

ANÁLISE DE INCLUSÕES DE ESCÓRIA EM AMOSTRAS DA FÁBRICA DE FERRO DE IPANEMA¹

Rafael Rocha Maia²
Cesar Roberto de Farias Azevedo³
Fernando José Gomes Landgraf⁴

Resumo

Este trabalho analisou a microestrutura de objetos metálicos coletados no sítio arqueológico da Fábrica de Ferro de Ipanema, em Sorocaba, com o intuito de identificar se os mesmos foram produzidos por redução direta e forjamento ou pelo uso de alto-forno, seguido de refino do ferro gusa e forjamento. Empregou-se a técnica de caracterização microestrutural, incluindo microanálise EDS (*Energy-dispersive X-ray spectroscopy*) de inclusões não metálicas, de modo a caracterizar quimicamente essas “sobras” de material de processamento (escória). Com base nessas informações, foi possível tecer hipóteses sobre o processo de fabricação dos objetos metálicos, baseando-se nas diferenças de composição química das inclusões em termos da relação entre os teores de SiO₂, Al₂O₃, FeO, MgO, CaO e K₂O. Os resultados indicam que um dos objetos foi fabricado no século XX, comprovando a contaminação do sítio arqueológico; dois objetos foram produzidos pela rota de alto-forno; e um por redução direta.

Palavras-chave: Arqueometalurgia; Caracterização microestrutural; Microanálise de inclusões; Composição química de escória; Processos de produção.

ANALYSIS OF SLAG INCLUSIONS IN SAMPLES OF IRON FACTORY IPANEMA

Abstract

The present investigation analyzed the microstructure of metallic objects collected in the archaeological site of the Royal Iron Factory of São João of Ipanema, located in Sorocaba, to evaluate whether these objects were produced either by direct reduction and forging or by blast furnace followed pig metal refining and forging. Microstructural characterization and EDX (*Energy-dispersive X-ray spectroscopy*) microanalysis of non-metallic inclusions were used to find the chemical composition of these remains of the slag used during the processing of the liquid metal. This information is fundamental to formulate hypothesis concerning the fabrication route, based on the amounts of SiO₂, Al₂O₃, FeO, MgO, CaO and K₂O in these non-metallic inclusions. The results indicated that one object was manufactured in the XX century, confirming the contamination of the archaeological site; while two objects were fabricated by the blast furnace route and one by direct reduction.

Key words: Archaeometallurgy; Microstructural characterization; Inclusion microanalysis; Chemical composition of slag; Ironmaking processing.

¹ Contribuição técnica ao 67^o Congresso ABM - Internacional, 31 de julho a 3 de agosto de 2012, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

² Mestrando em Engenharia de Metalúrgica e de Materiais, Depto. de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica (Poli), Universidade São Paulo (USP), Brasil.

³ Professor do Depto. de Eng. Metalúrgica e de Materiais, Poli, USP, Brasil.

⁴ Professor do Depto. de Eng. Metalúrgica e de Materiais, Poli, USP; Diretor de Inovação do Instituto de Pesquisa Tecnológica do Estado de São Paulo (IPT), Brasil.

1 INTRODUÇÃO

O sítio arqueológico da Fábrica de Ferro de Ipanema (FFI) está localizado na cidade de Iperó, no Estado de São Paulo. Essa fábrica, fundada em 1810 e situada aos pés das jazidas de ferro magnetítico do morro de Araçoiaba, fazia parte do programa siderúrgico da administração de D. João VI no Brasil.⁽¹⁾ A arqueóloga M. Andreatta recolheu objetos metálicos tanto na área ocupada pela Fábrica de Ferro de Ipanema (século XIX) quanto no “Forno do Sardinha” (séculos XVII e XVIII), mas os objetos aqui analisados referem-se ao primeiro sítio.⁽²⁾ O presente artigo objetiva identificar, por meio de análise microestrutural, qual foi o processo de fabricação de cada objeto e, se possível, alguma estimativa de sua datação. Abordagem semelhante foi feita recentemente no Brasil.^(3,4) Adicionalmente, será avaliada a possível contaminação dos sítios arqueológicos com objetos “mais recentes”, já que esta área teve diversos usuários nos últimos 200 anos.^(2,5,6) Serão apresentados os resultados de caracterização de quatro objetos metálicos, sendo que três deles são parte da coleção reunida pela professora Andreatta.

A microestrutura e a composição química das inclusões em objetos metálicos estão relacionadas com o processo de fabricação. Até o fim do século XIX, o principal processo de redução de minério de ferro usado no Brasil foi a redução direta, sem passar pela etapa de ferro líquido. Esse processo incluía uma etapa de refino e caldeamento por forjamento, que expulsava grande parte da escória e por fim conformava o metal em forma de produto. A Fábrica de Ferro de Ipanema, pouco depois da Fábrica de Morro do Pilar, em Minas Gerais, introduziu o processo indireto, que produzia ferro líquido em alto-forno. O excesso de carbono no ferro líquido era reduzido na etapa de refino, onde ocorria a refusão do metal e seu gotejamento através de escória, durante a qual o metal perdia carbono e solidificava. Finalmente, uma etapa de forjamento era usada para expulsar a escória agregada no processo. A dificuldade de operação do alto-forno de Ipanema fez com que os dois processos de redução convivessem por longos períodos.⁽¹⁾

Desaulty et al.⁽⁷⁾ têm trabalhado com a hipótese de que a análise química das inclusões de escória, em termos de SiO_2 , Al_2O_3 , FeO , MgO , CaO e K_2O , está relacionada com a composição do minério, dos fundentes, das cinzas do carvão, e com os refratários usados, podendo fornecer informações até mesmo sobre a proveniência dos artefatos de ferro. Blakelock et al.⁽⁸⁾ reproduziram experimentos de redução direta e refino para explorar as relações entre a composição química das inclusões de escória e as composições químicas dos minérios, do revestimento de fornos, dos fundentes e dos agentes redutores. 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 e de composição química do minério e ao tortuoso caminho descendente do minério dentro do forno. Variações de processamento promovem alterações pontuais no potencial de redução e oxidação do material, com consequentes variações de composição química na microestrutura do artefato (tanto na matriz metálica e quanto nas inclusões de escória). O potencial de redução cresce (e consequentemente decresce o potencial de oxidação) conforme aumenta a proporção molar CO/CO_2 da atmosfera no interior do forno, associado à reação química $\text{MO} + \text{CO} = \text{M} + \text{CO}_2$, onde M é um metal genérico e MO seu óxido.

Em geral as inclusões de escória apresentam uma matriz amorfa, rica em SiO_2 e de baixo teor de FeO , podendo ter ainda a presença de outros microconstituintes, como dendritas de wustita (FeO) ou faiálita ($2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$), dependendo dos teores de ferro e

de silício da inclusão. Além disso, as inclusões podem conter teores variados de Al_2O_3 , MgO , CaO , K_2O e P_2O_5 , dentre outros.^(6,9,10) Buchwald e Wivel,⁽⁹⁾ 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 SiO_2 . 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 (SiO_2 , Al_2O_3 , FeO , MgO , CaO e K_2O). Desaulty et al.⁽⁷⁾ discutiram as diferenças que devem ocorrer na composição química das inclusões, dependendo do processo de fabricação, direto ou via gusa. No processamento via alto-forno, o vazamento da escória líquida remove alguns dos componentes que vem do minério, mas o metal líquido contém alto teor de fósforo. Nas condições oxidantes do refino posterior, o fósforo migra para as inclusões, que se tornam mais ricas em teores de P_2O_5 . Com base nessas informações é possível tecer hipóteses sobre o processo de fabricação a partir do tratamento estatístico dos resultados de microanálise química das inclusões de escória para cada artefato; e das diferenças de composição química das inclusões entre os diversos artefatos. Para tanto, várias relações entre os constituintes das inclusões de escória, tais como $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, FeO/SiO_2 e $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ podem ser levantadas e comparadas aos dados apresentados na literatura.⁽⁷⁾

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Foram analisadas quatro amostras encontradas em Ipanema, sendo três delas da coleção Andreatta e uma delas recolhida em 2010 no interior de um dos altos-fornos. A Figura 1 mostra o aspecto visual das quatro peças, fortemente oxidadas, apresentando camada descontínua e quebradiça de óxido, com coloração alaranjada em algumas regiões e amarronzada em outras. As Figuras 1b a 1d apresentam camada mais espessa de óxido, sugerindo que estes artefatos são relativamente mais antigos. A dobradiça e o prego apresentam-se mais atacados pelo processo de degradação química. Amostras metalográficas foram preparadas e caracterizadas por microscopia convencional, MEV e microanálise EDS, com ênfase nas inclusões não-metálicas. As microanálises das inclusões foram realizadas por método *standardless*, impondo-se como restrição, via *software* do equipamento, que os elementos presentes nas inclusões encontravam-se na forma de óxido. Foram realizadas 30 análises para cada tipo de inclusão encontrada em cada artefato.



Figura 1. Aspecto das peças na condição “como-recebida”: (a) barra; (b) dobradiça; (c) prego; e (d) prego grande. As quatro peças apresentam uma camada de óxido, quebradiça, na superfície com coloração alaranjada em algumas regiões e amarronzada em outras.

3 RESULTADOS

A Figura 2 mostra o aspecto típico das inclusões encontradas nas peças. Nas Figuras 2a, 2b e 2c observa-se a presença de inclusões de grande tamanho, alongadas, heterogeneamente distribuídas, dispostas paralelamente à superfície, indicando que o material foi deformado plasticamente. A barra de aço tem 7% de fração volumétrica de inclusões, a dobradiça tem 10%, o prego tem 4% e o prego grande tem 1%. Algumas das inclusões possuem um comprimento maior que 1 mm. A peça “prego grande” (Figura 2d) tem quantidade muito menor de inclusões (1%) - tipo globular - homogeneamente distribuída pela matriz.

As Figuras 3a a 3d mostram a microestrutura dos artefatos após ataque metalográfico. As peças “barra”, “dobradiça” e “prego” apresentaram uma microestrutura formada por grãos equiaxiais de ferrita (Figuras 3a a 3c), típica de material com baixo teor de carbono após recristalização. Na Figura 3d observa-se uma microestrutura bandeada, formada por perlita (região escura) e por grãos equiaxiais de ferrita (região clara). Não se notou nas amostras analisadas presença de gradiente microestrutural no material, apenas a amostra “prego” mostrou uma variação de tamanho de grão ferrítico (Figura 3c), sendo menor nas proximidades das inclusões. O tamanho de grão ferrítico da amostra “prego grande” é bem menor que o tamanho das demais peças.

A observação da microestrutura das inclusões, com maior aumento, revela que as peças “barra”, “dobradiça” e “prego” tem inclusão do tipo bifásica (Figura 4). Análise química por EDX confirma que as dendritas presentes nas inclusões maiores são de wustita (precipitado cinza médio), compatível com a morfologia mais arredondada, enquanto a matriz das inclusões (região mais escura) é composta por grande número de elementos (Tabela 1). Na região clara observam-se ainda inclusões menores na matriz ferrítica, ancorando o crescimento destes grãos. A maioria das inclusões menores mostradas na Figura 5 é monofásica. Os resultados de microanálise EDS foram de todas as amostras foram organizados (Tabelas 1 a 3).

Foram construídos gráficos (Figuras 6 a 10) mostrando as diversas relações entre os principais constituintes das inclusões de escórias - $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, FeO/SiO_2 e $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ e $\text{P}_2\text{O}_5/((\text{Al}_2\text{O}_3+\text{MgO}+\text{K}_2\text{O})/\text{FeO})$ - e os resultados foram comparados com os resultados de Desaulty et al.⁽⁷⁾

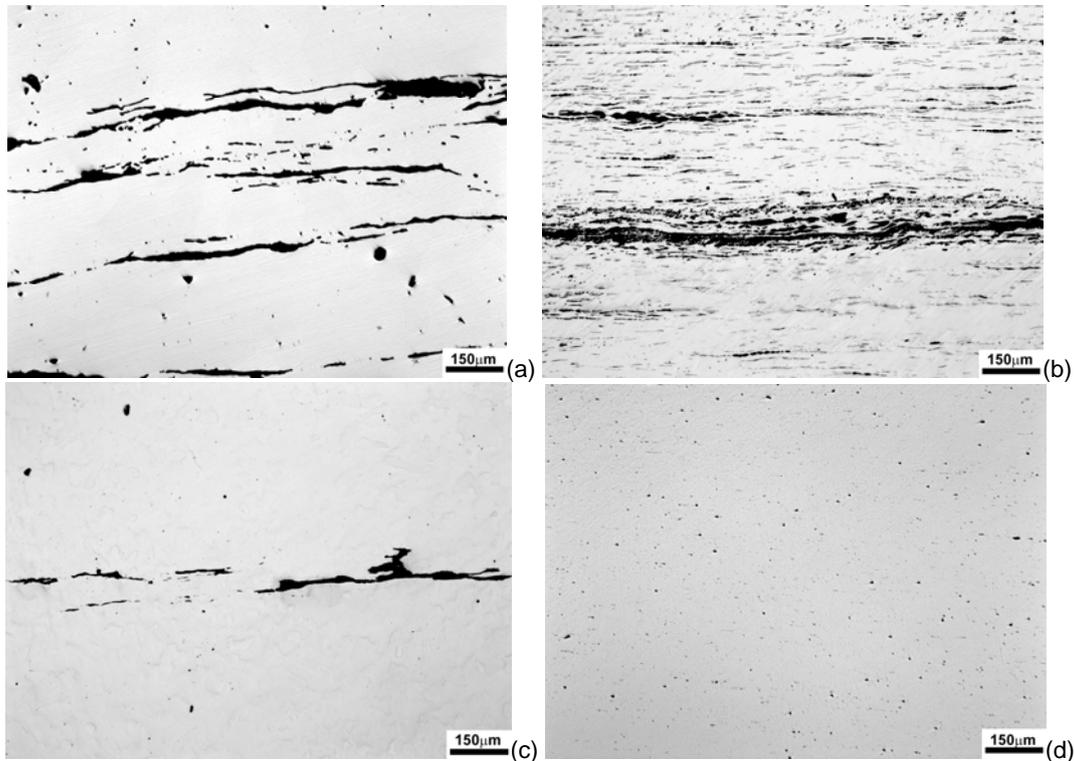


Figura 2. Aspecto geral das inclusões: (a) barra; (b) dobradiça; (c) prego; e (d) prego grande. Sem ataque, microscopia óptica.

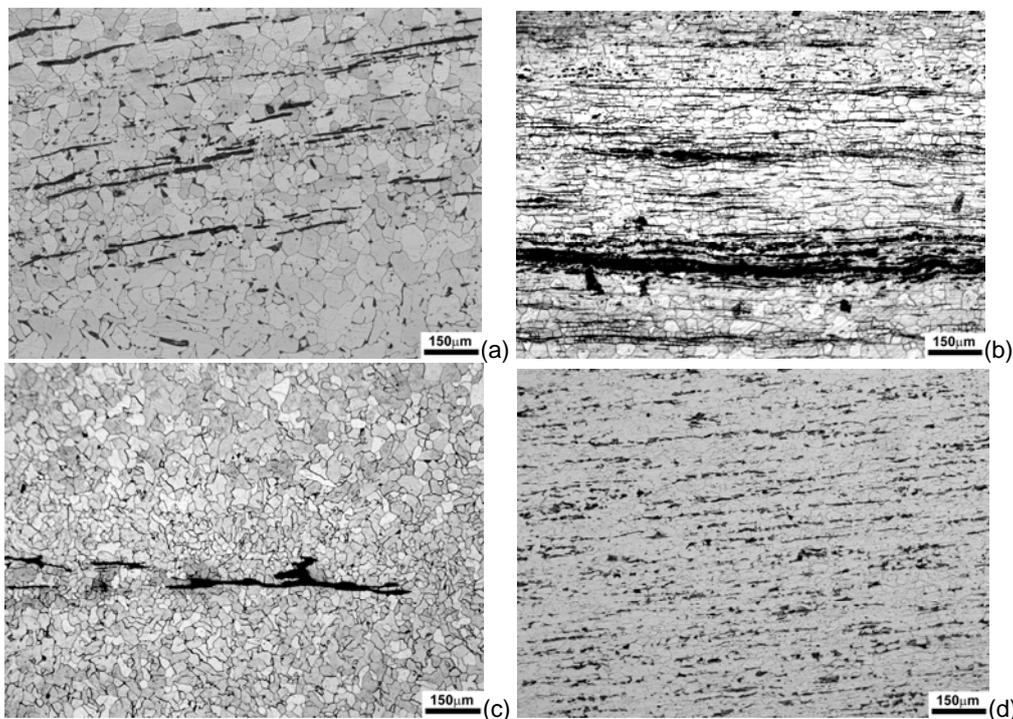


Figura 3. Caracterização microestrutural: (a) barra; (b) dobradiça; (c) prego; (d) prego grande. Notam-se regiões com diferentes tamanhos de grão na peça “prego”. Ataque Nital, microscopia óptica.

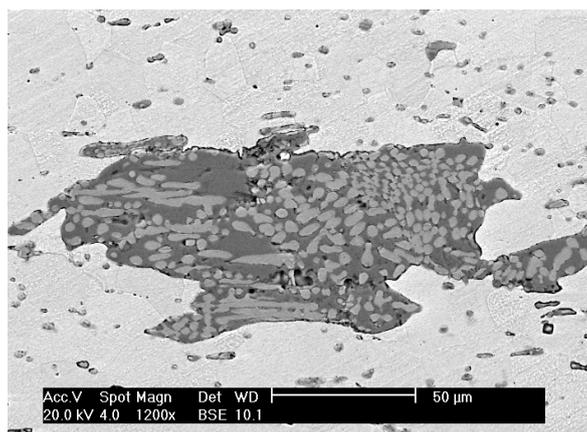


Figura 4. Detalhe de inclusão bifásica na peça “dobradiça”, composta por dendritas de wustita (FeO) em uma matriz vítrea rica em SiO₂. MEV-BEI.

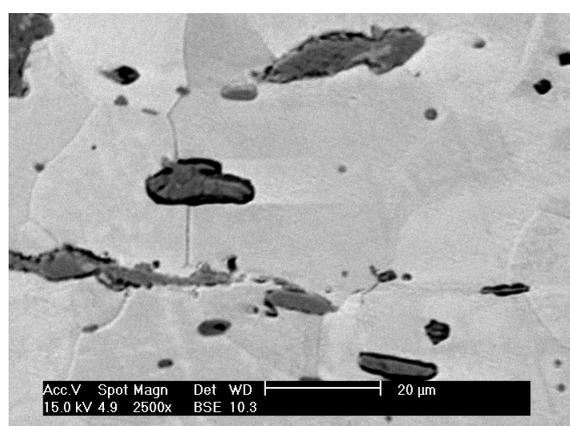


Figura 5. Detalhe de inclusões bifásicas e monofásicas (com altos teores de P) na peça “dobradiça”. MEV-BEI.

Tabela 1. Microanálise de EDS das inclusões bifásicas (valor médio, % peso)

Amostra	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	MnO	FeO
Barra	1,7	2,3	22,2	2,4	0,5	1,8	6,3	0,7	62,4
Dobradiça	1,0	1,4	9,7	3,1	0,6	0,3	1,1	1,5	79,7
Prego	0,9	2,1	14,3	2,1	0,5	0,5	1,5	1,6	75,0

Tabela 2. Microanálise de EDS das inclusões monofásicas (valor médio, % peso)

Amostra	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	MnO	FeO
Barra	1,7	2,5	25,4	6,0	0,3	1,9	9,7	0,6	50,5
Dobradiça	2,1	2,1	11,0	10,1	0,7	0,2	2,7	4,5	64,0
Prego	0,7	1,1	8,2	5,6	0,3	0,2	0,3	1,2	81,2

Tabela 3. Microanálise de EDS das inclusões do “prego grande” (valor médio, % peso)

Amostra	S	Mn	Fe
Prego Grande	15,8	33,7	50,5

Uma das quatro peças investigadas, o “prego grande”, apesar de ser parte da coleção Andreatta, tem baixo nível de inclusões, com inclusões frequentes de sulfeto de manganês (Tabela 3 e Figura 2d). Isso é um indicativo de material feito a partir de carvão mineral e atesta a contaminação do local por objetos mais modernos, provavelmente do século XX.

4 DISCUSSÃO

A Figura 6 representa os teores de SiO_2 e Al_2O_3 do conjunto de inclusões dos três objetos e ainda inclui duas retas que representam as proporções $\% \text{SiO}_2 / \% \text{Al}_2\text{O}_3$ de dois conjuntos de inclusões analisadas por Dillmann et al.⁽¹⁰⁾ Observa-se que as composições químicas das inclusões da dobradiça e do prego são semelhantes, mas bem diferentes dos resultados encontrados nas inclusões da barra, que apresenta maior proporção de SiO_2 e de Al_2O_3 . As composições químicas das inclusões da "barra" agrupam-se em torno de uma linha, ou seja, pode-se dizer que tendem a ter uma exata proporção entre $\% \text{SiO}_2$ e $\% \text{Al}_2\text{O}_3$.

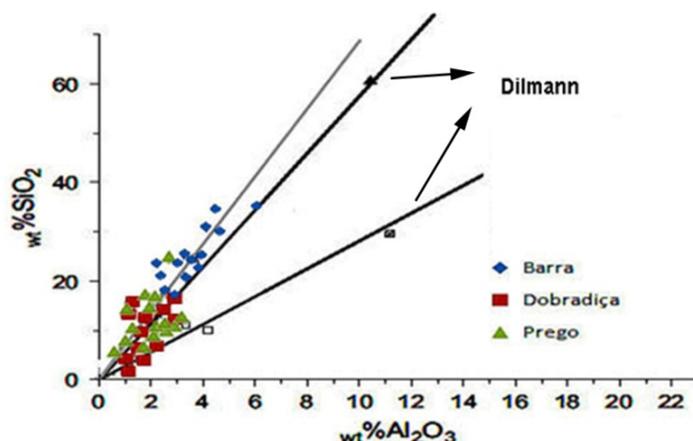


Figura 6. Teores de SiO_2 e Al_2O_3 nas inclusões de escória bifásicas, num gráfico que contém duas retas relativas a conjuntos de dados de Dillmann.⁽¹⁰⁾

Na Figura 7 estão representados os teores de FeO e SiO_2 . Peças originárias do mesmo sítio, ainda que o processo seja diferente, têm proporção FeO/SiO_2 de mesma inclinação. Em cada sítio, mesmo que o processo de fabricação seja alterado (mas mantendo o mesmo minério, os mesmos refratários e o mesmo redutor), mantém-se a proporção entre certos elementos químicos. Os resultados experimentais das três peças analisadas mostram um padrão semelhante ao da Figura 6: resultados semelhantes para a dobradiça e o prego, mas diferentes para a barra, que apresenta teores mais elevados de SiO_2 .

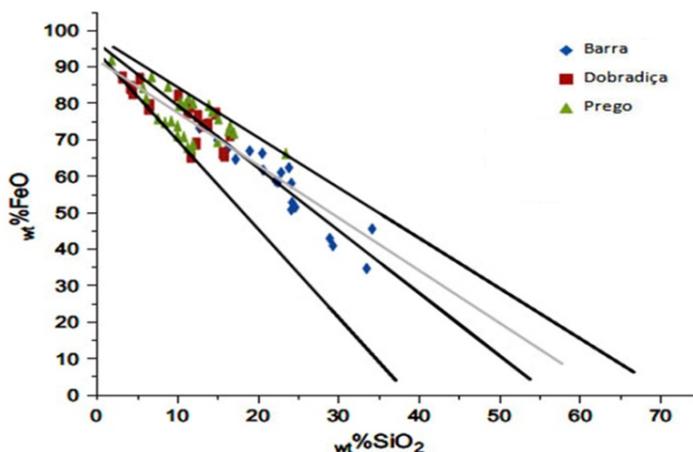


Figura 7. Teores de FeO e SiO_2 em gráfico que contém três retas pretas relativas a conjuntos de outros dados experimentais de Dillmann.⁽¹⁰⁾

Dillmann⁽¹⁰⁾ explica esse comportamento baseando-se na variabilidade local das condições de redutibilidade da atmosfera do processo, que altera a composição das inclusões: em condições oxidantes, quando a soma das impurezas é pequena, a linha 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 pode ser reduzido, dissolvendo-se na matriz metálica. A Figura 8 reúne os dados de teores de Al₂O₃ e MgO e as proporções %Al₂O₃/%MgO das três peças alinham-se numa única reta, indicando que as peças foram processadas diferentemente, mas usando o mesmo minério, refratários semelhantes e o mesmo redutor.

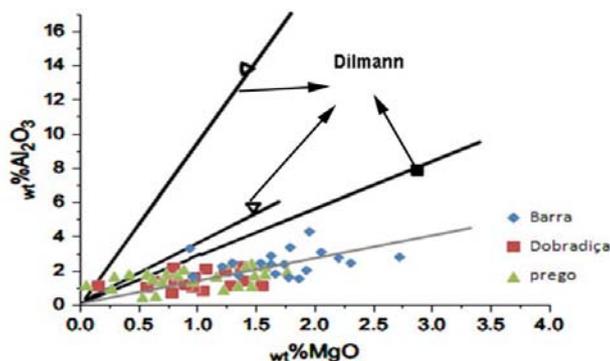


Figura 8. Teores de MgO e Al₂O₃ encontrados nas inclusões de escórias bifásicas; sobreposição com o gráfico contendo outros dados experimentais.⁽¹⁰⁾

As Figuras 9 e 10 juntam dados de Dillmann e L'Héritier⁽¹⁰⁾ com os resultados das inclusões monofásicas e bifásicas das três peças em estudo em termos da relação P₂O₅/((Al₂O₃ + MgO + K₂O)/FeO). Dillmann e L'Héritier,⁽¹⁰⁾ identificaram nessas figuras dois campos: a região das composições relativas a peças produzidas por processo indireto (gusa + refino) e a região das inclusões típicas da redução direta. É interessante notar que as inclusões da “barra” situam-se na região da redução direta, enquanto as inclusões das outras duas peças (dobradiça e do prego) estão no campo da redução indireta. Apesar disso, as inclusões dessas duas peças têm, em menor escala, a presença de MgO, K₂O, Al₂O₃ e MnO, sugerindo que fundentes eram adicionados para ajudar a eliminação das inclusões no forjamento após a redução indireta.

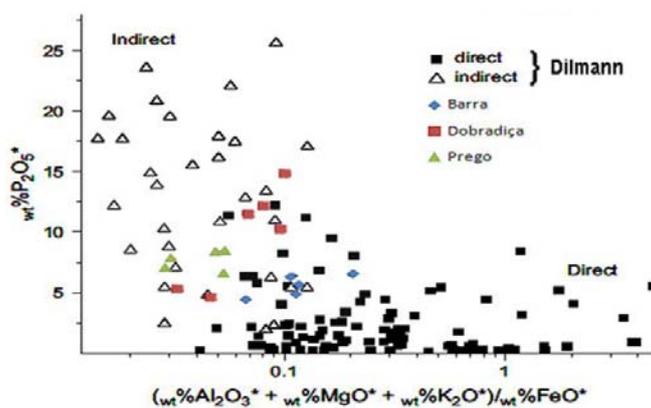


Figura 9. Diagrama das inclusões monofásicas, sobrepostos no gráfico contendo outros dados experimentais.⁽¹⁰⁾

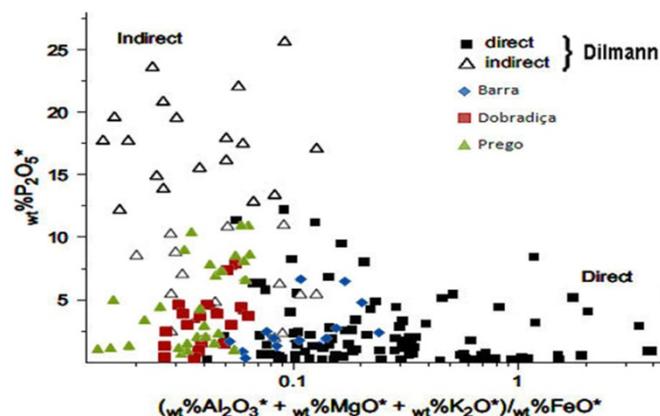


Figura 10. Diagrama dos resultados das inclusões bifásicas, sobrepostos no gráfico proposto por Dillmann.⁽¹⁰⁾

Os elementos presentes no sistema podem ter um comportamento diferente dependendo do processo. Duas famílias de compostos principais podem ser sublinhadas: o primeiro contendo óxidos de Mg, Al, K e Ca, que não são reduzidos no processo, e a segunda, ligada aos compostos que são mais ou menos reduzidos durante o processo como Fe, P e óxidos de silício. Os compostos que não são reduzidos durante o processo ou são totalmente reoxidados no final serão chamados neste trabalho “compostos não reduzidos”. A presença destes elementos pode ser explicada pelo fato de que se o elemento está presente no minério em quantidades elevadas, ele passará completamente para a escória durante a redução (ou seja, a inclusão de escória para processo direto).⁽¹⁰⁾

Para o processo indireto, 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, o que só ocorre quando coque de carvão mineral é utilizado como combustível. Entretanto, o Si é oxidado rapidamente durante os primeiros estágios do refino. O P fica concentrado no ferro gusa sob a forma de eutéticos de P, sendo um dos principais elementos desta liga. Durante o refino, a maior parte do P é oxidada, levando por vezes a teores muito elevados de P nas inclusões.⁽¹⁰⁾ Por este motivo, as inclusões de escória produzidas em um forno de refino de gusa podem conter valores significativamente altos de óxidos de P, quando comparados com as inclusões de escórias provenientes do processo direto.

A indicação, baseada na composição das inclusões, de que a Barra tenha sido fabricada por redução direta, é compatível com o local onde ela foi recolhida, junto do alto-forno. O engenheiro alemão Varnhagen, o construtor do alto-forno, comentou em carta para seu amigo Eschwege⁽¹¹⁾ 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.

5 CONCLUSÕES

A literatura indica que a análise química das inclusões de escória, em termos de SiO₂, Al₂O₃, FeO, MgO, CaO e K₂O, não possibilita identificar os processos de fabricação que foram empregados na confecção dos artefatos. Entretanto, relações

lineares entre as porcentagens dos óxidos encontrados nas inclusões o permitem. No processamento via alto-forno, o P migra para as inclusões, que se tornam mais ricas em teores de P_2O_5 , tornando este elemento um forte indicador do tipo de processo utilizado. O FeO é outro importante indicador, porque durante as etapas sequenciais na cadeia do processo de redução indireta o metal tende a sofrer reoxidação, e este óxido formado tende a ficar na inclusão de escória sob a forma de wustita (FeO). Os resultados das análises metalográficas e das microanálises químicas do material permitem enunciar as seguintes conclusões:

- uma das quatro peças investigadas, o “prego grande”, apesar de ser parte da coleção Andreatta, tem baixo nível de inclusões, sendo mais frequente a presença de inclusões de sulfeto de manganês. Isso é um indicativo de material feito a partir de carvão mineral e atesta a contaminação do local por objetos mais modernos, provavelmente do século XX;
- as outras três peças (“dobradiça”, “prego” e “barra”) 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. A microestrutura da matriz metálica das três peças 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;
- as relações SiO_2/Al_2O_3 , FeO/SiO_2 e Al_2O_3/MgO obtidas nas três peças (“dobradiça”, “prego” e “barra”) sugerem que elas foram produzidas com o mesmo conjunto de matérias-primas (minério, material da parede do forno, combustível etc.); e
- o diagrama para distinção entre processo direto e indireto, proposto por Dillmann, indica que a “dobradiça” e o “prego” foram produzidos pelo processo de redução indireta (gusa + refino), enquanto que a “barra” foi produzida pelo processo de redução direta.

REFERÊNCIAS

- 1 LANDGRAF, F.J.G.; ARAUJO, P.E.M.; SPORBACK, S.-V. “Start up da siderurgia moderna”. **Metalurgia & Materiais**. 2010, Vol. 66, pp. 197-202.
- 2 ZEQUINI, A. “Arqueologia de uma fabrica de ferro: Morro de Araçoiaba séculos XVI-XVIII”. São Paulo: **USP- Museu de Arqueologia e Etnologia**, Tese de Doutorado, 2006.
- 3 PEDRONI, M.G. “Caracterização microestrutural de amostras arqueológicas”. **Trabalho de Formatura**. São Paulo: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2008.
- 4 CAMPOS, G.N. E SOLÓRZANO, I.G. “Microanalytical study of a ferrous agricultural tool recovered from a historical site in Rio de Janeiro”. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*. 2004, Vol. 79, pp. 315-318.
- 5 MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. “Plano de Manejo Floresta Nacional de Ipanema”. Brasília. **Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis**, 2003. Disponível em: http://www.icmbio.gov.br/portal/images/stories/imgs-unidades-coservacao/flona_ipanema.pdf > Acesso em: 15 de janeiro 2012.
- 6 RUSSO, C.R.; ALVES, C.Y.; AMARAL, F.A.R. “(Eco) turismo e Educação Ambiental Aprendendo a Aprender: O relato de um caso”. **Anais do II Encontro Interdisciplinar de Ecoturismo em Unidades de Conservação**. Congresso Nacional de Ecoturismo - CONECOTUR, Itatiaia, 2007.
- 7 DESAULTY, A.-M.; MARIET, C.; DILLMANN, P.; JORON, J.L., FLUZIN, P. “A provenance study of iron archaeological artefacts by Inductively Coupled Plasma-Mass

- Spectrometry multi-elemental analysis". **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**. 2008, Vol. 63, pp. 1253–1262.
- 8 BLAKELOCK, E.; TORRES, M.M.; VELDHUIJZEN H.A.; YOUNG, T. "Slag inclusions in iron objects and the quest for provenance: an experiment and a case study". **Journal of Archaeological Science**. 2009, Vol.36, pp. 1745–175.
 - 9 BUCHWALD, V.F.; WIVEL, H. "Slag Analysis as a Method for the Characterization and Provenancing of Ancient Iron Objects". **Materials Characterization**. 1998, Vol. 40, pp. 73-96.
 - 10 DILLMANN, P.; L'HÉRITIER, M. "Slag inclusion analyses for studying ferrous alloys employed in French medieval buildings: supply of materials and diffusion of smelting processes". **Journal of Archaeological Science**. 2007, Vol. 34, pp. 1810–1823.
 - 11 ESCHWEGE, G. B. *Pluto Brasiliensis*. São Paulo: Ed. Nacional, 1941.