RAFAEL ROCHA MAIA

**ANÁLISE DE INCLUSÕES DE ESCÓRIA EM AMOSTRAS
ARQUEOLÓGICAS DA FÁBRICA DE FERRO DE IPANEMA**

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

SÃO PAULO

2014

RAFAEL ROCHA MAIA

**ANÁLISE DE INCLUSÕES DE ESCÓRIA EM AMOSTRAS
ARQUEOLÓGICAS DA FÁBRICA DE FERRO DE IPANEMA**

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. Fernando Jose G. Landgraf

SÃO PAULO

2014

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 julho de 2014.

Assinatura do autor _____

Assinatura do orientador _____

Catálogo-na-publicação

Maia, Rafael Rocha

**Análise de inclusões de escória em amostras arqueológicas da fábrica de ferro de Ipanema / R.R. Maia. -- versão corr. -- São Paulo, 2014.
209 p.**

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

**1.Arqueologia 2.Metalurgia 3.Análise estatística 4.Escória
I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.**

DEDICATÓRIAS

Dedico este trabalho aos meus amados pais, Fabriciano Melo Maia e Eide da Rocha Maia, a minha irmã Julyana Rocha Maia.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Dr. Fernando José Gomes Landgraf, orientador desse trabalho, pela orientação, credibilidade, por todo incentivo e companheirismo;

Ao professor Dr. Cesar R.F. Azevedo, pela Co-orientação desse trabalho e pelo apoio, incentivo e companheirismo;

A toda minha família pelo amor, carinho e incentivo;

Ao Instituto de Pesquisas Tecnológicas – IPT por gentilmente em disponibilizar recursos humanos e técnicos para a realização de parte do procedimento experimental desse trabalho;

Ao Ministério do Meio Ambiente – MMA, Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis – IBAMA, Instituto Chico Mendes de Conservação da Biodiversidade – ICMBio, pela autorização de retirada das para análises;

Ao professor Dr. André Paulo Tschiptschin que viabilizou parte da etapa de caracterização microestrutural;

Aos Historiadores Drº Paulo Zanettini e Lucas Trancoso, pelo apoio informações sobre a história de Ipanema;

A Dr. Luciano Bonatti Regalado e a Arqueóloga Drª Margarida Andreatta pelas amostras cedidas e apoio;

Aos professores Dr. Hélio Goldenstein, Dr. Augusto Neiva, Dr. Guilherme Lenz, Dr. Marcelo B. Mourão, Dr. Sergio Brandi, Drª. Neuza Alonso pelos apoios e incentivos e ensinamentos;

Ao Paulo Eduardo Martins Araújo pelo apoio nas informações sobre a história de Ipanema e por fornecer informações que ele obteve para seu doutoramento, no Arquivo Nacional;

Aos meus amigos e colegas de pós-graduação Luana Biondo, Marcelo Rojas, Mário González Ramirez, Dany Michel, Adriano Alex, Daniel Rodrigues, Luis Varela, Marcele SusaKi, Anderson Ariza, Douglas Moraes, Jaime Casanova, Paulo Henrique Ogata e muitos outros. Sem a sua colaboração e ajuda, a realização deste trabalho teria sido impossível;

Aos colegas do PMT Livio, Ivo, Veríssimo, Patrícia, Suellen, Cristina, Rubens, Danilo, Gilberto, Clélia;

RESUMO

Quatorze amostras provenientes da Real Fábrica de Ferro Ipanema (RFFI) e do sítio arqueológico de Sardinha (SAS) foram investigadas, usando técnicas de caracterização microestrutural e de análise química, com o objetivo de identificar o processo de produção de cada artefato, assim como estabelecer uma assinatura microestrutural daqueles sítios, situados no entorno do morro de Araçoiaba, localizado em Sorocaba. Quatro destas amostras são não metálicas (duas de minério e duas de escória) e dez amostras são metálicas. Os resultados de difração de raios-x e de análise química das amostras de minério indicam que os mesmos são constituídos de aproximadamente 80% magnetita, 20% hematita e traços de Ti. A microanálise EDX (*Energy-dispersive X-ray spectroscopy*) das amostras de escória indicam que as mesmas são constituídas por SiO_2 , CaO e Al_2O_3 , com presença adicional de TiO_2 . A análise microestrutural dos objetos metálicos mostrou que dois dos dez objetos metálicos possuem microestrutura de matriz ferrítica com veios de grafita, aqui classificados como ferro gusa. Os demais objetos metálicos mostram microestrutura típica de aço (sem precipitação de grafita). A análise de inclusões não metálicas destas amostras revelou que duas delas não possuem inclusões de escória (apenas inclusões do tipo sulfeto série fina). Estes artefatos foram possivelmente produzidos no século XX e foram descartados da investigação. Empregou-se a técnica de caracterização microestrutural associada à microanálise EDX para a análise das inclusões de escória dos seis objetos de aço (análise de 30 inclusões por amostra). Foram construídos gráficos mostrando as relações entre os principais constituintes destas inclusões (%FeO versus % SiO_2 , % SiO_2 versus % Al_2O_3 , % Al_2O_3 versus %MgO e %CaO versus % K_2O). Utilizou-se então a técnica de regressão linear para cada uma destas relações (com a reta passando e sem passar pela origem) para avaliar o coeficiente de determinação R^2 e a existência de uma assinatura do sistema produtivo baseado numa hipótese proposta por P. Dillmann. Aplicou-se ainda o teste de t de *Student* para avaliar a hipótese de

“reta passando forçosamente pela origem”, como proposto por Dillmann. A hipótese mostrou-se irrealista. Finalmente foi construído um gráfico multiparamétrico da relação P_2O_5 versus $[(Al_2O_3 + MgO + K_2O)/FeO]$ das amostras de aço, que permite distinguir dois campos, segundo proposição de Dillmann: o campo das peças produzidas por processo indireto (ferro gusa + refino) e o das peças produzidas por redução direta. Os resultados sugerem que dois objetos metálicos provenientes da RFFI foram produzidos por redução direta e outro por redução indireta, enquanto as três amostras do SAS localizam-se no campo da redução direta. O trabalho mostrou a importância da microanálise química de inclusões de escória como ferramenta para estabelecer o processo produtivo dos artefatos ferrosos estudados.

Palavras-chave: Arqueometalurgia. Caracterização. Análise estatística. Inclusão de escória.

ABSTRACT

Fourteen samples belonging to the *Real Fábrica de Ferro Ipanema* (RFFI) and the archaeological site of *Sardinha* (SAS) were investigated, using microstructural characterization and chemical analysis, in order to identify the production route of each ferrous artefact and well as establish a microstructural signature of those sites, located in the vicinity of the hill Araçoiaba, located in Sorocaba.. Four of these samples were non-metallic (two ore samples and two slag samples) and ten samples were metallic. X-ray diffraction and chemical analysis results of the ore samples indicated that they were composed of approximately 80% magnetite, 20% hematite and traces of Ti. Microanalysis EDX (Energy-dispersive X-ray spectroscopy) of slag samples indicated that they consisted of SiO_2 , CaO and Al_2O_3 , with additional presence of TiO_2 . Microstructural analysis of the metallic objects showed for two samples a ferritic matrix with graphite flakes, here classified as pig iron. The remaining metallic objects showed microstructures typical of steel (ferrite and/or pearlite without graphite precipitation). The analysis of non-metallic inclusions for these eight samples revealed that two of them had no slag inclusions (only the presence of thin series sulphide-type inclusions). These two artefacts were possibly produced in the XX century and were, therefore, excluded from the present investigation. Microstructural characterization associated with EDX microanalysis was applied to investigate the slag inclusions of the remaining six steel objects (30 inclusions per sample). Graphs were constructed showing the relationships between the major components of these slag inclusions (%FeO versus % SiO_2 , % SiO_2 versus % Al_2O_3 , % Al_2O_3 versus %MgO and %CaO versus % K_2O). Linear regression (forcing the line passing through the origin and without forcing it) was carried out for each one of these ratios in order to evaluate the value of the R^2 coefficient and to investigate the possible existence of a “signature of the RFFI productive system” based on Dillmann’s proposition. Additionally, Student’s t-test was used to evaluate the strength of the assumption of having “a line passing through the origin” for each one of the

component ratios, as proposed by Dillmann. This study could not establish or identify the signature of the RFFI productive system. Additionally, the “assumption of having a line passing through the origin” for each investigated component ratio was shown to be rather unrealistic. Finally a %P₂O₅ versus [(%Al₂O₃+%MgO+%K₂O)/FeO] graph was constructed and its analysis allowed theorizing about the manufacturing process of these ferrous artefacts, second the Dillmann proposition. This graph showed two distinct composition fields: one field identifying the artefacts produced by the indirect process (pig iron followed by refining) and the other by direct reduction. Two RFFI artefacts were produced by direct reduction and one single RFF artefact by indirect reduction. Three SAS artefacts were produced by direct reduction. The present study showed the importance of slag inclusions EDX microanalysis as a tool to establish the manufacturing process of ferrous artefacts.

Keywords: Archeometallurgy. Characterization. Statistical Analysis. Slag Inclusion.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Abaixo é possível observara composição de uma escória oriunda do processo direto, analisada por “Penna A. J.”[17]:.....	75
Tabela 2: Amostras examinadas neste estudo.....	84
Tabela 3: Composição química do minério. Microanálise EDX por área.	105
Tabela 4: Composição química do minério IPT, Os ensaios foram realizados por espectrometria de emissão atômica por plasma - ICP-OES.....	105
Tabela 5: Características microscópicas dos minerais opacos, Seção Polida IPT nº322.	108
Tabela 6: Composição da escória e do precipitado metálico. Microanálise EDX por área.	111
Tabela 7: Composição química das fases presentes na escória e analisadas por ponto. Microanálise EDX.	112
Tabela 8: Resultado de composição química da escória coletada no sítio sardinha feito por microanálise EDX.	117
Tabela 9: Resultado de composição química das inclusões de escória em encontradas na amostra 82 feito por microanálise EDX.	118
Tabela 10: Composição química das fases presentes na inclusão de escória da amostra 82, obtidos por microanálise EDX.	121
Tabela 11: Resultado de composição química das inclusões de escória encontradas na amostra 99“barra”.	123
Tabela 12: Resultado de composição química das inclusões de escória em encontradas na amostra dobradiça, obtido por microanálise EDX.	126

Tabela 13: Resultado de composição química das inclusões encontradas na amostra 85 prego grande. Obtido por microanálise EDX.....	130
Tabela 14: Resultado de composição química das inclusões de escória em encontradas na amostra 106 feito por microanálise EDX.....	140
Tabela 15: Composição química das fases presentes na inclusão de escória da amostra. Microanálise EDX.....	144
Tabela 16: Resultado de composição química das inclusões de escória em encontradas na amostra 107 feito por microanálise EDX.....	144
Tabela 17: Composição química das fases presentes na inclusão de escória da amostra 111 feito por microanálise EDX.....	148
Tabela 18: Resultado de composição química das inclusões de escória em encontradas na amostra 111 feito por microanálise EDX.....	148
Tabela 19: Composição média da amostra de escória.....	157
Tabela 20: Análise química do diorito, feita por Benewitz, Dresden, e reportada por Scheerer.	160
Tabela 21: Fração volumétrica de inclusões nas amostras metálicas (amostra 82, amostra 84, amostra 99, amostra 26, amostra 85, amostra 106, amostra 107 e amostra 111).	162
Tabela 22: Resumo das composições das inclusões de escória e de sulfeto encontradas.....	162
Tabela 23: Principais tipos de óxidos analisados e suas possíveis origens	166
Tabela 24: Teste de significância do intercepto e análise de regressão linear $y=ax+b$ para as relações $\%SiO_2$ versus $\%Al_2O_3$, $\%Al_2O_3$ versus $\%MgO$ e $\%CaO$ versus $\%K_2O$	170

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Aspecto visual de um minério bandeado coletado no interior do estado de Minas Gerais.....	29
Figura 2: Diagrama de oxiredução construído a partir da equação de Boudouard, responsável por definir o equilíbrio entre o carbono e as suas fases gasosas CO e CO ₂ , superposto aos campos de estabilidade dos óxidos de ferro e o ferro metálico. 34	
Figura 3: Diagrama de fases pseudobinário FeO-SiO ₂ mostrando possíveis fases formadas para este sistema, com temperaturas superiores a 1100°C[17].	35
Figura 4: Diagrama ternário CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ , mostrando os campos de formação das primeiras fases sólidas[17].....	37
Figura 5: Esboço de forno de lupa. Os símbolos da figura serão explicados no texto[22].	39
Figura 6: Diagrama de fases binário FeC[26].	42
Figura 7: Esquema e microestrutura lamelar de uma perlita, presente em um aço carbono com 0,8%, tratado a 600°C por 14 segundos. Microscópio eletrônico de transmissão[27].	43
Figura 8: Processo de solidificação vista em escalas de aumento diferentes, apresentando crescimento dendrítico [28].	44
Figura 9: Mudança na morfologia da interface de uma solução de acetona-succinonitrila 4%, em que é possível observar um crescimento dendrítico[28].	45
Figura 10: Exemplos de fornos baixos com foles, onde se observa trabalhadores executando as operações manuais [31].	47
Figura 11: Trabalho escrito por Lavoisier publicado em 1789, considerado o primeiro livro de química moderna.....	48

Figura 12: Detalhes da área onde se situam as ruínas de uma edificação, onde era produzido ferro. Esta área é composta por quatro seções: forno (A), forja (B), espaço entre a forja e o canal (C), Canal (D), espaço sul da estrutura (E) – Sítio Afonso Sardinha [35].	51
Figura 13: Mapa mostrando a localização do Sítio Afonso Sardinha e da Real Fábrica de Ferro São João do Ipanema. Folheto do IBAMA, sem data e sem escala [35].	52
Figura 14: Pintura de Debret, datada de 1827, mostrando a Real Fábrica de Ferro São João do Ipanema. Observa-se a fumaça do forno sueco (à esquerda) e do forno de cementação (à direita) [39].	53
Figura 15: Vista geral da Real Fábrica de Ferro São João do Ipanema mostrando: a) forno Sueco; b) armazém de minério de ferro; c) administração; d) marcenaria; e) forjaria leve; f) altos-fornos; g) forjas de refino; h) armazém de carvão; i) calcinação; k) calcinação; l) olaria; m) casa dos escravos; n) moradia [39].	54
Figura 16: Perfil dos altos-fornos gêmeos da Real Fábrica de Ferro São João do Ipanema [32].	54
Figura 17: Altos fornos gêmeos da Real Fábrica de Ferro São João do Ipanema [40]. Originalmente as duas torres eram iguais. A torre da esquerda se assemelha mais ao projeto original que a da direita.	55
Figura 18: Microestrutura de um ferro fundido cinza mostrando regiões perlíticas em marrom, esteáticas em branco e ferríticas em azul, preto e grafite. Detalhe da microestrutura revelando uma esteadita (veja seta); Ataque Beraha [59].	63
Figura 19: Inclusão não metálica do tipo bifásica com dendritas de wustita (FeO , fase cinza) em matriz vítrea rica em SiO_2 (fase escura). (fator $G = 3,9$). A matriz metálica é constituída de grãos de ferrita. Ferro refinado de 1850. [3].	65
Figura 20: Detalhe de uma inclusão não metálica do tipo trifásica com dendritas de wustita (FeO , fase branca) em matriz duplex, constituída de faialita (Fe_2SiO_4 , fase cinza) e fase vítrea rica em SiO_2 (fase escura). A matriz metálica é constituída de	

grãos de ferrita e colônias de perlita (fator $G = 17,0$). Barra de ferro refinado, Noruega, datado de aproximadamente do ano de 1780[3]..... 65

Figura 21: Detalhe de uma inclusão não metálica do tipo bifásica constituída de faialita (Fe_2SiO_4 , fase cinza) em matriz de fase vítrea rica em SiO_2 (fase escura). A matriz metálica é constituída de grãos de ferrita e colônias de perlita (fator $G = 22,0$)[3]. 66

Figura 22: Detalhe de uma inclusão não metálica do tipo bifásica constituída de faialita (Fe_2SiO_4 , fase cinza) em matriz de fase vítrea rica em SiO_2 (fase escura). A matriz metálica é constituída de grãos de ferrita e colônias de perlita (fator $G = 120,0$). Machado viking, Dinamarca, datado em aproximadamente do ano de 980[3]. 66

Figura 23: Detalhe de uma inclusão não metálica do tipo monofásica constituída de fase vítrea rica em SiO_2 (fase escura). A matriz metálica é constituída de grãos de ferrita e colônias de perlita (fator $G = 180,0$). Machado viking, Dinamarca, datado de aproximadamente do ano de 980[3]..... 67

Figura 24: Fases da produção da lupa até o produto final. Abaixo de cada etapa de processo está descrito o tipo de escória, e logo abaixo estão listados os principais componentes envolvidos na etapa do processo, que podem afetar sua composição química e, conseqüentemente, suas inclusões[2]. 68

Figura 25: Composição média dos principais componentes: a) escória (*slag*), fluxantes (*laitiers*) e minérios (*ores*); [58]. 69

Figura 26: Anticorrelação entre teores de FeO e SiO_2 contidos em inclusões de escória, e sua influência sobre o tipo de microestrutura formada[3]..... 70

Figura 27: Gráficos bivariantes de compostos não reduzidos nas inclusões de escória de artefatos de sítios arqueológicos (são comparados dados de quatro diferentes proveniências VINP35: *Vincennes Castel*, Cab14: *Cabaret*, Fleur19: *Glückaufmine*), e experimentos de redução direta (Me05 e Oul188.3).Notam-se razões constantes, definindo a assinatura de cada sistema produtivo: a) $\%\text{SiO}_2$ versus $\%\text{Al}_2\text{O}_3$; b) $\%\text{CaO}$ versus $\%\text{K}_2\text{O}$; c) $\%\text{MgO}$ versus $\%\text{Al}_2\text{O}_3$ [1]. 71

Figura 28: Variação experimental da razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{CaO}/\text{K}_2\text{O}$, em amostras de redução direta obtidas experimentalmente[60].	72
Figura 29: Efeito da adição de areia na relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ das inclusões de escória: a) sem adição; b) com adição de areia[1].	73
Figura 30: Comparação da análise de elementos traços de escória, fluxante e minérios de diversas origens: a) Yb versus Ce; (b) La versus Sc; (c) Ce versus Th; (d) Nb versus Y; (e) U versus Th.[58]	74
Figura 31: Diagrama mostrando a relação entre o teor de P_2O_5 e a razão $(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{MgO}+\text{K}_2\text{O})/\text{FeO}$ nas inclusões de escória,além da rota de processamento (redução direta <i>versus</i> indireta)[1].	76
Figura 32: Aqui estão exemplificados os gráficos bivariantes de compostos não reduzidos em inclusões de escória, mostrando a eficácia do teor de MnO para diferenciar as amostras de diferentes minérios, após redução direta,enquanto a relação $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ não permite diferenciar os vários sistemas produtivos[62].	77
Figura 33: Correlação linear:	78
Figura 34: Aspecto do condicionamento das amostras analisadas.	85
Figura 35: Aspecto das peças do Sítio Ipanema na condição “como-recebida”: a) 82; b) 84; c) 99; d) 85; e) 26; f) 25; g) 73; h) 74; i) 81; j) 98.	88
Figura 36: Aspecto das peças do Sítio Sardinha na condição “como-recebida”: a) 106; b) 107; c) 111; d) 87.	89
Figura 37: Secções de onde foram realizadas os ensaios metalográficos.	91
Figura 38: Uso do <i>Image J</i> para cálculos de frações de área.	93
Figura 39: Exemplo de malha comumente utilizada na determinação de fração de pontos[66].	94

Figura 40: Diagrama com a maioria dos componentes para Microanálise de raios-x e aquisição de imagens no MEV [67].	95
Figura 41: Esquema de posicionamento da amostra em relação ao feixe de incidência e ao detector no Difratorômetro XRD-6000.	100
Figura 42: a) Esquema de incidência do feixe de raios-X sobre amostra; b) Esquema de formação de interferência construtiva aplicando a lei de Bragg.	102
Figura 43: a-b) Rotina de análises estatísticas utilizada no Excel 2007.	103
Figura 44: Aspecto visual da amostra minério como recebida apresentando uma coloração alaranjada. Máquina digital aumento menos que 10x.	104
Figura 45: Resultado do ensaio de difração de raio x que foi realizado do minério, apresentando a identificação dos picos de magnetita (Mg) e Hematita (Hm).	106
Figura 46: Aspecto microestrutural da amostra minério após ataque químico, apresentando textura granular. Ataque HF 2% 5 segundos, microscopia óptica 100x.	106
Figura 47: Aspecto visual da amostra minério como recebida apresentando uma coloração alaranjada. Máquina digital aumento menos que 10x.	107
Figura 48: (a) “Capa” de magnetita (Mag) extremamente fissurada em contato abrupto com hematita +magnetita (Hem+Mag). (b) Aspecto da fotomicrografia do minério, observando-se as lamelas de hematita na magnetita.	109
Figura 49: Aspecto visual da escória coletada em Ipanema apresentando coloração esverdeada.	110
Figura 50: Aspecto microestrutural da escória apresentando coloração esverdeada apresentando dendritas ricas em Ti, Al e Fe. Ataque HF 2% 5 segundos, microscopia óptica 500x.	111

Figura 51: Identificação das fases analisadas por ponto. Imagem retroespalhado, aumento de 1000x.	112
Figura 52: Aspecto visual da amostra 87, escória coletada no sítio Sardinha apresentando coloração escura e campos com coloração alaranjada. Maquina digital aumento menos que 10x.	113
Figura 53: Aspecto microestrutural da amostra de escória coletada no Sítio Sardinha; (a) imagem obtida por microscopia óptica luz refletida.....	114
Figura 54: Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura, imagem por retroespalhado aumento de 350x.....	115
Figura 55: Detalhe da microestrutura encontrada na amostra de escória coletada no sítio Sardinha. Microscopia eletrônica de varredura imagem de retroespalhado, aumento 1500x.	115
Figura 56: Mapa de composição química da escoria coletada no sítio Sardinha; (a) aspecto geral da região analisada; (b) distribuição de Al; (c) distribuição de Ti; (d) distribuição de Fe; (e) distribuição de Ca; (f) distribuição de P; (g) distribuição de Si;	116
Figura 57: Aspecto visual da amostra 82 observa-se uma camada de óxido, quebradiça, na superfície com coloração alaranjada. Maquina digital aumento menos que 10x.....	117
Figura 58: Aspecto da amostra 82 sem ataque metalográfico apresentando a morfologia das inclusões. Microscopia óptica 100x.....	118
Figura 59: Amostra prego, observa-se a variação nos tamanhos de grão ferríticos equiaxiais. Nota-se também a presença inclusões de escória alongada “estrutura com coloração preta”. Ataque Nital 2% 5 segundos, microscopia óptica 200x.....	119
Figura 60: Detalhe da inclusão multifásica encontrada no material, composta por dendrita de wustita "fase clara" em uma matriz vítrea "fase escura", Microscopia eletrônica de Varredura imagem por elétrons retroespalhados, aumento de 2500x..	120

Figura 61: Aspecto visual amostra 99 observa-se uma camada de óxido, quebradiça, na superfície com coloração alaranjada. Máquina digital com redução..... 121

Figura 62: (a) Aspecto da amostra "99" sem ataque metalográfico apresentando a morfologia das inclusões. Microscopia óptica 100x; (b) Aspecto metalográfico da amostra "barra" após ataque químico. Observa-se a variação nos tamanhos de grão ferríticos e quíaxiais. Nota-se também a presença inclusões de escória alongada e outra com aspecto circular. Ataque Nital, microscopia óptica 500x. 122

Figura 63: Aspecto das inclusões de escória encontrada na amostra "99" observa-se dendritas de wustitas em uma matriz provavelmente vítrea. MEV retroespalhado 800x 123

Figura 64: Aspecto visual amostra 84 observa-se uma camada de óxido, quebradiça, na superfície com coloração alaranjada. Máquina digital aumento menos que 10x. . 124

Figura 65: Aspecto microestrutural da "dobradiça" após ataque metalográfico. Observa-se uma distribuição homogênea nos tamanhos de grão equiaxiais de ferrita "fase clara". Nota-se também a presença inclusões de escória alongada. Ataque Nital 2% 5 segundos, microscopia óptica 500x. Aspecto da amostra "dobradiça" sem ataque metalográfico apresentando a morfologia das inclusões. Microscopia óptica 100x. .. 125

Figura 66: Aspecto da inclusão de escória multifásica encontrada no material, composta por dendrita de wustita "fase clara" em uma matriz vítrea "fase escura". Microscopia Eletrônica de Varredura elétrons retroespalhados 1200x. 127

Figura 67: Aspecto visual amostra 85 observa-se uma camada de óxido, quebradiça, na superfície com coloração alaranjada. Máquina digital aumento menos que 10x. . 128

Figura 68: Amostra 85 prego grande, aumento de 100 e 200 vezes respectivamente. (a) Aspecto da amostra "prego grande" sem ataque metalográfico apresentando a morfologia das inclusões. Microscopia óptica 100x (b) Observa-se uma microestrutura bandada, formada por perlita (região escura) e por grãos equiaxiais de ferrita (região clara). 129

Figura 69: Aspecto visual amostra 26 observa-se uma camada de óxido, quebradiça, na superfície com coloração alaranjada. Máquina digital aumento menos que 10x. . 130

Figura 70: Aspecto microestrutural da amostra 26 "cravo pequeno". (a) observa-se a microestrutura da amostra sem ataque metalográfico apresentando a morfologia das inclusões. Microscopia óptica 100x.(b) observa-se a microestrutura da amostra após ataque metalográfico apresentando uma microestrutura bandeada formada por grãos de ferrita (fase clara) e colônias de perlita (região escura).Ataque Nital 2% 5 segundo. Microscopia óptica 50x 131

Figura 71: Aspecto microestrutural da amostra cravo pequeno, após ataque metalográfico. Observa-se uma microestrutura com grãos equiaxiais de ferrita (faixa clara) entre uma banda de microestrutura perlítica "faixa escura". Adicionalmente, observa-se a presença de inclusões alongadas com comprimento aproximado de 200 μm e dispostas paralelamente. Ataque Nital 2% 5 segundos, microscopia óptica 200x. 132

Figura 72: Aspecto visual amostra 25 observa-se uma camada de óxido, quebradiça, na superfície com coloração alaranjada. Máquina digital aumento menos que 10x. . 133

Figura 73: (a) Aspecto microestrutural da amostra 25 sem ataque químico apresentando veios de grafita classificadas como do tipo A e tamanho dos veios entre 4 e 5 ASTM. Microscopia óptica 100x. (b) Aspecto microestrutural da amostra prendedor, após ataque metalográfico. Observa-se uma matriz perlítica (região cinza lamelar) com veio de grafita (fase escura) e presença de fase eutética de fósforo "esteadita" (fase clara pontilhada "veja seta"). Ataque Nital 2% 5 segundos, microscopia óptica 500x. 134

Figura 74: Aspecto visual amostra 73 observa-se uma camada de óxido, quebradiça, na superfície com coloração alaranjada. Máquina digital aumento menos que 10x. . 135

Figura 75: (a) Aspecto microestrutural da amostra gusa sem ataque químico apresentando veios de grafita classificadas como do tipo A e B com tamanho dos veios entre 5 e 6 ASTM. MEV elétrons retroespalhado aumento de 200x. (b) Aspecto microestrutural da amostra gusa, após ataque metalográfico revelando uma matriz

perlítica (região cinza lamelar) com veio de grafita (fase escura) e presença de fase eutética de fósforo “esteadita” (fase clara pontilhada). Ataque Nital 2% 5 segundos, microscopia óptica 500x. 136

Figura 76: Aspecto visual amostra 106 observa-se uma camada de óxido, quebradiça, na superfície com coloração alaranjada. Máquina digital aumento menos que 10x. . 137

Figura 77: (a) Aspecto da amostra 106 sem ataque metalográfico apresentando a morfologia das inclusões. Microscopia óptica 100x. (b) Micrografia da amostra 106 após ataque metalográfico, observa-se uma matriz formada por grão equiaxiais de ferritas “ fase clara”. Nota-se também a presença inclusões de escória com aspecto circular. Ataque Nital 2% 5 segundos, microscopia óptica 500x..... 138

Figura 78: Detalhe da inclusão multifásica encontrada no material, composta por dendrita de wustita "fase clara" em uma matriz vítrea "fase escura". Microscópio eletrônico de Varredura 1500x. 139

Figura 79: Aspecto visual amostra 107 observa-se uma camada de óxido, quebradiça, na superfície com coloração alaranjada. Máquina digital aumento menos que 10x. . 140

Figura 80: Aspecto da amostra 106 sem ataque metalográfico apresentando a morfologia das inclusões. Microscopia óptica 100x..... 141

Figura 81: Micrografia da amostra 106 após ataque metalográfico, observa-se uma matriz formada por grão equiaxiais de ferritas “ fase clara”. Nota-se também a presença inclusões de escória com aspecto circular. Ataque Nital 2% 5 segundos, microscopia óptica 200x. 142

Figura 82: Detalhe da inclusão multifásica encontrada na amostra 107, composta por: Ponto 1 é ferro metálico, ponto 2 é ilmenita, ponto 3 wustita, ponto 4 uma matriz amorfa e o ponto 5 é composto por faialita. MEV elétrons retroespalhados, aumento de 1500x..... 143

Figura 83: Aspecto visual amostra 111 observa-se uma camada de óxido, quebradiça, na superfície com coloração alaranjada. Máquina digital aumento menos que 10x. . 145

Figura 84: (a) Aspecto da amostra "111" sem ataque metalográfico apresentando a morfologia das inclusões. Microscopia óptica 100x. (b) observa-se a variação nos tamanhos de grão ferríticos equiaxiais. Nota-se também a presença inclusões de escória alongada "estrutura com coloração preta". Ataque Nital 2% 5 segundos, microscopia óptica 200x 146

Figura 85: Detalhe da inclusão multifásica encontrada no material, composta por : Ponto 1 é ilmenita, ponto 2 wustita, ponto 3 uma matriz amorfa e o ponto 5 é composto por um silicato..... 147

Figura 86: a -Teores de FeO e SiO₂ nas inclusões de escória de todo conjunto de amostras analisado; b – Relação entre os teores de FeO e SiO₂ nas inclusões de escória das amostras de Sítio de Ipanema; c - Relação entre os teores de FeO e SiO₂ nas inclusões de escória das amostras do Sítio Sardinha. 149

Figura 87: a -Teores de SiO₂ e Al₂O₃ nas inclusões de escória de todo conjunto de amostras analisado; b – Relação entre os teores de SiO₂ e Al₂O₃ nas inclusões de escória das amostras de Sítio de Ipanema; c - Relação entre os teores de SiO₂ e Al₂O₃ nas inclusões de escória das amostras do Sítio Sardinha. 150

Figura 88: a -Teores de MgO e Al₂O₃ nas inclusões de escória de todo conjunto de amostras analisado; b – Relação entre os teores de MgO e Al₂O₃ nas inclusões de escória das amostras de Sítio de Ipanema; c - Relação entre os teores de MgO e Al₂O₃ nas inclusões de escória das amostras do Sítio Sardinha. 151

Figura 89: a -Teores de CaO e K₂O nas inclusões de escória de todo conjunto de amostras analisado; b – Relação entre os teores de CaO e K₂O nas inclusões de escória das amostras de Sítio de Ipanema; c - Relação entre os teores de CaO e K₂O nas inclusões de escória das amostras do Sítio Sardinha. 152

Figura 90: Gráfico da relação entre os anos da exploração do minério de ferro no morro de Araçoiaba em função do tipo de processo de redução empregado..... 153

Figura 91: Digrama de fase pseudo ternário mostrando as possíveis fases que se formam em equilíbrio em uma faixa de temperatura entre 1148° e 1900° para o sistema $\text{SiO}_2\text{-FeO- Al}_2\text{O}_3$ e do sistema $\text{SiO}_2\text{- CaO-Al}_2\text{O}_3$ [83] 167

Figura 92: Tratamento dos dados, usando a regressão linear sem passar pela origem; a e b) Teores de SiO_2 e Al_2O_3 nas inclusões de escória; c) e d) Teores de CaO e K_2O encontrados nas inclusões de escória; e) e f) Teores de MgO e Al_2O_3 encontrados nas inclusões de escória. As Figuras 94 B, D e F contêm duas retas relativas a conjuntos de amostras agrupadas. 172

Figura 93: Tratamento dos dados, regressão linear passando pela origem; a e b) Teores de SiO_2 e Al_2O_3 nas inclusões de escória; c) e d) Teores de CaO e K_2O encontrados nas inclusões de escória; e) e f) Teores de MgO e Al_2O_3 encontrados nas inclusões de escória. As Figuras 95 B, D e F contêm duas retas relativas a conjuntos de amostras agrupadas. 175

Figura 94: Relação FeO versus SiO_2 para determinação da microestrutura do material com base na composição química da inclusão de escória, conforme Buchwald et. al.[3]..... 179

Figura 95: a - Diagrama para distinção entre processo de redução direta e indireta para todo conjunto de amostras analisado; b – Diagrama para distinção entre processo de redução direta e indireta para as amostras do Sítio de Sardinha; c - Diagrama para distinção entre processo de redução direta e indireta para as amostras do Sítio de Ipanema [1]..... 182

Sumário

1. Introdução.....	26
2. Revisão bibliográfica.....	29
2.1 O minério de ferro	29
2.1.1 Hematita, magnetita e ganga.....	30
2.2 A redução do minério	31
2.3 Formação da escória.....	35
2.4 Tipos de Redução e Refino	37
2.4.1 Redução direta	38
2.4.2 Redução Indireta - Alto Forno	40
2.4.3 O Refino.....	40
2.5 Diagrama de fases Fe-C “Ferrita, cementita e grafita”	41
2.5.1 Solidificação e a microestrutura.....	43
2.5.2 Conformação mecânica	45
2.6 Evolução histórica da siderurgia no mundo e no Brasil.....	46
2.6.1 Sítio Afonso Sardinha, episódio histórico antes de 1810	48
2.6.2 Real Fábrica de Ferro São João Ipanema	51
2.7 Arqueometalurgia	56
2.7.1 Arqueometalurgia no Brasil	57
2.7.2 Arqueometalurgia no PMT-EPUSP	59
2.8 Inclusões de escória.....	60
2.8.1 Relações e proporções da composição química	67
2.9 Estatística.....	77
3 Objetivos.....	82
4 Materiais e métodos.....	83
4.1 Amostras	83

4.1	Análise metalográfica	91
4.2	Estereologia	92
4.3	Fração de pontos	93
4.4	Microanálise Química.....	94
4.4.1	Correção ZAF	96
4.5	DRX – Identificação do minério.....	99
4.6	Tratamento estatístico	102
5.	Resultados.....	104
5.1	Caracterização de amostra de minério (Amostra 74).....	104
5.2	Caracterização de amostra de minério (Amostra 98).....	107
5.3	Amostra de escória (amostra 81)	110
5.4	Segunda Amostra de escória (amostra 87)	113
5.5	Amostra 82.....	117
5.6	Amostra 99.....	121
5.7	Amostra 84.....	124
5.8	Amostra 85.....	127
5.9	Amostra 26.....	130
5.10	Amostra 25.....	132
5.11	Amostra “gusa”.....	135
5.12	Amostra 106 Sardinha.....	137
5.13	Amostra 107.....	140
5.14	Amostra 111	145
5.15	Sardinha versus Ipanema	148
6.	Discussão.....	153
6.1	Minério	154
6.2	Gusa.....	155
6.3	Escória.....	156
6.3.1	Escória de Ipanema.....	157
6.3.2	Escória do sítio Sardinha.....	160
6.3.3	A composição química das inclusões de escória.....	161
6.4	Discussão dos resultados da análise estatística	168

6.5	Correlações entre a microestrutura, composição química e os possíveis processos de fabricação.	178
6.5.1	Microestrutura da fração metálica.....	178
6.6	Processo utilizado	179
7	Conclusões	184
8	Referências.....	186

ANEXOS

ANEXOS 1. Tabela resumo da análise estatística

ANEXOS 2. Carta de autorização de retirada de dez amostras

ANEXOS 3. Relatório de ensaio do minério realizado no IPT N°1044950-203

1. Introdução

A microestrutura dos objetos ferrosos, produzidos antes do século XX, contém grande quantidade de inclusões não metálicas chamadas de inclusões de escória, por conterem óxidos que são resíduos dos processos de fabricação [1-5]. Este trabalho pretende examinar a microestrutura destes objetos ferrosos recolhidos em diferentes locais no entorno do morro de Araçoiaba, (localizado em Sorocaba, estado de São Paulo), e a partir da análise química e microestrutural das inclusões não metálicas, buscar identificar o provável processo de fabricação e sua possível datação.

Arqueometalurgia é o estudo do metal antigo em artefatos, da tecnologia empregada para conformá-lo, e das formas com que as antigas sociedades processavam minérios. O estudo visa compreender a história e evolução da tecnologia aplicada ao metal, ao mesmo tempo em que o arqueometalurgista procura aprender mais sobre as pessoas que confeccionaram e usaram instrumentos desse material. Outro aspecto explorado é a compreensão do contexto econômico e social em que o ferro era produzido [6-7].

Esse ramo da ciência também pode ajudar a responder perguntas sobre a especialização do ofício com o metal, os efeitos que a tecnologia teve sobre as sociedades, o nível de interação entre as culturas e a força necessária para estabelecer essas mudanças[6-7]. A arqueometalurgia é uma vertente da arqueometria, (que é o uso de métodos científicos para o estudo de materiais arqueológicos [6-7]), e também incorpora outras áreas como: a geologia, etnografia, história, química e ciência dos materiais. Alguns trabalhos chegam até a reconstruir os antigos processos como os fornos (redução do minério), a condução de experiências e a análise de metais e escória (escória da redução e forjamento) [6-8].

Com isso foi possível descobrir que, durante o período que antecede o século XIX, uma parte das operações metalúrgicas, referentes à obtenção de ferro, realizava-se abaixo da temperatura de fusão do metal (redução direta do minério e a etapa de refino do gusa no processo indireto)[9], e nesses tipos de produção as partículas não metálicas permaneciam presas à matriz metálica do material. Estas partículas chamadas de inclusões de escória “IE” contêm vários compostos do sistema metalúrgico, que não foram reduzidos ou, que vêm da re-oxidação de diversos elementos durante o processo. Assim, a composição das IE em um artefato arqueológico será influenciada de um lado pela composição dos diferentes materiais colocados no sistema (minério, cinzas de carvão, paredes dos fornos, fluxantes, etc), e por outro lado, pelos processos de fabricação do ferro que dependem das condições termodinâmicas e cinéticas das reações [1-5].

Os processos responsáveis pela formação das inclusões costumam ser complexos, por conta do número de fatores que podem influenciar a sua composição final. Além disso, existe uma alta variabilidade nas composições químicas das inclusões em um dado artefato arqueológico. Por esse motivo poucos resultados, em comparação com o potencial deste tipo de análise, haviam sido explorados e publicados até a divulgação do artigo de Buchwaldem 1998 [3].

Outro fator que contribui para resultados escassos é o de que a análise do teor de cada composto isoladamente, não fornece dados claros o suficiente sobre as variáveis do processo de fabricação [1]. Para a melhora do resultado é necessária uma análise metalográfica e um tratamento estatístico, para buscar identificar e separar as inclusões de diferentes origens, criados em diferentes estágios da sequência de produção [1-5].

Pensando nos possíveis leitores não metalúrgicos deste texto, a revisão bibliográfica aborda uma caracterização simples dos minérios de ferro, das reações químicas que transformam o minério em ferro metálico e que formam

as escórias dos dois principais possíveis processos, as reduções diretas ou indiretas.

O Engenho de Ferro de Afonso Sardinha e a Real Fábrica de Ferro de São João de Ipanema são importantes episódios da história do Brasil. O início da fabricação de ferro no Brasil em 1590, com Sardinha, e a relevância do projeto siderúrgico do governo de D. João VI para a história das ideias econômicas no Brasil, a consolidação da arqueologia industrial como disciplina autônoma, a participação tecno-científica de personalidades como José Bonifácio e Varnhagen nessa história, a boa preservação dos prédios da Fábrica e a disponibilidade de um número significativo de objetos relacionados ao empreendimento justificam ter como objetivo desta dissertação de mestrado o exame de alguns desses objetos à luz da recente literatura internacional sobre a análise metalográfica das inclusões não-metálicas dos objetos de ferro, trazendo informações elucidativas sobre o processo empregado neste empreendimento.

2. Revisão bibliográfica

2.1 O minério de ferro

O minério de ferro é o material usado para extração do ferro metálico de forma econômica. Os principais tipos encontrados na natureza são: a hematita " Fe_2O_3 ", magnetita " Fe_3O_4 ", limonita " $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ " e a siderita " FeCO_3 ".

Os tipos mais importantes são os hematíticos e magnetíticos. No Brasil a maioria dos minérios são hematíticos contendo aproximadamente 70% de ferro e pouca impureza, apresentando a composição química Fe_2O_3 .

Uma morfologia típica do minério de ferro é a formação bandeada de ferro (*banded iron formation, BIF*), que é um termo aplicado a uma rocha sedimentar onde o minério de ferro é encontrado. Este mineral é composto por camadas alternadas, na qual uma faixa é rica em sílica e alumina, e a outra é rica em óxido de ferro. As camadas de óxido de ferro são geralmente compostas por magnetita e hematita [10-13].

Figura 1: Aspecto visual de um minério bandeado coletado no interior do estado de Minas Gerais.

A maior parte do minério de ferro extraído é utilizada na produção de aço. Essa atividade ocorre em cerca de cinquenta países, mas apenas sete são responsáveis por aproximadamente três quartos de toda produção mundial. Austrália e Brasil dominam as exportações mundiais de minério de ferro, cada um com cerca de um terço do total das exportações.

2.1.1 Hematita, magnetita e ganga

2.1.1.1 Hematita

A hematita é um mineral constituído por óxido de ferro, em suas variações de cores existem as tonalidades que vão desde a prata ao marrom avermelhado. Sua fórmula estequiométrica é Fe_2O_3 , que é composta por 70% mássica de ferro e 30% de mássica de oxigênio. Nesse óxido, os íons ferro tem valência +3.

O minério hematítico (Fe_2O_3) pode conter algumas impurezas como SiO_2 , P_2O_5 e Al_2O_3 . A hematita- α apresenta uma estrutura cristalina hexagonal compacta (HC), e a maior relação oxigênio/ferro em peso.

Há também os itabiritos (formações ferríferas bandeadas), que são compostos por hematita (Fe_2O_3) e sílica, eles constituem os maiores depósitos de minério de ferro do Brasil, razão pela qual a hematita é a mais importante do país.

2.1.1.2 Magnetita

A magnetita é do tipo mineral óxido de ferro, Fe_3O_4 , que contém 73% de mássica ferro e 27% de mássica oxigênio, apresenta uma estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC). É atraída por ímãs e pode ser, em circunstâncias particulares de tamanho de grão e história geológica, também

um ímã natural. É composta por íons de ferro de valência +2 e +3, representada pela fórmula molecular Fe_3O_4 . Faz parte do grupo dos espinélios, cuja fórmula-padrão é $(\text{X})(\text{Y})_2\text{O}_4$, onde X representa cátions, que ocupam posições tetraédricas, e Y cátions, que ocupam posições octaédricas[10-13]. No caso da magnetita (Fe_3O_4), o metal X é o Fe^{+2} e o metal Y é o Fe^{+3} . A origem de seu nome tem a ver com a região de sua descoberta, que é chamada Magnésia e está localizada na Grécia.

2.1.1.3 Ganga

A ganga é a parte correspondente às impurezas no minério, sem nenhum valor comercial. No minério hematítico é comum encontrar os seguintes minerais: quartzo " SiO_2 ", caulinita " $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ", gibbsita " $\text{Al}(\text{OH})_3$ " e argilo-minerais - constituída por silicatos de alumínio hidratados, feldspato, quartzo, carbonatos e micas. Baixos teores de ganga reduzem o volume de escória, estimulam a produtividade e colaboram na redução do consumo de coque dos altos fornos modernos[10-13].

Tanto a hematita, quanto a magnetita podem conter elementos químicos dissolvidos em sua estrutura cristalina, substituindo os íons de ferro +2 e +3. É o caso do fósforo e do titânio, por exemplo.

2.2 A redução do minério

A redução do minério de ferro é um processo termoquímico resultante da reação entre o monóxido de carbono " CO ", (o agente redutor), e o óxido de ferro " Fe_xO_y ". A reação consiste na retirada dos átomos de oxigênio, que estão inicialmente ligados aos óxidos de ferro[10-13], e pode ser descrita pela seguinte equação de equilíbrio:

- Redução de hematita, onde se nota que o gás redutor CO transforma a hematita em magnetita ao roubar oxigênio e formar CO₂:

- Redução de magnetita:

- Redução de wustita, na última etapa da redução o gás redutor CO transforma wustita em ferro metálico, formando CO₂:

Monteiro Lobato descreveu, em 1931, a reação de redução com seu estilo antropomórfico de explicar a natureza:

"Minério de ferro é um óxido de ferro sem nenhuma utilidade para o homem enquanto nesse estado. Para que se torne útil havemos de separar o ferro do oxigênio. (...) Fazer ferro passou a ser isso: - contrariar a afinidade dos dois elementos, divorciá-los, romper um equilíbrio de milhões de anos. O oxigênio, porém, nunca se conforma com isso e vingá-se. Reage sem cessar e com paciência de beneditino desfaz lentamente a obra do homem."

...

"Como sob a ação do álcool o homem mais sisudo faz coisas que jamais faria em estado sóbrio, assim sob a ação inebriante do calor o pobre oxigênio perde a cabeça e troca a sua ligação de milhões de anos com o ferro por um "rabicho" de momento. (...) Esse gás-sereia com que o homem rompe o velhíssimo matrimônio é o monóxido de carbono"[14].

- O CO_2 gerado nessa equação pode se regenerar em CO, se houver carbono disponível, através da reação de Boudouard:

O diagrama de equilíbrio C-O-Fe, da Figura 2, mostra os campos de estabilidade das diferentes formas de ferro (Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , wustita, óxido líquido, ferro alfa, ferro austenítico - contendo diferentes teores de carbono-, ferro delta e ferro líquido), dependendo da temperatura e da composição da atmosfera gasosa presente medida pelo “potencial redutor” na proporção das pressões parciais dos gases CO e da soma de CO + CO_2 . Os campos de estabilidade são limitados pelas curvas de Chandron, que representam os equilíbrios químicos entre as espécies dominantes nos campos vizinhos e na atmosfera.

Por outro lado, se houver carbono disponível no ambiente, a composição química da atmosfera em cada temperatura tenderá a uma proporção de equilíbrio $P_{\text{CO}}/(P_{\text{CO}}+P_{\text{CO}_2})$ dada pela curva da equação de Boudouard, $2\text{CO}=\text{C}+\text{CO}_2$, no mesmo gráfico.

O diagrama mostra que, na temperatura de 900°C , se houver carbono presente, a curva de Boudouard prevê que a atmosfera será bem rica em CO, com uma proporção de $P_{\text{CO}}/(P_{\text{CO}}+P_{\text{CO}_2})$ de 0,95. Além disso, com esse potencial redutor, o gráfico mostra que a atmosfera será capaz de produzir ferro austenítico com teor de carbono acima de 0,3%.

Representado pelas curvas de Boudouard, sobreposto às curvas de Chandron, o gráfico mostra que para redução da wustita é necessário um gás de alto potencial redutor, dado pela razão entre as pressões parciais $\frac{P_{\text{CO}}}{P_{\text{CO}}+P_{\text{CO}_2}}$ [15].

Figura 2: Diagrama de oxiredução construído a partir da equação de Boudouard, responsável por definir o equilíbrio entre o carbono e as suas fases gasosas CO e CO₂, superposto aos campos de estabilidade dos óxidos de ferro e o ferro metálico.

O diagrama também aponta que, quando o potencial redutor é suficientemente alto, o ferro dissolve carbono do CO. Uma observação que complementa o gráfico é que, quando a temperatura está acima de 1150°C e o potencial redutor é próximo de um, é possível obter ferro no estado líquido. Quando a reação ocorre no interior do forno o gás que é liberado, após a reação do CO com a wustita, reage com a magnetita e com a hematita, pois, eles necessitam de menor potencial redutor. Assim, como o óxido de ferro é reduzido em relação ao potencial redutor do gás e devido a alta temperatura, outros óxidos também sofrem reações diversas quando o minério está no interior do forno, como pode ser observado a baixo[11, 13, 15-16]:

A partir de 970°C ocorre a calcinação do calcário, caso ele esteja presente:

A partir de 1200°C inicia-se a redução dos óxidos de manganês, de silício e de fósforo:

Se houver reação do FeO com o SiO₂, acima de 1178°C, há a possibilidade de formação de escória contendo esses dois óxidos. O diagrama FeO-SiO₂ descreve os equilíbrios existentes em função da composição química e da temperatura[11, 13, 15-16]:

Figura 3: Diagrama de fases pseudobinário FeO-SiO₂ mostrando possíveis fases formadas para este sistema, com temperaturas superiores a 1100°C[17].

2.3 Formação da escória

A escória é um subproduto do processo de redução, composta por uma mistura de óxidos que se forma quando parte dos óxidos de ferro mais a ganga, e parte dos tijolos refratários e as cinzas do carvão atingem uma temperatura acima de

1200°C, fazendo com que estes óxidos reajam entre si e formem fases líquidas. Os óxidos de silício, alumínio e cálcio, quando isolados, possuem alto ponto de fusão (1710°C -2800°C), mas quando combinados entre si podem fundir-se em temperatura bem menor (1200°C -1400°C). O material fundido forma um líquido de baixa densidade, que sobrenada o metal fundido protegendo o banho da atmosfera externa. As propriedades da escória estão diretamente ligadas aos teores de SiO_2 , CaO , Al_2O_3 e MgO . Quando se encontram na escória altos teores de CaO , ela se torna ótima para a retirada do enxofre dissolvido no ferro, mas apresenta baixa fluidez e alta viscosidade. Escórias com teores intermediários de SiO_2 e Al_2O_3 apresentam alta fluidez e baixa viscosidade o que facilita sua retirada do banho. O diagrama de fases apresentado abaixo mostra que, para determinadas composições de escória, as temperaturas de formação das primeiras fases sólidas podem mudar, portanto dependendo da temperatura do processo fases diferente podem ser formadas[11, 13, 15-16]:

Figura 4: Diagrama ternário $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, mostrando os campos de formação das primeiras fases sólidas[17].

2.4 Tipos de Redução e Refino

John Percy classificou a redução do minério de ferro em dois tipos de processo: redução direta e redução indireta[18].

2.4.1 Redução direta

A redução direta é o processo de redução do minério de ferro no estado sólido, onde o produto final é o ferro esponja, que é um agregado de ferro metálico mais a escória. A temperatura nesse processo é inferior a 1250°C, suficiente para formar uma escória fundida, mas, insuficiente para fundir o ferro, que fica no estado "sólido". Atualmente a escória é separada do ferro esponja na fusão de ambos em forno elétrico, em temperaturas acima de 1600°C. Antes do século XX, entretanto, a escória era separada do ferro por forjamento, quando a escória líquida era expelida do interior do metal sólido por compressão.

Um dos modelos mais antigos de processos de redução direta consistia em fazer um buraco na terra, ou um forno aberto, e misturar o minério, geralmente um óxido, com o carvão e queimar este, produzindo o vento com um abano ou insuflador[11, 19].

A literatura usa muitos nomes para os fornos de redução direta, usados até o século XIX, dependendo da sua construção, sua forma, ou de sua maneira de adicionar minério e carvão ou de insuflar ar. Deve-se evitar o uso genérico da expressão "forja catalã" para esses fornos, reservando essa denominação para aqueles que usavam, como insuflador de ar, a trompa d'água[20]. A literatura brasileira tradicionalmente adota a nomenclatura "forno de cadinho" ou "forno rústico, proposta pelos professores estrangeiros que vieram dar aulas na Escola de Minas de Ouro Preto [21]. Mais recentemente alguns autores tem usado "forno de lupa", certamente numa tradução do inglês "*bloomery furnace*" que tem a vantagem de referir-se mais claramente ao produto metálico da redução direta, a lupa (em inglês *bloom*, em francês *Loupe*, em alemão *Lupe*). Lupa é a massa esponjosa de ferro metálico com baixo teor de carbono e alguma escória em seu interior, resultado da redução direta do minério de ferro.

A figura 5 descreve um exemplo de forno de redução direta em que o minério era introduzido em pedaços à contra-vento: a calcinação ocorria na região 1; os fenômenos de redução dos óxidos, na região 2; a liquefação da ganga e formação da escória, na região 3; e, finalmente, a redução, a intensa carburação se exerciam simultaneamente com grandes atividades redutoras, formando ferro metálico, na região 4. Se o minério fosse introduzido sob a forma de finos, ou crosta ustulada, a calcinação e a redução dominavam em A, cerca de 20 cm abaixo da superfície do rebordo superior da fornalha: em B, região que desce a 50 cm em da superfície citada, os fenômenos característicos eram os de redução e escorificação; em C, região que compreende o banho de escórias, a redução e a liquação eram desenvolvidas.

Figura 5: Esboço de forno de lupa. Os símbolos da figura serão explicados no texto[22].

A lupa era retirada quente do fundo do forno e seguia para a remoção de escória, por forjamento.

2.4.2 Redução Indireta - Alto Forno

A chamada “redução indireta” é um processo que ocorre em duas etapas, gerando metal líquido com alto teor de carbono na primeira fase, e obrigatoriamente uma etapa de refino para diminuir o teor de carbono, numa segunda fase. É possível que a origem do nome da redução tenha vindo dessa fase, que foi utilizada como expressão pela primeira vez por John Percy, o primeiro professor de metalurgia na Inglaterra, em seu livro de 1864[23].

Genericamente chama-se de “alto-forno” o equipamento que produz o metal líquido, conhecido como ferro gusa. A versão européia do alto forno foi desenvolvida em meados do século XII, quando a altura do forno foi estendida, e com isso, o tempo de permanência do ferro no interior do forno aumentou, permitindo maior absorção de carbono pelo ferro, reduzindo seu ponto de fusão. [11, 13, 15-16, 24].

O ferro gusa é uma liga metálica composta por ferro, carbono, manganês (Mn), silício (Si), fósforo (P) e enxofre (S). Dada sua microestrutura, resulta em um produto frágil, sem ductilidade. Por conta destas propriedades mecânicas, o ferro gusa é submetido a uma segunda etapa de processo, o refino, que consiste em refundi-lo para retirada de suas impurezas, formando assim o aço[25].

2.4.3 O Refino

No caso da redução direta, a etapa de refino tinha como objetivo eliminar a porosidade pela compactação da lupa por forjamento e também expulsar as inclusões não metálicas do interior da massa metálica.

Na redução indireta, que parte do ferro gusa produzido pelo alto-forno, o objetivo é reduzir o teor de carbono do ferro gusa de 3 para praticamente zero por cento, e freqüentemente também eliminar parte do teor de fósforo que o

metal pode conter. Para isso o ferro gusa é reaquescido, funde e reage com o oxigênio do vento e da escória. Ao perder carbono, aumenta o ponto de fusão da liga, que se solidifica prendendo em seu interior uma quantidade de escória. A remoção da escória se dá por expulsão no forjamento, e nunca é completa.

2.5 Diagrama de fases Fe-C “Ferrita, cementita e grafita”

O estudo da constituição e da estrutura dos aços e das ligas ferrosas em geral, deve iniciar-se pelo diagrama de equilíbrio ferro-carbono, porque as fases presentes no sistema binário simples de Fe-C persistem em aços complexos. O diagrama de fase apresenta a microestrutura dentro de um material como uma função da composição química (porcentagem “%” mássica dos elementos de liga) pela temperatura, colaborando na compreensão da história térmica do material. As diferentes microestruturas representadas num diagrama influenciam diretamente nas diferentes propriedades mecânicas, que este material apresenta.

O diagrama de fases ferro carbono (Fe-C), comumente observado, representa o equilíbrio metaestável entre ferro e carboneto de ferro (cementita). A cementita é um composto intermetálico de elevada dureza, constituído por 6,7% de carbono, sua fórmula estequiométrica é Fe_3C , (formada por uma reação metastável).

O maior campo monofásico visto no diagrama é ocupado pela fase ferro γ (austenita), dada a maior solubilidade do carbono na austenita, que é de aproximadamente 2% a 1147°C , quando comparado com a do carbono no ferro α (ferrita), que é de 0,02%C a 738°C . O elevado grau de solubilidade do carbono na austenita é de extrema importância quando se deseja obter melhores propriedades mecânicas do aço. De igual modo, o campo da fase δ é

muito restrito, entre 1390°C e 1534°C, e desaparece por completo quando o teor de carbono atinge 0,5% em peso.

Figura 6: Diagrama de fases binário FeC[26].

Quando o aço, contendo mais que 0,5%C, é solidificado a primeira fase sólida que se forma é a austenita. Na medida em que, a temperatura cai abaixo da linha A_3 , grãos de ferrita são formados. Estes grãos de ferrita tendem a crescer conforme a queda da temperatura, fazendo com que o restante da austenita torne-se rica em carbono. Na temperatura de 723°C, o restante da austenita, que agora contém 0,76% de carbono, se decompõe originando perlita. Isto ocorre porque nesta temperatura (723°C) a austenita, composta por 0,76% de carbono, atravessa um ponto invariante onde ocorre a reação eutetóide. Nesta reação a austenita (Fe_γ) é transformada em camadas alternadas de ferrita

$\text{Fe}(\alpha)$, com (0,022% em peso de carbono), e cementita (Fe_3C , com 6,7% em peso carbono). A microestrutura resultante é uma mistura de grãos brancos de ferrita e colônias mais escuras de perlita, o aquecimento ocorre basicamente com a mesma reação, porém, no sentido inverso.

Figura 7: Esquema e microestrutura lamelar de uma perlita, presente em um aço carbono com 0,8%, tratado a 600°C por 14 segundos. Microscópio eletrônico de transmissão[27].

2.5.1 Solidificação e a microestrutura

A solidificação consiste na transformação de fase do metal, que passa do estado líquido para o estado sólido. Esta pode ser dividida em duas etapas: a primeira é a de nucleação, onde ocorre a formação de núcleos estáveis dispersos no líquido. A segunda etapa é a de crescimento, onde os átomos do metal se organizam formando uma estrutura cristalina em grãos.

Figura 8: Processo de solidificação vista em escalas de aumento diferentes, apresentando crescimento dendrítico [28].

A solidificação inicia-se pelo processo de nucleação, que é continuada pelo crescimento subsequente. As condições subjacentes à frente de solidificação subresfriada dos metais e ligas, muitas vezes, levam ao crescimento dendrítico, que é um padrão típico de solidificação direcional. O transporte de calor e massa na interface líquido/sólido durante o crescimento dendrítico determina as condições de propagação da frente de solidificação, este crescimento ocorre pelo acoplamento de mais e mais átomos na interface sólido-líquido. Uma vez que tenha ocorrido a nucleação, prossegue o movimento de uma interface, este processo pode gerar calor, se a entalpia do sólido é menor do que a do líquido. O acúmulo de soluto e de calor junto à interface (sólido/líquido) pode levar a situações em que o líquido existente nesta região seja super-resfriado, assim sendo, a interface líquido/sólido torna-se instável formando dendritas. Uma dendrita tende a ramificar-se porque a instabilidade da interface aplica-se em todos os pontos ao longo de sua frente de crescimento, que tende a ocorrer ao longo das direções $\langle 100 \rangle$ para metais cúbicos. A partição do soluto, entre sólido e o líquido, é afetada pela taxa de crescimento, quanto maior a partição, maior a velocidade de crescimento, por outro lado, altas velocidades de

crescimento podem conduzir a uma alteração no modo de solidificação, o que resulta na formação de fases de fora do equilíbrio.

Figura 9: Mudança na morfologia da interface de uma solução de acetona-succinonitrila 4%, em que é possível observar um crescimento dendrítico[28].

Esse fenômeno ocorre na solidificação do ferro, e no interior das inclusões de escória.

2.5.2 Conformação mecânica

Entre os processos de produção de artefato metálico está o processo de conformação mecânica, que pode ser a frio ou a quente. O processo a frio consiste em aplicar uma tensão mecânica, que deve ser superior ao seu limite de escoamento para causar, no material, deformação plástica que muda sua forma. Os processos de conformação mecânica podem ser classificados em:

- Forjamento: conformações por esforços compressivos impostos por um martelo ou prensa.
- Laminação: conjunto de processos em que o material passa através da abertura entre cilindros que giram, modificando-lhe (em geral reduzindo) a seção transversal.
- Trefilação: redução da seção transversal de uma barra, fio ou tubo, “puxando-se” a peça através de uma ferramenta (fieira, ou trefila) com forma de canal convergente.
- Extrusão: processo em que a peça é “empurrada” contra a matriz conformadora, com redução da sua seção transversal. A parte ainda não extrudada fica contida num recipiente ou cilindro.

Estes processos ainda podem ser classificados em: trabalho a quente e a frio. Uma característica típica da conformação a frio é a morfologia alongada das microestruturas do material, que é deformada plasticamente adquirindo esta forma. No processo de conformação a quente o material é aquecido para facilitar a movimentação da discordância, reduzindo a sua resistência mecânica. Em seguida é aplicada uma tensão, porém como o material está aquecido, os grãos deformados se recristalizam assumindo a forma equiaxial, no entanto, com um tamanho reduzido.

2.6 Evolução histórica da siderurgia no mundo e no Brasil

A tradição historiográfica data o início do uso do ferro, em quantidades significativas, por volta do século XIII AC pela cultura hitita, na região em que hoje está situada a Turquia[29]. A Inglaterra também teve um grande destaque na história da siderurgia, pela produção de grandes quantidades de ferro gusa a partir de coque de carvão mineral, no século XVIII [12, 30].

O desenvolvimento da metalurgia na época pós-medieval inicial está documentado em alguns livros (Figura 10), sendo os mais populares os de Biringuccio e Agricola. Naquela época os processos de redução direta do ferro ainda dominavam. A siderurgia a carvão mineral, com base no alto-forno, foi uma das bases da revolução industrial iniciada na Inglaterra por volta de 1750.

Figura 10: Exemplos de fornos baixos com foles, onde se observa trabalhadores executando as operações manuais [31].

Antoine Laurent de Lavoisier químico francês, em 1772, derrubou a teoria que acompanhava a química desde Aristóteles, tornando-se pai da química moderna (Figura 11). A sua interpretação do fenômeno de combustão, como sendo um processo de oxidação, foi de grande importância para o desenvolvimento tecnológico do processo metalúrgico.

TRAITÉ ÉLÉMENTAIRE DE CHIMIE,

PRÉSENTÉ DANS UN ORDRE NOUVEAU
ET D'APRÈS LES DÉCOUVERTES MODERNES;

ANCIEN FIGURE!

Par M. LAVOISIER, de l'Académie des
Sciences, de la Société Royale de Médecine, du
Séminaire d'Agriculture de Paris &c. &c.; de
la Société Royale de Londres, de l'Institut de
Bologne, de la Société Royale de Napoli, de
celle de Philadelphie, Maron, Manchester,
Palaise, &c.

TOME PREMIER.

A PARIS.

Chez CUCHET, Libraire, rue de la Harpe, au
N. 100.

M. DCC. LXXXIX.

Dans le Privilege de l'Académie des Sciences & de la
Société Royale de Médecine.

TABLE OF SIMPLE SUBSTANCES.

Simple substances belonging to all the kingdoms of nature,
which may be considered as the elements of bodies.

Light	New Names.	Correspondent old Names.
		Light.
		Heat.
		Principle or element of heat.
		Fire. Igneous fluid.
		Master of fire and of heat.
		Dephlogisticated air.
		Empyrean air.
		Vital air, or
		Basis of vital air.
		Phlogisticated air or gas.
		Mephitic, or its basis.
		Inflammable air or gas,
		or the basis of inflammable air.

Oxydable and Acidifiable Simple Substances not Metallic.

	New Names.	Correspondent old names.
		The same names.
		Sulphur.
		Phosphorus.
		Charcoal.
		Muriatic radical.
		Fluoric radical.
		Boric radical.

Oxydable and Acidifiable Simple Metallic Bodies.
New Names. Correspondent Old Names.

	New Names.	Correspondent Old Names.
		Antimony.
		Arsenic.
		Bismuth.
		Cobalt.
		Copper.
		Gold.
		Iron.
		Lead.
		Manganese.
		Mercury.
		Molybdena.
		Nickel.
		Platina.
		Silver.
		Tin.
		Zinc.

Soluble Simple Earthy Substances.

	New Names.	Correspondent old Names.
		Chalk, calcareous earth.
		Quicklime.
		Magnesia, base of Epsom salt.
		Calcined or caustic magnesia.
		Barytes, or heavy earth.
		Argill.
		Clay, earth of alum.
		Silica.
		Silicious or vitrifiable earth.

Figura 11: Trabalho escrito por Lavoisier publicado em 1789, considerado o primeiro livro de química moderna.

Nos primeiros processos de redução de minérios era utilizado o carvão vegetal, mas o grande consumo de carvão criava problemas para as comunidades onde os fornos estavam. Carvão mineral é encontrável na natureza, e tornou-se o principal redutor, a partir do século XIX [32]. Inicialmente foi notado que os constituintes voláteis do carvão mineral prejudicavam o processo metalúrgico. Este problema foi resolvido em 1709, quando Abraham Darby I constatou que um aquecimento do carvão elimina as substâncias voláteis do carvão, gera poros e aumenta sua resistência mecânica, transformando-o num produto chamado de carvão-coque, que retém alto teor de enxofre. O coque, por ser duro e poroso, podia suportar um carregamento muito maior, sem sofrer colapsos, possibilitando a construção de fornos maiores e com maior capacidade de produção.

2.6.1 Sítio Afonso Sardinha, episódio histórico antes de 1810

Pedro Taques, escrevendo em 1750, comenta que no final do século XVI, o português Afonso Sardinha, acreditando que encontraria reservas de ouro no

morro de Araçoiaba, descobriu minério de ferro magnetítico no morro de Biraçoiaba, no vale do Rio das Furnas (depois ficou conhecido como Ribeirão do Ferro). A existência de água e de minério de ferro naquele local possibilitou que Afonso Sardinha, juntamente com o seu filho de mesmo nome, ali iniciasse os trabalhos de mineração, instalando fornos próximos a uma das curvas do Ribeirão do ferro [33]. Desde então, várias iniciativas foram realizadas para relatar seu aproveitamento na produção de ferro metálico, por redução através de carvão vegetal e separação da escória por forjamento. As mais citadas na literatura[34-35] são:

- Em 1592, Afonso Sardinha teria produzido ferro em Araçoiaba, segundo Pedro Taques[33]. Em 1599, o sétimo Governador geral do Brasil, Francisco de Souza foi a Araçoiaba visitar as minas e ferrarias de Afonso Sardinha e recebeu uma delas como presente [36]. Eschwege reporta que essas ferrarias duraram até 1629.
- Em 1680-1692 Luiz Lopes de Carvalho obteve licença real para produzir ferro em Araçoiaba [36].
- Entre 1763 -1773, Domingos Pereira Ferreira obteve licença para exploração e, com muitos sócios, estabeleceu uma operação que resistiu pelo menos que dez anos [36].

Quando D. João VI trouxe o governo real para o Brasil acelerou também o projeto de implantar aqui grandes “fábricas de ferro”, trazendo de Portugal os responsáveis pelos altos fornos de Foz D’Alge, os alemães Varnhagen e Eschwege, além de investir no projeto de Manuel Ferreira da Câmara, em Morro do Pilar, Minas Gerais.

No projeto inicial de Varnhagen, de 1810 para Araçoiaba, ele localizou a futura fábrica no melhor local para obter água que acionaria os foles e os martelos,

represando o Rio Ipanema. Com isso, ele distanciou-se três quilômetros do local tradicional, no Vale das furnas, mais próximo do minério, porém, com pouca água disponível.

Varnhagen construiu dois altos fornos geminados, seguindo projeto existente em Foz d'Alge (Portugal) desde 1680. Esses altos fornos iniciaram sua produção em 1818, e continuaram em operação intermitente até 1895, suas ruínas ainda estão bem conservadas na Floresta Nacional de Ipanema.

Enquanto a fábrica de ferro de Ipanema permaneceu bem preservada e de fácil identificação, foi apenas em 1977 que o jornalista José Monteiro Salazar conseguiu encontrar e descobrir as ruínas de construções de pedra (vide Figura 12) no vale das furnas, hoje ribeirão do Ferro e as atribuiu ao forno de Affonso Sardinha [37]. Nos anos 1980, a arqueóloga Margarida Andreatta escavou o local e reuniu objetos metálicos recolhidos em torno das ruínas[35]. Não se sabe ao certo se o local seria de um dos fornos de redução de ferro e, caso fosse, nem de que período seria. Foi feita uma datação por termoluminescência, que propôs 540 $\pm$ 75 anos para fragmentos de cerâmica ali coletada[35]. Apesar das incertezas, o local passou a ser chamado de “sítio Afonso Sardinha” [37], e hoje é parte do roteiro turístico das caminhadas no parque.

Figura 12: Detalhes da área onde se situam as ruínas de uma edificação, onde era produzido ferro. Esta área é composta por quatro seções: forno (A), forja (B), espaço entre a forja e o canal (C), Canal (D), espaço sul da estrutura (E) – Sítio Afonso Sardinha [35].

A tese de doutorado de Anicleide Zequini [35] reúne fotos e informações sobre o trabalho arqueológico da professora Margarida Andreatta, que estudou mais a fundo esse local[35]. A Floresta Nacional de Ipanema preserva os objetos coletados pela professora Andreatta, em jarros de vidro. Dentro de cada jarro algumas peças estão numeradas. Zequini informou que as peças com prefixo 1 foram coletadas no Sítio Afonso Sardinha, enquanto as peças identificadas com prefixo 2 foram coletadas em diferentes pontos do Sítio Ipanema.

2.6.2 Real Fábrica de Ferro São João Ipanema

O sítio histórico da Real Fábrica de Ferro São João do Ipanema está localizado no município de Iperó, no estado de São Paulo. As Figuras 13 a e

b, mostram a localização do morro de Araçoíba, bem como da fazenda de Ipanema.

Figura 13: a) Mapa de satélite mostrando a localização da Fazenda de Ipanema em relação a São Paulo[38]. b) Mapa mostrando a localização do Sítio Afonso Sardinha e da Real Fabrica de Ferro São João do Ipanema. Folheto do IBAMA, sem data e sem escala [35].

A Real fábrica foi fundada em 1810 e está situada aos pés das jazidas de óxido de ferro magnético e hematítico do morro de Araçoiaba (Figura 14-17), ela fazia parte do programa siderúrgico da administração de D. João VI no Brasil [35, 39].

Figura 14: Pintura de Debret, datada de 1827, mostrando a Real Fábrica de Ferro São João do Ipanema. Observa-se a fumaça do forno sueco (à esquerda) e do forno de cementação (à direita) [40].

PLAN sämtlicher Gebäude der Eisenhütte von S^t João de Ipanema.

A. Von den Schweden erbaute Hütte. B. Eisenmagazin. C. Administrations Haus. D. Werkstätte der Zimmerleute. E. Werkstätte der Schleifer. F. Neue Hütte mit 2 Hochofen. G. Feischauer und Hammer. H. Kohlenkäufer. I. Rosthaupf. K. Kalkofen. L. Ziegelbrennerei. M. Sklavenwohnungen. N. Privatwohnungen.

Figura 15 Vista geral da Real Fábrica de Ferro São João do Ipanema mostrando: a) forno Sueco; b) armazém de minério de ferro; c) administração; d) marcenaria; e) forjaria leve; f) altos-fornos; g) forjas de refino; h) armazém de carvão; i) calcinação; k) calcinação; l) olaria; m) casa dos escravos; n) moradia [40].

Figura 16 Perfil dos altos-fornos gêmeos da Real Fábrica de Ferro São João do Ipanema [32].

Figura 17: Altos fornos gêmeos da Real Fábrica de Ferro São João do Ipanema [41]. Originalmente as duas torres eram iguais. A torre da esquerda se assemelha mais ao projeto original que a da direita.

A Real Fábrica de Ferro de São João de Ipanema é um atestado do pioneirismo da siderurgia no Brasil e na América Latina.

Carl Gustav Hedberg, técnico sueco, foi contratado para construir e dirigir a fábrica, trazendo uma colônia de operários, mas acabou construindo fornos de redução direta e refino por forjamento [42-43]. Varnhagen, seu sucessor, construiu os alto-fornos, inaugurando-os ao fundir três cruzeiros, em um de Novembro de 1818, para comprovar o êxito da manipulação do ferro, e posteriormente, refinou o gusa produzindo barras forjadas e outros objetos [42-44].

Entre 1818 e 1895, centenas de toneladas de barras de ferro foram produzidas em Ipanema, pelos métodos de redução direta e redução indireta. Os altos fornos operaram com regularidade em pelo menos três períodos diferentes, associados a seus diretores mais importantes, Varnhagen (1818-1819), Blo em

(1838-1842) e Mursa (1860-1885). Provavelmente ocorreram mudanças de processo ao longo do período. Posteriormente, o local foi usado por diferentes instituições, que eventualmente trouxeram objetos de ferro fabricados em outras regiões. Assim, nem todos os objetos de ferro encontrados naquele local foram necessariamente produzidos ali. Faz parte do objetivo deste trabalho avaliar, com base em técnicas de análise microestrutural, se é possível diferenciar objetos produzidos em Ipanema dos produzidos em outros locais, além de tentar diferenciar os produzidos através de redução direta e indireta [42-44].

2.7 Arqueometalurgia

A arqueometalurgia pode ser entendida como uma das vertentes que compõe o conjunto de métodos analíticos da arqueometria [6].

A arqueometria pode ser definida como o emprego de técnicas de análises quantitativas e qualitativas nos estudos das amostras arqueológicas, podendo ser classificada quanto à aplicação técnica. As seguintes áreas de estudos fazem parte de sua composição [6]:

- Análises físicas e químicas: ex. métodos de datação que fornecem aos arqueólogos a absoluta e relativa cronologia.
- Estudos de artefatos.
- Abordagens ambientais que fornecem informações sobre paisagens, climas passados, flora e fauna, bem como a dieta, nutrição, saúde e patologia de pessoas.
- Métodos matemáticos para o tratamento de dados (abrangendo também o papel dos computadores na manipulação, análise e modelagem das vastas fontes de dados).

- Sensoriamento remoto e sondagem geofísica como aplicativos que compõem uma bateria de técnicas não destrutivas, para a localização e caracterização de recursos enterrados no sítio.
- Ciências da conservação, que envolvem o estudo de processos de decomposição e do desenvolvimento de novos métodos de conservação.

Técnicas como a análise lítica, arqueometalurgia, paleoetnobotânica, palinologia e zooarqueologia também fazem parte da ciência arqueológica.

Os métodos de estudos empregados na arqueometalurgia, para caracterização de artefatos metálicos, podem ser os mesmos métodos utilizados na química analítica. Nestes métodos estão inclusos a análise de massa, densidade, cristalografia e composição química. A maioria dos ensaios é de caráter destrutivo, tais como a espectroscopia de raios-X.

2.7.1 Arqueometalurgia no Brasil

Os estudos arqueometalúrgicos no Brasil, embora já tenham aproximadamente 40 anos, ainda reúnem uma produção pequena, pois poucos grupos têm dedicado seu tempo a esta linha de pesquisa.

Um artigo seminal foi publicado na revista Metalurgia, da ABM, em 1975, abordando a microestrutura de peças metálicas produzidas na fábrica de ferro de Jean Monlevade[17]. Os professores André Tschiptschin e Hélio Goldenstein iniciaram essa abordagem na Escola Politécnica em três artigos no início dos anos 80:

TSCHIPTSCHIN, A. P.; GOLDENSTEIN, H.; GONCALVES, C. R. L.; WOLYNEC, S. Corrosão Gráfica Em Peça de Artilharia do Século XVIII. METALURGIA ABM, v. 37, n. 288, p. 629-635, 1981.

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

LANDGRAF, F.J.G.;TSCHIPTSCHIN, A. P. ; GOLDENSTEIN, H Notas sobre a história da metalurgia no Brasil (1500-1850), ed. UNESP. 1995, São Paulo.[44]

A pesquisadora Guadalupe do Nascimento Campos, (Museu de Astronomia e Ciências Afins, MAST, Brasil), desenvolveu em sua tese de doutorado, intitulada Estudo Arqueometalúrgico de Objetos Metálicos Resgatados de Sítios Históricos do Rio de Janeiro, um estudo arqueométrico, de objetos ferrosos e não-ferrosos, aplicando técnicas de caracterização de materiais (Microscopia Ótica, Microscopia Eletrônica de Varredura, Microscopia Eletrônica de Transmissão, Fluorescência de Raios- X, Emissão de Raios-X por Indução de Partículas). Com isto objetivava caracterizar a composição química, a microestrutura e o método de elaboração dos artefatos. Uma das conclusões propostas, para o objeto metálico ferroso (enxada), refere-se ao seu processamento, afirmando tratar-se de um artefato produzido em ferro pudlado (processado via fundição e forjamento). Este trabalho evidencia a importância da caracterização dos materiais recolhidos em sítios históricos, assim como os coletados nos sítios arqueológicos.[45].

A pesquisadora Anicleide Zequini descreveu as amostras coletadas pela Professora Dr^a. Margarida Davina Andreatta no chamado “sítio arqueológico de Afonso Sardinha” durante o seu doutorado em 2006 [35].

No ano de 2008 o aluno de graduação da escola Politécnica da Universidade de São Paulo Mario Petroni elaborou o trabalho de conclusão de curso intitulado “Arqueometalurgia do sítio de Arraial de São Francisco Xavier”, onde

as amostras metálicas coletadas, em Mato Grosso, foram caracterizadas iniciando a análise das inclusões de escória da EPUSP. [46].

No ano de 1999 a aluna de mestrado Ana Paula de Andrea Dametto orientada da Prof^a. Dra. Ester J. B. Gutierrez da Universidade Federal de Pelotas RS desenvolveu uma pesquisa intitulada "Os metais no patrimônio arquitetônico urbano de Pelotas, RS - 1870 a 1931" onde foi incluído um trecho com uma abordagem arqueometalúrgica de elementos da estrutura metálicas utilizadas nas construções de portões[47].

O Museu de Arqueologia e Etnologia da Universidade São Paulo (MAE-USP) tem desempenhado um papel no cenário nacional de pesquisa de arqueometalúrgicas. No ano de 2012 Lucas P. S. Troncoso desenvolveu a dissertação de seu mestrado com o título "Um estudo arqueometalúrgico dos artefatos resgatados do Arraial de São Francisco Xavier da Chapada", localizado às margens do Córrego Casarão no atual município de Nova Lacerda-MT, pertencente antes ao município de Vila Bela da Santíssima Trindade. Essa região teve um papel relevante na história do desenvolvimento econômico brasileiro, pela grande quantidade de mineração de ouro neste local [48].

2.7.2 Arqueometalurgia no PMT-EPUSP

O grupo de estudos arqueometalúrgicos do departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade de São Paulo "PMT-EPUSP", atualmente conta com dois alunos de iniciação científica, com dois alunos de mestrado e aproximadamente seis professores doutores, que têm dedicado seu tempo para realizar estudos de caracterização de amostras coletadas em sítios históricos. Durante estes trinta e dois anos de estudo arqueometalúrgico foram

escritos aproximadamente quinze trabalhos, entre artigos e trabalhos de conclusão de curso[9, 39, 41-42, 44, 46, 49-57].

2.8 Inclusões de escória

Inclusões de escória (IE) são sempre encontradas dentro de artefatos antigos de ferro, em frações volumétricas que podem exceder 10%. Sua presença está associada a um conjunto de óxidos, parte deles oriundos da ganga do minério, parte das cinzas do carvão, parte do calcário e outros fundentes adicionados. Sua composição química possui potencial para fornecer dados sobre a proveniência desses artefatos. Entretanto, os estudos de composição química de IE realizados anteriormente demonstraram, em sua maioria, serem inconclusivos quanto à proveniência geográfica exata[58]. As inclusões de escória são geradas no refino, que até meados do século XIX era feito principalmente por forjamento. Embora a maior parte da escória seja removida do metal durante o forjamento, uma fração se incorpora na esponja ou na lupa, e permanece no metal através de todas as fases da produção, eventualmente transformada no processo, até que o item final forjado tenha tomado forma.

A operação dos foles que insuflam ar de forma descontínua, variações no tamanho e composição do minério moído e dos fundentes adicionados mais o caminho irregular descendente seguido pelos fragmentos ao longo do eixo do forno, contribuía para grandes variações no potencial de redução e reoxidação em toda a zona, além das correspondentes discrepâncias no metal e nas composições da escória. Equilíbrios locais eram estabelecidos entre o metal e a escória no forno, e tais volumes ficam incorporados na massa sólida durante as operações de forjamento. As inclusões de escória eram então alongadas e, por estarem localizadas no interior do metal, estavam blindadas de oxidação adicional ou redução [3].

Este cenário citado anteriormente é geralmente encontrado em todos os processos de obtenção e conformação do ferro usados até o começo do século XIX. Os óxidos de silício, alumínio, magnésio, cálcio, fósforo, potássio e sódio normalmente presentes nas inclusões de escória baixam seu ponto de fusão, tornando a escória líquida na temperatura de forjamento e, ao solidificar, formam uma fase vítrea contendo esse conjunto de óxidos em solução.

Quando o metal é trabalhado em temperatura relativamente baixa e quando o poder redutor do gás CO/CO_2 é limitado, há formação de um metal de baixo teor de carbono e a escória correspondente mostra-se rica em FeO . Nesse caso, a solidificação da inclusão de escória se inicia pela formação de cristais dendríticos da fase wustita (FeO) no interior da matriz vítrea. No entanto, quando a temperatura de processamento é relativamente alta é forte o potencial de redução do gás CO/CO_2 , a fase metálica se torna rica em carbono e a escória presente neste material fica pobre em FeO . Se houver SiO_2 na carga e, com isso, alto teor de sílica na escória, pode ocorrer presença de fase faialita ($2\text{FeO}.\text{SiO}_2$) no interior da inclusão[3].

Quando se examina a microestrutura de artefatos que foram processados em alta temperatura a escória aparece com fase vítrea sem wustita, e a sua matriz metálica aparece como aço perlítico. A análise dos materiais processados em temperaturas intermediárias mostrou uma microestrutura com uma matriz metálica composta por ferrita/perlita, e as suas inclusões de escórias por uma proporção de wustita/faialita vítrea. Sempre que a redução transforma o FeO da escória em ferro metálico, ela fica enriquecida nos de mais constituintes químicos[3].

Assim, vários tipos de microestruturas de inclusões podem ser formados: aquelas totalmente constituídas por óxido de ferro (FeO), as totalmente vítreas com teores de FeO muito baixo, e as que possuem uma microestrutura polifásica formada por matriz vítrea com fases intermediárias, como faialita

(Fe_2SiO_4), hercynita (FeAl_2O_4) ou fosfatos ou ainda titanatos, dependendo do conteúdo dos diferentes elementos presentes [3].

Para o processo indireto, como inclusões são criadas durante o refino pela oxidação dos elementos provenientes do ferro fundido, elementos que não estavam presentes no ferro fundido não estarão presentes em grande quantidade nas inclusões de escória [59]. Claro que, se por um motivo qualquer, o elemento for introduzido no sistema durante o refino (por exemplo, CaO para eliminar o fósforo do metal), este poderá estar presente na inclusão de escória. Há alguns elementos como Mg e K, por exemplo, que podem ser trazidos pelo carvão vegetal usado no refino. Observa-se que o fósforo pode estar presente na inclusão de escória do processo indireto em quantidades maiores, do que nas inclusões obtidas pelo o processo de redução direta. Isso é explicado pelo fato de que o óxido de fósforo pode ser totalmente reduzido no alto forno. No ferro gusa sólido o fósforo fica concentrado na forma de eutético chamado de “esteadita” (veja Figura 18) [59].

Figura 18: Microestrutura de um ferro fundido cinzento mostrando regiões perlíticas em marrom, esteáticas em branco eferríticas em azul, preto e grafite. Detalhe da microestrutura revelando uma esteadita (veja seta); Ataque Beraha[60].

Segundo Dillmann et al [1] e Buchwaldet.al.[3] o óxido de silício só é suscetível de ser reduzido e dissolvido no gusa quando são atingidas altas temperaturas, o que é mais comum quando o coque é utilizado como combustível.

O teor de manganês é potencialmente um indicador confiável de condições de redução. Segundo os cálculos, assumindo a atividade unitária do carbono e a

pressão parcial de monóxido de carbono para uma atmosfera, um aumento de temperatura entre 1327 °C-1527°C seria capaz de potencializar a recuperação de manganês em 11 vezes. Por isso, dados minérios semelhantes, pode-se esperar que o gusa de alto forno operado em temperaturas maiores pode conter teor de manganês a uma ordem de grandeza maior, que seria esperado numa operação de redução direta. [4].

As Figuras 21 a 25 mostram alguns tipos de microestrutura de inclusões de escória encontradas em artefatos ferrosos, exemplificando como a microestrutura varia com a composição química da escória, dada pelo fator G, que aparece na relação proposta por Buchwald e Wivel, 1998 [3]:

$$G = [(\%CaO + \%Al_2O_3 + \%K_2O + \%MgO) / (\%FeO + \%MnO + \%BaO + \%P_2O_5)] * 100\%.$$

Em geral as inclusões de escória apresentam uma matriz amorfa, rica em SiO₂ e de baixo teor de FeO, podendo ter ainda a presença de outros microconstituintes como: dendritas de wustita (FeO) ou faialita (2FeO.SiO₂), dependendo dos teores de ferro e de silício da inclusão[3]. Buchwald et al.[3] afirmam que, quando os materiais são processados em baixa temperatura, o potencial redutor do gás é baixo e as suas inclusões tendem a apresentar dendritas de wustita (FeO) envoltas em uma matriz vítrea rica em SiO₂. A matriz metálica tende a apresentar baixo teor de carbono, sendo constituída predominantemente de grãos ferríticos. Quando a temperatura de processamento é relativamente alta, maior é o potencial redutor do gás, produzindo escória pobre em FeO e uma matriz metálica mais rica em carbono. Sempre que o alto potencial de redução do processamento promove a transformação da FeO da escória em ferro metálico, ocorre um aumento nos teores dos outros constituintes da escória.

Figura 19: Inclusão não metálica do tipo bifásica com dendritas de wustita (FeO , fase cinza) em matriz vítrea rica em SiO_2 (fase escura). (fator $G = 3,9$). A matriz metálica é constituída de grãos de ferrita. Ferro refinado de 1850.[3]

Figura 20: Detalhe de uma inclusão não metálica do tipo trifásica com dendritas de wustita (FeO , fase branca) em matriz duplex, constituída de faialita (Fe_2SiO_4 , fase cinza) e fase vítrea rica em SiO_2 (fase escura). A matriz metálica é constituída de grãos de ferrita e colônias de perlita (fator $G = 17,0$). Barra de ferro refinado, Noruega, datado de aproximadamente do ano de 1780[3].

Figura 21: Detalhe de uma inclusão não metálica do tipo bifásica constituída de faialita (Fe_2SiO_4 , fase cinza) em matriz de fase vítrea rica em SiO_2 (fase escura). A matriz metálica é constituída de grãos de ferrita e colônias de perlita (fator $G = 22,0$)[3].

Figura 22: Detalhe de uma inclusão não metálica do tipo bifásica constituída de faialita (Fe_2SiO_4 , fase cinza) em matriz de fase vítrea rica em SiO_2 (fase escura). A matriz metálica é constituída de grãos de ferrita e colônias de perlita (fator $G = 120,0$). Machado viking, Dinamarca, datado em aproximadamente do ano de 980[3].

Figura 23: Detalhe de uma inclusão não metálica do tipo monofásica constituída de fase vítrea rica em SiO_2 (fase escura). A matriz metálica é constituída de grãos de ferrita e colônias de perlita (fator $G = 180,0$). Machado viking, Dinamarca, datado de aproximadamente do ano de 980[3].

2.8.1 Relações e proporções da composição química

A composição química das inclusões está ligada a algumas variáveis de processo, que estão associadas com as matérias primas disponíveis localmente (composições químicas do minério, dos refratários dos fornos, dos insumos, dos fluxantes e das cinzas). Essa possível associação é a que permite a hipótese de estabelecer a proveniência geográfica de um artefato arqueológico de ferro.

Blakelock[2] afirma que até o momento nenhum grupo de pesquisa apresentou trabalhos conclusivos de identificação da proveniência destes objetos, visto que outras variáveis como temperatura e características do processamento termomecânico interferem não apenas na quantidade, como também na composição química das inclusões não metálicas, provenientes das escórias de processo.

A fabricação do artefato de ferro pelo processo direto é composta por pelo menos três etapas, onde o metal passa pela redução, refino por forjamento e em seguida, por um forjamento secundário (veja Figura 24).

Figura 24: Fases da produção da lupa até o produto final. Abaixo de cada etapa de processo está descrito o tipo de escória, e logo abaixo estão listados os principais componentes envolvidos na etapa do processo, que podem afetar sua composição química e, conseqüentemente, suas inclusões[2].

A Figura 24 ilustra as etapas do processo de redução direta e as possíveis inclusões formadas em cada etapa, com isto é possível notar que, alguns óxidos têm suas origens em mais de uma fonte presente no processo, impossibilitando o seu uso como rastreador na determinação do processo, ou na origem do material. A Figura 25 compara os teores de alguns óxidos no minério, na escória e no fluxantes.

Figura 25: Composição média dos principais componentes: a) escória (*slag*), fluxantes (*laitiers*) e minérios (*ores*); [59].

No interior de uma mesma amostra, diferentes inclusões de escória podem apresentar diferentes composições. O caso mais gritante é o do teor de FeO das inclusões, que pode variar muito com as condições do forno e da operação. Vários autores já mostraram que há uma relação inversa entre o teor de FeO e o teor de SiO₂ das inclusões de uma mesma amostra[1, 3], como mostra a Figura 26:

Figura 26: Anticorrelação entre teores de FeO e SiO₂ contidos em inclusões de escória, e sua influência sobre o tipo de microestrutura formada[3].

Dada essa variação do teor de FeO, os teores dos outros elementos não podem ser usados como indicador de proveniência. Entretanto, observa-se que relações quantitativas entre os teores de certos óxidos são constantes, num grande número de inclusões de uma amostra, dentro de certos limites estatísticos. Se duas amostras distintas tiverem a mesma proporção entre certos óxidos, seria possível cogitar o estabelecimento de uma “assinatura”. A Figura 29 mostra comparações entre os teores de elementos de baixo teor em amostras de procedências conhecidas, na França [1-4].

Dillmann et al. [59] discutiram as diferenças que devem ocorrer na composição química das inclusões, dependendo do processo de fabricação, direta ou via gusa. Com base nessas informações, eles teceram hipóteses sobre o processo de fabricação a partir de um tratamento estatístico criticável dos resultados de microanálise química das inclusões de escória para cada artefato (exclusão de resultados anormais); e das diferenças de composição química das inclusões entre os diversos artefatos [2]. Para tanto, várias relações entre os constituintes

das inclusões de escória, tais como $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO}/\text{K}_2\text{O}$ e $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ foram levantadas para peças de diversos sítios arqueológicos, propondo-se, deste modo, a assinatura de cada um destes sistemas produtivos através do estabelecimento das razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO}/\text{K}_2\text{O}$ e $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ (veja na Figura 27).

Figura 27: Gráficos bivariantes de compostos não reduzidos nas inclusões de escória de artefatos de sítios arqueológicos (são comparados dados de quatro diferentes proveniências VINP35: *Vincennes Castel*, Cab14: *Cabaret*, Fleur19: *Glückaufmine*), e experimentos de redução direta (Me05 e Oul188.3). Notam-se razões constantes, definindo a assinatura de cada sistema produtivo: a) $\text{wt}\% \text{SiO}_2$ versus $\text{wt}\% \text{Al}_2\text{O}_3$; b) $\text{wt}\% \text{CaO}$ versus $\text{wt}\% \text{K}_2\text{O}$; c) $\text{wt}\% \text{Al}_2\text{O}_3$ versus $\text{wt}\% \text{MgO}$ [1].

Apesar de interessante, os resultados experimentais de Dillmann et al [1] mostram um grande desvio estatístico, mesmo em estudos experimentais de redução direta, causados por pequenas variações no processamento (veja Figura 28). A Figura 28, por exemplo, mostra a variação causada na relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ pela adição de areia (fundente de faialita pela formação de eutético de menor temperatura) durante o processo de forjamento. Já a Figura 29 apresenta o tamanho das inclusões analisadas e como isso pode alterar a relação $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ nas inclusões de escória, sendo outra fonte importante de erro durante obtenção de resultados de microanálise química das inclusões.

Figura 28: Variação experimental da razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{CaO}/\text{K}_2\text{O}$, em amostras de redução direta obtidas experimentalmente[61].

Figura 29: Efeito da adição de areia na relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ das inclusões de escória: a) sem adição; b) com adição de areia[1].

Desaulty et al. [59], por exemplo, trabalhou com a hipótese de que a análise química de elementos traços (que são elementos presentes em pequenas quantidades, neste caso terras raras) das inclusões de escória, usando espectrometria ICPM (*Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry*), poderia ser utilizada na determinação da origem, podendo fornecer informações até mesmo sobre a proveniência dos artefatos de ferro (veja Figura 30).

Figura 30: Comparação da análise de elementos traços de escória, fluxante e minérios de diversas origens: a) Yb versus Ce; (b) La versus Sc; (c) Ce versus Th; (d) Nb versus Y; (e) U versus Th.[59]

O fósforo é reduzido dentro do alto forno e fica concentrado no gusa, sob a forma de eutéticos de fósforo, e é um dos principais elementos desta liga.

Durante o refino, sua maior partedo é oxidada levando, por vezes, a elevados teores de fósforo na inclusão de escória. Poreste motivo, a IE produzida em um forno de refino de gusa pode conter valores significativamente mais altos de óxidos de P do que as inclusões de escórias provenientes do processo direto, em que o P contido é da mesma ordem de grandeza do que o do minério. J.A.Pena [17] realizou análises de escória em artefatos produzidos na forja catalã de Jean Monlevade (veja Tabela 1),seus resultados apresentaram um baixo teor de P_2O_5 , confirmando a hipótese acima.

Tabela 1: Abaixo é possível observara composição de uma escória oriunda do processo direto, analisada por “Penna A. J.”[17]:

Análise média da escória da forja catalã de Jean Monlevade.	
SiO ₂	19,7
Fe	0,3
FeO	56,6
Fe ₂ O ₃	15,8
Al ₂ O ₃	4,4
CaO	0,3
P ₂ O ₅	0,4
(FeO + Fe ₂ O ₃ + SiO ₂) = 100%	
FeO	59,7
Fe ₂ O ₃	16,6
SiO ₂	23,7

Como no processo de redução indireta, durante o refino do gusa, ocorre a reoxidação do fósforo e o ferro migra para o interior da inclusão de escória em forma de wustita (FeO). Dillmann et. al.[1] propôs o gráfico abaixo, com base em dados experimentais de reprodução de processo, onde as composições

químicas permitiam distinguir o processo de fabricação (redução direta e redução indireta) do artefato (veja Figura 31).

Figura 31: Diagrama mostrando a relação entre o teor de P_2O_5 e a razão $(Al_2O_3 + MgO + K_2O)/FeO$ nas inclusões de escória, além da rota de processamento (redução direta *versus* indireta)[1].

Blakelock et al. [2] reproduziram experimentos de redução direta e de refino para explorar as relações entre a composição química das inclusões de escória e as composições químicas dos minérios, além do revestimento de fornos, dos fundentes e dos agentes redutores o resultado deste estudo é observado na Figura 32. Este estudo confirmou a correlação entre as variáveis, mas constatou uma grande variabilidade da composição química das inclusões em cada objeto, atribuindo-a a insuflação de ar descontínua dos foles, às heterogeneidades de tamanho, à composição química do minério e ao seu tortuoso caminho descendente dentro do forno. Blakelock et al. [2] criticaram o tratamento estatístico proposto por Dillmann[1], que exige descarte de até 50% dos resultados. Eles preferem, porém, uma análise qualitativa dos resultados e

o uso de compostos discriminantes como, por exemplo, o MnO que não está presente nos insumos, fluxantes e refratários (veja Figura 32). Blakelock et al.[62] propuseram posteriormente o uso do método de estatística multivariante para analisar de modo mais preciso a origem das diversas inclusões não metálicas, e ainda a proveniência dos artefatos metálicos.

Figura 32: Aqui estão exemplificados os gráficos bivariantes de compostos não reduzidos em inclusões de escória, mostrando a eficácia do teor de MnO para diferenciar as amostras de diferentes minérios, após redução direta, enquanto a relação $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ não permite diferenciar os vários sistemas produtivos[63].

2.9 Estatística

A importância do estabelecimento das “assinaturas de proveniência”, usando correlações lineares entre teores de óxidos nas inclusões, exige um olhar cuidadoso quanto à estatística envolvida nesses cálculos.

Quando a distribuição dos pares de duas variáveis (x e y) aproxima-se de uma reta, chama-se tal relação de linear (Figura 34).

Figura 33: Correlação linear:

- Coeficiente de correlação linear de Person (Equação 1) é a razão entre a *covariância* de duas variáveis pelo produto dos desvios-padrão, de cada uma delas:

$$r^2 = 1 - \frac{\sum \frac{(x_1 - x_m)(y_1 - y_m)}{n-1}}{\sqrt{\sum \frac{(x_1 - x_m)^2}{n-1} \sum \frac{(y_1 - y_m)^2}{n-1}}} \quad (1)$$

Onde r varia entre -1 e 1.

Para testar a significância da correlação, pode-se empregar a distribuição t , de *t-Student* (Equação 2). Que é o valor calculado de t comparado com os valores

críticos da distribuição de t de *Student*, bicaudal. A H_0 é rejeitada (portanto, existe correlação), quando t calculado é maior que t crítico, no nível de significância escolhido ($\alpha < 0,05$):

$$t = r \sqrt{\frac{n-2}{1-r^2}} \quad (2)$$

O R^2 (equação 3) é calculado com a soma dos mínimos quadrados segundo a fórmula a seguir:

$$r^2 = 1 - \frac{\sum (y_i - y_c)^2}{\sum (y_c - \bar{y})^2} \quad (3)$$

y_i = valor inicial da variável y

y_c = componente final variável Y

$\bar{y}$ = componente médio variável Y

O coeficiente de determinação R^2 indica a proporção da variação total na variável dependente y, que é explicada pela mudança da variável independente x. Se R^2 é próximo a 1, isso significa que a variação responde por uma grande percentagem da variação total, então, quanto maior R^2 melhor o ajuste da regressão aos dados observados. No entanto, o R^2 não é o melhor método para ser utilizado quando se desconsidera o intercepto, ou seja, assumir que o valor da variável do eixo Y é igual a zero, já que este faz parte da equação que vimos acima (Equação 3), por este motivo, utilizaremos a análise dos resíduos (ou erro padrão) como técnica para identificar se determinado modelo é aceitável. Este parâmetro calcula-se com:

$$\sigma_y^2 = \frac{1}{n-2} \sum_{i=1}^n (y_i - a - bx_y)^2 \quad (4)$$

Para testar a significância da regressão, pode-se empregar a distribuição F de *Fischer- Snedecor* (Equação 5), onde o quadrado médio é obtido pela divisão da soma de quadrados por seus respectivos graus de liberdade, como aparece na equação a seguir. O valor da estatística F aqui é usado para determinar se esses resultados, com um valor de R^2 alto, ocorreram ao acaso. Se F calculado for maior que o F tabelado $[1,(n-2)]$, rejeita-se H_0 e conclui-se que a regressão é significativa. Consideremos as hipóteses:

$$\begin{cases} H_0 : \beta_1 = \beta_2 = \dots = \beta_p = 0 \\ H_1 : \beta_j \neq 0 \text{ para qualquer } j = 1, \dots, p \end{cases}$$

Calculemos F com:

$$F_0 = \frac{\frac{SQR}{p}}{\frac{SQE}{n-p-1}} \quad (5)$$

Portanto, rejeita-se H_0 se $F_0 > F_{(1-\alpha; p; n-p-1)}$ e se $p - valor = P[F_{p; n-p-1} > F_0] < \alpha$, em que α é o nível de significância $\alpha = 5\%$.

O modelo de regressão linear para os resultados obtidos, - cujo comportamento pode ser expresso por equação do tipo $y=ax+b$, onde x e y são as variáveis da função -, é a inclinação da reta, e b é o intercepto onde a reta corta o eixo da variável y. Deve-se submeter ao teste de significância de seu intercepto para a

verificação do valor obtido, e se o resultado é significativo para esta regressão em estudo. Para realizar o teste, aplica-se o teste t de *Student*, onde é calculado o valor $|t|$ conforme a equação 6. Se o valor obtido for maior que dois ($|t| > 2$), o intercepto é significativo e a regressão linear não pode passar pela origem [13]. Em outro teste de significância do intercepto, calcula-se o valor da probabilidade p (Equação 7) para o nível de significância considerado (0,05), caso $p < 0,05$ o valor do intercepto seja representativo, a regressão linear não poderá passar pela origem.

$$t = \frac{\hat{\beta}_0 - 0}{\varepsilon_{\hat{\beta}_0}} \quad (6)$$

Onde:

$\hat{\beta}_0$: é o valor do intercepto estimado pelo método dos mínimos quadrados;

$\varepsilon_{\hat{\beta}_0}$: é o valor do erro padrão associado à estimativa do intercepto.

$$\varepsilon_{\hat{\beta}_0} = S_e \sqrt{\frac{\sum x_i^2}{n \cdot SXX}} \quad \text{e} \quad SXX = \sum_{i=1}^n x_i^2$$

S_e : é o valor do erro associado ao desvio padrão;

$\sum_{i=1}^n x_i^2$: é o valor da é a somatória dos valores da variável x elevado ao quadrado.

$$p = 2(1 - \text{tcdf}(|t|, df_{\text{Error}})) \quad (7)$$

Onde: TCDF (t, *df*) calcula a menor probabilidade de cauda para *t-Student* de distribuição com *df* graus de liberdade.

O R^2 para regressão linear simples é dada por:

$$R^2 = 1 - \frac{\sum(Y - b_1 X)^2}{\sum(Y - \bar{Y})^2} \quad (3)$$

Onde:

b_1 = Estimativa do coeficiente angular da reta, $\bar{Y}$ é a média da variável Y e $\sum Y^2$ é a somatória da variável Y elevado ao quadrado. $\sum X^2$ é a somatória da variável X elevado ao quadrado.

O R^2 (Equação 9) para regressão linear forçando o intercepto passar pela origem é obtido pela seguinte equação:

$$R^2 = \frac{b_1^2 \sum X^2}{\sum Y^2} \quad (8)$$

3 Objetivos

O objetivo do trabalho é criar uma base de dados sobre a microestrutura de objetos de ferro produzidos entre 1500 e 1900, tendo por base um conjunto de artefatos ferrosos coletados nos sítios arqueológicos da Real Fábrica de Ferro São João do Ipanema e do dito “sítio Afonso Sardinha, através da utilização de ferramentas de caracterização química e microestrutural de inclusões de

escória, do minério e da escória, e, usando um tratamento estatístico dos resultados:

-análise microestrutural das inclusões (fração volumétrica, fases presentes, composição química)

Correlação entre teores de FeO e SiO₂ nas inclusões de escória;

- correlação entre teores de P₂O₅ e a razão (Al₂O₃+MgO+K₂O)/FeO nas inclusões de escória;verificação da possibilidade de utilizar esses critérios para definir se aquelas peças foram produzidas por redução direta e forjamento ou por redução em alto-forno, refino e forjamento.

- Verificação da possibilidade de estabelecer a “assinatura de proveniência” das peças, produzidas na Real Fábrica de Ferro São João do Ipanema, através do tratamento estatístico das relações entre os teores de K₂O/MgO, MnO/SiO₂, Al₂O₃/SiO₂, Al₂O₃/MgO, Al₂O₃/K₂O e Al₂O₃/ CaO, Ti₂O, V₂O₅ nas inclusões de escória.

Adicionalmente, será avaliada a possível presença de objetos “mais recentes” nos sítios arqueológicos, já que esta área teve uma grande circulação de usuários nos últimos 200 anos.

4 Materiais e métodos

4.1 Amostras

A tabela 1 mostra a identificação das quatorze amostras investigadas. A identificação N^oUSP refere-se ao número de entrada das amostras na coleção

de amostras do professor Fernando J.G. Landgraf, no Laboratório de Caracterização Microestrutural Hubertus Colpaert, PMT, EPUSP.

As amostras receberam apelidos, para facilitar a identificação. Algumas delas foram retiradas da coleção de amostras coletadas pela professora Margarida Andreatta, conforme autorização obtida no projeto IBAMA 40622103 de 28/04 de 2008.

Tabela 2 Amostras examinadas neste estudo

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

As amostras coletadas pela professora Andreatta estavam originalmente condicionadas em potes de vidro. Algumas delas tinham identificação dada pela professora Andreatta. A tese da Dr^a Anicleide [35], lista amostras da Prof^a. Andreatta e a localização de onde foram coletadas.

Figura 34 Aspecto do condicionamento das amostras analisadas.

Duas amostras foram recolhidas em 2005 (amostras 25 e 26) por alunos da EPUSP que visitaram Ipanema. Da coleção *Andreatta*, seis amostras foram coletadas em 2009 (amostras 82, 8485 e 98) e três foram coletadas em 2013 (amostras 106, 107 a 111). e a última recolhida em 2010 no interior de um dos altos fornos (amostra 99).

Eng. Sporback forneceu em 2010 uma amostra de gusa (amostra 73) coletada na área das ruínas do Alto forno de Hagelsrum, na Suécia.

A Figura 35 mostra o aspecto visual das peças, como é possível perceber estão fortemente oxidadas. As fotos 35a -35c são as que possuem inclusões de escória em sua microestrutura. Por outro lado, as amostras 35d e 35e, embora tenham sido coletadas no sítio na antiga fábrica de ferro em Ipanema (RJ), não apresentam inclusão de escória, mas inclusão de sulfeto de manganês. As amostras 35f e 35g foram confeccionadas em ferro fundido, sendo que a 35g é oriunda da Suécia e foi usada para fins comparativos com nosso material. As de números 35h e 35i são consideradas não metálicas, coletadas no sítio para serem exemplos de outros processos empregados na época, como minério e escória.

Figura 35: Aspecto das peças do Sítio Ipanema na condição “como-recebida”: a) 82; b) 84; c) 99; d) 85; e) 26; f) 25; g) 73; h) 74; i) 81; j) 98.

A Figura 36 mostra o aspecto visual das peças coletadas no Sítio Sardinha, como é possível perceber estão fortemente oxidadas. As amostras 36a -36c são as que possuem inclusões de escória em sua microestrutura. A de números 36 desconsideradas não metálicas, coletadas no sítio para ser exemplo de outros processos empregados na época, escória.

Figura 36: Aspecto das peças do Sítio Sardinha na condição “como-recebida”: a) 106; b) 107; c) 111; d) 87.

A Figura 37 mostra a região de onde foi realizado o ensaio metalográfico.

Amostras metálicas da Fazenda Ipanema

Minério

Amostras metálicas da Fazenda Ipanema

Ferros Fundidos

Amostras metálicas do Sítio sardinha

Escorias

Fazenda Ipanema

Escorias Sítio sardinha

Figura 37 Secções de onde foram realizadas os ensaios metalográficos.

4.1 Análise metalográfica

A análise metalográfica dos aços foi feita seguindo os procedimentos de corte e em seguida embutidas em baquelite, posteriormente lixadas em papel com carbeto de silício, - com granulométricas de #180, #220, #320, #420, #600 e #2000 nessa exata seqüência para o desbaste mais grosseiro, e depois lavadas com água entre cada etapa de passagem de lixa. Em seguida, as amostras foram polidas com pasta de diamante com granulométrica de 6µm, 3µm e 1µm, nessa seqüência, sendo lavadas com água e álcool etílico entre cada polimento e também ao final deste, seguindo o procedimento

metalográfico padrão [25, 28, 64]. Após estes passos, as amostras foram observadas em microscópio óptico, onde foram feitas fotografias das inclusões encontradas nas amostras metálicas. Em sequência, as amostras foram imersas por 10 segundos em solução de Nital 2%, álcool etílico e ácido nítrico (2ml de HNO_3 em 98ml de álcool etílico (95%)), sendo lavadas após o ataque químico com água e álcool e posteriormente secas com ar quente forçado, e novamente levadas para serem observadas em microscópio óptico (*Olympus BX60M* luz refletida direta), produzindo novas imagens agora com a microestrutura dos contornos de grão visíveis.

4.2 Estereologia

Após a captura das imagens de cada amostra, elas foram analisadas através do *software Image J (ImageProcessing and Analysis in Java)*, que se constitui como um processador e analisador de imagens em código Java utilizando arquitetura aberta e que foi desenvolvido por Wayne Rasband do *Research Services Branch, National Institute of Mental Health*, (Bethesda, Maryland). Este *software* permite que os usuários construam macros e plug-ins, e poder ser executado nas plataformas *Linux*, *Mac OS X* e *Windows*, tanto no modo 32-bit e 64-bit. As imagens foram então convertidas para 8 bits para facilitar a segmentação, aplicando também um limite de detecção (*threshold*), recurso do *software* que estabelece o limiar entre as fases brancas e pretas de uma imagem em que se escolher o valor de forma a separar, o melhor possível, as áreas claras das áreas escuras. Após o valor do “*threshold*” ter sido aplicado nas imagens do pacote foi usado o recurso de análise de imagem, que resultou em 21 contabilizações dos percentuais das áreas de cada amostra. (Figura 38). Com auxílio do *software Excel* foram obtidas as médias aritméticas e os desvios padrões desses valores para cada amostra analisada[65].

Figura 38: Uso do *Image J* para cálculos de frações de área.

4.3 Fração de pontos

Para a etapa de determinação da fração volumétrica das inclusões foram utilizadas as especificações da norma ASTM E 562-02 [66], de determinação da fração volumétrica pela contagem sistemática manual de pontos (Figura 39). Este método consiste em sobrepor uma rede de pontos sobre uma determinada área da microestrutura, neste trabalho a rede foi disposta sobre a micrografia. A seleção do tipo de rede a ser utilizada consistiu da seguinte forma: na média dois pontos não poderiam cair sobre a mesma inclusão, e o espaçamento entre os pontos foi próximo do espaçamento entre as inclusões conforme a literatura sugere. O número de pontos que caem dentro da fase de interesse (inclusões de escória), dividido pelo número total de pontos da rede, fornece a fração da área de interesse (inclusões de escória). Foram feitas 21 contagens para cada amostra distinguindo, quando possível, as inclusões bifásicas das monofásicas[67].

Figura 39: Exemplo de malha comumente utilizada na determinação de fração de pontos[67].

4.4 Microanálise Química

Pelo menos 30 análises foram realizadas em cada amostra, nas inclusões de escória monofásicas e multifásicas, no intuito de obter uma representação estatística de confiança da análise EDX (espectrometria de energia dispersiva de raios-X).

A microanálise das inclusões de escória de aço foi realizada pelo método sem padrão ("*standardless*"), no equipamento da marca *Philips* modelo XL30 com dispositivo *EDAX* para a detecção de elementos com uma tensão de 15kV., processo de medida é rápido permitindo analisar os comprimentos de onda de modo simultâneo. [67-71]. Por incluir muitos elementos leves tendo um tempo de 50 segundos e um tempo morto de 20%. Foi feita a correção *ZAF* e foi imposta uma restrição no *software*, assumindo que os elementos que se encontram nas inclusões de escória estavam todos sob a forma de óxidos.

Para uma ilustração do processo a Figura 40 traz o diagrama de funcionamento de um sistema de captura de imagens e microanálise EDX.

Figura 40: Diagrama com a maioria dos componentes para Microanálise de raios-x e aquisição de imagens no MEV [68].

4.4.1 Correção ZAF

Embora os sistemas de EDX sejam relativamente bons para identificar elementos nas amostras, a precisão da análise de raios-x quantitativa depende dos padrões e das condições de funcionamento do MEV. Uma regra simplista seria a de que a análise quantitativa tem precisão de 1% com os padrões, e cerca de 5% no método “sem padrões”.

O método *ZAF* se baseia em dados experimentais, tais como o coeficiente de retroespalhamento e a distribuição de energia, além das descrições teóricas, tais como a expressão de perda de energia de *Betheque* calcula o fator de correção do número atômico *Z*. No início dos anos 1950, *Castaing* mostrou que o número médio de ionizações, *n*, a partir de elementos, geradas na amostra por incidente principal do feixe de elétrons com uma energia *E0* é:

$$n = \left(\frac{N_0 \rho C_i}{A_i} \right) \int_{E_{exc}}^{E_0} \frac{Q}{dE/dX} dE \quad (9)$$

Equação 9: equação para determinação do numero médio de ionização.

Onde dE/dX é a mudança de energia média de um elétron em viajar uma distância *dX* na amostra, *N0* é o número de Avogadro, *ρ* é a densidade do material, *A_i* é o peso atômico do elemento *i*, *C_i* é a concentração do elemento *i*, *E* é a energia de excitação crítica para a linha de raios-X característico de interesse, e *Q* é o corte transversal de ionização. Conhecendo a intensidade medida de uma amostra e um padrão permite-se que um analista calcule *C_i* (a concentração do elemento na amostra), utilizando o fator de correção *ZAF*, onde:

$$C_i = (ZAF)_i k_i \quad (10)$$

Equação 10: Equação para cálculo de concentração de elementos na amostra aplicando a correção ZAF.

Nesta fórmula Z_i é o efeito número atômico, A_i é a absorção de raios-x dentro da amostra e F_i é o efeito de fluorescência para cada elemento.

O fator de absorção surge dos raios-x absorvida pela amostra, não atingindo o detector, que resulta numa diminuição da magnitude da intensidade dos raios-x atingidos. Os três fatores principais que influenciam o fator de absorção são: a tensão de operação do microscópio eletrônico de varredura, o ângulo de incidência dos elétrons e o fator de absorção de massa para o elemento de interesse. [67-71]

O efeito número atômico vem de dois fenômenos: elétrons retroespalhamento e retardo eletrônico. *Duncumb* e *Reed* desenvolveram uma equação em que o efeito de número atômico pode ser determinado:

$$Z_i = \frac{R_i \int_{E_{\infty}}^E (Q/S) dE}{R'_i \int_{E_{\infty}}^E (Q/S') dE} \quad (11)$$

Equação 11: Equação para determinar o efeito de peso atômico onde R_i e R'_i são os fatores de correção de retroespalhamento do elemento i para o padrão e para a amostra, respectivamente.

A correção de fluorescência F_i ocorre quando a energia E de um pico de raios-X, característico do elemento j , é maior do que a energia crítica de excitação E_c do elemento i . A correção é necessária porque a energia do pico de raios-X a

partir do elemento j é suficiente para excitar os raios-X secundariamente a partir do elemento i. Uma equação para calcular a fluorescência pode ser expressa como se segue:

$$F_i = \left(1 + \sum_j \frac{f_{ji}}{I_i}\right) / \left(1 + \sum_j \frac{f_{ij}}{I_i}\right), \quad (12)$$

Equação 12: Equação para determinar o efeito da fluorescência.

O fator de correção f_{ji}/I_i refere-se à intensidade da radiação do elemento i produzida por fluorescência ao elemento j. Este fator de fluorescência é geralmente o fator menos importante na correção ZAF. [67, 72-73]

4.4.1.1 “Standardless” Tipo óxido

Os detectores convencionais com janelas não podem detectar os raios-x característicos do oxigênio, que são absorvidos antes de chegar ao detector, por isto esse processo é comumente feito por estequiometria. Supõe-se que todo o oxigênio presente na amostra está sob a forma de óxidos, que geralmente têm fórmulas conhecidas. Em cada passo iterativo na análise ZAF normal, o oxigênio é incluído como um componente não detectado presente no nível indicado pela intensidade dos sinais de outros componentes dos óxidos. As correções ZAF em seguida levam em consideração a quantidade de oxigênio assumida. [67-71] Os resultados quantitativos podem ser razoavelmente precisos, porém, os parâmetros de escolha devem ser corretamente especificados (óxidos ou elementos etc.) ea análise deve satisfazer três fundamentais pressupostos da ZAF: Z - número atômico, A - absorção, e F - fluorescência. Correções:

(1) A amostra deve ser lisa e plana.

(2) Para a amostra (como pode ser visto pelos elétrons do feixe) deve ser homogêneo.

(3) A amostra deve ser infinitamente espessa para o feixe de elétrons.

Se a amostra não estiver lisa, ou seja “polida”, a geometria estará errada e o ângulo de incidência sairá incorreto. Se os pressupostos estiverem em uma condição satisfatória, então o resultado quantitativo (o mesmo do modo *standardless*) será razoavelmente preciso.

4.5 DRX – Identificação do minério

O minério coletado no sítio foi moído até se tornar pó, após esta etapa ele foi encaminhado ao difratômetro de raios-X *Shimadzu* XRD6000 com os seguintes parâmetros objetivando a identificação das fases presentes no mesmo: Tubo de raios X: Cu; tensão: 40,0 (kV) ; Corrente: 30,0 (mA);fenda divergência: 1,00000 (graus);fenda de dispersão: 1,00000 (graus);receber fenda: 0,30000 (mm).

Condições de varredura:

Unidade eixo: Theta-2 Theta; intervalo de varredura: 3,0000-160,0000 (graus); modo de digitalização: contínua; velocidade de digitalização: 0.5000 (graus / min).

Figura 41: Esquema de posicionamento da amostra em relação ao feixe de incidência e ao detector no Difratorômetro XRD-6000.

W. H. Bragg e seu filho W. L. Bragg formularam, em 1912, uma equação extremamente simples para prever os ângulos. Nessa equação seriam encontrados os picos de intensidade máxima de difração, logo, conhecendo-se as distâncias interatômicas poderiam ser resolvidos os problemas envolvidos na determinação da estrutura cristalina [67, 69, 74-76].

Ao transformar a difração de raios-X na primeira ferramenta eficiente para determinar a estrutura atômica dos materiais, temos:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (13)$$

Equação 13: Lei de Bragg

Onde:

λ = comprimento de onda dos raios-X incidentes

d = espaçamento interplanar

θ = ângulo de difração

n = múltiplo inteiro do comprimento de onda

Esta equação ficou conhecida como lei de Bragg, e os ângulos θ representando a difração são chamados de ângulos de Bragg.

Quando um feixe de raios-X com uma frequência incidir sobre um átomo isolado, elétrons deste átomo serão excitados e vibrarão com a frequência do feixe incidente, isto causa o deslocamento de elétrons de sua camada de origem formando um buraco eletrônico. Elétrons de camadas externas tendem a se deslocar preenchendo o buraco formado. Esta movimentação (camada externo-interna) gera uma diferença de energia que é liberada em forma de raios-X. Quando os átomos estiverem regularmente espaçados em um reticulado cristalino com a radiação incidente cujo comprimento de onda tem a ordem deste espaçamento, ocorrerá então uma interferência construtiva, este funcionamento está ilustrado na Figura 42a-b:

Figura 42: a) Esquema de incidência do feixe de raios-X sobre amostra; b) Esquema de formação de interferência construtiva aplicando a lei de Brag.

Para finalizar a identificação dos minérios foi utilizado o banco de dados PCPDF contendo informações cristalográficas básicas e algumas propriedades físicas de compostos cristalinos. O banco foi consultado via *software* XRD-6000, onde estavam disponíveis informações referentes a compostos cristalinos, sendo que as mais importantes, para fins de identificação de uma estrutura cristalina, foram as distâncias interplanares e as intensidades difratadas[67, 69, 74-76].

4.6 Tratamento estatístico

Para um tratamento estatístico foi realizada a regressão linear dos resultados obtidos objetivando a determinação de uma tendência e relação dos mesmos utilizando *software* "Excel 2007". Para se realizar esta análise um pacote de suplementos de análise de dados adicional foi instalado, contendo a opção de regressão que quando é selecionada (veja Figura 43a-b), há a possibilidade de

optar pelas funções a serem exibidas, por exemplo, utilizar a constante igual a zero fazendo com que a reta passe pela origem, ou não. Os resultados obtidos por este método de análise nos fornecem são vistos na veja Figura 43b:

Figura 43: a-b) Rotina de análises estatísticas utilizada no Excel 2007.

Alguns resultados obtidos com este método de análise foram comparados com os resultados obtidos pelo software *Origin Lab.8.5* e foram obtidos os gráficos de caixa “*Box Plot*”.

5. Resultados

5.1 Caracterização de amostra de minério (Amostra 74)

A amostra 74 “minério” foi coletada na estrada de acesso ao Sítio Sardinha em 2010. A Figura 44 apresenta o aspecto visual dessa amostra a ela foi atribuído o nome “minério” devido o seu caráter magnético.

Figura 44: Aspecto visual da amostra minério como recebida apresentando uma coloração alaranjada. Máquina digital aumento menos que 10x.

A Tabela 3 apresenta o resultado semiquantitativo feito por espectrometria de energia dispersiva (EDX) a composição química da amostra minério.

Tabela 3: Composição química do minério. Microanálise EDX por área.

	Si	P	Ti
Média	0,9±0,2	0,2±0,2	1,7±0,2

A **Tabela 4** apresenta o resultado quantitativo da análise química realizada no IPT feito por via úmida.

Tabela 4: Composição química do minério IPT, Os ensaios foram realizados por espectrometria de emissão atômica por plasma - ICP-OES.

	V	P	Ti
Média	0,17 ± 0,01	0,007 ± 0,001	1,07 ± 0,05

O resultado de raios X apresentado na Figura 45 possibilita a classificação deste material como uma mistura de hematita 80% e magnetita 20%.

Figura 45: Resultado do ensaio de difração de raio x que foi realizado do minério, apresentando a identificação dos picos de magnetita (Mg) e Hematita (Hm).

A Figura 46 apresenta a microestrutura do minério, onde é possível observar a morfologia.

Figura 46: Aspecto microestrutural da amostra minério após ataque químico, apresentando textura granular. Ataque HF 2% 5 segundos, microscopia óptica 100x.

5.2 Caracterização de amostra de minério (Amostra 98)

A amostra 98 “minério” foi coletada na estrada de acesso ao Sítio Sardinha em 2010. A Figura 44 apresenta o aspecto visual dessa amostra a ela foi atribuído o nome “minério” devido o seu caráter magnético.

Figura 47: Aspecto visual da amostra minério como recebida apresentando uma coloração alaranjada. Máquina digital aumento menos que 10x.

A Tabela 5 e as figuras x e y mostram os resultados de caracterização feitos pelo laboratório do IPT.

Tabela 5: Características microscópicas dos minerais opacos, Seção Polida IPT nº322.

Minerais (% estima- da)	Descrição	Textura/ Estrutura
Hematita (50), Magnetita (40), Goethita (+limonita) (10)	<p>A amostra estudada é constituída por um agregado de grãos submilimétricos a milimétricos, subédricos a euédricos de magnetita e de hematita, em grãos diferenciados ou intercrescidos e com ligeiro predomínio de hematita.</p> <p>Parte do fragmento selecionado para a seção polida apresenta na sua borda uma “capa” de espessura submilimétrica de magnetita, intensamente fraturada (Fotos 1 a 3) e com algumas lamelas de hematita.</p> <p>Em alguns grãos ocorrem núcleos de magnetita preservados, enquanto as bordas são de hematita (+ magnetita), como se observa nas Fotos 4 a 7. Por vezes a hematita apresenta também “inclusões” de magnetita na forma de gotas.</p> <p>Normalmente a magnetita apresenta lamelas de hematita, em proporções variadas. Há locais em que predomina a hematita e outros em que predomina a magnetita.</p> <p>Essa variação nos teores de magnetita e hematita explica o magnetismo variado do fragmento estudado. As lamelas de hematita acham-se isorientadas segundo os planos de clivagem da magnetita (Fotos 3, 5, 9 e 13).</p> <p>A goethita apresenta estrutura coloforme, por vezes mamelonar, preenche cavidades ou ocorre associada à limonita, preenchendo microfissuras (Fotos 8 a 13).</p>	<p>Textura inequigranular hipidiomórfica.</p> <p>Estrutura: Material extremamente fraturado. Microfissuras transgranulares (abundantes) e intergranulares (comuns). Localmente as microfissuras transgranulares acham-se preenchidas por limonita.</p>

A Figura 48 apresenta o aspecto microestrutural da amostra 98, onde é possível observar uma microestrutura extremamente fraturado, apresentando microfissuras transgranulares e intergranulares.

Figura 48 – (a) “Capa” de magnetita (Mag) extremamente fissurada em contato abrupto com hematita + magnetita (Hem+Mag). (b) Aspecto da fotomicrografia do minério, observando-se as lamelas de hematita na magnetita.

5.3 Amostra de escória (amostra 81)

A amostra 81 possivelmente foi coletada pela arqueóloga Margarida Andreatta[77], do Museu Paulista. Encontrava-se em exposição no prédio dez da Flona Ipanema, mas não junto as demais peças da professora Andreatta.

A Figura 49 apresenta o aspecto visual da amostra.

Figura 49: Aspecto visual da escória coletada em Ipanema apresentando coloração esverdeada

Na Figura 50, observa-se dendritas ricas em ferro e titânio em uma matriz vítrea, esta matriz que é constituída em sua maior parte pelos óxidos MgO , Al_2O_3 , SiO_2 , K_2O , CaO e TiO_2 a composição pode ser observada na Tabela 6. Composição da escória e do precipitado metálico

Tabela 6 Composição da escória e do precipitado metálico. Microanálise EDX por área.

MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂
8.7±2.5	14.7±0.2	34.4±0.1	3.3±0.3	29.7±3.4	9.3±1.0
Seta					
SiO ₂	CaO	FeO			
0,63	1,01	98,35

Figura 50: Aspecto microestrutural da escória apresentando coloração esverdeada apresentando dendritas ricas em Ti, Al e Fe. Ataque HF 2% 5 segundos, microscopia óptica 500x.

Figura 51 Identificação das fases analisadas por ponto. Imagem retroespalhado, aumento de 1000x.

Tabela 7 Composição química das fases presentes na escória e analisadas por ponto. Microanálise EDX.

Ponto	Óxido								
	MgO	Al2O3	SiO2	K2O	CaO	TiO2	V2O5	MnO	FeO
1	7.14	7.14	51.35		33.01	1.36			
2	9.3	8.85	51.43		23.31	7.11			
3			42.32		0.81		0.67	0.7	55.51
4	5.24	8.68	50.95	0.85	29.98	5.31			

5.4 Segunda Amostra de escória (amostra 87)

A amostra, exibida na figura Figura 52, chamada de “escória do Sítio Sardinha” foi retirada de um bloco coletado em 2010 ao lado da figueira em frente as ruínas do chamado “Sítio Sardinha”, no lado oposto do Ribeirão do Ferro. O bloco mede 35 cm de diâmetro, e encontrava-se semi-enterrado na terra. O bloco foi recolhido por ter regiões atraídas por imãs, o que sugeria conter ou minério de ferro magnético ou fração metálica em seu interior.

A Figura 52 apresenta o aspecto visual da amostra “escória” que foi coletada no interior forno no Sítio arqueológico Afonso Sardinha, é possível observar que a amostra apresenta coloração escura com pequena regiões alaranjadas “óxidos de ferro”, possivelmente regiões ricas em óxido de ferro.

Figura 52: Aspecto visual da amostra 87, escória coletada no sítio Sardinha apresentando coloração escura e campos com coloração alaranjada. Máquina digital aumento menos que 10x.

A Figura 54 apresenta o aspecto microestrutural da amostra de escória coletada no Sítio Sardinha; na Figura 54 tem-se uma imagem obtida por microscopia óptica luz refletida.

Figura 53 Aspecto microestrutural da amostra de escória coletada no Sítio Sardinha; (a) imagem obtida por microscopia óptica luz refletida.

A Figura 54 apresenta uma imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura, imagem por elétron retroespalhado, aumento de 350x. Em ambas as imagens é possível observar uma região metálica “nódulo claro” que é rica em ferro.

Figura 54: Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura, imagem por retroespalhado aumento de 350x.

A Figura 55 apresenta um detalhe dos nódulos metálicos encontrado na amostra de escória onde é possível observar a presença de múltiplas fases.

Figura 55 Detalhe da microestrutura encontrada na amostra de escória coletada no sítio Sardinha. Microscopia eletrônica de varredura imagem de retroespalhado, aumento 1500x.

A Figura 56 apresenta o mapa de composição por raios X para a amostra de escória do sítio sardinha, onde é possível observar a distribuição dos elementos no interior da amostra analisada.

Figura 56 Mapa de composição química da escoria coletada no sítio Sardinha; (a) aspecto geral da região analisada; (b) distribuição de Al; (c) distribuição de Ti; (d) distribuição de Fe; (e) distribuição de Ca; (f) distribuição de P; (g) distribuição de Si;

A Tabela 8 apresenta os resultados da composição química obtida por microanálise EDX por área realizada na fase vítrea e no geral da amostra de escória coletada no sítio Sardinha.

Tabela 8 Resultado de composição química da escória coletada no sítio sardinha feito por microanálise EDX.

Geral											
Na2O	MgO	Al2O3	SiO2	P2O5	SO3	K2O	CaO	TiO2	V2O5	FeO	Total
0,63	5,1	5,05	32,7	0,28	0,42	0,73	22,8	10,9	0,26	12	100
Vítrea											
Na2O	MgO	Al2O3	SiO2	P2O5	SO3	K2O	CaO	TiO2	V2O5	FeO	Total
0,48	5,86	6,78	47,6	0,49	0,62	0,42	23,43	8,27	0	6,0	100

5.5 Amostra 82

A amostra 82 “prego” foi coletada no ano de 1983, pela arqueóloga Margarida Andreatta do Museu Paulista[77] e trazida ao PMT em 2010.

A Figura 57 apresenta o aspecto visual da amostra 82.

Figura 57: Aspecto visual da amostra 82 observa-se uma camada de óxido, quebradiça, na superfície com coloração alaranjada. Máquina digital aumento menos que 10x.

A Tabela 9 apresenta os resultados da composição química obtida por microanálise EDX em áreas maiores que $5\mu\text{m}$ nas inclusões de escória. Os resultados apresentados são uma média de aproximadamente 40 análises.

Tabela 9: Resultado de composição química das inclusões de escória em encontradas na amostra 82 feito por microanálise EDX.

Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	MnO	FeO
0,2±0,2	0,9±0,6	1,4±0,5	11,2±4,7	4,2±2,3	0,8±0,3	0,3±0,1	0,8±0,5	1,4±0,8	78,7±5,6

A Figura 58 mostra a micrografia da amostra 82 sem ataque metalográfico revelando a morfologia das inclusões de escória. As inclusões de escória em sua maioria são alongadas e estão dispostas paralelamente à superfície da peça, apresentando aproximadamente $500\mu\text{m}$ de comprimento.

Figura 58 Aspecto da amostra 82 sem ataque metalográfico apresentando a morfologia das inclusões. Microscopia óptica 100x

Na Figura 59 observa-se a microestrutura da amostra após ataque metalográfico, revelando a matriz composta por grãos equiaxiais de ferrita[25]. As inclusões escória estão dispersas em uma matriz ferrítica, esta a inclusão é rica em FeO e em SiO₂. Para esta amostra, podem-se estabelecer a fração volumétrica de inclusões de aproximadamente 3%.

Figura 59: Amostra prego, observa-se a variação nos tamanhos de grão ferríticos equiaxiais. Nota-se também a presença inclusões de escória alongada “estrutura com coloração preta”. Ataque Nital 2% 5 segundos, microscopia óptica 200x.

Na Figura 60, tem-se uma imagem das inclusões de escória obtidas no Microscópio Eletrônico de Varredura com aumento de 2500 vezes, onde pode ser observado a presença de mais de uma fase no interior das inclusões, sendo que a fase com tom de cinza clara trata-se de dendritas de wustita e a matriz cinza escura é basicamente uma fase vítrea possuindo altos teores de óxidos de silício, cálcio, fósforo e potássio veja Tabela 10. O fator G calculado

com os valores apresentados na para esta amostra é de 4,1 e por causa do alto teor de silício esta escória pode ser classificada como uma escória ácida.

Figura 60: Detalhe da inclusão multifásica encontrada no material, composta por dendrita de wustita "fase clara" em uma matriz vítrea "fase escura", Microscopia eletrônica de Varredura imagem por elétrons retroespalhados, aumento de 2500x.

A Tabela 10 apresenta os resultados das composições químicas obtidas por microanálises EDX por ponto em duas fases encontradas no interior de uma inclusão de escória presente na amostra 82.

Tabela 10: Composição química das fases presentes na inclusão de escória da amostra 82, obtidos por microanálise EDX.

	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	MnO	FeO
Ponto1	-	-	6,6	-	3,5	6,4	83,5
ponto 2	3,0	6,6	20,7	2,8	7,8	8,6	50,5

5.6 Amostra 99

A Figura 61 apresenta o aspecto visual da amostra 99 “barra” onde é possível observar uma camada de óxido, quebradiça, na superfície com coloração alaranjada.

Figura 61: Aspecto visual amostra 99 observa-se uma camada de óxido, quebradiça, na superfície com coloração alaranjada. Máquina digital com redução.

A amostra 99 estava depositada no interior de um dos altos fornos quando coletada em 2011. Esta peça é similar às utilizadas na estrutura do forno, mas sua seção transversal é maior que as tipicamente observadas.

A Figura 62 (a) mostra a micrografia da amostra “barra” sem ataque metalográfico, revelando a morfologia alongada das inclusões de escória

encontradas neste material. Estas inclusões estão dispostas paralelamente à superfície da peça e apresentam comprimento de aproximadamente 1 mm [2]. Na Figura 62 (b), observa-se a microestrutura da amostra barra após ataque metalográfico, revelando a matriz do material que é composta por grãos equiaxiais de ferrita com heterogeneidade de tamanho. Para esta amostra, podem-se estabelecer a fração volumétrica de inclusões de aproximadamente de 3%.

Figura 62: (a) Aspecto da amostra "99" sem ataque metalográfico apresentando a morfologia das inclusões. Microscopia óptica 100x; (b) Aspecto metalográfico da amostra "barra" após ataque químico. Observa-se a variação nos tamanhos de grão ferríticos e equiaxiais. Nota-se também a presença inclusões de escória alongada e outra com aspecto circular. Ataque Nital, microscopia óptica 500x.

Na Figura 63, tem-se uma imagem das inclusões de escória feito no Microscópio Eletrônico de Varredura com aumento de 800 vezes, onde observa-se a presença de mais de uma fase no interior das inclusões, em que a fase com tom de cinza clara é formada por dendritas de wustita e a matriz

escura é basicamente uma fase vítrea possuindo um auto teor de óxido de silício, cálcio, fósforo e potássio.

Figura 63: Aspecto das inclusões de escória encontrada na amostra “99” observa-se dendritas de wustitas em uma matriz provavelmente vítrea. MEV retroespalhado 800x

A Tabela 11, apresenta a composição química das inclusões de escória encontradas na amostra barra.

Tabela 11: Resultado de composição química das inclusões de escória encontradas na amostra 99“barra”.

Óxido	Porcentagem
Na_2O	$0,3 \pm 0,2$
MgO	$1,8 \pm 0,4$
Al_2O_3	$2,6 \pm 0,8$
SiO_2	$28,5 \pm 9,5$
P_2O_5	$3,2 \pm 1,5$
SO_3	$0,5 \pm 0,2$
K_2O	$2,5 \pm 1,3$
CaO	$9,4 \pm 4,1$
TiO_2	$0,4 \pm 0,2$
V_2O_5	$0,5 \pm 0,2$
Cr_2O_3	$0,3 \pm 0,1$
MnO	$0,7 \pm 0,1$
FeO	$49,3 \pm 15,8$

5.7 Amostra 84

A Figura 64 apresenta o aspecto visual da amostra 84 “dobradiça” onde é possível observar uma camada de óxido, quebradiça, na superfície com coloração alaranjada.

Figura 64: Aspecto visual amostra 84 observa-se uma camada de óxido, quebradiça, na superfície com coloração alaranjada. Máquina digital aumento menos que 10x.

A amostra dobradiça foi coletada no ano de 1983, pela arqueóloga Margarida Andreatta, do Museu Paulista[77].

Na Figura 65(a) observa-se a micrografia da amostra 84 sem ataque metalográfico, apresentando a morfologia alongada das inclusões de escória encontradas neste material, estas inclusões estão dispostas paralelamente à superfície da peça e apresentam aproximadamente 500 μ m de comprimento. Na (b), observa-se uma matriz ferrítica com heterogeneidade no seu tamanho de grãos equiaxiais. As inclusões de escória observadas apresentam diferentes tamanhos e morfologias, dependendo da região analisada. Estas inclusões estão dispersas na matriz ferrítica e apresentam altos teores de FeO, P₂O₅ e SiO₂. Para esta amostra, pode-se estabelecer que a fração volumétrica aproximada das inclusões de escória é de 7%.

Figura 65: Aspecto microestrutural da “dobradiça” após ataque metalográfico. Observa-se uma distribuição homogênea nos tamanhos de grão equiaxiais de ferrita “ fase clara”. Nota-se também a presença inclusões de escória alongada. Ataque Nital 2% 5 segundos, microscopia óptica 500x. Aspecto da amostra “dobradiça” sem ataque metalográfico apresentando a morfologia das inclusões. Microscopia óptica 100x.

A Tabela 12 apresenta os resultados da composição química obtida por microanálise EDX por área nas inclusões de escória, os resultados apresentados são uma média de aproximadamente 40 análises.

Tabela 12: Resultado de composição química das inclusões de escória em encontradas na amostra dobradiça, obtido por microanálise EDX.

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

A Figura 66, mostra uma imagem de inclusões de escória, feito no Microscópio Eletrônico de Varredura com aumento de 1200 vezes, onde é possível observar a presença de mais de uma fase no interior das inclusões sendo que a fase com tom de cinza clara trata-se de dendritas de wustita e a matriz escura é basicamente uma fase vítrea possuindo um alto teor de óxido de silício e fósforo.

Figura 66: Aspecto da inclusão de escória multifásica encontrada no material, composta por dendrita de wustita "fase clara" em uma matriz vítrea "fase escura". Microscopia Eletrônica de Varredura elétrons retroespalhados 1200x.

5.8 Amostra 85

A Figura 67 apresenta o aspecto visual da amostra 85 "prego grande" onde é possível observar uma camada de óxido, quebradiça, na superfície com coloração alaranjada.

Figura 67: Aspecto visual amostra 85 observa-se uma camada de óxido, quebradiça, na superfície com coloração alaranjada. Máquina digital aumento menos que 10x.

A amostra prego grande também foi coletada em 1983 pela arqueóloga Margarida Andreatta, do Museu Paulista[77].

Na Figura 68 (a) observa-se o aspecto microestrutural da amostra prego grande sem ataque metalográfico onde se observa a presença de inclusões de óxido globular e sulfeto de manganês (veja Tabela 13), a fração volumétrica de inclusões encontrada é de $1,3\% \pm 0,08$. Na Figura 68 (b) observa-se a microestrutura do prego grande após ataque metalográfico. Observa-se uma microestrutura bandada formada por grãos equiaxiais de ferrita e colônias de perlita (ferrita+cementita)[25].

Figura 68: Amostra 85 prego grande, aumento de 100 e 200 vezes respectivamente. (a) Aspecto da amostra "prego grande" sem ataque metalográfico apresentando a morfologia das inclusões. Microscopia óptica 100x (b) Observa-se uma microestrutura bandada, formada por perlita (região escura) e por grãos equiaxiais de ferrita (região clara)..

A Tabela 13 apresenta os resultados da composição química obtida por microanálise EDX por área nas inclusões encontradas nesta amostra. Constata-se que as inclusões são predominantemente de sulfeto de manganês.

Tabela 13: Resultado de composição química das inclusões encontradas na amostra 85 prego grande. Obtido por microanálise EDX.

Sulfeto de Manganês				
Elemento	S	Mn	Fe	Total
Média	15.8±4.5	33.7±10.4	50.5±14.9	100
Óxido Globular				
Elemento	Al₂O₃	FeO		
Média	78.4±10	21.6±10		

5.9 Amostra 26

A Figura 69 apresenta o aspecto visual da amostra 26 onde é possível observar uma camada de óxido, quebradiça, na superfície com coloração alaranjada.

Figura 69: Aspecto visual amostra 26 observa-se uma camada de óxido, quebradiça, na superfície com coloração alaranjada. Máquina digital aumento menos que 10x.

A amostra cravo pequeno, foi coletada em 2008. Na Figura 70 (a) observa-se a microestrutura da amostra 26 o pequeno sem ataque metalográfico, mostrando o aspecto e a distribuição das inclusões de óxido globular e sulfeto de manganês veja tabela 9, a fração volumétrica de inclusões encontrada é de $1,3 \pm 0,4$. As inclusões possuem diferentes tamanhos, dependendo da região analisada, nota-se que estas inclusões possuem formato alongado com $150\mu\text{m}$ de comprimento e $10\mu\text{m}$ de espessura e estão dispostas paralelamente à superfície externa da amostra. Estas inclusões são classificadas como inclusões do tipo sulfeto de manganês serie grossa distribuição 2[69]. A

Figura 70 (b) mostra o aspecto geral da amostra após ataque metalográfico, nesta imagem observa a formação de faixas claras compostas em sua maioria por grãos de ferrita.

Figura 70: Aspecto microestrutural da amostra 26 "cravo pequeno". (a) observa-se a microestrutura da amostra sem ataque metalográfico apresentando a morfologia das inclusões. Microscopia óptica 100x.(b) observa-se a microestrutura da amostra após ataque metalográfico apresentando uma microestrutura bandeada formada por grãos de ferrita (fase clara) e colônias de perlita (região escura).Ataque Nital 2% 5 segundo. Microscopia óptica 50x

Na Figura 71 observa-se com maior aumento a microestrutura da amostra “cravo pequeno” apresentando um bandeamento composto por uma parte escura (perlita) cercada por contornos de formato acicular (ferrita).

Figura 71: Aspecto microestrutural da amostra cravo pequeno, após ataque metalográfico. Observa-se uma microestrutura com grãos equiaxiais de ferrita (faixa clara) entre uma banda de microestrutura perlítica “faixa escura”. Adicionalmente, observa-se a presença de inclusões alongadas com comprimento aproximado de 200 μm e dispostas paralelamente. Ataque Nital 2% 5 segundos, microscopia óptica 200x.

5.10 Amostra 25

A Figura 72 apresenta o aspecto visual da amostra 25 onde é possível observar uma camada de óxido, quebradiça, na superfície com coloração alaranjada. Seu formato irregular dificulta a identificação de sua função e, portanto, a atribuição de um apelido. Foi chamada de “prendedor”, mas pode ter sido um canal de alimentação de uma peça fundida.

Figura 72: Aspecto visual amostra 25 observa-se uma camada de óxido, quebradiça, na superfície com coloração alaranjada. Máquina digital aumento menos que 10x.

A amostra 25 foi coletada no ano de 2008. Na Figura 73(a) observa-se a micrografias da amostra sem ataque metalográfico apresentando veio de grafita (aumento 100x).

A grafita encontrada neste material pode ser classificada como grafita do tipo A e tamanho variando entre 4 e 5 [25]. Na Figura 73(b) observa-se a microestrutura da amostra prendedor após ataque metalográfico revelando uma matriz perlítica. Nota-se a presença de esteadita que é um eutético de Fe-P [25]. Concluiu-se ser uma peça de ferro fundida gusa, possivelmente um canal de fundição.

Figura 73: (a) Aspecto microestrutural da amostra 25 sem ataque químico apresentando veios de grafita classificadas como do tipo A e tamanho dos veios entre 4 e 5 ASTM. Microscopia óptica 100x. (b) Aspecto microestrutural da amostra prendedor, após ataque metalográfico. Observa-se uma matriz perlítica (região cinza lamelar) com veio de grafita (fase escura) e presença de fase eutética de fósforo “esteadita” (fase clara pontilhada “veja seta”). Ataque Nital 2% 5 segundos, microscopia óptica 500x.

5.11 Amostra “gusa”

Figura 74: Aspecto visual amostra 73 observa-se uma camada de óxido, quebradiça, na superfície com coloração alaranjada. Máquina digital aumento menos que 10x.

A amostra gusa sueco trata-se de uma amostra que foi trazido em 2010 da Suécia e tem sido utilizada para fins comparativos com a amostra prendedor que é um gusa nacional coletado no sítio de Ipanema.

Na Figura 75(a) tem-se a micrografia da amostra gusa sem ataque metalográfico onde é possível observar os veios de grafita (fase preta) que é classificada como grafita do tipo A e B, e tamanho variando entre 5 e 6. Na Figura 75 (b) observa-se a microestrutura após ataque químico revelando sua matriz metálica onde se observa uma microestrutura eutetoide lamelar “perlítica”. Nota-se a presença de esteadita que é um eutético de Fe-P.

Figura 75: (a) Aspecto microestrutural da amostra gusa sem ataque químico apresentando veios de grafita classificadas como do tipo A e B com tamanho dos veios entre 5 e 6 ASTM. MEV elétrons retroespalhado aumento de 200x. (b) Aspecto microestrutural da amostra gusa, após ataque metalográfico revelando uma matriz perlítica (região cinza lamelar) com veio de grafita (fase escura) e presença de fase eutética de fósforo “esteadita” (fase clara pontilhada). Ataque Nital 2% 5 segundos, microscopia óptica 500x.

5.12 Amostra 106 Sardinha

A Figura 76 apresenta o aspecto visual da amostra 106 onde é possível observar uma camada de óxido, quebradiça, na superfície com coloração alaranjada.

Figura 76: Aspecto visual amostra 106 observa-se uma camada de óxido, quebradiça, na superfície com coloração alaranjada. Máquina digital aumento menos que 10x.

Na Figura 77 (a) observa-se a micrografia da amostra “106” sem ataque metalográfico. As inclusões de escória encontradas neste material não estão alongadas como as encontradas nas demais amostras. Na Figura 77 (b) observa-se a microestrutura da amostra após ataque metalográfica revelando a matriz que é formada por grãos equiaxiais de ferrita, nota-se heterogeneidade nos tamanhos dos grãos. Para esta amostra, pode-se estabelecer a fração volumétrica das inclusões de escória em aproximadamente 13%.

Figura 77: (a) Aspecto da amostra 106 sem ataque metalográfico apresentando a morfologia das inclusões. Microscopia óptica 100x. (b) Micrografia da amostra 106 após ataque metalográfico, observa-se uma matriz formada por grão equiaxiais de ferritas “ fase clara”. Nota-se também a presença inclusões de escória com aspecto circular. Ataque Nital 2% 5 segundos, microscopia óptica 500x.

Na Figura 78, tem-se uma imagem das inclusões de escória feitas no Microscópio Eletrônico de Varredura com aumento de 1500 vezes, onde observa-se a presença de mais de uma fase no interior das inclusões, sendo que a fase com tom de cinza clara trata-se de dendritas de wustita e a matriz cinza escura é basicamente uma fase vítrea possuindo altos teores de óxidos de silício, cálcio, fósforo e potássio veja.

Figura 78: Detalhe da inclusão multifásica encontrada no material, composta por dendrita de wustita "fase clara" em uma matriz vítrea "fase escura". Microscópio eletrônico de Varredura 1500x.

A Tabela 14 apresenta os resultados da composição química obtida por microanálise EDX por área nas inclusões de escória, os resultados apresentados são uma média de aproximadamente 40 análises.

Tabela 14: Resultado de composição química das inclusões de escória em encontradas na amostra 106 feito por microanálise EDX.

	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	FeO
Media	1.05	1.92	13.67	0.99	0.50	1.12	2.53	5.70	0.80	71.72
Desv.pad.	0.19	0.46	4.58	0.32	0.21	1.09	0.87	1.62	0.21	7.23
Menor	0.4	1.03	5.95	0.23	0	0	1.02	1.82	0.37	55.14
Maior	1.31	3.31	24.15	1.58	0.83	6.19	4.42	8.92	1.31	85.13

5.13 Amostra 107

A Figura 79 apresenta o aspecto visual da amostra 107 onde é possível observar uma camada de óxido, quebradiça, na superfície com coloração alaranjada.

Figura 79: Aspecto visual amostra 107 observa-se uma camada de óxido, quebradiça, na superfície com coloração alaranjada. Máquina digital aumento menos que 10x.

A Figura 80 mostra a micrografia da amostra 107 sem ataque metalográfico revelando a morfologia das inclusões de escória. As inclusões escória em sua maioria são alongadas e estão dispostas paralelamente à superfície da peça apresentando aproximadamente 150 μ m de comprimento, esta a inclusão é rica em FeO e em SiO₂.

Figura 80 Aspecto da amostra 106 sem ataque metalográfico apresentando a morfologia das inclusões. Microscopia óptica 100x.

Para esta amostra, podem-se estabelecer a fração volumétrica de inclusões de aproximadamente 2%. Na Figura 81 (b), observa-se a microestrutura da amostra após ataque metalográfico, revelando a matriz composta por grãos equiaxiais de ferrita[25].

Figura 81: Micrografia da amostra 106 após ataque metalográfico, observa-se uma matriz formada por grão eqüiaxiais de ferritas “ fase clara”. Nota-se também a presença inclusões de escória com aspecto circular. Ataque Nital 2% 5 segundos, microscopia óptica 200x.

Na Figura 82, tem-se uma imagem detalhada de uma inclusão de escória observada na amostra 107, feito no Microscópio Eletrônico de Varredura com aumento de 10000 vezes, onde pode ser observado a presença de mais de uma fase no interior da inclusão. Foi realizado microanalise EDX por ponto das fases presente nesta inclusão com intuito de identificá-las, os resultados são apresentado na Tabela 15.

Figura 82: Detalhe da inclusão multifásica encontrada na amostra 107, composta por: Ponto 1 é ferro metálico, ponto 2 é ilmenita, ponto 3 wustita, ponto 4 uma matriz amorfa e o ponto 5 é composto por faialita. MEV elétrons retroespalhados, aumento de 1500x.

A Tabela 15 apresenta o resultado da microanálise EDX por ponto das fases observadas no interior de uma inclusão de escória contida na amostra 107, este resultado possibilitou classificar as fases da seguinte forma: Ponto 1 é ferro metálico, ponto 2 é ilmenita, ponto 3 wustita, ponto 4 uma matriz amorfa e o ponto 5 é composto por faialita.

Tabela 15 Composição química das fases presentes na inclusão de escória da amostra. Microanálise EDX.

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

A Tabela 16 apresenta os resultados da composição química obtida por microanálise EDX por área nas inclusões de escória, os resultados apresentados são uma média de aproximadamente 40 análises.

Tabela 16: Resultado de composição química das inclusões de escória em encontradas na amostra 107 feito por microanálise EDX.

Óxido	Porcentagem
Na ₂ O	0.4±0.3
MgO	3.6±1.6
Al ₂ O ₃	2.2±0.8
SiO ₂	32.7±14.5
P ₂ O ₅	3.7±4
SO ₃	0.5±0.3
K ₂ O	2.3±1.2
CaO	12.8±6.9
TiO ₂	1.6±0.8
V ₂ O ₅	1.6±1.1
Cr ₂ O ₃	0.3±0.2
MnO	1.9±0.7
FeO	36.2±23.1

5.14 Amostra 111

A Figura 83 apresenta o aspecto visual da amostra 111 onde é possível observar uma camada de óxido, quebradiça, na superfície com coloração alaranjada.

Figura 83: Aspecto visual amostra 111 observa-se uma camada de óxido, quebradiça, na superfície com coloração alaranjada. Máquina digital aumento menos que 10x.

A Figura 84 (a) mostra a micrografia da amostra 111 sem ataque metalográfico revelando a morfologia das inclusões de escória. As inclusões de escória em sua maioria são alongadas e estão dispostas paralelamente à superfície da peça, apresentando aproximadamente $150\mu\text{m}$ de comprimento. Na Figura 84 (b), observa-se a microestrutura da amostra após ataque metalográfico, revelando a matriz composta por grãos equiaxiais de ferrita[25]. As inclusões de escória estão dispersas em uma matriz ferrítica, esta a inclusão é rica em FeO e em SiO_2 . Para esta amostra, podem-se estabelecer a fração volumétrica de inclusões de aproximadamente 6%.

Figura 84: (a) Aspecto da amostra "111" sem ataque metalográfico apresentando a morfologia das inclusões. Microscopia óptica 100x. (b) observa-se a variação nos tamanhos de grão ferríticos equiaxiais. Nota-se também a presença inclusões de escória alongada "estrutura com coloração preta". Ataque Nital 2% 5 segundos, microscopia óptica 200x

Na Figura 85, tem-se uma imagem detalhada de uma inclusão de escória observada na amostra 111, feito no Microscópio Eletrônico de Varredura com aumento de 2000 vezes, onde pode ser observada a presença de mais de uma fase no interior da inclusão. Foi realizado microanálise EDX por ponto das fases presente nesta inclusão com intuito de identificá-las, os resultados são apresentados na Tabela 17.

Figura 85: Detalhe da inclusão multifásica encontrada no material, composta por : Ponto 1 é ilmenita, ponto 2 wustita, ponto 3 uma matriz amorfa e o ponto 5 é composto por um silicato.

A Tabela 17 apresenta o resultado da microanálise EDX por ponto das fases observadas no interior de uma inclusão de escória contida na amostra 111, este resultado possibilitou classificar as fases da seguinte forma: Ponto 1 é ilmenita, ponto 2 wustita, ponto 3 uma matriz amorfa e o ponto 5 é composto por um silicato.

Tabela 17: Composição química das fases presentes na inclusão de escória da amostra 111 feito por microanálise EDX.

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

A Tabela 18 apresenta os resultados da composição química obtida por microanálise EDX por área nas inclusões de escória, os resultados apresentados são uma média de aproximadamente 40 análises.

Tabela 18: Resultado de composição química das inclusões de escória em encontradas na amostra 111 feito por microanálise EDX.

Óxido	Porcentagem
Na ₂ O	0.34±0.18
MgO	1.05±0.29
Al ₂ O ₃	1.77±0.65
SiO ₂	11.66±6.7
P ₂ O ₅	0.98±0.7
SO ₃	0.48±0.2
K ₂ O	0.85±0.88
CaO	2.27±1.9
TiO ₂	6.87±3.5
V ₂ O ₅	1.46±0.7
Cr ₂ O ₃	0.27±0.2
MnO	0.79±0.2
FeO	71.21±10.7

5.15 Sardinha versus Ipanema

Na Figura 86 estão representados os teores de FeO e SiO₂ do conjunto de inclusões dos seis objetos. Os resultados para as três peças analisadas coletadas no sítio de Ipanema mostram um padrão semelhante para a

“dobradiça” e “prego”, mas diferentes para a “barra”, que apresenta teores mais elevados de SiO_2 e que mais se assemelha aos três objetos coletados no sítio Sardinha (106, 107, 111). .

Figura 86: a - Teores de FeO e SiO_2 nas inclusões de escória de todo conjunto de amostras analisado; b – Relação entre os teores de FeO e SiO_2 nas inclusões de escória das amostras de Sítio de Ipanema; c - Relação entre os teores de FeO e SiO_2 nas inclusões de escória das amostras do Sítio Sardinha.

A Figura 87 representa os teores de SiO_2 e Al_2O_3 do conjunto de inclusões dos três objetos coletado em Ipanema (“barra”, “dobradiça” e “prego”) e dos três

objetos coletados no sítio Sardinha (106, 107, 111). : Teores de SiO_2 e Al_2O_3 nas inclusões de escória das seis peças juntas.

Figura 87 : a -Teores de SiO_2 e Al_2O_3 nas inclusões de escória de todo conjunto de amostras analisado; b – Relação entre os teores de SiO_2 e Al_2O_3 nas inclusões de escória das amostras de Sítio de Ipanema; c - Relação entre os teores de SiO_2 e Al_2O_3 nas inclusões de escória das amostras do Sítio Sardinha.

A Figura 88 reúne os dados de teores de Al_2O_3 e MgO das seis peças analisadas.

Figura 88: a -Teores de MgO e Al₂O₃ nas inclusões de escória de todo conjunto de amostras analisado; b – Relação entre os teores de MgO e Al₂O₃ nas inclusões de escória das amostras de Sítio de Ipanema; c - Relação entre os teores de MgO e Al₂O₃ nas inclusões de escória das amostras do Sítio Sardinha.

A Figura 89 reúne os dados de teores de CaO e K₂O das seis peças analisadas, mostrando que as proporções de %CaO/%K₂O das três peças

coletadas no sítio de Ipanema, quando observadas juntas em um único gráfico, alinham-se numa única reta, este fenômeno se repete quando se observa os três objetos coletados no sítio Sardinha (106, 107, 111).

Figura 89: a - Teores de CaO e K₂O nas inclusões de escória de todo conjunto de amostras analisado; b – Relação entre os teores de CaO e K₂O nas inclusões de escória das amostras de Sítio de Ipanema; c - Relação entre os teores de CaO e K₂O nas inclusões de escória das amostras do Sítio Sardinha.

6. Discussão

A discussão a seguir busca correlacionar a microestrutura das amostras encontradas nas proximidades do morro de Araçoiaba com o que diz a literatura histórica sobre os processos lá utilizados. Os três episódios associados ao chamado Sítio Sardinha devem ter usado processo de redução direta, enquanto a fábrica de ferro do Sítio de Ipanema num primeiro período operou com ambos, processos de redução direta e indireta e depois de 1835 aparentemente operou apenas com redução indireta mais refino. A Figura 90 abaixo denota a mudança dos processos de produção de ferro empregados no entorno do morro de Araçoiaba ao a partir de 1590 D.C ate 1900 DC..

Figura 90: Gráfico da relação entre os anos da exploração do minério de ferro no morro de Araçoiaba em função do tipo de processo de redução empregado.

A discussão dos resultados obtidos para as amostras analisadas e dos seus respectivos resultados estatísticos será dividida em seções.

Na primeira seção, discute-se aspectos do minério de Araçoiaba; na segunda seção compara-se uma amostra de ferro fundido obtida no local com outra vinda da Suécia; Na terceira seção discute-se a microestrutura de amostras de escória encontradas nos dois sítios.

Na quarta seção é discutida a microestrutura das inclusões de escória encontradas no interior das peças metálicas. Na quinta seção será feita uma discussão da estatística das correlações entre os componentes químicos das inclusões, verificando-se a possível validade de uma técnica de análise estatística proposta na literatura [1].

Na sexta seção discute-se as correlações entre microestrutura e processos de fabricação.

6.1 Minério

A amostra de minério que foi coletada em Ipanema contém hematita e magnetita, confirmadas por difração de raios-X. Análise microestrutural realizada no IPT (Figura 48) , revelou uma microestrutura lamelar composta por hematita e magnetita, em morfologia denominada “martita”. Esse resultado demonstra que não se trata de um minério magnetítico, tantas vezes mencionado na literatura, mas confirma análises feitas no século XIX, de que o minério contém hematita e magnetita[34].

A análise química identificou presença de titânio (1,7%) e fósforo (0,2%). A literatura histórica menciona existência de mais de um tipo de minério (mina rica e mina pobre) e de presença de apatita. Será conveniente, futuramente,

uma caracterização geológica mais ampla detalhada das ocorrências de minério e sua composição química.

Pandiá Calógeras afirma, em 1905, que “a existência de titânio no minério foi revelada pelos laboratórios da Escola de Minas de Ouro Preto; a presença de fósforo foi denunciada em 1891, quando o eminente professor F. Gaultier, em visita àquele lugar, viu nas barras de aço cementado as tão característica *criques* [no léxico metalúrgico francês, *crique* era a palavra que designava “fissura superficial”][78].

Trabalho recente de Guarino e colaboradores indica que a composição das rochas de Ipanema varia muito e atribui, para a “magnetita” ali presente os teores de 80% de Fe_2O_3 , 5% de SiO_2 , 2,5 a 3% TiO_2 , de 0,1 a 3% P_2O_5 , 2 a 2,5% MgO . Menciona também a presença de traços de cério[79].

6.2 Gusa

A microestrutura da amostra 25 e amostra 73 (gusa sueco) mostra que ambas são amostras confeccionadas em ferro Gusa, que é o produto do alto-forno. Este tipo de material é obtido na primeira etapa do processo de redução indireta onde se tem o metal no estado líquido, que quando se solidifica forma grafita+matriz, ou grafita mais eutético com fosfeto mais matriz de ferro. A matriz pode ser ferrítica e/ou perlítica dependendo de sua composição e da velocidade de resfriamento. Quando se tem a adição do silício o carbono se precipita sob a forma de grafitas e este material é classificado como ferro fundido cinzento. Os ferros fundidos cinzentos tem sido amplamente utilizados em diversas aplicações industriais durante muitas décadas, devido às suas propriedades úteis, tais como a condutividade térmica excelente, boa usinabilidade e capacidade de amortecimento de vibração, juntamente com uma boa resistência mecânica e resistência ao desgaste. A análise

microestrutural das duas amostras permite classificá-los como ferros fundidos cinzentos. Os ferros fundidos cinzentos tratam-se essencialmente de ligas de Fe-Si-C, contendo pequenas quantidades de outros elementos de liga, onde na sua solidificação ocorre reação estável formando veios de grafita que é composta de carbono livre na forma de lamelas. As duas amostras apresentaram uma matriz perlítica (Figura 73 e Figura 75) a presença deste tipo de matriz em um ferro fundido indica que a velocidade de resfriamento não foi o suficiente lenta para se obter uma matriz ferrítica, o que proporciona ao material melhores propriedades mecânica. Também foi possível observar a presença de esteadita que é um eutético de Fe-P. Este constituinte é frágil, embora eleve a dureza.

A amostra de gusa trazida da Suécia, utilizada para fins comparativos com a amostra prendedor que é um gusa nacional coletado no sítio de Ipanema, apresentou uma microestrutura mais refinada (tipo de grafita e morfologia da perlita), o que pode ser explicada pelo fato da espessura da amostra ser menor que a da amostra 25 promovendo uma maior velocidade de resfriamento durante a solidificação.

6.3 Escória.

Duas amostras de escória foram analisadas, uma oriunda do sítio Sardinha (amostra 87) e outra do sítio Ipanema (amostra 81).

Ambas contém teor de titânio próximo a 10%. A amostra de escória do sítio Ipanema, provavelmente colhida pela prof^a Dr. Andreatta, mostra ausência de FeO, o que é compatível com uma escória de um processo redutor como é o alto-forno. A amostra do sítio Sardinha tem 10% de FeO, indicando um processo oxidante.

A amostra de escória de Ipanema é relativamente homogênea, enquanto a escória do sítio Sardinha é muito heterogênea, contendo pedaços de carvão e nódulos ricos em ferro. A homogeneidade da amostra de Ipanema é compatível com a possibilidade de que seja escória de alto-forno, e a heterogeneidade da amostra do sítio Sardinha é indicativo de que seja de redução direta.

6.3.1 Escória de Ipanema

A composição química da escória de Ipanema pode ser avaliada à luz de informações da época sobre a carga do alto-forno. Como os altos-fornos operaram de 1818 a 1895, não é possível saber, a priori, de que época é a amostra de escória aqui analisada. Como um exercício, é possível comparar a composição da amostra de escória com algumas informações do período inicial da operação do alto forno.

A Tabela 19 mostrou a composição média da amostra de escória.

Tabela 19: Composição média da amostra de escória

MgO	Al₂O₃	SiO₂	K₂O	CaO	TiO₂
8.7±2.5	14.7±0.2	34.4±0.1	3.3±0.3	29.7±3.4	9.3±1.0

Como já foi dito anteriormente, a composição da escória deve ser o resultado de interações entre a ganga do minério, os fundentes, as cinzas do carvão e o refratário do forno.

A origem mais provável do óxido de titânio é do minério de ferro. O CaO deve ser originado do calcário adicionado. Os demais elementos (Mg, Al, Si e K) podem ser traçados ao refratário, a fundentes e às cinzas do carvão vegetal.

O refratário usado no período Varnhagen foi um arenito. Eschwege comenta que “Perto da Fábrica, ocorre um arenito branco, finamente granulado, pouco compacto, utilizado como refratário de primeira ordem[32]. Existem evidências de que esse arenito seja o mesmo que foi usado na construção do Teatro Municipal de São Paulo (apesar de sua cor variar de creme a alaranjado, e não branco como menciona Eschwege). O arenito de Ipanema tem composição mineralógica muito variada, tendo aproximadamente 80% de quartzo, 15% de feldspato e 5% de argila, e 15% de porosidade [80].

Esse arenito não é considerado, hoje, como um material refratário, mas cumpriu seu papel nos altos-fornos de Ipanema, cujas temperaturas eram bem inferiores às utilizadas hoje, pois ainda não se usava aquecer o ar insuflado.

O papel dos fundentes é baixar o ponto de fusão e aumentar a fluidez da escória. Hoje os altos fornos a carvão vegetal utilizam calcário, magnesita e quartzito como fundentes [81]. Varnhagen descreveu detalhadamente, em cartas para seu colega Eschwege, os experimentos de operação do alto-forno que ele realizou em 1818 e 1819[32], incluindo o uso de um mineral que ele chamava de “*Grunstein*”, pedra verde como fundente.

Saint Hilaire, um viajante francês, esteve lá e descreve Ipanema em 1819: “em resumo, as forjas do Ipanema compõem-se de dois altos fornos, cada um com seu fole de madeira; oito refinações; dois pulverizadores de pilões; dois martinets (martelos-pilões); quatro fornos catalães; um aparelho para perfurar canhões; uma roda com seu moinho; um moinho para farinha; uma serra mecânica e um enorme forno para cal, que, em fins de 1819, ainda não estava concluído. Existem no estabelecimento 17 rodas postas em movimento pela força da água. O minério é tirado, como já referi, da montanha Araçoiaba e é encontrado à flor da terra. [...] Se o que me relatou o diretor Varnhagen é exato, o minério de ferro da montanha de Araçoiaba rende 80% de metal, quando tratado em grande escala; entretanto, é necessário misturá-lo com um quarto de pedras verdes e outro tanto de pedra calcária. Assegurou-me também o

diretor que cada um dos altos fornos podia produzir, diariamente, 20 quintais de ferro (1.180 kgs.). Em vez de carvão, empregavam-se, para o aquecimento dos altos fornos toros da árvore denominada peroba. O método de refinar o metal era um sistema misto, utilizando-se, conjuntamente, os sistemas valão e germânico[82].”

A informação sobre a carga do alto forno é importante para estimar a composição da escória. Para cada tonelada de minério, Varnhagen carregava meia tonelada de calcário (ou cal calcinada?) e meia tonelada de “pedra verde”.

José Bonifácio, que discorda de Varnhagen em tantos aspectos, comentou em seu relatório escrito em 1820: “Esta pedra verde não é *ogrünstein* de Werner, que ao menos tem quartzo e feldspato, que favorece a fusão pela mescla, mas hornblenda comum em massa como já disse. A natureza do mineral e do fundente, fazem tão preciso ajuntar outro de pedra calcária pilada, que vem de quatro léguas, e por isso custa mais que o dobro que o mineral de ferro e pedra verde, quando nas boas fábricas o mineral não leva mais que 8 até 15 por 100 de pedra calcária [83].

Se a pedra verde for hornblenda, trata-se de um mineral cuja composição é aproximadamente $\text{Ca}_2\text{Na}(\text{Mg},\text{Fe})_4(\text{Al},\text{Fe},\text{Ti})\text{AlSi}_8\text{AlO}_{22}(\text{OH},\text{O})_2$, podendo variar as proporções Ca/Na, Al/Fe³⁺, Mg/Fe²⁺, OH/F e Al/Si.

A “pedra verde” não foi analisada mais recentemente. Por volta de 1866 o fundente já é chamado de diorito por Mursa, no catálogo da exposição nacional de 1866. Não é claro se o fundente de Varnhagen, a “pedra verde”, é o mesmo que Mursa chama de diorito.

Em catálogo enviado para Exposição Nacional de 1866 no Rio de Janeiro pelo diretor da Fábrica de Ipanema, Joaquim de Souza Mursa, foi reportado que um dos fundentes utilizados era o diorito. É possível que o diorito seja o mesmo mineral que Varnhagen chamou de *grunstein*, mas não sabemos se o local de mineração era o mesmo. Posteriormente, Mursa enviou para Theodor

Scheerer, professor na Universidade de Freiberg, amostras de diorito, calcário e minério de ferro. Scheerer encaminhou as amostras para o Dr Bennewitz, diretor do laboratório de química da Escola Politécnica de Dresden. A análise da composição química destes materiais foi realizada por Bennewitz. A Tabela 20 reproduz os resultados para o diorito. Agradecemos a Paulo E. M. Araújo (PG-EHCT. IG-UNICAMP) o acesso a fontes primárias localizadas no Arquivo Nacional do Rio de Janeiro, nas quais recolhemos as informações abaixo citadas.

Tabela 20 Análise química do diorito, feita por Bennewitz, Dresden, e reportada por Scheerer.

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Óxido de ferro	Cal	Magnésia	Soda	Água	Total
48,7%	15,3%	14,1%	10,6%	7,5%	3,3%	0,7%	100,2%

Uma hipótese razoável é que a principal fonte de alumina fosse a pedra verde. A proporção Al₂O₃/MgO da escória é de 1,7, enquanto a do diorito é de 2,04. Semelhante, mas não igual. A proporção SiO₂/Al₂O₃ da escória é de 2,3, enquanto a proporção no diorito é de 3,2. Isso indica a necessidade de supor outra fonte de alumina, ou que o diorito é heterogêneo e a composição citada por Scheerer não é representativa. Em resumo, não foi possível estabelecer relações simples entre a composição da carga do alto-forno e a composição da escória aqui analisada.

6.3.2 Escória do sítio Sardinha

Como não há informações sobre os processos usados nos três episódios de fabricação de ferro no dito “sítio Sardinha”, não há com o que

relacionar a composição da escória. A presença de 20% de CaO na escória mostra que havia o conhecimento da necessidade de adicionar calcário ao processo.

6.3.3 A composição química das inclusões de escória

A Tabela 20 mostra a fração volumétrica de inclusões nas amostras metálicas excluindo as duas amostras de gusa. A tabela 20 resume as composições médias das inclusões de cada amostra.

Duas das cinco peças metálicas que foram coletados no sítio de Ipanema e foram investigados o “85” e o “26”, apesar de serem partes da coleção Andreatta, tem baixa fração volumétrica de inclusões (1%), predominantemente do tipo sulfeto de manganês (vide Tabela 22). Isso é um indicativo de que esses componentes foram produzidos a partir de carvão mineral (principal fonte de enxofre no processo), tratando-se de um objeto que ou foi importado antes de 1945 ou produzido no país após a introdução dos altos fornos a carvão mineral, iniciada naquele ano. Esse resultado mostra que a análise das inclusões permite no mínimo segregar peças de um mesmo conjunto. Dada à longa história de ocupação do local [35] não é de surpreender que tenha havido a inserção de peças modernas no conjunto coletado pela professora Andreatta. Com isso, as peças “amostra 85” e “amostra 26 “ serão excluídas da discussão que se segue.

Tabela 21: Fração volumétrica de inclusões nas amostras metálicas (amostra 82, amostra 84, amostra 99, amostra 26, amostra 85, amostra 106, amostra 107 e amostra 111).

Sítio	Amostra	Porcentagem de inclusões
Sítio Ipanema	82	4±2.0
	84	11±4.0
	99	7±2.5
	85	1.5±0.3
	26	1±0.2
Sítio Afonso Sardinha	106	13±5.0
	107	3 ±0.8
	111	6± 2.0

Tabela 22: Resumo das composições das inclusões de escória e de sulfeto encontradas

Amostras	Composição												
	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	V ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	MnO	FeO
82	0.4	0.9	2.1	14.5	2.1	0.5	0.5	1.5	0.4	0.3	0.2	1.6	75.0
84	0.5	1.3	1.6	10.0	4.8	0.6	0.3	1.5	0.4	0.5	0.4	2.3	75.8
99	0,3	1,8	2,6	28,5	3,2	0,5	2,5	9,4	0,4	0,5	0,3	0,7	49,3
85	-	-	-	-	-	15.8	-	-	-	-	-	33.7	50.5
26	-	-	-	-	-	17	-	-	-	-	-	36.0	47.0
106	-	1.1	1.9	13.7	1.0	0.5	1.1	2.5	5.7	-	-	0.8	71.7
107	0.4	3.6	2.2	32.7	3.7	0.5	2.3	12.8	1.6	1.6	0.3	1.9	36.2
111	0.3	1.1	1.8	11.7	1.0	0.5	0.9	2.3	6.9	1.5	0.3	0.8	71.2

As três outras peças coletadas no sítio de Ipanema (82, 84 e 99) e as três peças coletadas no sítio de Sardinha (106, 107 e 111) têm inclusões cuja quantidade, microestrutura e composição química são típicas de produtos feitos

com carvão vegetal e processados em condições muito oxidantes. O óxido presente em maior teor é o FeO, em todas as amostras, sendo que quatro das seis amostras tem teor de FeO acima de 70%. Em acordo com esse resultado, a microestrutura das inclusões de escória de todas as seis amostras mostra a presença de dendritas de wustita. Condições oxidantes eram prevalecentes tanto na produção de ferro por redução direta seguida por forjamento quanto na redução indireta seguida pelos processos de refino anteriores à introdução do processo Bessemer e Siemens-Martin, que ocorreram na Europa na década de 1860. Esses processos só chegaram ao Brasil no século XX. Portanto, pode se considerar possível que as seis peças tenham sido produzidas em torno do Araçoiaba.

O segundo óxido mais presente é SiO₂, cujos teores variam de 10 a 32,7%, conforme Tabela 22. Quatro amostras tem teor de SiO₂ acima de 70%, e duas (amostras 99 e 107) tem teores abaixo de 50%. A figura 86 mostra uma anticorrelação entre FeO e SiO₂. Quando o teor de FeO cai, o teor de SiO₂ sobe. Com base na figura 86, pode-se extrapolar o teor de SiO₂ para 0% de FeO. O resultado, 55%, sugere que a proporção SiO₂ para outros óxidos é de 55/45.

O terceiro composto mais frequente é CaO. Existe uma anticorrelação entre os teores de FeO e CaO, mas mais complexa que no caso do SiO₂. As amostras 99 e 107 têm teor de FeO bem abaixo das demais, teor de SiO₂ correspondentemente mais alto, mas teor de CaO mais alto do que o correspondente a simples redução da diluição por FeO. A relação CaO/SiO₂ é de maior que 0,3 para as amostras 99 e 107, e menor que 0,2 para as demais. Isso sugere que as amostras 99 e 107 tenham alguma semelhança a de processo que resultou em teor de CaO maior que o das demais.

Das seis amostras em exame, duas das três amostras coletadas no sítio Afonso Sardinha apresentaram os mais baixos teores de P₂O₅. Essa característica está de acordo com a hipótese proposta Dillmann et al. [1], que

afirma que o teor de fósforo das inclusões de amostras produzidas pelo método indireto devem ser maiores que o teor de fósforo das amostras produzidas por redução direta. A explicação é que o fósforo é reduzido no alto-forno, fica concentrado no ferro fundido sob a forma de eutéticos de fósforo e é um dos principais elementos desta liga. Durante o refino, a maior parte do fósforo é oxidado levando por vezes a elevados teores de fósforo na inclusão de escória. Como no Sítio de Afonso Sardinha não há evidência de uso de alto forno, foi empregado o processo de redução direta, tanto em sua primeira ocupação quanto na segunda no meado do século XVII e na terceira em meados do século XVIII, com isto é possível supor que as amostras encontradas neste local foram produzidas por estes processos (desconsiderando a possibilidade de amostra inserida após este período). Entretanto, a amostra 107, do conjunto Sardinha, tem alto teor de P_2O_5 nas inclusões. Isso indica que o teor de P_2O_5 não pode ser usado para, isoladamente, identificar o processo de fabricação utilizado.

No sítio de Ipanema foram empregados os dois tipos de processos de redução direta e indireta, possibilitando encontrar amostras com características típicas de matérias produzidas por redução direta como produzida por redução direta, ou seja amostras com maiores teores de FeO e P_2O_5 (redução indireta) e amostras de redução direta.

No entanto não é possível afirmar se amostras coletadas nestes locais “sítio Sardinha e sítio de Ipanema” foram produzidas ali, já que os locais sofreram movimentações e ocupações ao longo dos anos como foi mencionado na primeira parte desta discussão.

Os resultados vistos nas Figura 87, Figura 88, Figura 89 para as seis peças analisadas (três do sítio de Ipanema e três do sítio Sardinha) mostraram um padrão semelhante, onde as duas amostras “dobradiça” e “prego” se agrupam, fazendo com que a “barra e as amostras do sítio Sardinha” fossem distinguidas. Dillmann et al. [1] explica esse comportamento baseando-se na

variabilidade local das condições de redutibilidade da atmosfera presente no processo: em condições oxidantes, quando a soma das impurezas é pequena, a linha da relação linear FeO versus SiO₂, tenderá em direção a 100% de FeO, mas por outro lado, se houver muitas impurezas como MnO, Al₂O₃, P₂O₅ e assim por diante, a linha tenderá para teores mais baixos de %FeO. Em condições mais redutoras as inclusões de escória se esgotam em %FeO, os outros óxidos sofrem aumento nos componentes, mas a sua relação linear permanece a mesma, porque nenhum desses óxidos podem ser reduzidos e incorporados por completo na matriz metálica. Os demais gráficos (SiO₂ versus %Al₂O₃, %Al₂O₃ versus %MgO, %CaO versus %K₂O) apresentaram um comportamento semelhante ao gráfico de relação %FeO versus %SiO₂, onde as amostras 82 e 84 tendem a ficarem próximas, formando um conglomerado e as amostras do sítio Sardinha e a amostra 99 ficam deslocadas à direita do gráfico apresentando maiores porcentagens dos óxidos (Al₂O₃, MgO, CaO, K₂O), embora os óxidos, MgO, CaO, K₂O possam ter suas origens em outras fontes que não sejam o minério. Dillmann et al. [1] afirma que se o minério possuir altos teores destes óxidos eles poderão ser utilizados na distinção entre processo de redução direta e indireta. Estas diferenças poderiam ser explicadas pelo fato do FeO ser um agente diluidor, já que as inclusões da barra contêm menores teores de FeO.

As amostras de escórias coletadas também apresentaram altos teores de SiO₂, o que corrobora com os valores altos presentes nas inclusões de escórias analisadas nas amostras metálicas, mas mesmo assim não é possível afirmar que estas inclusões de escórias são fragmentos das escórias analisadas já que os elementos encontrados em maiores quantidades são elementos que podem ter origens diversas. Os elementos que poderiam ser utilizados como discriminantes, apresentados na Tabela 23, estão em baixo teores fugindo assim do grau de precisão do método de análise (EDX) empregado e além disso apresenta uma grande dispersão nos valores.

A Tabela 23 apresenta os principais compostos encontrados nos principais componentes do processo produtivo, os quadros que estão em escuro indicam a presença deste óxido nos respectivos componentes relacionados[1-3].

Tabela 23: Principais tipos de óxidos analisados e suas possíveis origens

	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	TiO ₂	FeO
Minério								
Refratário								
Fundente								
calcáreo								
Cinza								

Apesar da composição química ser complexa, tentou-se analisar a situação usando um diagrama de fases ternário apresentado abaixo (Figura 91) Considerando o teor entre 70% e 80 % de FeO e um teor de até 15% de Al₂O₃, espera-se wustita ou faialita das inclusões de escória das amostras do sítio de *Ipanema (82,84 e 99) e do sítio Afonso Sardinha (106, 107, 111)*, as fases presentes se formam a partir do líquido rico em óxidos (SiO₂ +CaO+ K₂O +P₂O₅) se solidifica formando uma fase vítrea.

Figura 91: Digrama de fase pseudo ternário mostrando as possíveis fases que se formam em equilíbrio em uma faixa de temperatura entre 1148° e 1900° para o sistema $\text{SiO}_2\text{-FeO- Al}_2\text{O}_3$ e dos sistema $\text{SiO}_2\text{- CaO- Al}_2\text{O}_3$ [84]

Quanto ao teor de TiO_2 , a tabela 22 mostra que as inclusões de escória das amostras de Ipanema tem baixo teor, 0,4%, enquanto as amostras do sítio Sardinha tem teores de 1,6 a 6,9%. Em acordo com essa observação a microestrutura das inclusões de todas as amostras do sítio Sardinha tem a presença de uma fase diferente, cuja composição aproximada permite supor que seja ilmenita.

As amostras coletadas no sítio Sardinha apresentaram inclusões multifásicas compostas pelos seguintes óxidos: ilmenita, wustita, uma matriz amorfa e faialita. Isto se deve ao fato destas inclusões possuírem altos teores de elementos químicos como silício, titânio, cálcio e ferro. A literatura[34] menciona que o minério contido no sítio de Ipanema possui altos teores de titânio os demais óxidos encontrados, são provenientes dos aditivos (areia, calcário, cinzas, etc...) utilizado no processamento do material.

6.4 Discussão dos resultados da análise estatística

A Figura 86 apresenta uma anticorrelação, ou relação inversa, entre os teores de FeO e SiO₂ observadas para as amostras do Sardinha e de Ipanema, distribuindo-se linearmente numa faixa que vai de 20 a 90% de FeO, cuja extrapolação tende a 100% de FeO. Isto sugere, sugere que o FeO é um elemento diluidor da composição química das inclusões. Dadas as condições oxidantes das etapas finais do processo de fabricação e a diferentes distâncias de difusão do oxigênio até cada uma das inclusões, é razoável imaginar que as inclusões tem uma única composição básica (excluindo o FeO) e os diferentes teores de FeO em cada uma levam ao comportamento exibido na Figura 86. Assim sendo, as proporções entre os outros óxidos seriam constantes, resultando em retas nas relações entre eles. As Figura 87, Figura 88, Figura 89, deveriam permitir confirmar essa hipótese, mas os resultados mostram-se mais complexos.

A hipótese proposta por Dillmann e colaboradores [1] indica que materiais feitos com matérias primas de mesma origem deveriam resultar em retas de mesma inclinação, mesmo que os processos tenham variação. No caso das amostras aqui analisadas, existe a dúvida se foram produzidos por redução direta ou indireta e, mais ousadamente, se é possível diferenciar processos de

fabricação pela análise das inclusões, seguindo outro procedimento [1]. Dentre as questões que esse conjunto de hipóteses enseja, algumas exigem um tratamento estatístico. Por tanto é possível realizar seguintes questionamentos:

- Os resultados experimentais das Figura 87, Figura 88, Figura 89, podem ser ajustados por uma reta?
- Quais os coeficientes de correlação encontrados?
- É razoável supor que os resultados possam ser ajustados por uma reta que passe por zero?

Foi adotado um modelo de regressão linear para os resultados obtidos para cada relação estudada, cujo comportamento pode ser expresso pela equação do tipo $y=ax+b$, onde x e y são as variáveis da função, a é a inclinação da reta e b é o intercepto onde a reta corta o eixo da variável y . A Tabela 24 apresenta os resultados dos testes de significância para os interceptos das regressões dos dados analisados. Para realizar o teste aplicou-se o teste t de *Student*, onde é calculado o valor $|t|$ conforme a Equação 1. Se o valor obtido for maior que dois ($|t|<2$) o intercepto é significativo e a regressão linear não pode passar pela origem [85]. Em outro teste de significância do intercepto, calcula-se o valor da probabilidade p (vide Equação 2) para o grau do nível de significância considerado (0,05). Caso $p > 0,05$ o valor do intercepto é representativo e a regressão linear não poderá passar pela origem [85]. Os resultados mostrados na Tabela 24 usando dois métodos distintos de significância do intercepto indicam que apenas cinco das vinte e quatro regressões lineares estudadas podem passar pela origem (%SiO₂ versus %Al₂O₃ para a barra e %Al₂O₃ versus %MgO também para a barra e %SiO₂ versus %Al₂O₃ para as amostra 106 e 107 do sítio Sardinha). Todas as demais dezenove regressões não podem passar pela origem, contrariando a metodologia proposta anteriormente [1], que assume a existência de uma regressão linear passando pela origem entre as variáveis estudadas.

Tabela 24: Teste de significância do intercepto e análise de regressão linear $y=ax+b$ para as relações %SiO₂ versus %Al₂O₃, %Al₂O₃ versus %MgO e %CaO versus %K₂O.

Amostras do sítio de Ipanema							
Relação	Amostra	 t 	p	Pode passar pela Origem?	Inclinação (a)	Intercepto (b)	R²
%SiO₂ versus %Al₂O₃	99	0,04	0,97	SIM	10,8	-0.1	0,7
	82	1,9	0,07	SIM	7,2	11,0	0,0
	84	4,8	0,00	NÃO	4,2	3,6	0,3
	<i>Conjunto</i>	<i>3,0</i>	<i>0,00</i>	<i>NÃO</i>	<i>11,1</i>	<i>3,8</i>	<i>0,7</i>
%Al₂O₃ versus %MgO	99	2,3	0,03	NÃO	0,9	1,0	0,3
	82	7,4	0,00	NÃO	0,3	1,2	0,1
	84	9,4	0,00	NÃO	0,5	1,0	0,4
	<i>Conjunto</i>	<i>0,9</i>	<i>0,00</i>	<i>NÃO</i>	<i>0,8</i>	<i>0,8</i>	<i>0,4</i>
%CaO versus %K₂O	99	4,5	0,00	NÃO	0,4	1,6	0,6
	82	5,9	0,00	NÃO	-0,9	1,1	0,0
	84	6,6	0,00	NÃO	-1,0	1,8	0,0
	<i>Conjunto</i>	<i>0,3</i>	<i>0,00</i>	<i>NÃO</i>	<i>3,2</i>	<i>0,7</i>	<i>0,8</i>
Amostras do sítio Sardinha							
Relação	Amostra	 t 	p	Pode passar pela Origem?	Inclinação (a)	Intercepto (b)	R²
%SiO₂ versus %Al₂O₃	106	-1.7	0.10	SIM	8.5	-2.7	0.7
	107	-0.3	0.80	SIM	15.1	-0.8	0.8
	111	-0.1	0.92	SIM	6.7	-0.2	0.4
	<i>Conjunto</i>	<i>-3.4</i>	<i>0.00</i>	<i>NÃO</i>	<i>13.8</i>	<i>-8.3</i>	<i>0.5</i>

%Al₂O₃ versus %MgO	106	2.9	0.01	NÃO	0.8	1.1	0.1
	107	4.1	0.00	NÃO	0.5	0.4	0.9
	111	0.4	0.67	SIM	1.6	0.1	0.2
	<i>Conjunto</i>	19.42	0.00	NÃO	0.29	1.42	0.40
%CaO versus %K₂O	106	11.9	0.00	NÃO	0.3	2.2	0.2
	107	1.8	0.08	SIM	4.4	2.7	0.6
	111	4.5	0.00	NÃO	0.9	1.5	0,2
	<i>Conjunto</i>	1.1	0.27	SIM	3.5	0.64	0.5

Adicionalmente, os valores do coeficiente de determinação (R^2) da regressão simples (vide Tabela 24 e Equação 3) foram comparados aos valores da regressão linear passando pela origem (vide Equação 4). Considerando-se os valores de R^2 de cada regressão linear simples de cada artefato mostrados na Tabela 24, pode-se afirmar que 22%, ou seja, quatro das dezoito (%SiO₂ versus %Al₂O₃ para a barra, %SiO₂ versus %Al₂O₃ (para as amostras 106 e 107 do sítio Sardinha) e %Al₂O₃ versus MgO (para a amostra 107 do sítio Sardinha), dos dados estudados, individualmente não em grupo, apresentam valores de R^2 próximos do valor mínimo proposto anteriormente [1] ($R^2 > 0,7$), indicando a inexistência de uma regressão linear entre as variáveis estudadas.

Figura 92: Tratamento dos dados, usando a regressão linear sem passar pela origem; a e b) Teores de SiO_2 e Al_2O_3 nas inclusões de escória; c) e d) Teores de CaO e K_2O encontrados nas inclusões de escória; e) e f) Teores de MgO e Al_2O_3 encontrados nas inclusões de escória. As Figuras 94 B, D e F contêm duas retas relativas a conjuntos de amostras agrupadas.

Quando se observa os dados obtidos das amostras do sítio de Ipanema, verifica-se um paradoxo, porque quando se consideram apenas cada um dos resultados de R^2 para a regressão linear simples do conjunto de resultados (vide Tabela 24), duas das três relações estudadas apresentam valores de R^2 próximos do valor mínimo considerado por Dillmann e colaboradores [1] ($R^2 > 0,7$), indicando a existência de uma correlação linear entre as variáveis. Quando se compara os resultados para o sítio de Ipanema com os obtidos das amostras do sítio Sardinha, é possível observar uma diferença de comportamento entre os dados, as amostras do sítio de Ipanema apresentaram um valor de R^2 maiores para as análises em conjunto (67%), enquanto que as amostras do sítio Sardinha não apresentaram nenhum valor de R^2 maior que zero virgula sete (0,7) quando se observa a análise do conjunto, mas apresentou vinte e dois por cento para o caso dos valores obtidos das amostras individuais. Estes resultados são mostrados na Figura 92, permitindo questionar a eficácia da técnica de se usar a análise do conjunto de resultados para a obtenção da assinatura do processo produtivo de Ipanema e do sítio Sardinha, principalmente quando não há a segurança quanto à origem de cada um dos artefatos analisados do ponto de vista arqueológico.

A Figura 93 mostra os resultados de regressão linear passando pela origem, obtida segundo metodologia proposta por Dillmann e colaboradores [1]. Podemos então comparar duas situações de regressão linear: regressão passando pela origem (Figura 93) versus regressão linear simples (Figura 92). Percebe-se claramente que a hipótese da regressão linear passar pela origem, além de ser incorreta para o presente conjunto de dados, altera fortemente os valores de R^2 :

- Para cada regressão linear passando pela a origem de cada artefato, pode-se afirmar agora que 14 das 18 relações estudadas apresentam valores de R^2 próximos do valor mínimo considerado ($R^2 > 0,7$), atestando a existência de uma regressão linear entre as

variáveis estudadas.

- Para cada regressão linear passando pela origem do conjunto de resultados, todas as relações estudadas apresentam valores de R^2 próximos do valor mínimo considerado por Dillmann e colaboradores ($R^2 > 0,7$), indicando a existência de uma regressão linear entre as variáveis estudadas.

Estes resultados ilustram que R^2 deixa de ter qualquer valor significativo para a análise de regressão linear passando pela origem, conforme usado na metodologia proposta anteriormente [1].

Figura 93: Tratamento dos dados, regressão linear passando pela origem; a e b) Teores de SiO_2 e Al_2O_3 nas inclusões de escória; c) e d) Teores de CaO e K_2O encontrados nas inclusões de escória; e) e f) Teores de MgO e Al_2O_3 encontrados nas inclusões de escória. As Figuras 95 B, D e F contêm duas retas relativas a conjuntos de amostras agrupadas.

Os resultados mostrados na Tabela 24 usando dois métodos distintos de significância do intercepto indicaram que apenas trinta e três por cento das regressões lineares estudadas podem passar pela origem ($\%SiO_2$ versus $\%Al_2O_3$ para a barra e $\%Al_2O_3$ versus $\%MgO$ também para a barra). Observou-se que apenas três ($\%SiO_2$ versus $\%Al_2O_3$ para a barra e $\%CaO$ versus $\%K_2O$) das dezoito relações estudadas apresentam valores de R^2 próximos do valor mínimo considerado por Dillmann e colaboradores [3] ($R^2 > 0,7$), atestando a existência de uma correlação linear entre as variáveis estudadas. Já para as amostras agrupadas "conjunto", apenas duas das seis relações estudadas apresentam valores de R^2 próximos do valor mínimo ($R^2 > 0,7$), indicando claramente que não se deve usar a análise do conjunto de resultados para a obtenção da assinatura do processo produtivo de Ipanema e do sítio Sardinha, principalmente quando não há a segurança quanto à origem de cada um dos artefatos analisados do ponto de vista arqueológico. Quando se compara as duas situações de regressão linear: regressão passando pela origem (Figura

92) versus regressão linear simples (Figura 93), observou-se que o R^2 deixa de ter um valor significativo para a análise de regressão linear passando pela origem, conforme usado na metodologia proposta[1].

A grande dispersão dos resultados de análise dos óxidos (Al_2O_3 , CaO , K_2O , MgO) presentes nas inclusões de escória fez com que os resultados apresentados nos gráficos (Figura 92Figura 93) resultem em baixos valores das correlações lineares " R^2 " (Tabela 24).

Embora as análises gráficas tenham apresentado uma tendência em termos globais e o valor do R^2 obtido passando pela origem ou pelo ponto do intersepto tenha um valor consideravelmente bom, os valores obtidos pelas análises dos resíduos pareceram altos, isto se dá devido a grande dispersão apresentadas pelos dados, para se resolver estes tipos de problemas assim como um valor relativamente baixo do R^2 como Dillmann et al. [1] propões a exclusão dos dados anormais, a ideia de que o R^2 deve passar pela origem também não será aplicada aqui por poder apresentar um erro envolvido já que para se calcular o R^2 deve utilizar o valor do intercepto em sua equação, o procedimento de exclusão dos dados anormais poderia tornar os resultados obtidos tendenciosos já que ha relatos na literatura de exclusão de ate 50% dos resultados [2], por este motivo os resultados obtidos foram considerados apenas como um meio qualitativo de classifica e não quantitativo como proposto. Assim sendo não foi possível determinar a assinatura exata do sítio arqueológico de Ipanema, mas foi possível classificar as amostras quanto ao seu processo de fabricação. Observando as quatro relações apresentadas a que mostra um melhor resultados em análise dos resíduos é a relação $\% \text{Al}_2\text{O}_3 / \% \text{MgO}$, já que os resultados aparentemente bons apresentados pela relação $\% \text{CaO} / \% \text{K}_2\text{O}$ não sejam em um todo significante porque estes elementos podem ter suas origens nos meios variáveis (cinza, carvão, etc...).

Isso pode ser creditado a detalhes do processo de forjamento, tanto da redução direta quanto do refino do gusa. Durante o forjamento, diversos materiais eram introduzidos para baixar o ponto de fusão da escória ou da ganga presente na superfície ou mesmo no interior da massa de ferro. Não se dispõe de muita informação sobre isso na literatura. Eschwege[32] afirma conhecer doze procedimentos diferentes de refino, e que cada minério exigia adaptações particulares do processo de refino. Escória do alto-forno era constituinte comum da escória de descarbonetação do gusa e também era comum jogar areia na superfície da barra que saía do forno, pois SiO_2 baixa o ponto de fusão do FeO . Foi possível, no entanto, observar que as composições químicas das inclusões de escória da dobradiça e do prego situam-se em uma mesma região (quadrante inferior esquerdo da Figura 87, Figura 88, Figura 89), ou seja, possuem composição química qualitativamente semelhante. As inclusões da barra e das amostras do sítio Sardinha apresentam comparativamente maior proporção de SiO_2 , Al_2O_3 , CaO e de K_2O (quadrante superior direito da figura 6-b e -c). Para a relação Al_2O_3 versus MgO , não foi possível identificar claramente uma correlação entre as peças, mas observou-se que a barra apresenta teores mais elevados de Al_2O_3 . Com isto não foi possível aplicar a hipótese proposta por Dillmann et. al. [1] e determinar a assinatura do sítio. O fato de a regressão ter que passar pela origem ser estaticamente incoerente, para os casos analisados neste trabalho onde os valores dos interceptos são significativos, divergindo da teoria proposta [1] que diz que a regressão linear deve passar pela origem para se determinar a assinatura.

6.5 Correlações entre a microestrutura, composição química e os possíveis processos de fabricação.

6.5.1 Microestrutura da fração metálica

As amostras do sítio de *Ipanema* (82, 84 e 99) e do sítio *Afonso Sardinha* (106, 107, 111), apresentaram uma microestrutura ferrítica. Buchwald et. al.[3] propôs a existência de uma correlação entre a microestrutura metálica e a composição das inclusões, como é mostrado na figura 93. Isto deveria ocorrer por que tanto a microestrutura quanto a composição química da inclusão de escória encontrado no material devem estar relacionadas com o potencial redutor da atmosfera presente no processo empregado. Se a atmosfera encontrada é altamente oxidante a microestrutura observada será ferrítica e a inclusão de escória analisada tende a apresentar teores de SiO_2 menores que 30% e teores de FeO maiores que 40 %. Se a atmosfera for redutora, o teor de FeO das inclusões será baixo e a microestrutura metálica deve ter forte presença de perlita. Apesar da Figura 94 mostrar que algumas amostras (107 e 99) terem baixo teor de FeO , todas as 6 amostras tem microestrutura metálica exclusivamente ferrítica., Esses resultados questionam a aplicabilidade da hipótese. A **Erro! Fonte de referência não encontrada.** abaixo reúne o gráfico proposto por Buchwald et. al.[3] em sobreposição aos pontos experimentais obtidos para a relação FeO versus SiO_2 para seis das amostras deste trabalho.

Figura 94 Relação FeO versus SiO₂ para determinação da microestrutura do material com base na composição química da inclusão de escória, conforme Buchwald et. al.[3].

6.6 Processo utilizado

Os elementos formadores da escória podem ter um comportamento diferente dependendo do processo de redução. Duas famílias de compostos principais podem ser sublinhadas: o primeiro contendo óxidos de Mg, Al, K e Ca, que são termodinamicamente muito estáveis e não são reduzidos no processo, e a segunda, ligada aos compostos que são mais ou menos reduzidos durante o processo como Fe, P e silício. Os compostos que não são reduzidos durante o processo ou são totalmente reoxidados no final serão chamados neste trabalho “compostos não reduzidos” seguindo a metodologia proposta por Dillmann et. al. [1]. A presença destes elementos pode ser explicada pelo fato de que se o elemento está presente no minério ou outro insumo em quantidades elevadas, ele passará completamente para a escória durante a etapa de redução (ou

seja, para a inclusão de escória no caso da redução direta) [1]. Para o processo indireto, esses elementos devem passar à escória do alto-forno. Como inclusões são criadas durante o refino pela oxidação dos elementos provenientes do ferro fundido, elementos que não estão presentes no ferro fundido não estarão presentes em grandes quantidades nas inclusões. No entanto alguns elementos como Mg e K, por exemplo, também podem ser trazidos pelo carvão vegetal utilizado no refino. Óxido de silício só é susceptível de ser reduzido para o ferro gusa quando o processo se dá em altas temperaturas[2], o que só ocorria quando coque de carvão mineral era utilizado como combustível. Entretanto, o Si é oxidado rapidamente durante os primeiros estágios do refino. Como já dito, o fósforo fica concentrado no ferro gusa, e durante o refino, a maior parte do P é oxidada, levando por vezes a teores muito elevados de fósforo nas inclusões [1]. Por este motivo, as inclusões de escória produzidas em um forno de refino de gusa podem conter valores significativamente altos de óxidos de fósforo, quando comparados com as inclusões de escórias provenientes do processo direto.

Para as amostras coletadas no Sítio Sardinha e a amostra barra, quando se observa a composição química das inclusões de escória encontradas na amostra 82 e 84, é possível propor que provavelmente estas inclusões tenham sido criadas durante o refino pela oxidação dos elementos provenientes do ferro fundido, outros elementos como Mg e K, por exemplo, são provenientes do carvão vegetal utilizado no refino, corroborando com a hipótese do uso de fundentes para ajudar a eliminação das inclusões no forjamento após a redução indireta. O óxido de silício só é susceptível de ser reduzido para o ferro gusa quando o processo se dá em altas temperaturas, mas o silício é reoxidado rapidamente durante os primeiros estágios do refino.

A Figura 95 mostra os resultados das inclusões das seis peças em estudo em termos da relação $\%P_2O_5$ versus $[(\%Al_2O_3 + \%MgO + \%K_2O)/\%FeO]$ proposta

por anteriormente [1] para diferenciar processos de fabricação. Observa-se claramente que os resultados podem ser divididos em duas regiões distintas, à esquerda da reta tracejada situam-se os resultados das inclusões do prego e da dobradiça e à esquerda os resultados das amostras do sítio Sardinha e da amostra barra. De acordo estes pesquisadores [1], a reta tracejada separa dois campos: a região das composições de inclusões não-metálicas de peças produzidas por processo indireto (gusa + refino), situada à esquerda da reta tracejada, e a região das inclusões não-metálicas de artefatos produzidos por redução direta, situada à esquerda da reta tracejada. Estes resultados sugerem que as peças dobradiça e prego foram produzidos por redução indireta, enquanto as amostras do sítio Sardinha e a amostra barra por redução direta, usando outro sistema produtivo.

Figura 95: a - Diagrama para distinção entre processo de redução direta e indireta para todo conjunto de amostras analisado; b – Diagrama para distinção entre processo de redução direta e indireta para as amostras do Sítio de Sardinha; c - Diagrama para distinção entre processo de redução direta e indireta para as amostras do Sítio de Ipanema [1]

É interessante notar que na Figura 95 as inclusões das amostras coletadas do sítio sardinha situam-se na região da redução direta, assim como a “barra” que foi coletada no sítio de Ipanema, no entanto as inclusões das outras duas peças (“82” e “84”) estão localizadas no campo da redução indireta. A hipótese de que as amostras coletadas no sítio Afonso Sardinha tenha sido produzido por redução direta é compatível com a literatura que descreve como Afonso sardinha construiu um forno e empregou o processo de redução direta para obtenção do ferro naquele local. Já para a “barra” há a hipótese de que ela tenha sido fabricada por redução direta, baseado na composição química de suas inclusões de escória, é compatível com o local onde ela foi recolhida, junto à estrutura do alto-forno. O engenheiro alemão Varnhagen, construtor do alto-forno, comentou em carta para seu amigo Eschwege[32] que, para construir os altos-fornos de Ipanema, foi necessário produzir, por redução direta, as barras de ferro necessárias para a amarração da estrutura de pedra do forno.

A lógica por trás dessa correlação da Figura 95 não fica clara no artigo de Dillmann et al. [1], sendo apresentada como a correlação que teve melhor resultado. Nas amostras aqui investigadas, não foi o teor de fósforo que as diferenciou. Os resultados das amostras coletadas do sítio sardinha, assim como a “barra” são puxados para a direita por um motivo principal: o menor teor de FeO das inclusões da barra resultam em maiores teores dos outros óxidos, ambos fatores empurrando os dados para a direita do gráfico. A análise desses resultados levam a discutir o princípio ali colocado: é razoável supor que o ferro produzido por redução direta tenha sido menos exposto a condições oxidantes do que o ferro produzido a partir de gusa? A resposta não é óbvia e esta é uma das questões a investigar futuramente.

7 Conclusões

O uso da técnica de análise química das inclusões de escória mostrou-se útil e eficaz para discutir as questões de proveniência e de idade das peças de Ipanema. Este trabalho é a primeira abordagem do método, ainda em poucas peças, mas os resultados promissores indicam que a abordagem merece ser ampliada para um maior número de amostras.

1. Duas das dez peças investigadas (amostras 85 e 26), apesar de serem parte da coleção Andreatta, tem baixo nível de inclusões (1%), predominantemente do tipo sulfeto de manganês. Isso é um indicativo de que a peça foi produzida a partir de carvão mineral e trata-se de objeto mais moderno, provavelmente do século XX.
2. Duas das peças são de ferro fundido, contendo os veios de grafita que o caracterizam como ferro fundido cinzento.
3. As outras seis peças metálicas (“82”, “84”, “99”, “106”, “107” e “111”) apresentaram grande quantidade de inclusões (acima de 4% de fração volumétrica), contendo alto teor de FeO, o que é típico de material do século XIX.
4. As 3 peças metálicas da coleção Sítio Sardinha (amostras 106, 107 e 111) tem inclusões contendo alto teor de titânio e ocorrência de fase rica em titânio, possivelmente ilmenita. A presença de titânio é compatível com a ocorrência de titânio no minério de ferro.
5. As 3 peças metálicas da coleção Ipanema (amostras 82, 84 e 99) não tem teor alto de titânio nem ocorrência de fase rica em titânio. A microestrutura das inclusões de escória dessas 3 amostras é bem diferente da microestrutura das inclusões das amostras da coleção Sardinha.

6. Não foi possível obter uma assinatura química das peças de Ipanema com base nas relações $\%SiO_2 / \%Al_2O_3$, $\%FeO / \%SiO_2$ e $\%Al_2O_3 / \%MgO$. Apesar disso, os resultados para as três peças de Ipanema (“82”, “84” e “99”) possibilita agrupar as amostras em dois grupos.
7. O diagrama proposto por Dilmann et al [3] para distinção entre processo direto e indireto indica que a “82” e o “84” foram produzidos pelo processo de redução indireta (rota do alto-forno), enquanto que as “99”, “106”, “107” e “111” foram produzidas pelo processo de redução direta.
8. A microestrutura da matriz metálica das peças (“82”, “84”, “99”, “106”, “107” e “111”) apresentou matriz ferrítica. A coexistência dessas duas características é indicativa de que aquelas peças foram processadas em condições oxidantes, típicas de baixa temperatura de trabalho.
9. O minério coletado contém hematita e magnetita. A análise microestrutural revelou ocorrência de estrutura martítica
10. Ambas as amostras de escória (sítio de Ipanema e Sítio Afonso Sardinha) apresentaram altos teores de TiO_2 , indicando uma possível relação entre a presença de titânio no minério encontrado no morro de Araçoiaba e nas escória/inclusões de escória.
10. Não foi possível aplicar a hipótese proposta pelo Dillmann et. al. [1] e determinar a assinatura química do sítio, levando a questionar a aplicabilidade da hipótese para todas as situações de amostras ferríticas que contenham inclusões de escórias coletadas em sítios arqueológicos e sítios históricos.

8 Referências

1. Dillmann, P. and M. L'Héritier, *Slag inclusion analyses for studying ferrous alloys employed in French medieval buildings: supply of materials and diffusion of smelting processes*. Journal of Archaeological Science, 2007. **34**(11): p. 1810-1823.
2. Blakelock, E., et al., *Slag inclusions in iron objects and the quest for provenance: an experiment and a case study*. Journal of Archaeological Science, 2009. **36**(8): p. 1745-1757.
3. Buchwald V. F., W.H., *Slag Analysis as a Method for the Characterization and Provenancing of Ancient Iron Objects*. Journal of Archaeological Science 1998. **Vol. 40**.
4. Starley, D., *Determining the Technological Origins of Iron and Steel*. Journal of Archaeological Science, 1999. **26**(8): p. 1127-1133.
5. Pagès, G., et al., *A study of the Roman iron bars of Saintes-Maries-de-la-Mer (Bouches-du-Rhône, France). A proposal for a comprehensive metallographic approach*. Journal of Archaeological Science, 2011. **38**(6): p. 1234-1252.
6. *Archaeometallurgy*. Available from: <http://science.irank.org/pages/485/Archaeometallurgy.html>.
7. Maikel, K., *Towards a deeper understanding of metalworking technology*, in *Beyond Elites*, U.z.p. Archäologie, Editor. 2012.
8. Wayman, M.L., *Archaeometallurgical contributions to a better understanding of the past*. Materials Characterization, 2000. **45**(4-5): p. 259-267.
9. Azevedo, C.R.F., *Breve História da Metalografia*. São Paulo : ABM Metalurgia & Materiais, 2007. **573**.
10. Habashi, F., *Principles of extractive metallurgy*. Tucson : Gordon and Breach ed. 1968.
11. Marcelo B. Mourão, G., Erberto F., *Introdução à siderurgia*. ABM. 2007, São Paulo.
12. Machado M. L. P, S.V.P.F.M., Arrivabene L. F. , *Siderurgia para Não Siderurgistas*, ed. CEFET-ES. 2003, Vitória -ES.
13. Rosenqvist, T., *Principles of Extractive Metallurgy*. Akademika Publishing ed, ed. 2. 2004.
14. Lobato, J.B.M., *O escandalo do petroleo e ferro*, ed. Brasiliense. 1947, São Paulo.
15. Antonio Araujo, L., *Manual de siderurgia*, ed. S.P.A. ciência. 1997, São Paulo.
16. Wilkomirsky, L.C.D.W.H.I., *Fundamentos de los procesos metalúrgicos*, ed. O. [Eng.]. 1978, New York.
17. Penna, J.A., *A Forja Catalã de Jean Monlevade e as Características dos seu Produto*. ABM, 1975.
18. Percy, J.A., *A Treatise on Metallurgy*. On Iron and Steel, 1864. **II**.
19. Tylecote, R.F., *A history of metallurgy*. Londres: The Metals Society. 1984.
20. Tomàs, E., *The Catalan process for the direct production of malleable iron and its spread to Europe and the Americas*. Societat Catalana de Tecnologia, 1999. **1**: p. 225-232.

21. FERRAND, P. *Industria do Ferro: seu estado actualno Brazil*. 1894; Available from: <http://www.jusbrasil.com.br/diarios/1603340/dou-.-secao-.-1-.-17-.-03-.-1894-.-pg-.-3>.
22. Machado, M.L.P., *Redução dos minérios de ferros – fundamentos e aplicação. SIDERURGIA da matéria prima ao aço laminado*, ed. C.F.d.E.T.d.E. Santo. 2006, Vitória - ES
23. Percy, J., *A Treatise on Metallurgy, including vol. i. On Fuel, Copper, Zinc, and Brass; vol. ii. On Iron and Steel*. 1864.
24. Tambasco, M.J.A., *Reducao de minerio de ferro em alto-forno*. ABM. 1981, São Paulo.
25. Colpaert, H., *Metalografia dos produtos siderúrgicos comuns*, ed. E. Blücher. 1974, São Paulo.
26. Inc, C.T. 2013; Available from: <http://www.calphad.com/iron-carbon.html>.
27. Hackney, S.A. and G.J. Shiflet, *Pearlite growth mechanism*. Acta Metallurgica, 1987. **35**(5): p. 1019-1028.
28. ASM, *Metallography and Microstructures*, ed. M. Handbook. Vol. 9. 2004.
29. Kranzberg, M. and C. Stanley Smith, *Part I Materials in history and society*. Materials Science and Engineering, 1979. **37**(1): p. 1-39.
30. Pense, A.W., *Iron through the ages*. Materials Characterization, 2000. **45**(4-5): p. 353-363.
31. Agricola, G., *De Re Metallica*. 1556.
32. Eschwege, W.L., *Pluto Brasiliensis 1833*, ed. G. Reimer. 1833, Berlin.
33. TAQUES, P., *Noticias das minas de São Paulo e dos sertões da mesma capitania*. Livraria Martins Editora. 1954, São Paulo
34. Felicíssimo Jr., J., *Historia da siderurgia de São Paulo, seus personagens, seus feitos*, in ABM. 1969: São Paulo.
35. Zequini, A., *Arqueologia de uma Fábrica de Ferro: morro de Araçoiaba, séculos XVI-XVIII*, in *Museu de Arqueologia e Etnologia de São Paulo, MAE-USP*. 2006, Universidade de São Paulo: São Paulo.
36. RODRIGUES, L.M.P., *As Minas de ferro em Araçoiaba (São Paulo. Séculos XVI-XVII-XVIII)*. Anais do III Simpósio dos Professores Universitários de História, 1966. **Franca**: p. 171.
37. SALAZAR, J.M., *O Esconderijo do Sol. A historia da Fazenda Ipanema, desde a primeira forja do Brasil até a Real Fábrica de Ferro*. Ministério da Agricultura, 1982. **Brasília**: p. 17.
38. Google. *Google Maps - Iperó*. 2014; Available from: <https://www.google.com.br/maps/place/Iper%C3%B3+-+SP/@-23.3538262,-47.6916076,6720m/data=!3m2!1e3!4b1!4m2!3m1!1s0x94c5e6996d9edca9:0xf6fa0cd8d30f0994>.
39. Landgraf F. J. G. , T.A.P.e.H.G. *Notas sobre a história da metalurgia no Brasil (1500-1850)*. 2008; Available from: <http://www.pmt.usp.br/notas/notas.htm>.
40. Lago, J.B.e.P.C., *Debret e o Brasil*. 2007, Rio de Janeiro.
41. Landgraf F.J.G. , A.P.E.M., Sporback S.-G. . *A Biblioteca Sueca da Fábrica de Ferro de Ipanema*. 2012.
42. Landgraf, F.J.G., P.E.M. Araujo, and S.V. Sporback, *Start up da siderurgia brasileira*. 2010.
43. Santos, N.P., *A fábrica de ferro São João de Ipanema: economia e política nas últimas décadas do Segundo Reinado (1860-1889)*, in *Faculdade de Filosofia, Letras e Ciências Humanas*. 2009, Universidade de São Paulo. São Paulo: São Paulo.

44. LANDGRAF, F.J.G.T., A. P. ; GOLDENSTEIN, H *Notas sobre a história da metalurgia no Brasil (1500-1850)*, ed. UNESP. 1995, São Paulo.
45. Campos, G.N., *Estudo Arqueometalúrgico de Artefatos Resgatados de sítios históricos do Rio de Janeiro*. 2005, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro: Rio de Janeiro.
46. Pedroni, M.G., *Caracterização microestrutural de amostras arqueológicas*. Trabalho de formatura. Escola Politécnica, Universidade de São Paulo 2009.
47. Dametto, A.P.d.A., *OS METAIS NO PATRIMÔNIO ARQUITETÔNICO URBANO DE PELOTAS, RS – 1870 a 1931*, in *Instituto de Ciências Humanas*. 1999, UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS: Pelotas.
48. Troncoso, L.d.P.S., *Um estudo arqueometalúrgico dos artefatos resgatados do Arraial de São Francisco Xavier da Chapada*, in *Museu de Arqueologia e Etnologia de São Paulo, MAE-USP*. 2012, Universidade de São Paulo: São Paulo.
49. Gomes, F.A.M., *História da siderurgia brasileira*. Editora da Universidade de São Paulo ed. 1983, São Paulo.
50. NEIVA, A.C.D., J. N. ; LOPES, B. F. ; APPOLONI, C. R. ; PARREIRA, P. S. ; TSCHIPTSCHIN, A. P. ; LANDGRAF, F. J. G, *Development of EDXRF Quantitative Analysis Methodology for the Study of Ferrous Alloys of Historical Importance*, in *SIMPÓSIO LATINOAMERICANO SOBRE MÉTODOS FÍSICOS E QUÍMICOS EM ARQUEOLOGIA, ARTE E CONSERVAÇÃO DE PATRIMÔNIO CULTURAL*, S. Paulo, Editor. 2007.
51. LANDGRAF, F.J.G.A., P. E. M. ; SPORBACK, S. G, *200 anos da fundação da real fábrica de ferro de Ipanema*. 65º Congresso da ABM, 2010. **Rio de Janeiro**: p. 3001-3014.
52. LANDGRAF, F.J.G.A., P. E. M. ; SPORBACK, S. G, *Ipanema: a introdução do alto forno no Brasil*. Universidade de São Paulo - EPUSP, 2011. **Apresentação de Trabalho/Seminário**.
53. Landgraf, F.J.G.A., P. E. M. ; SPORBACK, S. G, *A Biblioteca Sueca da Fábrica de Ferro de Ipanema*. Universidade de São Paulo - EPUSP, 2012. **Apresentação de Trabalho/Conferência ou palestra**.
54. LANDGRAF, F.J.G.T., A. P. ; GOLDENSTEIN, H., *Caracterização metalúrgica de uma espada de bronze antiga*. Congresso Anual da ABM, 1983. **36**(Recife): p. 165-179.
55. MAIA, R.R.A., C. R. F. ; LANDGRAF, F. J. G, *Análise de inclusões de escória em amostras da fábrica de ferro de Ipanema*. CONGRESSO ABM - INTERNACIONAL, 2012. **67**(Rio de Janeiro): p. 1-11.
56. NEIVA, A.C.L., F. J. G. ; TSCHIPTSCHIN, A. P. ; DRON, J. N, *Evaluating non-destructive analysis of Brazilian historical steel pieces: Ti by EDXRF and C by optical microscopy*. LATIN AMERICAN SEMINAR OF ANALYSIS BY X-RAY TECHNIQUES, 2008. **11**: p. Cabo Frio.
57. Slaughter, C.D.G., H. ; Landgraf, F.G., *O MISTÉRIO DA ESPADA DE DAMASCO. SUA SOFISTICADA METALURGIA E TÉCNICA DE PRODUÇÃO*. Congresso Internacional da BM, 2012. **67**(Rio de Janeiro).
58. Dillmann P, D.N., Solenn Rr , Ludovic B G and Bertholon R *Structural characterisation of corrosion products on archaeological iron. An integrated analytical approach to establish corrosion forms*. . Journal of Raman Spectroscopy, 2004. **1**: p. 35.
59. Desautya A.-M., M.C., Dillmann P., Jorona J. L., Fluzinb P.. , Vol, *A provenance study of iron archaeological artefacts by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry multi-elemental analysis*. 2008. . **63**.

60. McCowan, C.N., et al., *United States Capitol dome: Characterization of cast and wrought materials*. Materials Characterization, 2011. **62**(8): p. 807-816.
61. Dillmann P., L.H.r.M., *Slag inclusion analyses for studying ferrous alloys employed in French medieval buildings: supply of materials and diffusion of smelting processes*. 2006, Journal of Archaeological Science.
62. Charlton, M.F., et al., *Investigating the production provenance of iron artifacts with multivariate methods*. Journal of Archaeological Science, 2012. **39**(7): p. 2280-2293.
63. Blakelock E., T.M.M., Veldhuijzen H. A. , Young T., *Slag inclusions in iron objects and the quest for provenance: an experiment and a case study*. 2009. p. 1745–1757.
64. 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.
65. Ariza, E.A., *Análise numerica das Tensões Residuais Geradas Durante o Processo de Têmpera de Cilindros de Aço AISI 1045, 4140 e 4340*. 2011, USP: São Paulo.
66. ASTM., *Norma ASTM E 562-02. Standard Test Method for Determining Volume*. American Society for Testing and Materials. 2002.
67. Padilha A.F., F.F.A., *Técnicas de Analise Microestrutural*. 1985, São Paulo: Hemus Editora Ltda.
68. Friel , J.J., *X-Ray and image analysis in Electron Microscopy*. 2 ed. Princeton Gama-Tch. 2003, Princeton.
69. ASTM., *Metals Handbook. Materials Characterization.*, ed. A. Internationa. Vol. 10, 9. 1986.
70. Sandborga, A., *ENERGY DISPERSIVE X-RAY SPECTROMETRY--EDS INSTRUMENTATION & SIGNAL DETECTION*. EDAX Training Course. s.l. : EDAX INTERNATIONAL, INC.
71. Instruments, N., *Energy-Dispensive X-Ray Micronalysis An Introduction*. 1999, Middleton
72. ASTM, *Metals Handbook, in Materials Characterization*. 1986, ASM Internationa.
73. A., S., *ENERGY DISPERSIVE X-RAY SPECTROMETRY--EDS INSTRUMENTATION & SIGNAL DETECTION*, in *EDAX Training Course*, EDAX INTERNATIONAL, INC.
74. Callister, W., *Fundamentals of materials science and engineering*, ed. J.W. Sons. 2001.
75. CULLITY, D.B., *Elements of X-Ray Diffraction*, in *Department of Metallurgical Engineering and Materials Science*. 1978, University of Notre Dame: Notre Dame.
76. CINTEQ-LEME-PE-MT08., *PROCEDIMENTO DE ENSAIO - DIFRAÇÃO DE RAIOS X - IDENTIFICAÇÃO DE FASES*. 2005, São Paulo.
77. CNPq. Margarida Davina Andreatta. Currículo Lattes [cited 2013 06 de fevereiro]; Available from: <http://buscatextual.cnpq.br/buscatextual/visualizacv.do?metodo=apresentar&id=K4787413J4>.
78. Calógeras, J.P., *As minas do Brasil e sua legislação*. Inprensa Nacional. Vol. 2. 1905, Rio de janeiro.
79. Guarino, V., et al., *Magmatism and fenitization in the Cretaceous potassium-alkaline-carbonatitic complex of Ipanema São Paulo State, Brazil*. Miner Petrol 2012. **104**: p. 43–61.
80. Lama, E.A.D., et al. (2008) *Impacto do intemperismo no arenito de revestimento do Teatro Municipal de São Paulo*. . Revista do Instituto de Geociências - USP **8**, 75-86.
81. Susaki, K., *Estudo Prospectivo do Setor Siderúrgico*

*NT Fundentes e escorificantes –
situação atual com tendências*

2025. ABM, 2008.

82. Hilaire, A.S., *Viagem à província de São Paulo*. Itatiaia p. 256-258, 260.
83. Andrada e Silva, J.B., *Memória económica e metallúrgica sobre a fábrica de ferro de Ypanema, Apud BARBOSA, Francisco de Assis. Dom João VI e a Siderurgia no Brasil Biblioteca do Exército. 1958.*
84. Wu, X., et al., *Main mineral melting behavior and mineral reaction mechanism at molecular level of blended coal ash under gasification condition*. Fuel Processing Technology, 2010. **91**(11): p. 1591-1600.
85. MASON, R.L.G.R., F.; HESS J, L, *Statistical Design and Analysis of Experiments*, ed. S. Edition. 2003, New Jersey EUA: John Wiley & Sons, Inc.

ANEXOS 1

Resumo da análise estatística das amostras de Ipanema

Análises Estatísticas dos resultados obtidos dos dados brutos Prego (% mássica) prego

Passando pelo zero ($\alpha = 0.05$)

Relação	F	F sing.	GI	T	Erro pad.	R ²	Resid.
%SiO ₂ / %Al ₂ O ₃	152.15	1.03E-15	45	12.34	0.58	0.77	5.8
%Al ₂ O ₃ / %MgO	124.67	2.74E-14	45	11.17	0.109	0.74	0.77
%CaO/ %K ₂ O	40.97	9.56E-08	45	6.4	0.349	0.48	0.72

Sem passar pelo zero ($\alpha = 0.05$)

	F	F sing.	GI	T	Erro pad.	R ²	Resid.	p
%SiO ₂ / %Al ₂ O ₃	0.014	0.91	44	0.12	1.529	0.00031	4.7	0.91
%Al ₂ O ₃ / %MgO	50.898	0.0292	44	2.26	0.1193	0.11	0.44	0.0292
%CaO/ %K ₂ O	2.8	0.1016	44	-1673	0.54	0.06	0.51	0.1016

Análises estatísticas dos resultados obtidos dos dados brutos barra"barra"

Passando pelo zero ($\alpha = 0.05$)

Relação	F	F sing.	GI	T	Erro pad.	R ²	Resid.
%SiO ₂ / %Al ₂ O ₃	1955	9.49E-42	52	44.22	0.244	0.74	4.8
%Al ₂ O ₃ / %MgO	787.74	2.88E-32	52	28.07	0.0503	0.94	0.7
%CaO/ %K ₂ O	473.32	3.77E-27	52	21.76	3.43	0.9	3.2

Sem passar pelo zero ($\alpha = 0.05$)

	F	F sing.	GI	T	Erro pad	R ²	Resid.
%SiO ₂ / %Al ₂ O ₃	143.14	2.75E-16	51	11.96	0.903	0.74	4.9
%Al ₂ O ₃ / %MgO	17.24	0.0001	51	4.15	0.222	0.26	0.66
%CaO/ %K ₂ O	64.89	1.37E-10	51	8.06	0.285	0.56	2.7

Passando pelo zero ($\alpha = 0.05$) dobradiça”.

Relação	F	F sing.	GI	T	Erro pad.	R ²	Resid.	p
%SiO ₂ / %Al ₂ O ₃	319.4	2.2E-20	41	17.9	0.35	0.88	3.64	2.75E-16
%Al ₂ O ₃ / %MgO	288.03	1.32E-19	41	16.97	0.062	0.88	0.57	0.0001
%CaO/ %K ₂ O	21.56	3.83E-05	41	4.64	0.6065	0.33	1.49	1.37E-10

Sem passar pelo zero ($\alpha = 0.05$)

Relação	F	F sing.	GI	T	Erro pad.	R ²	Resid.
%SiO ₂ / %Al ₂ O ₃	12.317	0.00115	40	3.51	1.1886	0.24	3.54
%Al ₂ O ₃ / %MgO	24.76	1.35E-05	40	4.98	0.091	0.37	0.37
%CaO/ %K ₂ O	1.549	0.2206	40	-1245	0.7829	0.01	1.09

Passando pelo zero ($\alpha = 0.05$) cravo

Relação	F	F sing.	Gl	T	Erro pad.	R ²	Resid.
%SiO ₂ / %Al ₂ O ₃	1298.3	1.98E-40	58	36.03192	0.221303	0.95	2.93
%Al ₂ O ₃ / %MgO	737.39	6.38E-34	58	27.15496	0.04953	0.928247	0.65799
%CaO/ %K ₂ O	51.89	1.59E-09	58	7.203728	0.170653	0.476554	0.422706
Sem passar pelo zero ($\alpha = 0.05$)							
Relação	F	F sing.	Gl	T	Erro pad.	R ²	Resid.
%SiO ₂ / %Al ₂ O ₃	36.76	1.20E-07	57	6.06	0.78	0.4	2.57
%Al ₂ O ₃ / %MgO	5.42	0.023581	57	2.327461	0.14543	0.088201	0.480135
%CaO/ %K ₂ O	0.026	0.872933	57	0.160668	0.111899	0.000461	0.191003

Sítio sardinha

Passando pelo zero ($\alpha = 0.05$) 106

Relação	F	F sing.	Gl	T	Erro pad.	R ²	Resid.
%SiO ₂ / %Al ₂ O ₃	1385.5	4.35013E-32	40	37.22	0.19	0.97	6.0
%Al ₂ O ₃ / %MgO	649.19	6.39892E-26	40	25.48	0.07	0.94	0.23
%CaO/ %K ₂ O	60.24	1.97441E-09	40	7.76	0.17	0.60	2.91

Sem passar pelo zero ($\alpha = 0.05$)

Relação	F	F sing.	GI	T	Erro pad.	R ²	Resid.
%SiO ₂ / %Al ₂ O ₃	107.89	8.63766E-13	39	10.39	0.82	0.73	5.7
%Al ₂ O ₃ / %MgO	4.36	0.04	39	2.09	0.36	0.10	0.19
%CaO/ %K ₂ O	7.86	0.0078	39	2.81	0.12	0.17	0.65

Passando pelo zero ($\alpha = 0.05$) 107

Relação	F	F sing.	GI	T	Erro pad.	R ²	Resid.
%SiO ₂ / %Al ₂ O ₃	970.62	1.154E-28	40	31.16	0.47	0.96	50.58
%Al ₂ O ₃ / %MgO	2251.57	1.96E-35	40	47.45	0.012	0.98	0.1
%CaO/ %K ₂ O	378.81	2.32173E-21	40	19.46	0.27	0.91	20.07

Sem passar pelo zero ($\alpha = 0.05$)

Relação	F	F sing.	GI	T	Erro pad.	R ²	Resid.
%SiO ₂ / %Al ₂ O ₃	120.54	2.39053E-13	39	10.98	1.38	0.76	51.83
%Al ₂ O ₃ / %MgO	354.44	7.32E-21	39	18.83	0.03	0.90	0.07
%CaO/ %K ₂ O	59.94	2.49E-09	39	7.74	0.56	0.61	18.94

Passando pelo zero ($\alpha = 0.05$) 111

Relação	F	F sing.	GI	T	Erro pad.	R ²	Resid.
%SiO ₂ / %Al ₂ O ₃	308.87	8.49E-23	50	17.57	0.38	0.86	25.48
%Al ₂ O ₃ / %MgO	47.69	9.28E-09	50	6.91	0.23	0.49	0.22

%CaO/ %K ₂ O	57.9	7.55E-10	50	7.61	0.23	0.54	4.06
-------------------------	------	----------	----	------	------	------	------

Sem passar pelo zero ($\alpha = 0.05$)

Relação	F	F sing.	Gl	T	Erro pad.	R ²	Resid.
%SiO ₂ / %Al ₂ O ₃	36.24	2.18E-07	49	6.02	1.12	0.42	25.99
%Al ₂ O ₃ / %MgO	797.16	5.68E-32	49	28.23	0.059	0.94	0.21
%CaO/ %K ₂ O	10.58	0.002	49	3.25	0.27	0.18	2.93

ANEXOS 2.

USP

Universidade de São Paulo
Museu Paulista

São Paulo, 19 de junho de 2009

Ilmo Sr.
Prof. Dr. LUCIANO BOTTINI REGALADO
Coordenador de Pesquisa
Floresta Nacional de Ipanema - FLONA

Sr. Coordenador,

Venho, por meio deste, autorizar o Professor Doutor **Fernando José Gomes Landgraf**, do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, a recolher 10 amostras do acervo de fragmentos de peças metálicas do Sítio Afonso Sardinha, que estão depositados nas dependências do Centro de Visitantes da Flona-Ipanema.

Atenciosamente,

Prof. Dra. Margarida Davina Andreatta
Arqueóloga

ANEXO 3.**RELATÓRIO DE ENSAIO Nº1044950-203****CLIENTE:** Fernando Landgraf.**MATERIAL:** Fragmento de minério de ferro.**NATUREZA DO TRABALHO:** Análise de minerais opacos.**REFERÊNCIA:** E-mail de 12/04/2013.**1 MATERIAL****1.1 Designação, procedência e descrição da amostra:**

AMOSTRA		Descrição sucinta	Aspecto da amostra
CLIENTE	LABORATÓRIO		

Amostra 98 – Minério do Morro de Araçoiaba, Ipanema, SP	LMCC 726/13	Material de cor cinza metálico, com porções de cor preta, marrons e avermelhadas. Magnetismo localizado em algumas porções da amostra.
---	-------------	--	---

1.2 Quantidade: Aproximadamente 100g.

2 MÉTODO UTILIZADO

Análise de minerais opacos por seção polida. (Procedimento CTOBRAS-LMCC-P-PE-004). A identificação dos minerais foi baseada em PICOT; ZOHANZ (1977)¹.

Equipamento:

Microscópio modelo DM4500 P, marca Leica com câmera digital DFC295, marca Leica. Patrimônio nº 044780. CT-OBRAS/LMCC-P.

3 RESULTADO

A análise dos minerais opacos em seção polida encontra-se na TABELA e FOTOMICROGRAFIAS 1 a 13 em ANEXO.

4 ANEXO

ANEXO: Tabela e fotomicrografias 1 a 13 8 pág.

São Paulo, 21 de maio de 2013.

**CENTRO DE TECNOLOGIA DE OBRAS E
INFRAESTRUTURA**
Laboratório de Materiais de Construção Civil

**CENTRO DE TECNOLOGIA DE OBRAS DE
INFRAESTRUTURA**
Laboratório de Materiais de Construção Civil

Geól^a Dra. Mirian Cruxên Barros de Oliveira
Executora dos Ensaios
CREASP nº 0800.124.670 – RE nº 5443

Geól^o Mestre Eduardo Brandau Quitete
Supervisor dos Ensaios
CREASP Nº 0601.964.659 – RE Nº 8267

MCBO/AOM.

EQUIPE TÉCNICA

Mírian Cruxên Barros de Oliveira – Geóloga, Dra

Nilson de Paula – Técnico

Angélica Oliveira Miranda – Estagiária de Geologia

¹PICOT, P & ZOHANZ, Z. 1977. Atlas des minéraux métalliques. Orleans, BRGM. 405p.

A N E X O

(Análise de minerais opacos por seção polida)

Tabela e Fotomicrografias 1 a 13da seção polida

Tabela - Características microscópicas dos minerais opacos, Seção Polida IPTn°322.

Minerais (% estima- da)	Descrição	Textura/ Estrutura
	<p>A amostra estudada é constituída por um agregado de grãos submilimétricos a milimétricos, subédricos a euédricos de magnetita e de hematita, em grãos diferenciados ou intercrescidos e com ligeiro predomínio de hematita.</p> <p>Parte do fragmento selecionado para a seção polida apresenta na sua borda uma “capa” de espessura submilimétrica de magnetita, intensamente fraturada (Fotos 1 a 3) e com algumas lamelas de hematita.</p>	<p>Textura inequigranularhipidiomórfica.</p> <p>Estrutura:</p>
Hematita (50), Magnetita (40), Goethita (+limonita) (10)	<p>Em alguns grãos ocorrem núcleos de magnetita preservados, enquanto as bordas são de hematita (+ magnetita), como se observa nas Fotos 4 a 7. Por vezes a hematita apresenta também “inclusões” de magnetita na forma de gotas.</p> <p>Normalmente a magnetita apresenta lamelas de hematita, em proporções variadas. Há locais em que predomina a hematita e outros em que predomina a magnetita.</p> <p>Essa variação nos teores de magnetita e hematita explica o magnetismo variado do fragmento estudado. As lamelas de hematita acham-se isorientadas segundo os planos de clivagem da magnetita (Fotos 3, 5, 9 e 13).</p> <p>A goethita apresenta estrutura colóide, por vezes mamelonar, preenche cavidades ou ocorre associada à limonita, preenchendo microfissuras (Fotos 8 a 13).</p>	<p>Material extremamente fraturado.</p> <p>Microfissuras transgranulares (abundantes) e intergranulares (comuns).</p> <p>Localmente as microfissuras transgranulares acham-se preenchidas por limonita.</p>

Fotomicrografia1–“Capa” de magnetita (Mag) extremamente fissurada em contato abrupto com hematita +magnetita (Hem+Mag).

Fotomicrografia2– Detalhe da fotomicrografia1, observando-se as lamelas de hematita (cor branca) na magnetita.

Fotomicrografia 3 –Mesmo aspecto da foto anterior, observando-se lamelas de hematita na magnetita e fissuras preenchidas por limonita.

Fotomicrografia4- Presença de núcleos de magnetita (cor mais escura) preservados em meio à hematita (+ magnetita).

Fotomicrografia5 – Mesmo aspecto, com polarizadores cruzados.

Fotomicrografia6—Núcleo de magnetita preservado na parte central da foto(detalhe da foto 4).

Fotomicrografia7—Maior detalhe de núcleo de magnetita preservado, com bordas de hematita (+magnetita) e fissuras preenchidas por limonita.

Fotomicrografia 8 –Grão de hematita (+magnetita) intensamente microfissurado. As microfissuras acham-se preenchidas por limonita e goethita.

Fotomicrografia 9 –Mesmo aspecto da foto anterior.

Fotomicrografia 10 –Detalhe da textura coloforme (mamelonar) da goethita.

Fotomicrografia 11 – Mesmo aspecto da foto anterior, observando-se a abundância de reflexões internas, típicas de limonita e de goethita.

Fotomicrografia 12 – Presença de microfissuras e cavidades preenchidas por goethita (+limonita) em meio aos grãos de hematita (+magnetita).

Fotomicrografia 13 –Mesmo aspecto da fotomicrografia anterior, observando-se as lamelas de hematita na magnetita.