos. Finalmente, os autores [24] investigaram as amostras ferrosas usando a técnica de microanálise EDS (30 a 50 inclusões não-metálicas de tamanho mínimo de $10\ \mu m \times 10\ \mu m$ para cada corpo de prova, $V = 20\ kV$ e sem tempo de microanálise definido) e analisaram os resultados de várias gráficos bivalentes das composições químicas das inclusões não-metálicas ($\%CaO$, $\%K_2O$, $\%SiO_2$, $\%Al_2O_3$, $\%MgO$ e $\%MnO$; e das razões $\%Al_2O_3/\%MgO$, $\%Al_2O_3/\%SiO_2$, $\%K_2O/\%MgO$,

%MnO/%SiO₂, %Al₂O₃/%MgO e %Al₂O₃/%CaO, vide Figura 22). Eles criticaram de forma contundente a técnica de regressão linear proposta por Dillmann [3] para a obtenção da assinatura dos processos produtivos. Finalmente eles mostraram que a assinatura do processo produtivo dos artefatos ferrosos obtidos experimentalmente dependia de inúmeras variáveis, como a composição química do minério, a técnica da fusão, a presença das cinzas do combustível, os parâmetros de funcionamento do forno, o uso e composição química dos fluxantes e dos materiais refratários dos fornos.

Tabela 7. Resumos dos experimentos usados por Young para a produção de barras de ferro [26].

Experimento	Detalhes dos experimentos
1	Minério hematítico da África do Sul, forno de cuba baixa e vazamento de escória, com soprador composto de ventoinha mecânica com vazão ≈ 1000 l de ar/min. Utilizaram 95 kg de carvão vegetal, com vazão de queima de 15,1 kg/h, usando como carga 25,2 kg de minério de ferro proveniente da África do Sul. O rendimento foi de 6 kg de lupa e vários quilogramas de escória, sendo as lupas forjadas para barras.
2	Minério hematítico da África do Sul, forno de cuba baixa e vazamento de escória, com soprador composto de ventoinha mecânico continuam a razão ≈ 1000 l de ar/min. Utilizaram 84 kg de carvão vegetal, com vazão de queima de 13,7 Kg/h, usando como carga 22,4 kg de minério de ferro proveniente da África do Sul. O rendimento foi de 4,6 kg de lupa e vários quilogramas de escória, sendo as lupas forjadas para barra.
3	Siderita de rocha sedimentar compacta e pesada, de grãos finos do Blaenavon (Pais de Gales), forno de cuba baixa e vazamento de escória, soprado manualmente com fole. Utilizaram 103 kg de carvão vegetal, com vazão de queima de 8 kg/h, com carga de 25 kg de minério ferro da região de Blaenavon. O rendimento foi de 2,1 Kg de lupa e vários quilogramas de escória. As lupas foram forjadas em barras.

Figura 22. Gráficos bivariantes de compostos não reduzidos em inclusões de escória de objetos de ferro: a) MgO-CaO; b) MgO-K₂O; c) Al₂O₃-SiO₂; d) SiO₂-MnO [24].

Desaulty et al. [27] examinaram em 2009 algumas hipóteses sobre as origens dos reforços de ferro amostrados de igrejas medievais francesas, usando análise química de elementos principais e de elementos traços encontrados durante a caracterização química de inclusões não-metálicas destes artefatos ferrosos. Adicionalmente, eles analisaram alguns artefatos ferrosos produzidos experimentalmente com o minério de ferro da região. Eles usaram várias técnicas experimentais de análise química, como ICP-MS (*Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*), LA-ICP-MS (*Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*), EDS-SEM (15 kV, 50 inclusões por amostra) e INAA (*Instrumental Neutron Activation Analyses*), para analisar e comparar os resultados de 32 amostras procedentes das catedrais de Beauvais e Roven com os resultados de 14 amostras encontradas em sítios arqueológicos próximos da região de France Pays

de Bray (região localizada entre as cidades de Beauvais e Roven e famosa pela produção de ferro pelo processo de redução indireta durante o século XV).

A análise dos resultados indicou que para peças ferrosas produzidas por redução direta é possível usar alguns elementos traços como identificadores de procedência de artefatos, mas para artefatos produzidos por redução indireta, o uso de elementos traços para determinar a procedência dos artefatos ferrosos foi considerado inadequado (vide Figura 23). Finalmente os autores rejeitaram (por comparação) a hipótese de que as amostras de ferro retiradas das catedrais de Beauvais e Roven tinham sido produzidas na região de Pays de Bray.

Figura 23. Distribuição dos elementos traços que determina a assinatura química de procedência de Pays de Bray [27].

Em 2012 Charlton et al. [26] continuaram a analisar os corpos de prova investigados por Blakelock et al. [24], usando uma nova metodologia para análise dos resultados de microanálise EDS. Charlton et al. [26] usaram apenas a quantidade de óxidos de Al_2O_3 , SiO_2 , K_2O , CaO , TiO_2 e MnO presentes nas inclusões não-metálicas e empregaram a técnica de análise multivariante com análise hierárquica de conglomerados (*cluster analysis*) para separar e identificar a procedência de varias inclusões não-metálicas em termos de insumos e ou matérias-primas do processo de fabricação (por exemplo: inclusões das cinzas do combustível; inclusões da escória do forno; inclusões do fluxante adicionado durante o forjamento).

Os diferentes grupos foram identificados por análise hierárquica de conglomerados, que é um algoritmo de aglomeração que trata todas as amostras como grupos individuais e sequencialmente as agrupam com base em uma medida

de distância ou de dissimilaridade de resultados. Na Figura 24, por exemplo, eles agruparam os resultados de microanálise das inclusões não-metálicas da barra (XP17) com as condições do experimento 1 (vide Tabela 7) em nove grupos (distancia Euclidiana igual a 2). Depois eles determinaram a procedência de cada grupo de inclusões não-metálicas por análise de componentes principais (vide Figura 25). O grupo 4 é constituído de inclusões provenientes da escória de redução, os grupos 2, 3 e 5 são inclusões que apresentam contaminantes das cinzas de combustível, os grupos 7 e 8 são inclusões que apresentam contaminantes da argila, o grupo 9 são inclusões que apresentam contaminantes do fluxante de sílica, o grupo 1 representa inclusões são inclusões que apresentam contaminantes das cinzas de combustível e da argila .

Adicionalmente, eles estudaram um caso prático com os dados compilados dos resultados de microanálise química das inclusões não-metálicas de artefatos ferrosos provenientes da Escandinávia e obtidos por Buchwald [28] em 2005. Deste modo, Charlton et al. [26] identificaram a assinatura de objetos produzidos na Dinamarca, na Noruega e na Suécia. Este método mostrou uma significativa evolução quanto comparado ao método de regressão linear de Dillmann e L'Héritier [3], que havia sido duramente criticado por Blakelock et al. [24].

Figura 24. Dendrograma para amostra barra XP17 das inclusões não-metálicas de escoria. Identifica oito grupos formados a uma distancia Euclidiana igual a dois [26].

Figura 25. Agrupamento das inclusões não-metálicas da escoria na barra XP17 por análise de componentes principais (ACP) [26].

Disser et al. [29] investigaram em 2014 as inclusões não-metálicas de 60 objetos ferrosos de reforços de monumentos góticos da Catedral de Beauvais (Picardie, França) e da Torre Mutte da Catedral de Metz (Lorraine, França), usando microanálise EDS para inclusões monofásicas. Nos casos de inclusões multifásicas, a análise química foi complementada pelo uso de LA-ICP-MS (*Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*). Os autores [28] usaram a análise multivariante e análise de conglomerados para o tratamento e análise dos resultados experimentais, assim como a análise de gráficos bivariantes (%Al₂O₃ versus %SiO₂, %K₂O versus %CaO e %MgO versus %Al₂O₃). Finalmente, eles aplicaram “análise de regressão logística” (vide Figura 26) para distinguir as peças ferrosas produzidas pelos processos de redução direta e redução indireta, e o método de análise multivariante para identificar a assinatura do processo produtivo dos artefatos ferrosos coletados nas catedrais góticas francesas.

Figura 26. Resultados de regressão logística das amostras (preta redução direta, cinza redução indireta) Beauvais Cathedral (Esquerda), Cathedral Metz (direita) [29].

Em 2015, Maia et al. [20,30] analisaram por microanálise EDS (30 inclusões não-metálicas por artefato ferrosos com tempo de aquisição 60 segundos e voltagem de 15 kV) as inclusões não-metálicas de seis objetos ferrosos provenientes da Fábrica de Ferro São João do Ipanema e do sítio de Afonso Sardinha. Foram construídos gráficos bivariantes da porcentagem de alguns óxidos presentes nas inclusões (%FeO versus %SiO₂, %SiO₂ versus %Al₂O₃, % CaO versus %K₂O, %MgO versus %Al₂O₃, vide Figura 27) e (%P₂O₅ versus [(%Al₂O₃ + %MgO + %K₂O)/%FeO], vide Figura 28), como proposto por Dillmann e L'Héritier [3]. Maia et al. [20,30] realizaram regressão linear (com e sem restrição de intersecção pela origem) e testes de significância do intercepto da reta foram usadas para interpretar os resultados da microanálise EDS das inclusões não-metálicas. Eles mostraram importantes incongruências na metodologia proposta por Dillmann e L'Héritier [3]. Os autores [20,30] não conseguiram, deste modo, identificar as assinaturas dos processos produtivos dos sítios de Ipanema e de Sardinha, mas sugeriram que a presença de inclusões ricas em TiO₂ seria uma característica típica dos artefatos coletados no sítio de Sardinha.

Figura 27. Gráficos bivariantes teores das inclusões não-metálicas de escória: (a) %FeO versus %SiO₂; (b) %SiO₂ versus %Al₂O₃; (c) %CaO versus %K₂O; (d) %Al₂O₃ versus %MgO [30].

Figura 28. Gráfico de %P₂O₅ versus $[(\%Al_2O_3 + \%MgO + \%K_2O) / \%FeO]$ das inclusões não-metálicas de escoria de artefatos de ferro, produzidos em Ipanema e Sardinha [30].

3.7 Análise multivariada

Análise multivariada é um conjunto de técnicas estatísticas que tratam dos dados correspondentes às medidas de muitas variáveis no determinado objeto que está sendo investigado. Qualquer análise simultânea de mais de duas variáveis, pode ser considerada uma análise multivariada. Muitas técnicas de análise multivariada são simples extensões da análise univariada ou bivariada. Por exemplo, regressão simples (com uma única variável independente) é uma técnica multivariável quando estendido para vários regressores. Outras técnicas, no entanto, como análise fatorial ou análise discriminante, são projetadas especificamente para funcionar apenas com estruturas multivariáveis. A análise multivariada de dados tem como objetivo o estudo estatístico de diversas variáveis medidas em elementos de uma população. Ela objetiva resumir o conjunto de medições em um número reduzido de variáveis; encontrar grupos nos dados; classificar novas observações em grupos definidos; e relacionar conjuntos de variáveis [31,32]. A análise multivariada de dados pode ocorrer em dois níveis:

- Extrair informações do conteúdo dos dados disponíveis $\Rightarrow$ exploração de dados (ou mineração de dados)
- Obter conclusões sobre a população que tem dados gerados ou que requer a construção de um modelo para prever valores futuros $\Rightarrow$ inferência

Tabela 8. Seleção do método multivariante [31].

Objetivo	Descritiva	Inferência
Resumir dados	Descrição de dados	Construir modelos
Obter indicadores	Componentes principais Análise de correspondências Escalamento multidimensional	Análise fatorial
Classificar	Análise de conglomerados	Análise discriminante
Agrupar	Análise de conglomerados	Classificação com mescla
Relacionar variáveis	Regressão múltipla Regressão multivariada	Correlação canônica

3.8 Análise de conglomerados

A análise de conglomerados, também chamada de análise de agrupamentos, é uma técnica de análise multivariada cujo objetivo é identificar grupos naturais de objetos com base na similaridade de algumas de suas características, tendo esses grupos alta homogeneidade interna e alta heterogeneidade externa. Diferentemente dos métodos de classificação, na análise de conglomerados não há nenhum pressuposto sobre o número de grupos e a estrutura de cada grupo, cabendo ao próprio pesquisador o papel de identificar se o agrupamento é bom ou ruim [31,32].

A seleção das variáveis que serão incluídas na formação dos conglomerados deve ser cuidadosa. Devem-se inserir somente as variáveis baseadas em algum argumento, pois nesta técnica não é possível identificar as variáveis que são irrelevantes na criação dos grupos, mas que influenciam o resultado final. Além disso, é recomendável que se faça uma padronização das variáveis para que se elimine o efeito de escala. Um ponto importante na análise de conglomerados é a escolha da medida de similaridade que será utilizada no agrupamento. Três aspectos devem ser considerados na escolha da medida; a natureza das variáveis, a escala de medida e o conhecimento sobre o problema [31,32].

As medidas de distância requerem dados métricos, sendo este o método mais usado para medir a similaridade, maiores distâncias significam um maior grau de dissimilaridade. A medida de distância mais usada é a distância Euclidiana (Equação 1) que esta representada por:

$$d_{ij} = \sqrt{\sum_{k=1}^p (y_{ik} - y_{jk})^2}, \quad \text{Equação (1)}$$

Onde:

d_{ij} é a distância do elemento i ao j , com $i, j=1,2,\dots,n$; y_{ik} e y_{jk} são os valores observados da variável k , $k=1,2,\dots,p$, para as observações i e j .

A análise de conglomerados contém os cinco algoritmos mais usados para fazer as ligações entre as observações: ligação simples, ligação completa, ligação média, método de Ward e método centróide [32]. O algoritmo de ligação simples

considera a menor distância entre um grupo e outro (este procedimento também é chamado de vizinho mais próximo). O algoritmo de ligação completa considera a maior distância entre um grupo e outro (também chamado de vizinho mais distante). O algoritmo de ligação média considera a distância média entre todas as observações de um grupo para os do outro grupo. O método de Ward utiliza como distância a soma dos quadrados entre os dois agrupamentos, feita sobre todas as variáveis. Este método forma grupos de maneira a minimizar a soma interna de quadrados, o que equivale a buscar o mínimo desvio padrão entre os dados de cada grupo. Finalmente, o método centróide, que considera a distância entre os centróides dos agrupamentos, onde os centróides são os centros (médias) dos agrupamentos [32].

Nos métodos hierárquicos as observações estudadas são classificadas em grupos com diferentes etapas, de um modo ordenado, produzindo uma árvore de classificação que é denominada dendrograma. Na Figura 29, mostra-se um dendrograma para 10 observações, temos no eixo Y a distância dos grupos (formados pelas observações) e no eixo X estão descritas as observações, para o exemplo (vide Figura 29) utilizando o método de Ward, formaram-se três grupos distintos a uma distância Euclidiana de 20.

Figura 29. Dendrograma, resultante da análise de conglomerados, utilizado o método de Ward, para 10 observações.

4. MATERIAIS E MÉTODOS.

4.1 Amostras

As amostras analisadas da Fábrica de Ferro São João de Ipanema, da Ponte Dom Pedro II da Bahia [33,34], do sítio arqueológico de São Miguel das Missões e do sítio arqueológico de Afonso Sardinha estão devidamente identificadas e armazenadas (caixas de plástico) atualmente no Laboratório de Caracterização Microestrutural Hubertus Colpaert, da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (vide Figura 30). Estas peças formam parte da coleção de amostras do professor Fernando J.G. Landgraf (EPUSP).

Os objetos da série “Ipanema” foram doados pelo Museu Nacional do Rio de Janeiro (parte da Coleção Geológica). Estes objetos foram presentes do então diretor da Fábrica de Ferro de Ipanema, Coronel Mursa, para o Imperador Dom Pedro II no ano de 1886 e devem ter sido produzidos pelo Refino Estiriano descrito por Dupré [35].

O pedaço de ponte Dom Pedro II da Bahia foi doado pelo professor Túlio Nogueira Bittencourt. Os detalhes de amostragem e da ponte estão descritos na sua pesquisa de avaliação e modelagem da ponte de ferro forjado na Bahia [33].

A amostra do sítio arqueológico de São Miguel das Missões foi doada pelo arqueólogo Paulo Zanettini, cujos detalhes de amostragem na região de S. João Batista estão descritos em seu relatório [36].

Finalmente, a amostra do sítio arqueológico de Afonso Sardinha é da coleção de amostras coletadas pela Professora Margarida Andreatta, que escavou e reuniu objetos metálicos recolhidos em torno das ruínas dos sítios de sardinha e de Ipanema [8].

A identificação, classificação e características destas amostras são mostradas na Tabela 9.

Tabela 9. Características e procedência das amostras ferrosas analisadas

Amostra	Origem	Descrição	Fotografia
Ip-130	Fábrica de Ferro São João de Ipanema (São Paulo), Coleção Geológica do Museu Nacional do Rio de Janeiro	Barra de seção retangular (seção de 10x4 mm e comprimento de 100 mm)
Ip-131	Fábrica de Ferro São João de Ipanema (São Paulo), Coleção Geológica do Museu Nacional do Rio de Janeiro	Barra (8 mm de diâmetro e 100 mm de comprimento)
Ip-133	Fábrica de Ferro São João de Ipanema (São Paulo), Coleção Geológica do Museu Nacional do Rio de Janeiro	Barra de seção quadrada (seção de 12x12 mm e 100 mm de comprimento)
Ip-134	Fábrica de Ferro São João de Ipanema (São Paulo), Coleção Geológica do Museu Nacional do Rio de Janeiro	Barra com seção quadrada (17x17 mm e comprimento de 100 mm)

Ip-135	Fábrica de Ferro São João de Ipanema (São Paulo), Coleção Geológica do Museu Nacional do Rio de Janeiro	Barra seção quadrada (22x22 mm e comprimento de 100 mm)
B-145	Ponte Dom Pedro II, Bahia (produzido na Escócia)	Seção de alma de ponte (placa de aproximadamente 400x200 mm com espessura de ~20 mm)
M-123	Sítio Arqueológico de São Miguel das Missões (Rio Grande do Sul)	Prego (maior seção transversal de 3x3 mm e comprimento de 50 mm)
S-107	Sítio Arqueológico de Afonso Sardinha (São Paulo), coleção Prof. Andreatta.	Prego (seção transversal maior 15x15 mm e comprimento de 100 mm)

Figura 30. Aspecto do armazenamento das amostras analisadas no LCMHC-USP.

4.2 Preparação metalográfica

Para a análise metalográfica das peças foram seguidos os procedimentos de corte para peças arqueológicas. Para fazer a montagem, os objetos arqueológicos foram cortados de uma parte do objeto ferroso a um grosso aproximado de 0,5 milímetros, para que fossem analisados posteriormente. Os oito objetos cortados foram embutidos em baquelite de modo a facilitar sua manipulação durante o lixamento e polimento, para isso se usou uma máquina de montagem (vide Figura 31).

Figura 31. Embutidora de amostras metalográficas

Para o processo de lixamento foram usadas lixas de papel com carbeto de silício, com granulométricas de #80, #120, #240, #320, #400, #600, #1000 e #1200, da lixa mais grossa a mais fina, lavadas com água entre cada etapa de passagem da lixa, utilizando sempre uma lixadeira (vide Figura 32). Para o polimento foram usadas pastas de diamante com granulometrias de 6 μm , 3 μm e 1 μm (vide Figura 33). Todas as etapas de preparação das amostras foram seguidas de acordo com os procedimentos metalográficos padrão que indicam as normas ASTM [44,45]. Depois do polimento, as amostras foram observadas em microscópio óptico (Olympus BX60M luz refletida direta, vide Figura 34), onde as inclusões foram documentadas.

Figura 32. Lixadeira.

Figura 33. Politriz.

Figura 34. Microscópio óptico Olympus BX60M, luz refletida direta.

4.3 Fração volumétrica de inclusões

Figura 35. Uso do software Image-Pro Plus para cálculo de fração volumétrica de inclusões não-metálicas.

Após a captura das imagens de cada amostra sem ataque metalográfico, as imagens foram tratadas e analisadas através do software *Image-Pro Plus* (Média Cybernetics, Inc. 1993-2011). Este software permite que os usuários estabeleçam uma diferença entre as regiões claras e escuras da microestrutura, permitindo calcular a fração na área de cada região, que é usada para extrapolar a fração volumétrica na região que esta em vermelho (vide Figura 35), que representa a região escura da amostra. Com auxílio do software Excel foi obtido as médias aritméticas e os desvios padrões da fração volumétrica e inclusões não-metálicas para cada uma das amostras analisadas.

4.4 Fração volumétrica da fase wüstita nas inclusões

As microfotografias obtidas das inclusões não-metálicas das peças ferrosas analisadas no microscópio eletrônico de varredura foram analisadas através do software *Image-Pro Plus* (Média Cybernetics, Inc. 1993-2011), região em verde, vide Figura 36.

Figura 36. Uso do software Image-Pro Plus para cálculos de fração volumétrica de fase wüstita nas inclusões não-metálicas.

4.5 Microanálise química EDS das inclusões

Para cada amostra ferrosa foi analisado por microanálise EDS um mínimo de 60 regiões (áreas) em inclusões não-metálicas. A microanálise EDS foi realizada no microscópio eletrônico de varredura da marca JEOL, JSM-6300 com dispositivo EDS da NORAN (vide Figura 37), usando uma distância de trabalho de 15 mm, tensão de 20 kV, tempo de aquisição de 180 segundos e análise em modo área. Foi feita a correção ZAF dos resultados de análise química (modo sem padrão ou *standardless*). Adicionalmente, foi imposta uma restrição para a análise química quantitativa, assumindo que todos os elementos químicos presentes nas inclusões estavam todos na forma de óxidos. No caso de inclusões multifásicas, foi efetuada uma análise química de cada fase, além de uma análise química geral da inclusão, como mostrado na Tabela 10. Os resultados da microanálise química das inclusões não-metálicas geraram gráficos bivariantes, como: %SiO₂ versus Al₂O₃, %CaO versus %K₂O, %Al₂O_{3v} versus % MgO, %FeO versus %SiO₂, %TiO₂ versus %V₂O₅.

Figura 37. Microscópio eletrônico de varredura da marca JEOL (JSM-6300) com detector EDS da NORAN.

Tabela 10. Número de microanálise EDS por amostra

Amostra	Número de microanálises EDS por amostra			
	No “volume total” da inclusão (análise área)	Matriz ¹ (análise área)	Fase wüstita (análise área)	Total por amostra
Ip-130	20	20	20	60
Ip-131	20	20	20	60
Ip-133	20	20	20	60
Ip-134	20	20	20	60
Ip-135	20	20	20	60
B-145	20	20	20	60
M-123	20	20	20	60
S-107	20	20	20	60
			Total	480

¹ O termo “matriz” foi usado de modo simplificado no presente trabalho, no entanto, podendo conter varias fases como a faialita (Fe_2SiO_4) e a fase vítrea rica em SiO_2 [37].

4.5.1 Correção ZAF

A preparação adequada da amostra, o uso de padrões de calibração e aplicação correta de software de microanálise química (EDS ou WDS) é necessário para a uma boa análise química quantitativa. Estes métodos possuem limitações e erros, cabendo ao usuário fazer o bom uso desta ferramenta. A possibilidade de determinar a composição química em nível micrométrico de modo rápido é a grande vantagem da análise por energia dispersiva (EDS) e depende das características do feixe de elétrons e da composição química da amostra. O fator de sensibilidade (k) para a intensidade do sinal medido pelo detector, dado pela relação entre a intensidade da radiação característica medida da amostra e a intensidade da radiação do padrão (Equação 2), precisa ser corrigido pelo software fornecido pelo fabricante do equipamento. Esta correção do fator k leva em conta fatores como:

- A influência do número atômico dos elementos analisados sobre a eficácia da excitação e da detecção (Z);
- A absorção dos raios-X pela própria amostra (A);

- A contribuição dos raios-X emitidos por outro elemento (F).

A correção destes fatores é chamada ZAF (Equação 3) e minimiza os efeitos que podem afetar na quantificação de cada elemento [38,39]. O software também efetua a separação de picos característicos, sendo que a relação entre os picos $K\alpha$ e $K\beta$ é conhecida e menor do que 1. Deste modo a separação dos picos é bastante eficiente, com exceção de alguns elementos já bem conhecidos, como Mo e S.

$$k = \frac{C_i}{C_P} = \frac{I_i}{I_P} \quad \text{Equação (2)}$$

$$\frac{C_i}{C_P} = [ZAF]_i \frac{I_i}{I_P} = [ZAF]_i k_i \quad \text{Equação (3)}$$

Onde:

C_i : Concentração da composição da amostra.

C_P : Concentração da composição do padrão (físico ou contido no software).

I_i : Intensidade da radiação da amostra.

I_P : Intensidade da radiação do padrão (físico ou contido no software).

4.6 Análise hierárquica de conglomerados

Para analisar o agrupamento das inclusões não-metálicas e dos artefatos ferrosos de diversas origens foi utilizada a técnica de análise de conglomerados (*cluster analysis*), que é uma técnica hierárquica que se baseia na ordenação de distâncias euclidianas [32]. Os dados foram agrupados sequencialmente, em cada etapa, formando-se um novo grupo que envolvia dois ou mais grupos precedentes, seguindo uma escala de distância entre grupos. Assim, partiu-se de um número inicial de grupos igual ao número de objetos a serem agrupados. Os objetos foram agrupados sucessivamente até se chegar a um único grupo que contém todos os objetos [32]. Ficou a critério do usuário a definição de quantos grupos representam as características do sistema em estudo, no nosso caso são quatro grupos de amostras.

Um requisito importante para fazer uma análise de conglomerados é eliminar a influência dos dados atípicos (*outliers*) de cada óxido. Para conseguir identificar este *outliers* é necessário fazer uma exploração dos dados de cada óxido. Estes *outliers* ainda podem ser corrigidos por transformações de distribuições [32],

mas caso a correção não seja bem sucedida, eles serão descartados. Depois de determinar os óxidos ou variáveis críticas, para a análise de conglomerados, os dados de cada óxido serão padronizados em medidas padrão (z-scores). Para a definição dos conglomerados, adotou-se como medida de similaridade a distância Euclidiana (vide Equação 1). Utilizou-se o método de Ward para o agrupamento de conglomerados. Este método forma grupos de maneira a minimizar a soma interna de quadrados, o que equivale a buscar o mínimo desvio padrão entre os dados de cada grupo. Os resultados da análise de conglomerados pelo método hierárquico foram exibidos em dendrograma. Todos os dados foram analisados estatisticamente no software *Statgraphics Centurion XVI version 16.1.03*. (StatPoints Technologies Inc. 1982-2010), vide Figura 38.

Figura 38. Rotina de análise estatística e construção do dendrograma no software Statgraphics Centurion XVI version 16.1.03.

5. RESULTADOS

A Tabela 11 mostra a fração volumétrica das inclusões dos artefatos ferrosos. Os resultados podem ser classificados em dois grupos, o primeiro é composto das amostras de Ipanema e apresenta fração volumétrica de inclusões perto de 1%. O segundo grupo, contendo as amostras de Bahia, Missões e Sardinha, apresenta frações volumétricas de inclusões acima de 4%.

A Tabela 12 mostra a média dos resultados de microanálise química representativa do volume total da inclusão de escória. Todas as amostras analisadas apresentaram teores de FeO acima de 60%, como mostra a Tabela 12 e a Figura 38.

A Figura 39 indica que as inclusões com maiores teores de MgO e K₂O foram encontradas na amostra de Sardinha; o maior teor de SiO₂ foi encontrado nas inclusões da amostra de Missões; as amostras de Ipanema apresentam os maiores teores de P₂O₅, com exceção (Ip-135). Os maiores teores de CaO foram encontrados nas inclusões de uma amostra de Ipanema (Ip-135) e também na amostra de Sardinha. Os maiores teores de TiO₂ foram encontrados nas inclusões das amostras de Ipanema, Sardinha e Bahia. Os maiores teores V₂O₅ foram encontrados nas inclusões das amostras de Ipanema e de Sardinha. O maior teor de MnO foi encontrado nas inclusões da amostra de Bahia e, finalmente, os maiores teores de Al₂O₃ foram encontrados nas inclusões das amostras de Bahia e de Missões.

Tabela 11. Fração volumétrica das inclusões não-metálicas das peças ferrosas

Amostra	Origem	Fração volumétrica das inclusões de escória	Descrição
Ip-130	Fábrica de Ferro São João de Ipanema (São Paulo), Coleção Geológica do Museu Nacional do Rio de Janeiro.	$1,6 \pm 0,5$	Barra de seção retangular (10x4 mm e 100 mm de comprimento)
Ip-131	Fábrica de Ferro São João de Ipanema (São Paulo), Coleção Geológica do Museu Nacional do Rio de Janeiro.	$1,2 \pm 0,4$	Barra (8 mm de diâmetro e 100mm de comprimento)
Ip-133	Fábrica de Ferro São João de Ipanema (São Paulo), Coleção Geológica do Museu Nacional do Rio de Janeiro.	$0,7 \pm 0,5$	Barra de seção quadrada (12x12 mm e 100 mm de comprimento)
Ip-134	Fábrica de Ferro São João de Ipanema (São Paulo), Coleção Geológica do Museu Nacional do Rio de Janeiro.	$1,3 \pm 0,8$	Barra com seção quadrada (17x17mm e 100 mm de comprimento)
Ip-135	Fábrica de Ferro São João de Ipanema (São Paulo), Coleção Geológica do Museu Nacional do Rio de Janeiro.	$1,2 \pm 0,6$	Barra seção quadrada de (22x22 mm e 100 mm de comprimento)
B-145	Ponte Dom Pedro II, Bahia (produzido na Escócia)	6 ± 2	Seção de alma de ponte (placa aproximadamente 400x200 mm e espessura ~20mm)
M-123	Sítio Arqueológico de São Miguel das Missões (Rio Grande do Sul)	7 ± 3	Prego (maior seção transversal de 3x3 mm e comprimento de 50 mm)
S-107	Sítio Arqueológico de Afonso Sardinha (São Paulo), coleção Prof. Andreatta.	4 ± 1	Prego (seção transversal maior 15x15mm e comprimento de 100 mm)

Tabela 12. Média dos microanálises por EDS (representativo do volume das inclusões de escória) das amostras de Ipanema (Ip), Bahia (B), Missões (M) e Sardinha (S).

Amostra	MgO	SiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	TiO ₂	V ₂ O ₅	MnO	Al ₂ O ₃	FeO
Ip-130	0.4±0.4	6±6	9±9	0.4±0.4	5±5	0.4±0.3	1.2±0.6	0.6±0.4	0.1±0.1	78±17
Ip-131	0.5±0.3	10±5	16±7	0.5±0.5	5±5	0.5±0.5	2±2	0.8±0.4	0.1±0.1	64±12
Ip-133	0.5±0.3	8±6	10±8	0.4±0.3	6±4	0.5±0.5	2±2	0.6±0.2	0.1±0.1	73±16
Ip-134	0.3±0.3	5±4	15±9	0.2±0.2	2±2	0.3±0.3	0.9±0.7	0.5±0.3	0.1±0.1	77±9
Ip-135	0.6±0.3	12±12	5±5	0.6±0.5	12±12	0.6±0.3	0.9±0.6	0.5±0.3	0.2±0.2	71±27
B-145	0.1±0.1	10±4	8±6	0.1±0.1	0.2±0.2	0.6±0.3	0.3±0.2	2±1	1.6±0.5	77±9
M-123	0.6±0.5	19±16	10±6	1±1	4±3	0.1±0.1	0.2±0.2	0.6±0.4	1.5±1.3	63±18
S-107	1.1±0.3	15±6	5±4	2±1	9±4	0.9±0.5	2±1	1.3±0.3	0.6±0.3	64±12

Figura 39. Média dos teores de FeO (representativo do volume total das inclusões de escória) das amostras de Ipanema (Ip), Bahia (B), Missões (M) e Sardinha (S).

Figura 40. Média dos microanálises por EDS (representativo do volume total das inclusões de escória) das amostras de Ipanema (Ip), Bahia (B), Missões (M) e Sardinha (S) (sem mostrar o teor de FeO).

Gráficos bivariantes do valor médio da microanálise química das inclusões não-metálicas dos artefatos ferrosos (representativo do volume total das inclusões de escória) são apresentados nas Figuras 40-a até 40-d. A Figura 40-a (gráfico bivalente % SiO_2 versus % Al_2O_3) sugere um comportamento linear para Sardinha e um agrupamento diferenciado das amostras de Bahia, Missões e Ipanema. A Figura 40-b (gráfico bivalente % CaO versus % K_2O) sugere um comportamento linear para Sardinha e Missões. Os resultados de Bahia e de Missões apresentam um agrupamento diferenciado, enquanto os resultados de Sardinha e Ipanema não apresentam um agrupamento definido. A Figura 40-c (gráfico bivalente % Al_2O_3 versus % MgO) sugere agrupamentos diferenciados para os resultados de Bahia, Missões e Sardinha. A Figura 40-d (gráfico bivalente % FeO versus % SiO_2) sugere um comportamento linear entre as variáveis apenas para os resultados de Sardinha. Estes resultados sugerem algum tipo de agrupamento, mas não permite agrupar com segurança e identificar as origens dos artefatos ferrosos, confirmando resultado anterior de Maia et al. [20,30].

(a)

(b)

(c)

(d)

Figura 41. Gráficos bivariantes entre os principais óxidos encontrados nas inclusões não-metálicas (microanálise representativo do volume das inclusões de escória): (a) %SiO₂ versus Al₂O₃; (b) %CaO versus %K₂O; (c) % Al₂O₃ versus % MgO; (d) %FeO versus %SiO₂.

Na Figura 42 é mostrado o gráfico bivalente ($\%P_2O_5$ versus $[(\%Al_2O_3 + \%MgO + \%K_2O) / \%FeO]$) proposto por Dillmann et al.[3] para distinção de peças produzidas pelo processo direto e indireto. Esta proposta de Dillmann indica que as inclusões das amostras de Ipanema, Bahia e Missões (exceção amostra Ip-135) tendem a apresentar maiores teores de P_2O_5 , sugerindo que estas peças foram fabricadas pelo processo indireto (usando alto-forno). Os resultados das inclusões da amostra de Sardinha apresentam maiores valores para a relação $[(\%Al_2O_3 + \%MgO + \%K_2O) / \%FeO]$ e menores teores de P_2O_5 , sugerindo que esta peça tenha sido fabricada pelo processo direto, enquanto a amostra de Missões pelo processo indireto. Estes resultados devem ser analisados com cuidado, pois não há uma interface nítida proposta para separar os dois processos.

Figura 42. Gráfico para a distinção entre os processos diretos e indiretos das inclusões inteiras das amostras de Ipanema (Ip), Bahia (B), Missões (M) e Sardinha (S).

A microestrutura das inclusões representativas de cada grupo de amostras é mostrada nas Figuras 42 a 49. Em geral essas inclusões apresentaram uma microestrutura composta de matriz (podendo conter mais de uma fase) e dendritas de wüstita (FeO) em todas as inclusões. As Figuras 42 a 46 apresentam inclusões típicas de Ipanema, compostas pela presença majoritária de dendritas de wüstita (FeO) em matriz aparentemente bifásica. A Figura 47 apresenta inclusões típicas de Bahia, mostrando inclusão multifásica composta por dendritas de wüstita (FeO) em matriz aparentemente bifásica. A Figura 48 apresenta uma inclusão típica da amostra de Missões, composta por dendritas de wüstita (FeO) em uma matriz bifásica e presença de cavidades. A Figura 49 apresenta uma inclusão típica de Sardinha composta de dendritas de wüstita (FeO) em matriz bifásica.

Figura 43. Microestrutura representativa das inclusões não-metálicas do Ipanema (amostra Ip-130), composta por dendritas de wüstita (fase rica em FeO), região clara (vide seta a) em matriz aparentemente bifásica, região escura (vide seta b). Microscopia eletrônica de varredura, imagem por elétrons retroespalhados.

Figura 44. Microestrutura representativa das inclusões não-metálicas do Ipanema (amostra Ip-131), composta por dendritas de wüstita (fase rica em FeO), região clara (vide seta a) em matriz aparentemente bifásica, região escura (vide seta b). Microscopia eletrônica de varredura, imagem por elétrons retroespalhados.

Figura 45. Microestrutura representativa das inclusões não-metálicas do Ipanema (amostra Ip-133), inclusão multifásica, composta por dendritas de wüstita (fase rica em FeO), região clara (vide seta a) em uma matriz aparentemente trifásica, região escura (vide seta b). Microscopia eletrônica de varredura, imagem por elétrons retroespalhados.

Figura 46. Microestrutura representativa das inclusões não-metálicas do Ipanema (amostra Ip-134), composta por dendritas de wüstita (fase rica em FeO, região clara (vide seta a) em matriz aparentemente trifásica, região escura (vide seta b). Microscopia eletrônica de varredura, imagem por elétrons retroespalhados.

Figura 47. Microestrutura representativa das inclusões não-metálicas do Ipanema (amostra Ip-135), composta por dendritas de wüstita (fase rica em FeO), região clara (vide seta a) em matriz aparentemente bifásica, região escura (vide seta b). Microscopia eletrônica de varredura, imagem por elétrons retroespalhados.

Figura 48. Microestrutura representativa das inclusões de escória das amostras da Bahia (amostra B-145) inclusão multifásica, composta por dendritas de wüstita (fase rica em FeO), região clara (vide seta a) em uma matriz aparentemente trifásica e com presença de vazios, região escura (vide seta b). Microscopia eletrônica de varredura, imagem por elétrons retroespalhados.

Figura 49. Microestrutura representativa das inclusões de escória de Missões (amostra M-123) composta por dendritas de wüstita (fase rica em FeO), região clara (vide seta a) em matriz aparentemente bifásica com presença de vazios, região escura (vide seta b). Microscopia eletrônica de varredura, imagem por elétrons retroespalhados.

Figura 50. Microestrutura representativa das inclusões não-metálicas da amostra de Sardinha (amostra S-107), composta por dendritas de wüstita (fase rica em FeO), região clara (vide seta a) em matriz aparentemente trifásica com componente eutético e presença de vazios, região escura (vide seta b). Microscopia eletrônica de varredura, imagem por elétrons retroespalhados.

Na Tabela 13 são mostradas as médias dos resultados de microanálise química na “matriz” das inclusões de escória. Todas as amostras analisadas apresentaram teores de FeO por abaixo de 60% (vide Figura 51). A Figura 52 indica que os maiores teores de MgO e K₂O foram encontrados nas inclusões da amostra de Sardinha. O maior teor de SiO₂ foi encontrado nas inclusões da amostra de Sardinha e de uma amostra de Ipanema (Ip-135). Os maiores teores de CaO foram encontrados nas inclusões da amostra de Sardinha e em uma amostra de Ipanema (Ip-135), que apresentou resultados próximos a Sardinha. Os maiores teores de P₂O₅ foram encontrados em inclusões de amostras de Ipanema, com exceção a uma amostra de Ipanema (Ip-135) que tem teores de P₂O₅ próximos a Sardinha. Os maiores teores de MnO e Al₂O₃ foram encontrados nas inclusões da amostra da Bahia. Os teores de TiO₂ e V₂O₅ são próximos a zero para todas as amostras.

Tabela 13. Médias dos resultados de microanálises EDS na matriz das inclusões não-metálicas

Amostra	MgO	SiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	TiO ₂	V ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	MnO	FeO
Ip-130	0.6±0.2	10±7	22±9	0.8±0.6	9±5	0.1±0.1	0.1±0.1	0.2±0.2	0.7±0.2	57±7
Ip-131	1.0±0.4	18±3	17±4	0.9±0.6	9±6	0.1±0.1	0.1±0.1	0.2±0.2	1.0±0.1	53±8
Ip-133	0.8±0.2	17±5	19±5	0.9±0.7	10±6	0.1±0.1	0.1±0.1	0.3±0.3	0.8±0.2	52±8
Ip-134	0.9±0.3	16±4	17±4	0.8±0.7	7±4	0.1±0.1	0.1±0.1	0.2±0.2	0.9±0.2	58±6
Ip-135	0.8±0.3	24±7	7±5	1.1±0.6	14±8	0.4±0.3	0.2±0.2	0.6±0.3	0.8±0.4	51±12
B-145	0.1±0.1	18±4	13±6	0.1±0.1	0.4±0.3	0.2±0.2	0.1±0.1	2±1	3.4±0.7	63±2
M-123	0.4±0.1	17±2	13±3	0.8±0.1	4.2±0.3	0.1±0.1	0.1±0.1	0.7±0.3	0.5±0.1	64±5
S-107	1.4±0.3	25±5	9±4	2.3±0.9	15±5	0.4±0.2	0.2±0.2	0.9±0.4	1.5±0.3	45±8

Figura 51. Médias dos resultados de microanálises EDS de FeO na matriz das inclusões não-metálicas das amostras de Ipanema (Ip), Bahia (B), Missões (M) e Sardinha (S).

Figura 52. Média dos microanálises por EDS (sem mostrar o teor de FeO) da matriz das inclusões não-metálicas das amostras de Ipanema (Ip), Bahia (B), Missões (M) e Sardinha (S).

Na Tabela 14 são mostradas as médias dos resultados de microanálise química na fase wüstita presente nas inclusões de escória e todas as amostras apresentaram teores de FeO acima de 90% (vide Figura 53). A Figura 54 indica que os maiores teores de MgO foram encontrados nas inclusões da amostra de Sardinha e que teores de MgO quase nulos são encontrados nas inclusões das amostras de Bahia e Missões. Os teores de SiO₂ e P₂O₅ são maiores em amostras de Missões, sendo que os teores de P₂O₅ são quase nulos para todas as inclusões das amostras de Bahia, Sardinha e Ipanema (exceção amostra Ip-134). Os maiores teores de CaO são apresentados nas inclusões das amostras de Sardinha e Missões. Os maiores teores de MnO foram encontrados nas inclusões das amostras de Bahia e Sardinha (os teores de MnO são praticamente nulo nas inclusões da amostra de Missões). Os maiores teores de Al₂O₃ foram encontrados nas inclusões das amostras de Bahia e Missões (os teores de Al₂O₃ são praticamente nulos para amostras de Sardinha e Ipanema). Os maiores teores de TiO₂ foram encontrados nas inclusões das amostras de Sardinha, Ipanema e Bahia (teores quase nulos de TiO₂ são encontrados nas inclusões da amostra de Missões), enquanto os maiores teores de V₂O₅ foram encontrados nas inclusões das amostras de Sardinha e Ipanema. Apesar da maior diluição dos óxidos na fase wüstita, observaram-se maiores teores de V₂O₅ para os artefatos de Ipanema e de Sardinha e teores mais elevados de P₂O₅ e SiO₂ para a amostra de Missões.

Tabela 14. Médias dos resultados de microanálises EDS na fase wüstita das inclusões não-metálicas.

Amostra	MgO	SiO ₂	P ₂ O ₅	CaO	TiO ₂	V ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	MnO	FeO
lp-130	0.2±0.2	0.4±0.2	0.1±0.1	0.1±0.1	0.5±0.2	1.7±0.6	0.1±0.1	0.3±0.2	97±1
lp-131	0.1±0.1	0.6±0.3	0.2±0.2	0.2±0.2	1.0±0.3	3.0±0.6	0.1±0.1	0.4±0.2	95±1
lp-133	0.2±0.2	0.3±0.1	0.1±0.1	0.1±0.1	0.3±0.2	1.5±0.6	0.1±0.1	0.1±0.2	98±1
lp-134	0.1±0.1	0.5±0.5	0.8±0.8	0.1±0.1	0.5±0.4	2.0±0.7	0.1±0.1	0.2±0.2	96±2
lp-135	0.2±0.1	0.3±0.1	0.1±0.1	0.1±0.1	0.6±0.3	1.6±0.9	0.1±0.1	0.4±0.1	97±2
B-145	0.1±0.1	0.8±0.3	0.1±0.1	0.1±0.1	0.9±0.1	0.5±0.2	0.5±0.1	0.9±0.4	96±1
M-123	0.1±0.1	3±2	4±3	0.3±0.3	0.1±0.1	0.3±0.2	0.6±0.3	0.1±0.1	92±5
S-107	0.4±0.2	0.9±0.4	0.1±0.1	0.3±0.2	1.2±0.3	3.2±0.9	0.1±0.1	0.7±0.1	93±1

Figura 53. Médias dos resultados de microanálises EDS de FeO na fase wüstita das inclusões não-metálicas das amostras de Ipanema (Ip), Bahia (B), Missões (M) e Sardinha (S).

Figura 54. Média dos microanálises por EDS (sem mostrar o teor de FeO) na fase wüstita das amostras de Ipanema (Ip), Bahia (B), Missões (M) e Sardinha (S).

Os picos dos teores de vanádio com energias ($V_{K\alpha} = 4,95 \text{ keV}$, $V_{K\beta} = 5,43 \text{ keV}$) e titânio com energias ($Ti_{K\alpha} = 4,51 \text{ keV}$, $Ti_{K\beta} = 4,93 \text{ keV}$) na fase wüstita são mostrados na Figura 55. A separação destes picos é facilmente realizada pelo software da NORAN, usando as relações conhecidas entre intensidade dos picos $K\alpha$ e $K\beta$ para cada elemento (que é igual a dez) e efetuando a subtração e separação automática dos picos [38]. A Tabela 15 mostra frações volumétricas da fase wüstita das inclusões de escória. As amostras de Ipanema apresentam as maiores frações volumétricas da fase wüstita (com exceção das amostras Ip-130 e Ip-131), seguido pela amostra de Sardinha com 44% e da amostra de Bahia com 31% de fase wüstita.

Figura 55. Picos representativos da fase wüstita para Ti e V (EDS, amostra Ip-133).

Tabela 15. Fração volumétrica da fase wüstita das inclusões de escória.

Amostra	Fração volumétrica fase wüstita
Ip-130	37 ± 15
Ip-131	39 ± 18
Ip-133	49 ± 19
Ip-134	49 ± 27
Ip-135	52 ± 15
B-145	31 ± 8
M-123	38 ± 9
S-107	44 ± 17

O gráfico bivalente dos teores de $\%TiO_2$ versus $\%V_2O_5$ na fase wüstita é mostrado na Figura 56, confirmando um agrupamento diferenciado de resultados dos artefatos da Bahia e de Missões. As amostras de Sardinha e Ipanema apresentam uma significativa intersecção de resultados, fato que não possibilitou

uma separação segura destes dois grupos de amostras. O gráfico sugere, no entanto, que as inclusões da amostra de Sardinha tendem a apresentar maiores teores de V_2O_5 e de TiO_2 na fase wüstita do que a média das análises de wüstita das inclusões das amostras de Ipanema.

Figura 56. Gráfico bivalente % TiO_2 versus % V_2O_5 , na fase wüstita nas inclusões de escoria das amostras Ipanema, Bahia, Missões e Sardinha. Observa-se agrupamento diferenciado dos resultados das amostras da Bahia e Missões, enquanto que os resultados das amostras de Ipanema e Sardinha apresentam uma significativa intersecção.

Para fazer um estudo estatístico na tentativa de estabelecer uma relação entre os resultados de microanálise química das inclusões não-metálicas dos artefatos ferrosos com seus respectivos sítios de coleta, utilizou-se a análise de conglomerados (*cluster analysis*). Primeiramente se fez uma exploratória de análise de dados para procurar medidas discrepantes (*outliers*) em cada óxido que poderiam

afetar de forma adversa e influenciar na análise de conglomerados. O diagrama de caixa (*box plot*) foi usado para avaliar a existência de *outliers* (valores extremamente altos ou baixos), além de fornecer informações sobre as seguintes características do conjunto de dados: locação, dispersão e assimetria.

Na análise do diagrama de caixa para a inclusão total (vide Figura 56-a), para a matriz (vide Figura 57-a) e para a fase wüstita (vide Figura 58-a) e foram encontrados alguns óxidos com influência atípica para cada grupo de dados (inclusão total, matriz e wüstita).

Estes óxidos foram posteriormente corrigidos com transformações de Tukey [32], mas mesmo após esta correção alguns óxidos ainda apresentavam comportamento atípico (vide Figura 56-b, 57-b e 58-b). Desta forma, estes óxidos não foram considerados na análise hierárquica de conglomerados e foram denominados óxidos *outliers*. Os demais óxidos foram usados como variáveis críticas na análise de conglomerados. Este procedimento padrão foi adotado para a determinação das variáveis críticas para cada conjunto de dados (inclusão total, matriz e wüstita), vide Tabela 16.

Figura 57. Diagrama de caixas (*box plot*) para inclusão total. a) Dados originais; b) Dados corrigidos com transformações de Tukey [32].

a)

b)

Figura 58. Diagrama de caixas (*box plot*) para a matriz. a) Dados originais; b) Dados corrigidos com transformações de Tukey [32].

Figura 59. Diagrama de caixa (*box plot*) para a fase wüstita: a) Dados originais; b) Dados corrigidos com transformações de Tukey [32].

Tabela 16. Características das inclusões não-metálicas para cada uma das amostras (inclusão total, matriz e fase wüstita) e identificação dos óxidos críticos e *outliers* para cada uma das análises de conglomerados.

Amostras	Inclusão total	Matriz	Fase Wüstita
Ipanema	P_2O_5 , CaO e V_2O_5	P_2O_5	TiO_2 e V_2O_5
Bahia	MnO e Al_2O_3	MnO e Al_2O_3	Al_2O_3 e MnO
Missões	SiO_2 e Al_2O_3	Al_2O_3	SiO_2 , P_2O_5 e Al_2O_3
Sardinha	MgO, K_2O , TiO_2 e V_2O_5	MgO, SiO_2 , K_2O , TiO_2 e Al_2O_3	MgO, TiO_2 e V_2O_5
Óxidos usados para a análise de conglomerados	MgO, P_2O_5 , SiO_2 , K_2O , CaO, TiO_2 e Al_2O_3	CaO, P_2O_5 , K_2O , TiO_2 e Al_2O_3	MgO, Al_2O_3 , V_2O_5 , MnO e TiO_2
Óxidos <i>outliers</i>	V_2O_5 , Cr_2O_3 e MnO	MgO, SiO_2 , V_2O_5 , Cr_2O_3 e MnO	SiO_2 , P_2O_5 , K_2O , CaO e Cr_2O_3

Utilizou-se a análise de conglomerados para a construção do dendrograma (vide Figura 60) para os resultados de microanálise da inclusão total, considerando como variáveis críticas os teores de %MgO, %P₂O₅, %SiO₂, %K₂O, %CaO %TiO₂ e %Al₂O₃ (vide Tabela 16) presentes na inclusão. Nesta análise de conglomerados não foi possível separar os quatro grupos distintos de resultados de acordo com a origem de cada amostra. Para uma distância Euclidiana de 400 foi possível obter a separação de quatro grupos de resultados: um grupo de Ipanema; um grupo de Bahia; um grupo formado por Ipanema, Sardinha e Missões; e um grupo formado por Ipanema e Sardinha.

Para efetuar a análise de conglomerados usando os resultados de microanálise da matriz das inclusões de escória, consideraram-se como variáveis críticas os teores de %CaO, %P₂O₅, %K₂O, %TiO₂ e %Al₂O₃ (vide Tabela 16) na construção do dendrograma (vide Figura 61). Nesta análise de conglomerados não foi possível separar os quatro grupos de resultados em acordo com suas respectivas origens. Os quatro grupos identificados para uma distância euclidiana de 350 indicam: dois grupos onde se agrupavam os resultados de Ipanema, Missões e Sardinha; um grupo formado por resultados de Bahia e Sardinha; e um grupo formado por resultados de Ipanema e Sardinha.

Para efetuar a análise de conglomerados usando os resultados de microanálise da fase wüstita das inclusões de escória, consideraram-se como variáveis críticas os teores de %MgO, %TiO₂, %V₂O₅, %MnO e %Al₂O₃ (vide tabela 14) na construção do dendrograma (vide figura 62). Nesta análise de conglomerados foi possível separar os quatro grupos de resultados de acordo com suas respectivas origens. Os quatro grupos foram identificados com uma distância euclidiana de 300 e indicam: um grupo formado por resultados de Ipanema; um grupo formado por resultados de Sardinha; um grupo formado por resultados de Bahia; e um grupo formado por resultados de Missões.

Figura 60. Dendrograma do agrupamento das inclusões não-metálicas de Ipanema e Sardinha, utilizando como variáveis os $\% \text{P}_2\text{O}_5$, $\% \text{MgO}$, $\% \text{SiO}_2$, $\% \text{K}_2\text{O}$, $\% \text{CaO}$, $\% \text{TiO}_2$ e $\% \text{Al}_2\text{O}_3$ presentes na área total da inclusão.

Figura 61. Dendrograma do agrupamento das inclusões não-metálicas de Ipanema e Sardinha, utilizando como variáveis os teores %CaO, %P₂O₅, %K₂O, %TiO₂ e %Al₂O₃, presentes na “matriz”.

Figura 62. Dendrograma do agrupamento das inclusões não-metálicas de Ipanema e Sardinha, utilizando como variáveis os teores de %MgO, %TiO₂, %V₂O₅, %MnO e %Al₂O₃ presentes na fase wüstita.

6. DISCUSSÃO

Todas as amostras ferrosas do presente trabalho têm uma grande fração volumétrica de inclusões de escória (vide Tabela 11), o que indica que nenhuma delas foi fabricada no século XX, fato que indicaria uma contaminação na amostragem. A amostra de Bahia apresentou uma grande fração volumétrica das inclusões de escória (perto a 6%), sugerindo que o material das placas de ferro da Escócia, usadas para construir a ponte Dom. Pedro II (localizada na Bahia), foi produzido pelo processo de pudlagem. Em contraste, as amostras de Ipanema apresentaram menor fração volumétrica das inclusões de escória (perto a 1 %), que se relacionam com um bom controle do processo de refino estiriano, que foi introduzido na Fábrica de Ferro São João de Ipanema por um grupo de metalúrgicos da Áustria [35].

A microestrutura das inclusões de escória é mais complexa do que a descrição utilizada no presente trabalho (vide Figura 43 até a Figura 50), sendo que a matriz da microestrutura das inclusões pode ser composta por mais fases, geralmente uma mistura de fase faialita (Fe_2SiO_4) com fase vítrea rica em SiO_2 [20]. O teor em SiO_2 relativamente elevado observado na fase matriz das inclusões (vide Tabela 13 e Figura 52) é decorrente da adição de SiO_2 como fundente da escória, aumentando sua fluidez durante o processamento termomecânico para remoção do excesso de escória presente no semi-produto ferroso [20,30].

Todas as amostras mostraram a presença de dendritas de wüstita (FeO) dentro das inclusões de escória, que é compatível com o alto teor de FeO das inclusões (vide Tabela 14 e Figura 53). As inclusões analisadas neste trabalho têm uma grande fração volumétrica (acima de 30%) da fase wüstita (vide Tabela 15), o que facilita o uso desta fase como fase crítica na metodologia de agrupamento hierárquico por conglomerados. A presença acentuada de wüstita em inclusões de artefatos ferrosos também foi observada em outros estudos arqueometalúrgicos [3,20,30].

Dillmann et al. [3] indicam que o conteúdo de fósforo nas inclusões dos artefatos produzidos pelo processo indireto tende a ser mais elevado do que o encontrado nas inclusões de artefatos ferrosos produzidos pelo processo direto. A Tabela 13 e Figura 42 indicam que a amostra de Sardinha tem teor de P_2O_5 abaixo de 10%, enquanto a maiorias das amostras de Ipanema apresentaram teor de P_2O_5

acima de 17% (exceto amostra Ip-135 que tem teor de P_2O_5 perto a 7%). A amostra da Bahia mostrou um teor de P_2O_5 de 13% que é o mesmo conteúdo observado para as amostras das Missões, o que indicaria com base no teor de P_2O_5 todas as amostras foram produzidas pelo processo indireto com a exceção da amostra de Sardinha.

O gráfico bivariante proposto por Dillmann et al. [3], % P_2O_5 versus a relação dos óxidos não reduzidos e óxido de ferro ($[(\%Al_2O_3 + \%MgO + \%K_2O)/\%FeO]$), para identificar o tipo de processo da produção do ferro (direto versus indireto, vide Figura 21) foi usado para no presente estudo. O uso deste gráfico indicou que as amostras de Ipanema, Bahia e Missões devem ter sido produzidas por processo indireto e que somente a amostra de Sardinha foi produzida por processo direto (vide Figura 42). Estes resultados são interessantes e merecem uma reflexão, principalmente quanto à origem da amostra de Missões e a possibilidade de existência de processo indireto na América do Sul antes do estabelecimento da Real Fábrica de Ferro São João de Ipanema ou sua origem européia daquele objeto. O gráfico bivariante, no entanto, não estabelece uma interface clara entre processos diretos e indiretos, portanto a identificação dos processos produtivos não é simples e binária.

A presença de TiO_2 em inclusões de Ipanema e Sardinha, predominantemente concentrada na fase wüstita (vide Tabelas 12 até 14), é consistente com a quantidade de titânio (~ 3%) encontrada no minério de ferro magnetítico da montanha de Araçoiaba [41]. O minério de ferro com alto teor de titânio é geralmente atribuído à origem magmática [42], que é o caso da carbonatita da montanha Araçoiaba. Pelo contrário, não foi observada TiO_2 na fase wüstita da amostra de Missões, que aparentemente concorda com o trabalho anterior [43]. Hüttner et al. [43] investigaram as inclusões de artefatos ferrosos do sítio de Missões e observaram a presença de Ti na fase wüstita em apenas uma amostra de um total de quatro. No entanto, não é absolutamente certo se estes objetos de ferro coletados em Missões foram produzidos localmente ou importados [36].

O vanádio foi encontrado na fase wüstita de todas as amostras, mas nas amostras de Sardinha e Ipanema apresentaram os maiores teores de V_2O_5 (vide Tabela 14 e Figura 54). A Figura 54 indica que as inclusões da amostra Sardinha têm maiores teores de V_2O_5 e TiO_2 na fase wüstita que as inclusões das amostras de Ipanema. A maioria da literatura, no entanto, não menciona a presença de

vanádio nas inclusões de artefatos ferroso [3,26,29], com exceção de Buchwald [28]. As amostras de Ipanema e Sardinha apresentam os maiores teores de TiO_2 e V_2O_5 (vide Tabela 14, Figura 54 e Figura 56) nas inclusões, embora a análise química do minério de ferro da montanha Araçoiaba mostrasse uma proporção inversa entre os teores de vanádio e titânio no minério (3% de Ti e 0,45% V). Existem evidências geológicas de que os minérios de ferro magmáticos geralmente contêm proporcionalmente maior teor de titânio e vanádio [42]. Esta questão deverá ser respondida por uma futura análise microestrutural e química de amostras de ferro gusa, escória de alto-forno e refino de escória de Ipanema que estão disponíveis na coleção Geológica do Museu Nacional do Rio de Janeiro. Finalmente, as quantidades de TiO_2 , V_2O_5 e MnO na fase wüstita da amostra de Bahia sugere que o minério de ferro da *Steel Mossend Iron Works* (Escócia) tem significativas quantidades de titânio, manganês e vanádio (vide Tabela 14 e Figura 54).

Com relação à análise hierárquica de conglomerados, a análise dos diagramas de caixa (*box plot*) para o conjunto de resultados de microanálise química da inclusão total, matriz e wüstita foi o procedimento estatístico adotado para encontrar o conjunto de variáveis críticas e também para detectar os *outliers* (indispensável para a análise hierárquica de conglomerados) em cada família de resultados de microanálise (vide Tabela 16). Na primeira análise, feita para os resultados da inclusão total, foi detectada a presença de *outliers* em todos os óxidos, com exceção de P_2O_5 (vide Figura 57-a). Após a correção estatística de dados pelo método de Tukey [32] foi possível corrigir quase todos os óxidos, com exceção de V_2O_5 e MnO (vide Figura 57-b e Tabela 16). Nesta mesma análise feita para os resultados da matriz, todos os óxidos tinham presença de *outliers* (vide Figura 58-a). Após a correção de Tukey [32] foi possível usar os óxidos de P_2O_5 , K_2O , CaO, TiO_2 e Al_2O_3 como variáveis críticas (vide Figura 58-b e Tabela 16). Para a fase wüstita, MgO e TiO_2 não apresentaram *outliers* (vide Figura 59-a), mas depois da correção estatística de Tukey [31] os óxidos de MgO, TiO_2 , V_2O_5 , MnO e Al_2O_3 puderam ser corrigidos e usados como variáveis críticas (vide Figura 59-b, Tabela 16). Dessa maneira foram identificadas as variáveis críticas para a análise hierárquica de conglomerados para cada conjunto de dados (vide Tabela 16).

O dendrograma com os resultados de EDS das inclusões não-metálicas representando o volume total das inclusões de escória utilizou os óxidos MgO, P_2O_5 ,

SiO_2 , K_2O , CaO , TiO_2 e Al_2O_3 (vide Figura 60) como variáveis críticas e mostrou quatro grupos a uma distância Euclidiana de aproximadamente 400. Esta análise não conseguiu relacionar corretamente os quatro grupos com seus lugares de origem. Por exemplo, o terceiro grupo contém inclusões de três sítios diferentes: Ipanema, Sardinha e Missões (vide Figura 60). O dendrograma com os resultados EDS da matriz das inclusões utilizou o conjunto de variáveis críticas definido por CaO , P_2O_5 , K_2O , TiO_2 , Al_2O_3 (vide Figura 61) e mostrou a presença de quatro grupos distintos de resultados para uma distância Euclidiana de aproximadamente 350. Esta análise não conseguiu relacionar corretamente os quatro grupos com seus lugares de origem. Por exemplo, existem dois grupos distintos que contém inclusões de três sítios diferentes: Ipanema, Sardinha e Missões (vide Figura 61).

Apenas o dendrograma com os resultados EDS da fase wüstita (vide figura 62) - obtido com o uso de MgO , Al_2O_3 , V_2O_5 , MnO e TiO_2 como variáveis críticas - conseguiu relacionar corretamente os quatro grupos de resultados com seus lugares de origem para uma distância euclidiana perto de 300. Um facilitador do presente trabalho foi o conhecimento prévio da origem das amostras e a definição da existência de quatro grupos distintos de resultados. Em casos onde este número não é conhecido, a análise hierárquica de conglomerados é mais subjetiva. A escolha do conjunto crítico de óxidos e detecção de *outliers* foram etapas importantes da análise de agrupamento hierárquico, que dependiam do controle e do tratamento de dados [32] dos 480 resultados EDS. Charlton et al. [26], por exemplo, utilizou em sua metodologia para identificar a origem das inclusões em relação aos insumos e matérias primas de processo, os teores de cinco óxidos (MgO , Al_2O_3 , SiO_2 , CaO e TiO_2) presentes no volume total das inclusões como variáveis críticas. Adicionalmente, ele não tinha um conhecimento preciso do número de grupos (origem de inclusões).

7. CONCLUSÕES

1. A média da fração volumétrica das inclusões de escória observadas em amostras de Ipanema fração (perto a 1%) foi muito inferior aos valores encontrados para as demais amostras, sugerindo um bom domínio tecnológico no controle do processo de refino estiriano usado na Fábrica de Ferro São João de Ipanema.
2. A análise de gráficos bivariantes de microanálise (EDS) de inclusões não-metálicas de artefatos de ferro de quatro origens distintas (Fábrica de Ferro São João de Ipanema, Dom Pedro II Ponte e sítios arqueológicos de São Miguel das Missões e Afonso Sardinha) não foi capaz de separar eficientemente as amostras de acordo com suas respectivas origens.
3. A análise de um dos gráficos bivariantes, $\%P_2O_5$ versus a relação dos óxidos não reduzidos e óxido de ferro ($[(\%Al_2O_3 + \%MgO + \%K_2O)/\%FeO]$), sugeriu que as amostras de Ipanema, Bahia e Missões foram produzidas pelo processo indireto e que somente a amostra de Sardinha foi produzida pelo processo direto.
4. O gráfico bivalente de $\%TiO_2$ versus $\%V_2O_5$ na fase wüstita das inclusões não-metálicas distinguiu dois grupos distintos de amostras (Missões e Bahia), mas não conseguiu separar os resultados das amostras de Ipanema e de Sardinha.
5. As análises hierárquicas de conglomerados dos resultados de microanálise EDS das inclusões totais e das regiões correspondentes à matriz das inclusões não conseguiram relacionar corretamente os quatro grupos distintos de resultados com seus respectivos lugares de origem.
6. Somente o dendrograma com os resultados de microanálise EDS da fase wüstita e utilizando como variáveis críticas da análise hierárquica de conglomerados os teores de MnO, MgO, Al_2O_3 , TiO_2 , V_2O_5 permitiu relacionar com sucesso os quatro grupos distintos de resultados com seus respectivos locais de origem (Ipanema, Sardinha, Missões e Escócia).
7. A metodologia que usou a análise hierárquica de conglomerados apenas da fase wüstita para relacionar corretamente as amostras com seus respectivos sítios é inédita.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

1. Moraes, F. A. P.; Campos, N. P. C., Subsídios para a História do Ypanema. Imprensa Nacional, Lisboa, 1858.
2. Santos, N. P., Fabrica de Ferro São João de Ipanema: economia e política nas últimas décadas do Segundo Reinado (1860-1889). Dissertação de Mestrado, Faculdade de Filosofia, Letras e Ciência Humanas, Universidade de São Paulo, 2009.
3. Dillmann, P.; L'Héritier, M., Slag inclusion analyses for studying ferrous alloys employed in French medieval buildings: supply of materials and diffusion of smelting processes. *Journal of Archaeological Science*, v. 34, p. 1810-1823, 2007.
4. Felicíssimo, J. História da siderurgia de São Paulo, seus personagens, seus feitos. Edição 49 de Boletim do Instituto Geográfico e Geológico (São Paulo, Brazil), 153 pp., 1969.
5. Rodrigues, L. M. P. As minas de ferro em Biraçoiaba. *Anais do III Simpósio dos Professores Universitários de História, ANPUH, Franca*, p. 171-249, 1966.
6. Mourão, B. M., Siderurgia para Não Siderurgistas. ABM, 2004, São Paulo.
7. Zequini, A., Arqueologia de uma Fábrica de Ferro: morro de Araçoiaba, séculos XVI-XVIII. Tese de Doutorado, Museu de Arqueologia e Etnologia de São Paulo, Universidade de São Paulo, 2006.
8. Silva, C., Alterações na comunidade de aves do morro de Araçoiaba (floresta nacional de Ipanema - flora, Iperó, SP). *Revista Conhecimento Online*, ano 2, v. 2, 2010, <http://www.feevale.br/Comum/midias/b3a22f37-e30f-4541-a5a6-7e1920d25c0d/3-ALTERA%C3%87%C3%95ES%20NA%20COMUNIDADE%20DE%20AVES%20DO%20MORRO%20DE%20ARA%C3%87OIABA.pdf>, acessado 12/10/2016.
9. Landgraf, F. J. G.; Araujo, P. E. M.; Sporback, S. V., Start up da siderurgia brasileira. *Caderno técnico* 197, 2010.
10. Tambasco, A. M., Redução de Minério de Ferro em Alto-Forno. ABM, São Paulo, 1981.
11. Noldin, J. J. H., Contribuição ao estudo da cinética de redução de briquetes auto-redutores. Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Pontifícia Universidade Católica do

- Rio de Janeiro, 130 p., 2002. http://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/3667/3667_5.PDF, acessado 14/10/2016.
- 12.** Föll, H., Smelting Science. http://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/iss/kap_a/illustrsa_2_1f.html, acessado 30/09/2016.
 - 13.** ABM-FEI, Elaboração do Aço em Forno Elétrico a Arco. http://www.equilibriumatrix.net/refino/forno_eletrico_acs_rev4.pdf, acessado 13/10/2016.
 - 14.** Campos, F. P. M., Introdução à Metalurgia Extrativa e Siderurgia, Livros Técnicos e Científicos, Campinas, 1981.
 - 15.** Rosenqvist, T., Principles of Extractive Metallurgy. Second edition, McGraw-Hill Book Company, 1983.
 - 16.** Souza, J. D. S., Estudo do comportamento de escórias de alto-forno a carvão vegetal produzida a partir de ativação a quente. Dissertação de Mestrado, Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, 2007.
 - 17.** http://aquarius.ime.eb.br/~webde2/prof/ethomaz/cimentos_concretos/escoria_fabricacao.pdf, acessado 10/10/2016
 - 18.** Bonifacio, R. S., Alto horno. Universidad Nacional Daniel Alcides Carrión, Peru. <http://es.slideshare.net/ramirosiuce/alto-horno-26653772>, acessado 14/10/2016.
 - 19.** Geerdes, M., Práticas modernas para operação de altos-fornos. 2007, <http://pt.scribd.com/document/189241125/Praticas-Modernas-para-Operacao-de-Alto-forno>, acessado 10/10/2016.
 - 20.** Maia, R. R., Análise de inclusões de escória em amostras Arqueológicas da fábrica de ferro de Ipanema. Dissertação de Mestrado, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 2014.
 - 21.** Stein, A., Trabalho de formatura: A técnica de refino de ferro gusa em forno baixo. Programa de Graduação em Engenharia Metalúrgica, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 2013.
 - 22.** Sequeda, L. E. M., Caracterização Metalográfica de barras de ferro da fábrica de ferro de Ipanema da coleção do museu nacional, Trabalho de Formatura. São Paulo: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2015.
 - 23.** Buchwald V. F., Slag Analysis as a Method for the Characterization and Provenancing of Ancient Iron Objects. Journal of Archaeological Science. v. 40, 1998.

24. Blakelock, E.; Martinon-Torres M.; Veldhuijzen V. H.; Young T., Slag inclusions in iron objects and the quest for provenance: an experiment and a case study. *Journal of Archaeological Science*, v. 36, p.1745-1757, 2009.
25. Crew, P., The experimental productions of prehistoric bar iron. *Historical Metallurgy*, v. 25, p. 21–36, 199.
26. Charlton, F.; Blakelock, E.; Martín-Torres, M.; Young T., Investigating the production provenance of iron artifacts with multivariate methods. *Journal of Archaeological Science*, v. 39, p. 2280-2293, 2012.
27. Desaulty, A-M.; Dillmann, P.; L'Heritier, M.; Mariet, C.; Gratuze, B.; Joron, J-L.; Fluzin, P., Does it come from the Pays de Bray? Examination of an origin hypothesis for the ferrous reinforcements used in French medieval churches using major and trace element analyses. *Journal of Archaeological Science*, v. 36, p. 2445-2462, 2009.
28. Buchwald, V.F., *Iron and Steel in Ancient Times*. The Royal Danish Academy of Sciences and Letters. Copenhagen, 2005.
29. Disser, A.; Dillmann, P.; Bourgain, C.; L'Héritier, M.; Veja, E.; Bauvais, S.; Leroy, M., Iron reinforcements in Beauvais and Metz Cathedrals: from bloomery or finery?, The use of logistic regression for differentiating smelting process. *Journal of Archaeological Science*, v. 42, p. 315-333, 2014.
30. Maia, R. R; Dias M. S.; Azevedo, C. R. F; Landgraf, F. J. G., Archaeometry of ferrous artefacts from Luso-Brazilian archaeological sites near Ipanema River. Article in *Revista Escola de Minas*, February, Brazil, 2015.
31. Peña, D., *Análisis de Datos Multivariantes*. McGraw-Hill, Interamericana, 2002.
32. Johnson, R. A.; Wichern D. W., *Applied Multivariate Statistical Analysis*. Sixth edition, Pearson Education Inc., 2007.
33. Marques, A. C. ; A. Borges ; Bittencourt, T. N., Evaluation and modeling of wrought iron bridge in Bahia. Oxford: CRC Press, v. 1. p. 185(1)-185(6), 2014.
34. <http://acervo.bndigital.bn.br/sophia/index.html>, acessado 20/10/2016.
35. Dupré, L., *Memória sobre a Fábrica de Ferro de São João do Ipanema*. Anaes da Escola de Minas de Ouro Preto, n. 4, Typografia D'O Germinal, Mariana, 1885.
36. Zanettini, P. E.; Camargo, P. F. B., *Arqueologia no Parque Fonte Missioneira: Programa de Prospecções Arqueológicas Parque Fonte Missioneira. Relatório Final (Zanettini Arqueologia)*, Instituto de Patrimônio Histórico de Artístico, p. 142, São Miguel das Missões, Rio Grande do Sul, 2010.

37. Dillmann, P.; Balasubramaniam R., Characterization of ancient Indian iron and entrapped slag inclusions using electron, photon and nuclear microprobes. *Bull. Mater. Sci.*, v. 24, p. 317–322, 2001.
38. Goldstein, J. I.; Newbury, D. E.; Echil, P.; Joy, D. C.; Romig Jr., A. D.; Lyman, C. E.; Fiori, C.; Lifshin, E., *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*. Plenum Press, New York, 1992.
39. Dedavid, B. A.; Gomes, C. I.; Machado, G., *Microscopia eletrônica de varredura aplicações e preparação de amostras*. EDIPUCRS, Porto Alegre, 2007.
40. Maia, R. R.; Azevedo, C. R. F.; Landgraf, F. J. G., *Análise de inclusões de escória em amostras da fábrica de ferro de Ipanema*. 67º Congresso ABM Internacional, Rio de Janeiro, Brasil, 2012.
41. Guarino, V.; Azzone, R. G.; Brotzu, P.; Gomes, C. B.; Melluso, L.; Morbidelli, L.; Ruberti, E.; Tassinari, C. C. G.; Brilli, M., *Magmatism and fenitization in the Cretaceous potassiumalkaline- carbonatitic complex of Ipanema*. *Mineralogy and Petrology*, v. 104, p. 43-6, São Paulo State, Brasil, 2012.
42. Marsden, R. W., *Iron ore exploration and geology*. In: Kennedy, B.A. (editor), *Surface Mining*, Ed. Society for Mining, Metallurgy and Exploration, USA, 1990.
43. Hüttner, E. A.; Oliveira, G. B. V.; Vivian, D. L.; Dedavid, B. A., *Caracterização metalográfica de uma cruz metálica da cidade de Camaquã (RS)*. *Revista Liberato*, v. 16, n.26, p. 177-191, 2015.
44. ASTM., *Norma ASTM E3-01. Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens*. 2007-Originally approved in 1921-Last previous edition approved in 2001 as E3-01, 2007.
45. ASM, *Metallographic and Microstructures*, ed. M. Handbook, v. 9, 2004.

Anexo 1 - Resultados de microanálise EDS

Microanálise EDS no volume total das inclusões de escoria.

Inclusões	MgO	SiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	TiO ₂	V ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	MnO	FeO	Al ₂ O ₃
lp130-1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,5	1,5	0,1	0,3	97,3	0,0
lp130-2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,4	1,3	0,0	0,2	97,3	0,0
lp130-3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,6	1,5	0,1	0,0	97,5	0,0
lp130-4	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,5	1,9	0,0	0,3	96,8	0,0
lp130-5	0,3	3,0	1,8	0,3	1,9	0,5	1,1	0,0	0,4	90,7	0,0
lp130-6	0,4	16,0	10,4	2,0	13,4	0,2	0,0	0,0	0,8	56,4	0,4
lp130-7	0,0	0,7	0,3	0,1	0,7	0,4	0,7	0,0	0,0	97,2	0,0
lp130-8	0,4	4,1	14,6	0,4	4,7	0,2	1,6	0,0	0,5	73,2	0,2
lp130-9	0,5	6,2	17,8	0,3	2,1	0,5	0,9	0,0	0,5	71,3	0,0
lp130-10	0,3	4,2	22,5	0,3	4,0	0,0	0,6	0,0	0,5	67,6	0,0
lp130-11	0,5	6,9	25,0	0,2	9,1	0,0	0,0	0,0	0,7	57,6	0,0
lp130-12	0,3	4,2	18,8	0,0	1,7	0,5	1,0	0,0	0,5	73,1	0,0
lp130-13	0,4	4,6	21,9	0,3	2,5	0,4	0,8	0,0	0,4	68,7	0,0
lp130-14	0,3	21,3	0,8	0,2	2,3	0,2	1,0	0,0	0,4	73,6	0,0
lp130-15	0,3	3,4	1,5	0,2	2,4	0,3	1,6	0,0	0,6	89,7	0,1
lp130-16	0,4	2,2	0,6	0,1	1,6	0,4	1,5	0,0	0,7	92,7	0,0
lp130-17	0,5	5,5	13,4	0,6	5,7	0,5	0,9	0,1	0,4	72,1	0,3
lp130-18	1,9	19,0	5,5	1,4	19,3	1,3	2,2	0,1	1,6	47,2	0,6
lp130-19	1,8	17,7	5,8	1,7	16,1	1,0	1,5	0,1	1,4	52,4	0,6
lp130-20	0,3	2,7	1,5	0,0	1,7	0,7	1,7	0,1	0,4	91,1	0,2
lp131-1	0,7	15,6	13,7	0,2	1,0	0,0	0,6	0,0	1,0	67,3	0,0
lp131-2	0,2	3,8	3,2	0,0	0,5	0,0	0,0	0,0	0,0	92,3	0,0
lp131-3	0,2	3,5	8,4	0,4	3,2	0,7	2,4	0,0	0,6	80,5	0,2
lp131-4	0,4	7,9	12,8	0,3	3,5	0,8	1,3	0,0	0,7	72,0	0,2
lp131-5	0,7	13,9	18,6	0,3	4,1	0,0	0,0	0,0	1,0	61,4	0,0
lp131-6	0,5	12,2	20,4	0,8	11,4	0,3	0,3	0,0	1,0	53,1	0,0
lp131-7	0,8	15,7	16,4	0,5	1,5	0,0	0,0	0,0	1,2	64,1	0,0
lp131-8	0,3	3,7	26,7	0,3	2,3	1,1	2,3	0,0	1,3	62,1	0,0
lp131-9	0,6	17,5	16,7	0,0	0,6	0,0	0,0	0,0	1,1	63,4	0,0
lp131-10	0,4	9,2	26,9	0,8	5,8	0,0	0,3	0,0	1,0	55,8	0,0
lp131-11	0,4	5,6	16,8	0,4	3,7	2,3	10,5	0,2	0,0	59,9	0,2
lp131-12	0,2	1,8	2,3	0,0	0,6	1,6	9,5	0,2	0,3	83,3	0,2
lp131-13	0,7	15,4	19,3	0,0	1,6	0,0	0,0	0,0	1,2	62,0	0,0
lp131-14	0,4	7,8	31,7	0,3	13,3	0,0	0,0	0,0	0,8	45,8	0,0
lp131-15	0,5	13,2	12,6	0,3	2,6	0,0	0,3	0,0	1,0	69,6	0,0

lp131-16	1,5	20,1	11,9	2,2	16,5	1,0	0,6	0,0	1,1	44,5	0,6
lp131-17	0,5	12,0	21,8	1,0	11,9	0,0	0,0	0,0	1,0	52,0	0,0
lp131-18	0,4	8,4	14,2	0,9	7,2	1,1	1,5	0,0	0,7	65,5	0,0
lp131-19	0,5	9,2	16,2	0,5	8,6	0,6	1,1	0,0	0,9	62,1	0,3
lp131-20	0,7	9,3	16,9	0,7	8,7	0,7	1,4	0,0	0,9	60,5	0,4
lp133-1	0,7	18,6	17,7	0,9	11,9	0,2	0,0	0,0	0,7	48,8	0,5
lp133-2	0,7	18,9	17,6	1,1	12,6	0,0	0,0	0,0	0,8	47,9	0,6
lp133-3	0,7	10,6	9,3	0,4	5,0	0,6	0,5	0,0	0,5	72,2	0,3
lp133-4	0,3	1,7	2,7	0,0	0,9	0,0	1,6	0,0	0,3	92,5	0,0
lp133-5	0,2	3,4	5,9	0,1	2,0	0,5	1,2	0,0	0,3	86,4	0,0
lp133-6	0,3	2,1	6,3	0,2	1,7	0,0	1,8	0,1	0,3	87,4	0,0
lp133-7	0,6	6,6	26,1	0,1	6,0	0,2	0,3	0,0	0,7	59,4	0,0
lp133-8	0,6	7,6	19,3	0,2	2,5	0,5	0,4	0,0	0,7	68,3	0,0
lp133-9	0,5	8,1	25,2	0,3	5,9	0,2	0,0	0,0	0,6	59,2	0,0
lp133-10	0,7	9,5	23,9	0,5	9,2	0,6	0,4	0,0	1,0	54,3	0,0
lp133-11	0,4	6,3	5,3	0,4	5,0	0,8	1,3	0,0	0,5	80,1	0,0
lp133-12	0,5	10,3	7,4	0,7	7,6	0,4	0,9	0,0	0,6	71,7	0,0
lp133-13	0,4	3,5	2,1	0,2	2,5	0,5	1,4	0,0	0,5	88,9	0,2
lp133-14	0,9	17,0	10,8	1,0	12,1	0,6	0,3	0,0	0,8	55,9	0,6
lp133-15	0,4	5,0	4,8	0,3	5,3	0,5	1,4	0,0	0,5	81,8	0,2
lp133-16	0,3	2,1	1,4	0,0	1,6	0,5	1,5	0,0	0,5	92,2	0,0
lp133-17	0,5	0,8	0,0	0,0	0,4	0,6	1,8	0,0	0,5	95,3	0,1
lp133-18	1,7	13,2	12,1	0,4	9,6	2,8	8,7	0,0	1,2	50,0	0,5
lp133-19	0,4	4,1	2,8	0,3	2,8	0,5	1,2	0,0	0,5	87,6	0,0
lp133-20	0,4	7,4	5,9	0,4	4,6	0,2	0,9	0,0	0,4	79,5	0,0
lp134-1	0,4	8,5	11,5	0,4	5,0	0,6	0,9	0,0	0,5	72,2	0,0
lp134-2	0,0	2,6	6,4	0,3	1,7	0,8	1,9	0,0	0,3	86,1	0,0
lp134-3	0,0	0,0	29,2	0,0	0,0	0,0	0,4	0,0	1,1	69,3	0,0
lp134-4	0,0	0,0	30,9	0,0	0,0	0,0	0,4	0,0	1,3	67,4	0,0
lp134-5	0,0	0,0	21,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,3	78,1	0,0
lp134-6	0,0	0,2	6,3	0,0	0,0	0,0	0,5	0,0	0,0	93,0	0,0
lp134-7	0,5	3,9	29,4	0,0	2,1	0,0	0,0	0,0	0,3	68,9	0,0
lp134-8	0,0	0,3	8,4	0,0	0,0	0,0	2,7	0,1	0,6	88,0	0,0
lp134-9	0,0	2,7	14,7	0,1	0,9	0,0	0,5	0,0	0,3	80,8	0,0
lp134-10	0,0	0,0	23,2	0,0	0,0	0,0	1,1	0,0	0,6	75,1	0,0
lp134-11	0,5	6,6	13,1	0,2	1,1	0,8	1,0	0,0	0,3	76,2	0,2
lp134-12	0,2	3,1	4,5	0,1	0,5	0,8	2,4	0,1	0,3	87,9	0,3
lp134-13	0,3	4,9	15,2	0,1	0,8	0,0	0,6	0,0	0,5	77,6	0,0
lp134-14	0,6	5,3	3,9	0,4	2,4	0,4	1,5	0,0	0,6	84,6	0,3
lp134-15	0,8	7,4	5,7	0,6	3,4	0,5	1,2	0,0	0,6	79,7	0,3

lp134-16	0,3	4,4	9,8	0,2	2,1	0,7	1,5	0,0	0,4	80,5	0,2
lp134-17	0,5	11,0	16,6	0,8	6,9	0,0	0,5	0,0	0,6	63,1	0,0
lp134-18	0,6	12,3	15,0	0,6	5,0	0,2	0,3	0,0	0,7	65,4	0,0
lp134-19	0,5	9,4	11,0	0,5	3,8	0,6	0,8	0,0	0,6	72,5	0,3
lp134-20	0,6	10,5	12,9	0,5	4,5	0,5	0,7	0,0	0,7	68,8	0,3
lp135-1	1,7	42,6	0,0	1,1	48,5	1,2	0,3	0,2	0,9	2,0	1,3
lp135-2	1,0	41,4	0,0	0,0	45,2	0,7	0,0	0,0	0,7	11,0	0,0
lp135-3	0,4	1,5	1,2	0,0	1,4	0,0	0,4	0,0	0,0	95,1	0,0
lp135-4	0,8	9,2	7,9	0,3	9,9	0,0	0,0	0,0	0,0	71,9	0,0
lp135-5	0,4	2,1	1,6	0,0	2,1	0,0	0,4	0,0	0,0	93,4	0,0
lp135-6	0,6	15,9	3,2	0,5	5,4	0,0	0,4	0,0	0,3	73,4	0,4
lp135-7	1,0	16,3	22,2	2,1	17,9	0,4	0,3	0,0	0,8	38,7	0,3
lp135-8	0,3	4,3	0,9	0,5	4,8	0,8	1,3	0,0	0,5	86,6	0,0
lp135-9	0,4	2,7	0,6	0,3	3,2	0,8	1,6	0,1	0,5	89,9	0,0
lp135-10	0,6	16,7	2,9	1,3	14,8	0,8	0,7	0,0	0,7	60,9	0,5
lp135-11	0,3	2,7	0,7	0,2	3,1	0,6	1,4	0,0	0,5	90,5	0,0
lp135-12	0,4	7,7	1,9	0,6	8,3	0,6	1,0	0,0	0,7	78,9	0,0
lp135-13	0,2	1,4	0,0	0,1	1,8	0,8	1,5	0,1	0,5	93,5	0,0
lp135-14	0,4	11,3	6,1	0,7	13,0	0,7	0,9	0,1	0,6	66,1	0,0
lp135-15	0,4	3,1	0,7	0,2	3,1	0,6	1,4	0,0	0,5	90,0	0,0
lp135-16	0,3	3,0	0,7	0,2	3,5	0,6	1,4	0,1	0,5	89,6	0,0
lp135-17	0,5	10,2	4,2	0,6	11,8	0,7	1,3	0,1	0,6	69,9	0,3
lp135-18	0,4	5,0	1,3	0,4	4,9	0,8	1,7	0,0	0,8	84,5	0,2
lp135-19	0,4	10,6	2,5	0,8	10,8	0,8	1,2	0,0	0,7	72,0	0,3
lp135-20	0,5	16,2	4,6	1,3	18,1	0,5	0,6	0,0	0,8	56,9	0,5
Sardinha-1	0,9	7,7	1,4	0,6	3,8	0,9	2,2	0,0	1,1	81,1	0,3
Sardinha-2	1,7	17,8	7,9	1,4	10,0	2,7	2,7	0,0	2,0	53,2	0,6
Sardinha-3	1,9	19,1	10,6	1,6	12,1	0,4	0,0	0,0	1,5	52,2	0,7
Sardinha-4	1,5	13,9	7,8	1,1	6,7	0,9	1,8	0,0	1,2	64,6	0,5
Sardinha-5	1,1	11,4	6,9	0,8	6,8	1,3	2,4	0,0	1,0	67,7	0,6
Sardinha-6	1,1	22,1	11,9	2,4	15,1	0,6	0,3	0,0	1,2	44,3	0,9
Sardinha-7	0,6	6,7	4,8	0,5	4,6	1,1	3,0	0,1	0,8	77,9	0,0
Sardinha-8	1,0	15,5	3,3	1,4	8,7	1,0	1,6	0,1	1,0	65,6	0,8
Sardinha-9	1,2	17,6	3,8	1,7	11,0	0,6	1,0	0,0	1,4	60,9	0,9
Sardinha-10	0,9	8,2	1,9	0,8	5,2	1,1	1,7	0,1	0,8	79,0	0,5
Sardinha-11	1,1	13,0	5,0	1,0	7,8	0,8	1,9	0,0	1,4	67,3	0,5
Sardinha-12	0,8	13,1	18,0	0,9	10,4	0,0	0,0	0,0	1,2	55,3	0,3
Sardinha-13	1,3	25,8	2,8	2,5	15,8	0,7	0,6	0,1	1,6	47,7	1,1
Sardinha-14	0,9	14,6	1,4	1,2	7,8	0,7	1,7	0,1	0,9	69,9	0,9
Sardinha-15	0,9	16,5	1,8	1,6	10,3	0,7	1,2	0,0	1,4	65,0	0,7

Sardinha-16	1,0	6,6	0,7	0,6	3,9	1,3	4,0	0,0	1,2	80,4	0,4
Sardinha-17	1,4	21,9	2,8	2,2	13,4	1,0	1,6	0,1	1,8	52,7	1,1
Sardinha-18	1,4	26,3	6,2	2,6	14,8	0,8	0,0	0,0	1,6	45,2	1,1
Sardinha-19	0,6	15,6	2,5	1,6	9,1	0,9	1,3	0,0	1,0	66,9	0,5
Sardinha-20	1,0	12,5	4,4	1,0	6,6	1,0	1,9	0,0	1,2	70,0	0,5
Bahia-1	0,0	5,1	2,0	0,2	1,1	1,2	0,5	0,0	3,1	85,4	1,4
Bahia-2	0,0	15,9	6,7	0,0	0,4	0,7	0,3	0,0	3,9	69,9	2,3
Bahia-3	0,0	8,5	5,7	0,0	0,0	0,4	0,0	0,0	1,8	81,9	1,6
Bahia-4	0,0	12,6	6,0	0,1	0,3	0,6	0,2	0,0	3,6	75,3	1,3
Bahia-5	0,0	14,3	3,3	0,0	0,2	0,6	0,0	0,0	2,9	76,8	2,0
Bahia-6	0,0	7,5	1,7	0,0	0,0	0,7	0,3	0,0	2,0	86,6	1,3
Bahia-7	0,0	8,0	4,3	0,0	0,0	0,6	0,0	0,0	1,7	83,1	1,9
Bahia-8	0,0	1,9	1,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,9	95,7	0,3
Bahia-9	0,0	8,4	4,8	0,0	0,2	0,6	0,2	0,0	2,0	81,7	2,1
Bahia-10	0,0	9,5	5,0	0,0	0,3	0,8	0,2	0,0	2,3	80,8	1,2
Bahia-11	0,0	9,0	11,9	0,1	0,3	0,8	0,4	0,0	2,2	73,8	1,5
Bahia-12	0,0	11,5	20,6	0,0	0,0	0,7	0,3	0,0	2,4	63,0	1,5
Bahia-13	0,0	11,8	19,6	0,0	0,2	0,7	0,3	0,0	2,5	63,2	1,8
Bahia-14	0,0	11,7	20,5	0,0	0,6	0,0	0,0	0,0	3,0	63,1	1,1
Bahia-15	0,0	10,9	14,3	0,0	0,1	1,0	0,5	0,6	0,0	70,8	1,9
Bahia-16	0,0	14,3	8,6	0,1	0,4	0,5	0,3	0,0	3,0	70,9	2,0
Bahia-17	0,0	5,8	3,0	0,0	0,0	1,0	0,6	0,7	0,0	87,4	1,2
Bahia-18	0,0	9,9	4,9	0,0	0,0	0,8	0,4	0,6	0,0	81,8	1,7
Bahia-19	0,0	13,8	15,5	0,0	0,4	0,5	0,2	0,0	3,3	64,9	1,4
Bahia-20	0,0	11,3	6,2	0,0	0,5	0,8	0,6	0,0	2,7	76,2	1,8
Missões-1	0,0	10,8	8,5	0,4	3,0	0,0	0,0	0,0	0,4	75,7	0,9
Missões-2	0,5	10,7	16,4	0,4	4,1	0,0	0,0	0,0	0,5	66,6	0,8
Missões-3	0,0	10,8	10,1	0,8	2,9	0,0	0,0	0,0	0,5	74,2	0,8
Missões-4	0,5	12,3	10,2	0,8	1,9	0,0	0,0	0,0	0,0	72,4	1,0
Missões-5	0,0	9,6	6,9	0,0	1,6	0,0	0,0	0,0	0,5	80,9	0,5
Missões-6	0,4	12,0	8,2	0,8	2,6	0,0	0,0	0,0	0,4	75,0	0,9
Missões-7	0,3	9,3	7,3	0,4	2,0	0,0	0,3	0,2	0,3	79,3	0,7
Missões-8	0,3	13,1	14,9	0,9	3,2	0,0	0,2	0,1	0,4	65,6	1,3
Missões-9	0,3	12,3	12,6	1,0	2,6	0,0	0,0	0,0	0,4	69,6	1,1
Missões-10	0,3	12,1	8,5	0,6	2,6	0,0	0,2	0,1	0,4	74,2	0,8
Missões-11	1,8	51,7	0,0	3,2	11,0	0,8	0,0	0,0	1,4	26,1	4,2
Missões-12	1,9	63,9	0,0	3,9	13,7	0,8	0,0	0,0	1,4	9,2	5,1
Missões-13	0,4	10,2	16,7	1,2	2,1	0,0	0,2	0,0	0,3	67,6	1,4
Missões-14	0,3	11,3	13,1	0,5	1,4	0,0	0,0	0,0	0,3	72,4	0,8
Missões-15	0,3	10,6	18,0	0,3	3,2	0,0	0,3	0,0	0,4	66,0	0,9

Missões-16	0,5	14,3	19,3	0,9	3,7	0,0	0,3	0,2	0,8	59,0	1,1
Missões-17	0,6	14,2	19,3	0,8	3,7	0,1	0,3	0,3	0,7	59,5	0,7
Missões-18	0,6	19,4	8,0	1,1	3,1	0,0	0,5	0,2	1,0	69,8	1,4
Missões-19	0,9	31,9	5,5	2,2	3,7	0,4	0,6	0,4	0,0	51,8	2,7
Missões-20	1,3	39,1	3,1	2,4	6,8	0,6	0,7	0,2	1,7	40,9	3,3

Microanálise EDS na matriz

Inclusões	MgO	SiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	TiO ₂	V ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	MnO	FeO	Al ₂ O ₃
lp130-1	1,2	13,6	22,3	1,1	12,0	0,0	0,0	0,0	1,0	48,9	0,0
lp130-2	1,0	13,3	21,5	1,1	12,5	0,0	0,0	0,0	1,0	49,6	0,0
lp130-3	0,8	25,0	8,7	2,0	13,4	0,0	0,0	0,0	0,7	48,0	1,1
lp130-4	0,7	12,2	8,6	1,2	9,4	0,0	0,0	0,0	0,8	66,6	0,4
lp130-5	0,4	16,0	10,4	2,0	13,4	0,2	0,0	0,0	0,8	56,4	0,4
lp130-6	0,9	11,1	22,7	0,6	1,5	0,0	0,0	0,0	0,9	61,8	0,0
lp130-7	0,4	2,3	32,0	0,8	15,9	0,4	0,3	0,0	0,7	47,2	0,0
lp130-8	0,8	10,0	25,8	0,0	0,8	0,0	0,0	0,0	0,6	61,9	0,0
lp130-9	0,5	3,1	28,6	0,3	11,7	0,0	0,5	0,0	0,8	54,5	0,0
lp130-10	0,4	3,8	25,9	0,2	7,5	0,6	0,6	0,0	0,6	60,5	0,0
lp130-11	0,5	5,4	29,8	0,2	5,1	0,0	0,0	0,0	0,5	58,6	0,0
lp130-12	0,3	4,5	22,4	0,8	4,1	0,0	0,7	0,0	0,6	66,4	0,2
lp130-13	0,4	4,4	25,6	0,3	5,2	0,0	0,3	0,0	0,5	63,1	0,0
lp130-14	0,5	6,3	31,9	0,0	14,4	0,0	0,0	0,0	0,8	46,1	0,0
lp130-15	0,6	9,9	22,5	1,1	1,9	0,0	0,0	0,0	0,8	63,2	0,0
lp130-16	0,4	5,2	31,1	0,2	4,3	0,0	0,0	0,0	0,6	58,0	0,0
lp130-17	0,4	4,3	28,0	0,7	6,0	0,0	0,0	0,0	0,6	60,1	0,0
lp130-18	0,3	5,7	29,2	0,4	2,8	0,0	0,0	0,0	0,5	61,0	0,0
lp130-19	0,7	25,1	4,4	1,6	11,8	0,5	0,2	0,0	0,9	54,2	0,8
lp130-20	0,6	22,2	12,0	1,7	16,8	0,8	0,0	0,0	0,9	44,1	0,8
lp131-1	0,9	16,9	24,8	0,6	11,5	0,0	0,0	0,0	0,8	44,5	0,0
lp131-2	1,0	15,1	20,5	1,0	10,4	0,1	0,0	0,0	1,0	50,5	0,3
lp131-3	1,1	18,0	18,4	1,2	11,8	0,3	0,0	0,0	1,1	47,4	0,6
lp131-4	0,8	14,8	15,1	0,7	2,3	0,0	0,0	0,0	1,1	65,3	0,0
lp131-5	0,9	15,6	19,8	0,8	11,2	0,0	0,0	0,0	1,0	50,7	0,0
lp131-6	0,8	15,6	20,4	1,0	11,6	0,0	0,0	0,0	0,9	49,6	0,0
lp131-7	1,5	16,9	17,7	0,4	5,2	0,0	0,0	0,0	0,7	57,6	0,0
lp131-8	2,1	18,6	13,7	0,0	0,6	0,0	0,0	0,0	0,9	64,2	0,0
lp131-9	1,5	24,1	11,0	2,3	14,6	0,8	0,0	0,0	1,0	43,9	0,8
lp131-10	0,8	19,7	17,0	1,6	14,3	0,3	0,0	0,0	1,0	44,8	0,4
lp131-11	1,1	19,3	16,6	1,5	13,3	0,3	0,0	0,0	1,0	46,5	0,5

lp131-12	0,9	21,6	12,6	1,7	14,8	0,5	0,0	0,0	1,2	46,1	0,7
lp131-13	1,3	20,1	14,3	0,7	15,4	0,0	0,0	0,0	1,2	47,1	0,0
lp131-14	1,1	18,8	16,4	1,2	14,4	0,0	0,0	0,0	1,2	46,7	0,4
lp131-15	0,8	13,8	17,6	0,8	12,2	0,2	0,0	0,0	1,1	53,4	0,0
lp131-16	0,7	18,3	15,8	0,0	0,8	0,0	0,0	0,0	1,1	63,3	0,0
lp131-17	0,7	15,4	15,2	0,1	1,7	0,0	0,0	0,0	1,1	65,9	0,0
lp131-18	0,6	14,4	22,7	0,8	10,7	0,1	0,0	0,0	1,0	49,7	0,0
lp131-19	0,8	19,5	13,5	0,0	0,9	0,0	0,0	0,0	1,1	64,2	0,0
lp131-20	0,6	18,6	14,6	0,3	2,3	0,0	0,0	0,0	1,1	62,6	0,0
lp133-1	1,0	20,1	16,0	1,6	11,3	0,3	0,0	0,0	1,2	48,1	0,6
lp133-2	0,7	22,2	11,5	1,6	13,5	0,0	0,0	0,0	0,9	49,2	0,4
lp133-3	0,7	25,1	10,3	2,2	14,3	0,7	0,0	0,0	0,7	45,2	0,9
lp133-4	0,9	20,1	11,2	1,0	11,1	0,0	0,0	0,0	0,7	54,8	0,2
lp133-5	0,8	13,9	18,0	0,7	9,5	0,0	0,0	0,0	1,0	56,1	0,0
lp133-6	1,2	13,4	17,6	1,0	12,8	0,1	0,6	0,0	1,2	52,3	0,0
lp133-7	0,5	19,7	18,0	1,3	12,5	0,6	0,0	0,0	0,7	46,2	0,6
lp133-8	0,5	17,8	18,1	0,8	10,7	0,0	0,0	0,0	0,7	51,4	0,0
lp133-9	0,7	18,9	17,6	1,1	12,6	0,0	0,0	0,0	0,7	47,9	0,6
lp133-10	0,6	9,6	27,9	0,2	11,6	0,0	0,0	0,0	0,8	49,4	0,0
lp133-11	0,8	16,7	19,2	0,2	1,9	0,0	0,0	0,0	0,9	60,3	0,0
lp133-12	1,0	10,4	25,5	0,0	0,7	0,0	0,0	0,0	0,8	61,8	0,0
lp133-13	0,7	10,8	24,9	0,2	3,0	0,0	0,0	0,0	0,8	59,5	0,0
lp133-14	0,7	11,6	21,9	0,0	1,2	0,0	0,0	0,0	0,7	63,9	0,0
lp133-15	0,7	11,6	21,6	0,0	0,4	0,0	0,0	0,0	0,6	65,1	0,0
lp133-16	0,7	9,5	23,1	0,5	9,2	0,6	0,4	0,0	1,0	54,3	0,0
lp133-17	0,8	19,1	18,2	1,8	16,5	0,4	0,0	0,0	0,9	41,9	0,5
lp133-18	1,1	21,3	16,4	1,5	14,9	0,0	0,0	0,0	0,8	43,4	0,6
lp133-19	0,8	21,5	16,5	1,6	16,2	0,3	0,0	0,0	0,8	41,6	0,8
lp133-20	1,1	20,2	16,8	1,6	16,8	0,0	0,0	0,0	1,0	42,1	0,6
lp134-1	1,4	12,7	22,4	0,9	6,2	0,0	0,0	0,0	1,2	55,2	0,0
lp134-2	1,1	19,7	13,1	0,7	9,7	0,0	0,0	0,0	1,0	54,6	0,1
lp134-3	0,0	20,2	13,8	1,3	9,7	0,0	0,0	0,0	1,3	53,5	0,2
lp134-4	1,6	22,4	12,0	1,3	9,5	0,0	0,0	0,0	1,3	51,7	0,4
lp134-5	1,0	22,3	14,7	1,3	11,0	0,6	0,0	0,0	0,8	47,8	0,6
lp134-6	1,2	22,5	15,1	1,3	11,4	0,4	0,0	0,0	0,9	46,6	0,6
lp134-7	1,1	15,7	17,6	0,1	3,0	0,0	0,0	0,0	0,8	61,8	0,0
lp134-8	0,7	12,3	18,0	1,1	4,2	0,4	0,4	0,0	0,6	62,4	0,0
lp134-9	0,7	16,0	15,2	0,2	5,0	0,0	0,0	0,0	0,9	61,9	0,0
lp134-10	0,7	14,2	17,2	0,6	7,5	0,0	0,0	0,0	0,7	58,6	0,0
lp134-11	0,8	10,6	23,4	0,7	1,4	0,0	0,0	0,0	0,5	62,7	0,0

lp134-12	0,6	7,9	27,5	0,3	0,9	0,0	0,0	0,0	1,0	61,9	0,0
lp134-13	1,2	17,6	15,4	2,3	9,2	0,0	0,0	0,0	1,1	52,9	0,4
lp134-14	1,1	17,8	15,1	1,7	8,8	0,2	0,0	0,0	0,9	54,0	0,4
lp134-15	1,2	17,3	15,0	1,8	8,4	0,0	0,2	0,0	1,2	54,6	0,3
lp134-16	0,8	10,6	22,2	0,0	0,6	0,0	0,0	0,0	0,9	64,9	0,0
lp134-17	0,8	14,9	18,9	0,4	7,7	0,0	0,0	0,0	0,8	56,6	0,0
lp134-18	0,6	12,7	21,7	0,6	11,2	0,0	0,0	0,0	0,8	53,0	0,0
lp134-19	0,8	16,5	13,4	0,0	0,8	0,0	0,0	0,0	0,9	67,5	0,0
lp134-20	0,8	16,0	13,6	0,1	2,6	0,0	0,0	0,0	1,0	65,9	0,0
lp135-1	0,4	14,5	16,2	0,5	9,6	0,0	0,0	0,0	0,6	58,2	0,0
lp135-2	1,4	23,9	5,3	1,9	7,9	0,6	0,0	0,0	1,6	56,7	0,7
lp135-3	1,3	23,4	5,5	0,8	7,6	0,7	0,0	0,0	1,7	58,5	0,5
lp135-4	1,4	14,9	17,7	0,6	15,0	0,6	0,0	0,0	1,1	48,3	0,4
lp135-5	0,0	18,1	14,0	1,5	15,8	0,4	0,0	0,0	0,8	48,7	0,6
lp135-6	0,8	24,7	5,0	1,4	9,4	0,5	0,0	0,0	0,8	56,6	0,9
lp135-7	0,7	20,7	10,8	1,3	15,4	0,3	0,0	0,0	0,7	49,7	0,5
lp135-8	0,4	23,1	5,2	3,1	15,2	1,2	0,0	0,0	0,5	50,5	0,9
lp135-9	0,6	25,9	3,9	1,1	13,5	0,3	0,0	0,0	0,9	53,3	0,5
lp135-10	0,6	29,2	3,3	1,5	12,7	0,4	0,0	0,0	0,8	50,7	0,9
lp135-11	0,7	29,2	3,2	1,2	13,0	0,2	0,0	0,0	0,9	50,9	0,8
lp135-12	0,7	27,3	2,9	1,1	11,9	0,2	0,0	0,0	0,8	54,3	0,9
lp135-13	0,6	27,6	3,2	1,1	14,2	0,3	0,0	0,0	0,8	51,6	0,7
lp135-14	0,9	25,6	3,5	0,9	12,3	0,2	0,0	0,0	0,9	55,3	0,4
lp135-15	0,8	30,0	9,2	1,2	18,7	0,2	0,0	0,0	0,8	41,6	0,6
lp135-16	0,7	29,3	3,0	1,2	15,8	0,4	0,0	0,0	0,8	48,2	0,6
lp135-17	1,0	41,4	0,0	0,0	45,2	0,6	0,0	0,2	0,8	3,1	0,0
lp135-18	1,0	25,8	5,9	0,6	9,4	0,0	0,0	0,0	0,3	56,4	0,7
lp135-19	0,7	22,0	3,4	0,6	7,2	0,0	0,0	0,0	0,0	62,3	0,9
lp135-20	0,7	9,3	12,7	1,0	10,5	0,9	3,2	0,1	0,5	61,2	0,0
Sardinha-1	0,9	26,7	7,1	2,9	23,5	0,5	0,2	0,0	1,2	36,1	0,9
Sardinha-2	1,2	25,8	6,9	2,8	16,2	0,5	0,3	0,0	1,6	44,0	0,8
Sardinha-3	2,2	22,8	10,9	1,9	11,3	0,3	0,0	0,0	2,1	47,7	0,8
Sardinha-4	1,9	19,3	10,6	1,6	12,1	0,4	0,0	0,0	1,5	52,2	0,7
Sardinha-5	1,7	20,9	12,5	2,2	13,2	0,2	0,0	0,0	1,6	46,8	0,9
Sardinha-6	1,3	21,4	14,0	2,2	13,0	0,3	0,3	0,0	1,3	45,2	1,0
Sardinha-7	1,1	24,7	13,0	3,0	16,1	0,7	0,0	0,0	1,2	39,1	1,3
Sardinha-8	1,8	23,5	13,2	2,1	12,4	0,0	0,0	0,0	1,4	44,6	1,1
Sardinha-9	1,2	15,5	13,8	1,2	11,7	0,5	0,9	0,0	1,2	53,7	0,3
Sardinha-10	1,3	28,4	6,7	2,9	19,3	0,5	0,0	0,0	1,6	38,3	1,0
Sardinha-11	1,5	26,2	5,8	2,7	17,3	0,4	0,4	0,0	1,5	43,3	1,0

Sardinha-12	1,3	17,1	13,4	0,1	4,2	0,0	0,0	0,0	1,4	62,5	0,0
Sardinha-13	1,3	17,1	13,5	0,1	2,9	0,0	0,0	0,0	1,2	64,0	0,0
Sardinha-14	1,4	30,4	3,3	2,9	19,7	0,5	0,0	0,2	1,5	39,0	1,1
Sardinha-15	1,3	30,5	3,4	2,9	19,6	0,6	0,0	0,0	1,7	38,6	1,4
Sardinha-16	1,3	30,3	3,5	2,8	19,1	0,5	0,0	0,0	1,5	39,7	1,2
Sardinha-17	1,3	23,8	2,9	2,5	19,1	0,6	1,0	0,0	1,9	46,0	1,0
Sardinha-18	1,5	29,2	3,7	3,4	19,1	0,8	0,0	0,0	2,0	39,0	1,3
Sardinha-19	0,9	27,9	6,6	3,4	19,7	0,9	0,0	0,0	1,4	38,1	1,1
Sardinha-20	1,3	26,2	9,9	2,2	13,4	0,4	0,0	0,0	1,5	42,3	1,1
Bahia-1	0,0	20,7	8,6	0,0	0,3	0,6	0,0	0,0	4,2	63,0	2,6
Bahia-2	0,0	22,2	7,8	0,0	0,2	0,5	0,0	0,0	4,0	62,9	2,2
Bahia-3	0,0	19,8	10,1	0,4	0,5	0,3	0,0	0,0	3,9	63,2	1,9
Bahia-4	0,0	20,8	9,3	0,1	0,3	0,3	0,0	0,0	4,1	63,4	1,7
Bahia-5	0,0	21,5	9,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	2,8	64,6	1,2
Bahia-6	0,0	19,3	10,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	2,9	67,6	0,0
Bahia-7	0,0	17,9	10,0	0,0	0,6	0,3	0,0	0,0	4,5	65,4	1,3
Bahia-8	0,0	19,0	7,7	0,0	0,3	1,2	0,0	0,0	3,8	63,0	4,9
Bahia-9	0,0	21,8	6,5	0,2	0,5	0,2	0,0	0,0	3,9	64,9	2,0
Bahia-10	0,0	22,0	5,5	0,2	0,4	0,2	0,0	0,0	3,9	65,3	2,5
Bahia-11	0,0	17,9	12,2	0,0	0,4	0,2	0,0	0,1	3,2	62,7	3,3
Bahia-12	0,0	19,1	11,5	0,1	0,3	0,0	0,0	0,0	3,1	64,8	1,1
Bahia-13	0,0	19,1	11,4	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	2,6	66,1	0,8
Bahia-14	0,0	19,5	10,6	0,1	0,8	0,0	0,0	0,1	4,4	63,6	0,9
Bahia-15	0,0	16,5	18,4	0,0	0,2	0,0	0,0	0,0	3,1	60,9	0,9
Bahia-16	0,0	12,9	22,0	0,0	1,2	0,0	0,0	0,0	3,8	59,8	0,4
Bahia-17	0,0	14,2	21,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	2,3	61,2	1,1
Bahia-18	0,0	13,9	21,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	2,5	61,6	0,7
Bahia-19	0,0	12,0	20,3	0,0	0,3	0,6	0,0	0,0	2,7	62,9	1,4
Bahia-20	0,0	12,3	23,7	0,1	0,7	0,0	0,0	0,0	2,9	59,2	1,1
Missões-1	0,6	19,3	11,2	0,5	4,0	0,0	0,0	0,0	0,5	63,1	0,8
Missões-2	0,6	17,9	11,1	0,9	3,8	0,0	0,0	0,0	0,6	64,7	0,5
Missões-3	0,4	13,1	17,7	0,7	15,7	0,0	0,0	0,0	0,4	52,1	0,0
Missões-4	0,6	18,6	10,5	0,2	0,8	0,0	0,0	0,0	0,5	68,3	0,5
Missões-5	0,0	18,3	9,0	0,3	0,6	0,0	0,0	0,0	0,0	71,4	0,4
Missões-6	0,5	16,2	14,1	0,7	9,0	0,0	0,0	0,0	0,6	58,6	0,3
Missões-7	0,6	14,8	13,7	1,6	3,9	0,0	0,0	0,0	0,7	64,1	0,7
Missões-8	0,5	16,7	12,2	0,8	2,1	0,0	0,0	0,0	0,7	67,1	0,0
Missões-9	0,5	17,4	11,0	0,5	2,0	0,0	0,0	0,0	0,6	68,0	0,0
Missões-10	0,6	15,9	15,3	0,7	10,1	0,0	0,0	0,0	0,4	56,6	0,4
Missões-11	0,4	18,7	8,8	0,7	2,8	0,0	0,0	0,0	0,6	66,6	1,4

Missões-12	0,6	18,2	9,3	0,9	2,5	0,0	0,0	0,0	0,6	67,4	0,6
Missões-13	0,3	14,9	11,5	0,8	1,4	0,0	0,0	0,0	0,5	69,1	1,6
Missões-14	0,3	15,3	12,1	1,1	1,8	0,0	0,0	0,0	0,4	68,2	0,9
Missões-15	0,5	17,3	10,6	0,8	4,0	0,0	0,0	0,0	0,5	65,2	1,2
Missões-16	0,5	15,8	15,1	0,7	10,5	0,0	0,0	0,0	0,4	56,5	0,4
Missões-17	0,0	11,2	24,5	3,5	5,7	0,0	0,0	0,0	0,5	54,7	3,5
Missões-18	0,6	19,5	12,3	0,0	0,9	0,0	0,0	0,0	0,4	66,2	0,0
Missões-19	0,4	19,7	13,5	0,3	0,8	0,0	0,0	0,0	0,3	64,4	0,3
Missões-20	0,5	19,7	13,3	0,0	1,9	0,0	0,0	0,0	0,4	64,1	0,0

Microanálise EDS na fase wüstita.

Amostra	MgO	SiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	TiO ₂	V ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	MnO	FeO	Al ₂ O ₃
lp130-1	0,3	0,3	0,0	0,0	0,0	0,5	1,6	0,0	0,4	96,9	0,0
lp130-2	0,4	0,5	0,0	0,0	0,0	0,3	2,1	0,1	0,5	96,1	0,0
lp130-3	0,0	0,4	0,0	0,0	0,2	0,5	2,0	0,0	0,4	96,3	0,1
lp130-4	0,2	0,3	0,0	0,0	0,0	0,6	2,5	0,1	0,3	96,1	0,0
lp130-5	0,0	0,5	0,0	0,0	0,0	0,7	2,3	0,1	0,0	96,5	0,0
lp130-6	0,4	0,3	0,0	0,0	0,0	0,5	2,4	0,0	0,4	96,0	0,0
lp130-7	0,4	0,3	0,0	0,0	0,0	0,3	1,7	0,0	0,5	96,8	0,0
lp130-8	0,4	0,4	0,0	0,0	0,0	0,2	1,2	0,0	0,4	97,4	0,0
lp130-9	0,2	0,9	0,0	0,0	0,4	0,5	1,2	0,0	0,3	96,5	0,0
lp130-10	0,0	0,4	0,0	0,0	0,0	0,5	1,5	0,1	0,3	97,3	0,0
lp130-11	0,0	0,4	0,0	0,0	0,0	0,4	1,3	0,0	0,2	97,7	0,0
lp130-12	0,0	0,3	0,0	0,0	0,0	0,6	1,5	0,1	0,0	97,5	0,0
lp130-13	0,2	0,3	0,0	0,0	0,0	0,5	1,9	0,0	0,3	96,8	0,0
lp130-14	0,0	0,5	0,0	0,0	0,0	0,8	1,2	0,0	0,3	97,2	0,0
lp130-15	0,0	0,7	0,3	0,1	0,7	0,4	0,7	0,0	0,0	97,2	0,0
lp130-16	0,0	0,3	0,3	0,0	0,3	0,6	3,2	0,1	0,0	95,1	0,0
lp130-17	0,3	0,2	0,0	0,0	0,0	0,4	1,3	0,0	0,5	97,3	0,0
lp130-18	0,4	0,3	0,0	0,0	0,0	0,2	1,7	0,0	0,5	96,8	0,0
lp130-19	0,3	0,2	0,0	0,0	0,0	0,5	1,4	0,0	0,4	97,2	0,1
lp130-20	0,3	0,2	0,0	0,0	0,0	0,5	1,3	0,1	0,4	97,3	0,0
lp131-1	0,0	0,4	0,0	0,0	0,0	0,9	2,4	0,0	0,0	96,3	0,0
lp131-2	0,0	0,4	0,0	0,0	0,0	1,1	3,6	0,0	0,3	94,6	0,0
lp131-3	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0	1,1	3,3	0,1	0,4	94,4	0,0
lp131-4	0,3	0,4	0,0	0,0	0,0	0,9	3,3	0,1	0,4	94,5	0,2
lp131-5	0,0	0,4	0,0	0,0	0,0	1,2	3,8	0,1	0,0	94,6	0,0
lp131-6	0,0	0,4	0,0	0,0	0,0	0,7	3,5	0,0	0,3	95,1	0,0
lp131-7	0,5	0,4	0,0	0,0	0,2	1,4	3,3	0,0	0,7	93,5	0,0
lp131-8	0,3	0,3	0,0	0,0	0,2	1,6	3,2	0,0	0,5	93,9	0,0

lp131-9	0,4	0,3	0,0	0,0	0,2	1,0	2,6	0,0	0,6	94,8	0,0
lp131-10	0,4	0,5	0,0	0,0	0,3	1,1	2,2	0,0	0,6	95,0	0,0
lp131-11	0,3	0,6	0,0	0,0	0,3	0,7	2,2	0,0	0,5	95,4	0,0
lp131-12	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,9	2,2	0,1	0,5	96,1	0,0
lp131-13	0,0	0,6	0,0	0,0	0,3	0,9	4,0	0,0	0,5	93,7	0,0
lp131-14	0,0	0,4	0,0	0,0	0,0	1,0	3,4	0,1	0,6	94,5	0,0
lp131-15	0,0	0,7	0,3	0,0	0,2	0,8	3,3	0,0	0,3	94,5	0,0
lp131-16	0,0	1,1	1,0	0,0	0,9	1,0	2,1	0,1	0,0	93,6	0,4
lp131-17	0,0	1,2	0,7	0,0	0,3	1,7	3,1	0,0	0,4	92,3	0,4
lp131-18	0,0	0,9	0,7	0,0	0,6	0,6	2,7	0,0	0,0	94,2	0,3
lp131-19	0,0	1,2	1,0	0,1	0,6	0,7	2,6	0,1	0,4	93,0	0,3
lp131-20	0,0	0,9	0,3	0,0	0,3	0,7	2,5	0,0	0,3	94,8	0,3
lp133-1	0,3	0,3	0,0	0,0	0,0	0,6	2,1	0,1	0,0	96,7	0,0
lp133-2	0,2	0,4	0,0	0,0	0,1	0,6	1,6	0,0	0,4	96,7	0,0
lp133-3	0,0	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	1,9	0,0	0,3	97,6	0,0
lp133-4	0,0	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0	1,3	0,0	0,0	98,5	0,0
lp133-5	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,3	1,6	0,0	0,4	97,4	0,0
lp133-6	0,3	0,3	0,0	0,0	0,0	0,5	1,5	0,1	0,4	96,9	0,0
lp133-7	0,3	0,3	0,0	0,0	0,1	0,6	1,3	0,0	0,0	97,4	0,0
lp133-8	0,4	0,2	0,0	0,0	0,0	0,2	1,1	0,0	0,3	97,9	0,0
lp133-9	0,2	0,3	0,0	0,0	0,0	0,2	1,2	0,0	0,3	97,8	0,0
lp133-10	0,0	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	0,1	0,0	98,7	0,0
lp133-11	0,2	0,2	0,0	0,0	0,0	0,2	1,4	0,0	0,0	98,0	0,0
lp133-12	0,0	0,3	0,0	0,0	0,0	0,3	1,2	0,0	0,0	98,2	0,0
lp133-13	0,0	0,2	0,0	0,0	0,0	0,5	1,0	0,0	0,3	98,0	0,0
lp133-14	0,2	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0	1,4	0,1	0,2	97,9	0,0
lp133-15	0,3	0,3	0,0	0,0	0,0	0,4	1,3	0,0	0,0	97,7	0,0
lp133-16	0,0	0,7	0,0	0,0	0,0	0,3	3,4	0,0	0,0	95,6	0,0
lp133-17	0,0	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0	1,3	0,0	0,4	98,0	0,0
lp133-18	0,2	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0	1,4	0,1	0,0	98,0	0,0
lp133-19	0,0	0,2	0,0	0,0	0,0	0,5	2,1	0,0	0,0	97,1	0,0
lp133-20	0,5	0,2	0,0	0,0	0,0	0,3	1,1	0,0	0,0	98,4	0,0
lp134-1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,4	2,1	0,0	0,4	97,1	0,0
lp134-2	0,0	0,3	0,0	0,0	0,0	0,4	1,8	0,1	0,0	97,4	0,0
lp134-3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,5	1,9	0,0	0,4	97,2	0,0
lp134-4	0,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,4	1,7	0,0	0,0	97,5	0,0
lp134-5	0,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,5	1,5	0,0	0,4	97,2	0,0
lp134-6	0,4	0,3	0,0	0,0	0,0	0,7	1,6	0,0	0,6	96,6	0,0
lp134-7	0,3	0,6	0,0	0,0	0,0	0,7	2,4	0,0	0,5	95,2	0,2
lp134-8	0,3	0,4	0,0	0,0	0,0	0,7	2,4	0,0	0,4	95,8	0,0
lp134-9	0,2	1,1	0,3	0,0	0,2	0,9	1,3	0,0	0,4	95,6	0,0

lp134-10	0,0	1,0	1,9	0,1	0,0	0,3	2,7	0,1	0,0	94,0	0,0
lp134-11	0,0	1,5	1,5	0,0	0,5	1,2	1,3	0,0	0,0	93,7	0,3
lp134-12	0,0	0,4	0,0	0,0	0,0	1,1	2,1	0,0	0,0	96,2	0,3
lp134-13	0,0	0,3	0,0	0,0	0,0	0,9	1,9	0,0	0,0	96,7	0,2
lp134-14	0,0	0,1	4,4	0,0	0,0	0,0	0,9	0,0	0,0	94,6	0,0
lp134-15	0,0	1,1	4,9	0,2	0,8	0,0	1,0	0,0	0,0	92,0	0,0
lp134-16	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	3,9	0,2	0,0	95,8	0,0
lp134-17	0,0	2,0	2,3	0,0	0,0	0,6	3,4	0,1	0,0	91,4	0,2
lp134-18	0,0	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	1,5	0,0	0,0	98,3	0,0
lp134-19	0,3	0,2	0,0	0,0	0,0	0,7	2,1	0,0	0,3	96,4	0,0
lp134-20	0,0	0,6	0,0	0,0	0,0	0,3	2,6	0,1	0,0	96,4	0,0
lp135-1	0,2	0,4	0,0	0,0	0,0	1,0	3,2	0,1	0,6	94,4	0,1
lp135-2	0,4	0,4	0,0	0,0	0,2	1,1	3,6	0,0	0,5	93,7	0,0
lp135-3	0,3	0,4	0,0	0,0	0,0	1,4	3,8	0,0	0,6	93,5	0,0
lp135-4	0,2	0,2	0,0	0,0	0,0	1,1	3,0	0,0	0,5	94,8	0,1
lp135-5	0,2	0,4	0,0	0,0	0,0	0,4	1,2	0,0	0,3	97,5	0,0
lp135-6	0,2	0,2	0,0	0,0	0,0	0,6	1,2	0,0	0,4	97,4	0,0
lp135-7	0,0	0,5	0,0	0,0	0,2	0,5	1,3	0,0	0,3	97,2	0,0
lp135-8	0,0	0,3	0,0	0,0	0,0	0,6	1,2	0,0	0,3	97,6	0,0
lp135-9	0,2	0,4	0,0	0,0	0,0	0,7	1,3	0,0	0,4	97,0	0,1
lp135-10	0,2	0,3	0,0	0,0	0,0	0,6	1,2	0,0	0,3	97,4	0,0
lp135-11	0,2	0,3	0,0	0,0	0,0	0,5	1,2	0,0	0,4	97,5	0,0
lp135-12	0,2	0,2	0,0	0,0	0,0	0,4	1,3	0,0	0,4	97,5	0,0
lp135-13	0,2	0,3	0,0	0,0	0,0	0,4	1,2	0,0	0,3	97,6	0,0
lp135-14	0,2	0,4	0,0	0,0	0,0	0,4	1,2	0,0	0,3	97,5	0,0
lp135-15	0,0	0,4	0,0	0,0	0,0	0,6	1,4	0,1	0,0	97,5	0,0
lp135-16	0,3	0,2	0,0	0,0	0,0	0,3	1,2	0,0	0,3	97,6	0,0
lp135-17	0,3	0,3	0,0	0,0	0,0	0,5	1,1	0,1	0,3	97,6	0,0
lp135-18	0,0	0,3	0,0	0,0	0,0	0,5	1,0	0,1	0,4	97,6	0,0
lp135-19	0,4	0,3	0,0	0,0	0,0	0,2	1,2	0,0	0,3	97,6	0,0
lp135-20	0,2	0,4	0,0	0,0	0,2	0,4	1,1	0,0	0,4	97,4	0,0
Sardinha-1	0,4	0,3	0,0	0,0	0,0	1,1	2,5	0,0	0,6	95,0	0,0
Sardinha-2	0,3	0,5	0,0	0,0	0,1	1,3	2,8	0,0	0,8	94,0	0,1
Sardinha-3	0,0	0,8	0,0	0,0	0,3	1,1	2,6	0,0	0,6	94,6	0,0
Sardinha-4	0,3	1,7	0,4	0,0	0,4	1,0	3,2	0,0	0,6	92,4	0,0
Sardinha-5	0,3	1,7	0,3	0,0	0,4	1,6	4,1	0,0	0,6	91,1	0,0
Sardinha-6	0,2	1,4	0,5	0,0	0,4	0,5	2,4	0,0	0,4	94,0	0,0
Sardinha-7	0,4	1,1	0,0	0,0	0,3	1,3	3,1	0,0	0,6	93,1	0,0
Sardinha-8	0,4	1,2	0,0	0,0	0,5	1,4	2,8	0,0	0,7	93,0	0,0
Sardinha-9	0,4	1,6	0,0	0,1	0,8	1,4	2,6	0,1	0,8	92,4	0,0
Sardinha-10	0,2	0,5	0,0	0,0	0,1	1,4	4,4	0,1	0,8	92,5	0,0

Sardinha-11	0,3	0,9	0,0	0,0	0,5	0,9	3,4	0,0	0,6	93,4	0,0
Sardinha-12	0,5	0,9	0,0	0,0	0,4	0,9	3,0	0,1	0,8	93,4	0,1
Sardinha-13	0,6	0,5	0,0	0,0	0,0	1,1	3,2	0,1	0,8	93,5	0,2
Sardinha-14	0,5	0,9	0,0	0,0	0,2	0,8	2,4	0,0	0,8	94,4	0,0
Sardinha-15	0,5	1,0	0,0	0,0	0,5	1,0	2,5	0,0	0,8	93,8	0,0
Sardinha-16	0,3	0,7	0,0	0,0	0,5	1,0	1,8	0,1	0,6	95,0	0,0
Sardinha-17	0,6	0,4	0,0	0,0	0,0	1,6	5,1	0,1	0,8	91,5	0,0
Sardinha-18	0,5	0,5	0,0	0,0	0,1	1,4	4,7	0,0	1,0	91,7	0,0
Sardinha-19	0,6	0,5	0,0	0,0	0,0	1,1	4,5	0,1	1,0	92,2	0,0
Sardinha-20	0,3	0,4	0,0	0,1	0,3	1,5	2,5	0,1	0,6	94,4	0,0
Bahia-1	0,0	1,0	0,0	0,0	0,0	1,0	0,6	0,6	0,0	96,2	0,6
Bahia-2	0,0	0,7	0,0	0,0	0,0	0,9	0,8	0,7	0,0	96,6	0,3
Bahia-3	0,0	0,9	0,0	0,0	0,0	0,9	0,8	0,4	1,0	95,5	0,6
Bahia-4	0,0	1,0	0,0	0,0	0,0	0,7	0,7	0,4	0,8	96,2	0,3
Bahia-5	0,0	0,5	0,0	0,0	0,0	0,7	0,2	0,0	0,6	97,6	0,4
Bahia-6	0,0	0,5	0,0	0,0	0,0	1,1	0,5	0,0	1,4	96,0	0,5
Bahia-7	0,0	0,6	0,0	0,0	0,0	1,0	0,5	0,0	1,0	96,5	0,4
Bahia-8	0,0	0,8	0,0	0,0	0,0	0,7	0,4	0,0	1,0	96,6	0,5
Bahia-9	0,0	0,8	0,0	0,0	0,0	0,9	0,3	0,1	1,0	96,4	0,6
Bahia-10	0,0	0,5	0,0	0,0	0,0	0,8	0,3	0,0	1,1	97,0	0,3
Bahia-11	0,0	0,8	0,0	0,0	0,0	0,7	0,3	0,2	1,0	96,4	0,6
Bahia-12	0,0	0,7	0,0	0,0	0,0	0,7	0,3	0,0	0,6	97,0	0,6
Bahia-13	0,0	0,5	0,0	0,0	0,0	0,8	0,3	0,1	0,7	97,3	0,3
Bahia-14	0,0	0,8	0,0	0,0	0,0	0,8	0,2	0,1	0,6	97,2	0,4
Bahia-15	0,0	1,0	0,6	0,0	0,2	0,7	0,3	0,0	0,8	96,1	0,4
Bahia-16	0,0	1,7	1,2	0,0	0,0	0,9	0,5	0,1	1,6	93,5	0,5
Bahia-17	0,0	1,2	0,9	0,0	0,0	0,9	0,4	0,0	1,1	94,8	0,6
Bahia-18	0,0	0,8	0,0	0,0	0,0	0,9	0,7	0,3	0,8	96,0	0,4
Bahia-19	0,0	0,9	0,0	0,0	0,0	1,0	0,9	0,2	1,2	95,3	0,6
Bahia-20	0,0	0,7	0,0	0,0	0,0	0,8	0,7	0,3	0,8	96,2	0,4
Missões-1	0,0	0,6	0,6	0,0	0,0	0,0	0,3	0,0	0,0	98,3	0,3
Missões-2	0,0	1,4	1,2	0,0	0,4	0,0	0,0	0,0	0,0	96,7	0,3
Missões-3	0,0	1,7	1,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	96,7	0,4
Missões-4	0,0	1,4	5,2	0,0	0,0	0,0	0,5	0,0	0,2	92,3	0,4
Missões-5	0,0	2,2	2,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	94,5	0,5
Missões-6	0,0	2,1	3,8	0,0	0,3	0,2	0,0	0,0	0,0	93,1	0,6
Missões-7	0,0	2,1	5,0	0,2	0,5	0,0	0,0	0,0	0,0	91,7	0,5
Missões-8	0,0	1,0	1,0	0,0	0,0	0,0	0,3	0,0	0,0	97,4	0,4
Missões-9	0,0	2,5	2,7	0,0	0,3	0,0	0,5	0,0	0,0	93,7	0,4
Missões-10	0,0	1,6	3,7	0,0	0,6	0,0	0,0	0,0	0,0	93,5	0,7
Missões-11	0,0	2,5	3,1	0,0	0,1	0,3	0,4	0,2	0,0	93,1	0,4

Missões-12	0,0	7,2	4,1	0,3	0,5	0,0	0,5	0,2	0,0	86,5	0,8
Missões-13	0,0	0,8	0,0	0,0	0,2	0,0	0,5	0,2	0,0	98,0	0,4
Missões-14	0,0	4,6	6,0	0,3	0,4	0,1	0,4	0,1	0,0	87,3	0,9
Missões-15	0,0	2,2	0,9	0,1	0,4	0,0	0,5	0,2	0,0	95,4	0,3
Missões-16	0,0	6,0	7,7	0,0	0,0	0,5	0,5	0,0	0,0	84,9	0,5
Missões-17	0,0	3,8	8,4	0,3	0,0	0,3	0,4	0,2	0,0	85,4	1,4
Missões-18	0,0	2,6	6,8	0,0	0,0	0,3	0,5	0,2	0,0	88,3	1,3
Missões-19	0,0	3,6	8,6	0,3	0,2	0,3	0,5	0,3	0,0	85,6	0,7
Missões-20	0,0	3,6	9,6	0,0	1,4	0,3	0,4	0,2	0,0	83,9	0,7

Anexo 2 - Microestrutura das inclusões de escoria (MEV)

Amostra 130- Ipanema

Figura 1. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da amostra 130-Ipanema.

Amostra 131- Ipanema

Figura 2. Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura da amostra 131-Ipanema

Amostra 133- Ipanema

Figura 3. Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura da amostra 133-Ipanema

Amostra 134- Ipanema

Figura 4. Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura da amostra 134-Ipanema.

Amostra 135- Ipanema

Figura 5. Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura da amostra 135-Ipanema.

Amostra 145- Bahia

Figura 6. Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura da amostra 145-Bahia

Amostra 123- Missões

Figura 7. Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura da amostra 123-Missões.

Amostra 107- Sardinha.

Figura 8. Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura da amostra 107-Sardinha.