

CLARA SOUZA DE OLIVEIRA

**Análise microestrutural de inclusões de escória de
objetos das Missões Jesuíticas**

São Paulo

2019

CLARA SOUZA DE OLIVEIRA

**Análise microestrutural de inclusões de escória de
objetos das Missões Jesuíticas**

Trabalho de formatura apresentado à Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo

Departamento de Engenharia Metalúrgica e
de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Fernando José Gomes
Landgraf

São Paulo

2019

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

Catálogo-na-publicação

OLIVEIRA, CLARA

Análise microestrutural de inclusões de escória de objetos das Missões Jesuíticas / C. OLIVEIRA – São Paulo, 2019.

87 p.

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

1.Arqueometalurgia 2.Missões Jesuíticas 3.Caracterização Microestrutural 4.Inclusões de escória 5.Procedência I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

Resumo

Técnicas de caracterização microestrutural (microscopia óptica, EDS, MEV, FRX e DRX) foram usadas para investigar o minério tipo Itacuru e as inclusões não metálicas de 4 artefatos ferrosos suspeitos de terem sido produzidos na Missão de São João Batista (Rio Grande do Sul, século XVII), Missão Jesuítica fundada em 1698 e em que há registros claros de produção de ferro em meados do século XVIII. Estes resultados foram analisados de modo a investigar a hipótese de que os artefatos ferrosos tenham sido produzidos em São João Batista, a partir de análise comparativa com a composição química do minério disponível na região (minério chamado de Itacuru) e de dados da literatura.

Duas amostras foram descartadas da possibilidade de terem sido produzidas na Missão: um gancho que fixava as pedras na Redução de São Miguel (identificado como amostra 183), coletado no município de São Miguel - RS, e um cravo retirado da nuca da cabeça de uma escultura de Nosso Senhor dos Passos (identificado como amostra 184), coletado no município de Santa Maria - RS. Esta conclusão decorreu do fato de elas apresentarem uma fração volumétrica de inclusões de escória muito pequena (menos de 1%), o que descarta a possibilidade de elas terem sido produzidas por qualquer processo tecnológico existente antes do século XX.

Duas amostras abriram caminho para discussão sobre suas origens: uma cruz coletada no município de Camaquã - RS (identificada como amostra 185) e um cravo retirado da orbe de uma escultura de São Nicolau (identificado como amostra 182), coletado no município de Santa Maria - RS. As duas amostras apresentaram grande volume de inclusões e a presença de Ti e V na fase wustita das inclusões de escória, elementos apontados em trabalhos anteriores como determinantes na identificação de objetos oriundos da Missão de São João Batista (CALCINA, 2016). No entanto, os teores encontrados foram muito baixos ($<1\%$) e a diferença entre o teor médio de titânio encontrado nas amostras 182 e 185 (0,22% e 0,29%, respectivamente) e o encontrado no minério é muito discrepante (4,85%Ti). Diante destas evidências, não foi possível descartar nem tomar como certa a hipótese de as amostras terem sido produzidas em São João Batista, abrindo caminho para novas investigações e trabalhos.

Palavras chave: Arqueometalurgia; Missão de São João Batista; Missões Jesuíticas; Caracterização Microestrutural; Inclusões de escória; Wustita; Procedência.

Abstract

Microstructural characterization techniques (optical microscopy, EDS, SEM, FRX and XRD) were used to investigate the Itacuru ore and non-metallic inclusions of four ferrous artifacts suspected to have been produced at the São João Batista Mission (Rio Grande do Sul, 17th century), Jesuit Mission founded in 1698 and in which there are clear records of iron production during the eighteenth century. These results were analyzed in order to investigate the hypothesis that the ferrous artifacts were produced in São João Batista, from a comparative analysis between the chemical composition of the available ore in the region (called Itacuru ore) and literature data.

Two samples were discarded of the possibility of being produced in the Mission: a hook that fixed the stones in the Reduction of São Miguel (identified as sample 183), collected in the municipality of São Miguel - RS, and a harpoon removed from the nape of the head of a sculpture of Our Lord of Passos (identified as sample 184), collected in the municipality of Santa Maria - RS. This conclusion is due to the fact that they present a very small volume of slag inclusions (less than 1%), which rule out the possibility that they may have been produced by any technological process that existed before the 20th century.

Two samples opened the way for discussion about their origins: a cross collected in the municipality of Camaquã - RS (identified as sample 185) and a clove removed from the orb of a sculpture of St. Nicholas (identified as sample 182), collected in the municipality of Santa Maria - RS. The two samples had a large volume of inclusions and the presence of Ti and V in the wustite phase of the slag inclusions, elements pointed out in previous works as determinants in the identification of objects from the Mission of São João Batista (CALCINA, 2016). However, the levels found were very low (<1%) and the difference between the average content of titanium found in samples 182 and 185 (0.22% and 0.29%, respectively) and that found in the ore is very different (4.85% Ti). In view of these evidences, it was not possible to discard or take for granted the hypothesis that the samples were produced in São João Batista, opening the way to new investigations and works.

Keywords: Archaeometallurgy; Mission of St. John the Baptist; Jesuit missions; Microstructural Characterization; Inclusions of slag; Wustita; Provenance.

Lista de Tabelas

Tabela 1: Fundação e situação reportada em 1972 das reduções dos Sete Povos.	15
Tabela 2: Resultados obtidos (em %peso) por análise EDS dos pontos assinalados na Figura 8.	28
Tabela 3: Média (em %peso) dos elementos encontrados na pedra de itacuru e na amostra de escória.	28
Tabela 4: Resultados da microanálise por EDS realizada na amostra das Cruz das Missões, nos pontos assinalados 1, 2 e 3.	32
Tabela 5: Fração volumétrica das inclusões de escória da amostra das Missões (M-123).	34
Tabela 6: Média dos resultados de microanálises EDS a amostra das Missões, para o volume total (inclusões "globais") de inclusões não metálicas, da matriz e da fase wustita das inclusões não metálicas.	35
Tabela 7: Amostras examinadas neste estudo.	38
Tabela 8: Resultados das análises por DRX das amostras 172, 174 e 175.	46
Tabela 9: Resultados da análise química das amostras 172, 174 e 177.	46
Tabela 10: Microanálise EDS por elemento da área 482 - amostra 182. Porcentagens em massa.	52
Tabela 11: Microanálise EDS por óxido da área 482 - amostra 182. Porcentagens em massa.	52
Tabela 12: Microanálise EDS por elemento da área 483 - amostra 182. Porcentagens em massa.	53
Tabela 13: Microanálise EDS por óxido da área 483 - amostra 182. Porcentagens em massa.	54
Tabela 14: Microanálise EDS por elemento da área 7 - amostra 182. Porcentagens em massa.	55
Tabela 15: Microanálise EDS por óxido da área 7 - amostra 182. Porcentagens em massa.	55
Tabela 16: Microanálise EDS por elemento da área 610 - amostra 183. Porcentagens em massa.	60
Tabela 17: Microanálise EDS por elemento da área 611 - amostra 183. Porcentagens em massa.	61
Tabela 18: Microanálise EDS por óxido da área 611 - amostra 183. Porcentagens em massa.	62
Tabela 19: Microanálise EDS por elemento da área 613 - amostra 184. Porcentagens em massa.	66
Tabela 20: Microanálise EDS por óxido da área 613 - amostra 184. Porcentagens em massa.	67
Tabela 21: Microanálise EDS por elemento da área 614 - amostra 184. Porcentagens em massa.	68
Tabela 22: Microanálise EDS por óxido da área 614 - amostra 184. Porcentagens em massa.	68
Tabela 23: Microanálise EDS por elemento da área 616 - amostra 185. Porcentagens em massa.	74
Tabela 24: Microanálise EDS por óxido da área 616 - amostra 185. Porcentagens em massa.	75
Tabela 25: Microanálise EDS por elemento da área 617 - amostra 185. Porcentagens em massa.	76
Tabela 26: Microanálise EDS por óxido da área 617 - amostra 185. Porcentagens em massa.	76
Tabela 27: Microanálise EDS por elemento da área 618 - amostra 185. Porcentagens em massa.	77

Tabela 28: Microanálise EDS por óxido da área 618 - amostra 185. Porcentagens em massa.	78
Tabela 29: Frações volumétricas calculadas para as amostras de artefatos ferrosos (182, 183, 184 e 185).....	79

Lista de Figuras

Figura 1: Localização dos Trinta Povos e extensão do território missioneiro.....	15
Figura 2: Pedra de itacuru encontrada na natureza, na região das Missões.	19
Figura 3: Bloco de pedra de itacuru encontrado no Sítio Arqueológico das Missões.....	20
Figura 4: Muro construído com pedra de itacuru, localizado no Sítio Arqueológico da Redução de São João Batista.	20
Figura 5: Trecho traduzido do livro "Trabalhos Apostólicos" em que o Padre Antônio Sepp cita os trabalhos siderúrgicos em São João Batista.....	22
Figura 6: Gravura de um <i>Stückofen</i> alemão.....	24
Figura 7: Cruz de Camaquã no sítio onde foi recolhida (a), o local onde foi extraída a amostra analisada (b) e o aspecto superficial da peça (c).	26
Figura 8: Imagens da amostra da Cruz de Camaquã com diferentes aumentos e marcações dos pontos onde foram realizadas microanálises.	27
Figura 9: Microestrutura da escória captada no local dos fornos de São João Batista. A escala indica 1 mm.	29
Figura 10: Microestrutura de escória encontrada por Buchwald et al.	30
Figura 11: Imagens das inclusões encontradas na amostra da Cruz das Missões, com diferentes aumentos e marcações dos pontos onde foram realizadas microanálises.....	31
Figura 12: Imagens de uma amostra retirada da safra, com diferentes aumentos e marcações dos pontos onde foram realizadas microanálises.....	32
Figura 13: Gráfico bivalente %TiO ₂ versus %V ₂ O ₅ , na fase wustita das inclusões de escória das amostras de Ipanema, Bahia, Missões e Sardinha. Observa-se agrupamento diferenciado dos resultados das amostras da Bahia e Missões, enquanto que os resultados das amostras de Ipanema e Sardinha apresentam uma significativa intersecção.	36
Figura 14: Dendograma do agrupamento das inclusões não metálicas de Ipanema e Sardinha, utilizando como variáveis os teores de %MgO, %TiO ₂ , %V ₂ O ₅ , %MnO e %Al ₂ O ₃ presentes na fase wustita.....	37
Figura 15: Picos representativos para Ti e V.....	43
Figura 16: Espectro de raios X da amostra 172.	44
Figura 17: Espectro de raios X da amostra 174.	45
Figura 18: Espectro de raios X da amostra 177.	45
Figura 19: Microscopia óptica, sem ataque químico, da amostra 182, com aumento de 50x. ...	47
Figura 20: Microscopia óptica, sem ataque químico, da amostra 182, com aumento de 100x. .	48
Figura 21: Microscopia óptica, sem ataque químico, da amostra 182, com aumento de 200x. .	48
Figura 22: Microscopia óptica, sem ataque químico, da amostra 182, com aumento de 500x. .	49
Figura 23: Microscopia óptica, sem ataque químico, da amostra 182, com aumento de 1000x.....	49
Figura 24: Microscopia óptica, com ataque químico, da amostra 182, com aumento de 100x. .	50
Figura 25: Microscopia óptica, com ataque químico, da amostra 182, com aumento de 200x. .	50
Figura 26: Imagem obtida por MEV da área 482 - amostra 182.....	51
Figura 27: Imagem obtida por MEV da área 483 - amostra 182.....	53
Figura 28: Imagem obtida por MEV da área 7 - amostra 182.....	54
Figura 29: Microscopia óptica, sem ataque químico, da amostra 183, com aumento de 50x. ...	56

Figura 30: Microscopia óptica, sem ataque químico, da amostra 183, com aumento de 100x. .57	
Figura 31: Microscopia óptica, sem ataque químico, da amostra 183, com aumento de 200x. .57	
Figura 32: Microscopia óptica, sem ataque químico, da amostra 183, com aumento de 1000x.58	
Figura 33: Microscopia óptica, com ataque químico, da amostra 183, com aumento de 100x. .58	
Figura 34: Microscopia óptica, com ataque químico, da amostra 183, com aumento de 500x. .59	
Figura 35: Imagem obtida por MEV da área 610 - amostra 183.60	
Figura 36: Imagem obtida por MEV da área 611 - amostra 183.61	
Figura 37: Microscopia óptica, sem ataque químico, da amostra 184, com aumento de 50x. ...62	
Figura 38: Microscopia óptica, sem ataque químico, da amostra 184, com aumento de 100x. .63	
Figura 39: Microscopia óptica, sem ataque químico, da amostra 184, com aumento de 200x. .63	
Figura 40: Microscopia óptica, sem ataque químico, da amostra 184, com aumento de 500x. .64	
Figura 41: Microscopia óptica, sem ataque químico, da amostra 184, com aumento de 1000x.64	
Figura 42:Microscopia óptica, com ataque químico, da amostra 184, com aumento de 100x. ..65	
Figura 43: Microscopia óptica, com ataque químico, da amostra 184, com aumento de 200x. .65	
Figura 44: Imagem obtida por MEV da área 613 - amostra 184.66	
Figura 45: Imagem obtida por MEV da área 614 - amostra 184.67	
Figura 46: Microscopia óptica, sem ataque químico, da amostra 185, com aumento de 50x. ...69	
Figura 47: Microscopia óptica, sem ataque químico, da amostra 185, com aumento de 100x. .69	
Figura 48: Microscopia óptica, sem ataque químico, da amostra 185, com aumento de 200x. .70	
Figura 49: Microscopia óptica, sem ataque químico, da amostra 185, com aumento de 500x. .70	
Figura 50: Microscopia óptica, sem ataque químico, da amostra 185, com aumento de 1000x.71	
Figura 51: Microscopia óptica, com ataque químico, da amostra 185, com aumento de 50x. ...72	
Figura 52: Microscopia óptica, com ataque químico, da amostra 185, com aumento de 100x. .72	
Figura 53: Microscopia óptica, com ataque químico, da amostra 185, com aumento de 200x. .73	
Figura 54: Imagem obtida por MEV da área 616 - amostra 185.74	
Figura 55: Imagem obtida por MEV da área 617 - amostra 185.75	
Figura 56: Imagem obtida por MEV da área 618 - amostra 185.77	

Sumário

1. Introdução	9
2. Objetivos	12
3. Revisão Bibliográfica.....	13
3.1. As Reduções Jesuíticas.....	13
3.2 Caracterização de artefatos históricos por análise de inclusões de escória	25
3.2.1 Hüttner et al.	25
3.2.2 Calcina	34
4. Materiais e Métodos	38
4.1 Análise metalográfica.....	39
4.2 Cálculo da fração volumétrica de inclusões.....	39
4.3 DRX – Identificação do minério	40
4.4 Caracterização química.....	41
4.4.1 FRX - Análise do minério	41
4.4.2 EDS - Análise dos artefatos ferrosos	41
5. Resultados.....	44
5.1 Análises no minério tipo Itacuru.	44
5.2. Análise dos artefatos ferrosos	47
5.2.1. Amostra 182 - Cravo retirado da orbe de uma escultura de São Nicolau	47
5.2.2 Amostra 183 - Gancho que fixava as pedras na Redução de São Miguel.....	56
5.2.3 Amostra 184 - Cravo retirado da nuca da cabeça de Nosso Senhor dos Passos	62
5.2.4 Amostra 185 - Cruz de Camaquã.....	68
5.2.5 Cálculo de fração volumétrica	79
6. Discussão	80
7. Conclusão	83
8. Bibliografia	84

1. Introdução

Entender o passado sempre foi um objeto do interesse humano. Dentre as diversas áreas de estudo que exploram o passado, a Arqueometalurgia é o estudo que visa compreender a história e evolução da tecnologia aplicada ao metal, o contexto econômico e social em que o metal era produzido e os efeitos que essa tecnologia teve sobre as sociedades (MAIA, 2014; MAIKEL, 2012).

A partir de estudos arqueometalúrgicos (MAIA, 2014; AZEVEDO, 2007) 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 nesses tipos de produção partículas não metálicas permaneciam presas à matriz metálica do material ao final do processo. Estas partículas são chamadas inclusões de escória e sua composição é influenciada tanto pela composição dos diferentes materiais envolvidos na produção metalúrgica (minério, cinzas de carvão, paredes dos fornos, fluxantes, etc), como pelos processos de fabricação envolvidos.

Os estudos das inclusões de escória em um artefato antigo metálico podem ser, portanto, uma valiosa fonte de indícios sobre a origem, datação e processo de fabricação destes objetos. Alguns estudos abriram caminho para a possibilidade de identificar a origem de alguns artefatos ferrosos pela análise de inclusão de escórias. Buchwald (1998), Dillmann (2007), Blakelock (2009) e seus colaboradores trabalharam com a análise da composição química de inclusões de escória encontradas nos artefatos históricos, do modo a definir importantes características de sua fabricação, descartar ou dar indicações sobre a origem do metal e o método utilizado na sua obtenção.

A maioria das escórias, resultantes da produção de aço artesanal, permanece no sítio arqueológico, mas uma fração sempre fica incorporada como inclusão no metal, durante todas as fases de sua produção até o produto final. Portanto, quanto mais primitivo o processo, mais escórias serão incorporadas no aço na forma de inclusões (HÜTTNER, 2015).

Em 1998, Buchwald et al. (BUCHWALD, 1998) analisaram as inclusões de escória de artefatos ferrosos de diferentes origens. Eles conseguiram notar que existia uma diferença na relação entre os teores médios de $\%SiO_2$ e de $\%Al_2O_3$ nas inclusões de escória de objetos medievais provenientes da Dinamarca em comparação com objetos medievais provenientes da Noruega e Suécia.

Em 2007, Dillmann et al. (DILLMANN, 2007) analisaram as inclusões de escória de artefatos ferrosos provenientes de diversas construções medievais francesas. Utilizando

microanálise EDS, eles observaram que os teores das espécies químicas presentes nas inclusões variavam entre inclusões de um mesmo artefato. Por meio de métodos de regressão linear (com reta passando pela origem e descarte de resultados até que o valor obtido fosse tal que $R^2 > 0,7$), eles criaram gráficos relacionando os diversos teores de óxidos nas inclusões de artefatos da mesma origem (SiO_2 , CaO , K_2O , Al_2O_3 e MgO) e estabeleceram o valor da razão entre estes diversos óxidos para cada um dos sítios arqueológico investigados. Com isto, notaram que a razão entre os teores de certos óxidos presentes nas inclusões mantinham-se similares, apesar da variabilidade dos resultados de microanálise química entre as diferentes inclusões de escória de uma mesma amostra. Com este método, Dillmann et al. mostraram que seria possível determinar a assinatura do “processo produtivo de cada um dos sítios arqueológicos” (MAIA, 2014).

Em 2009, Blakelock et al. (BLAKELOCK, 2009) tentaram reproduzir experimentalmente diferentes processos de fabricação, como redução, refino e forjamento. Utilizando métodos de microanálise química, compararam resultados de inclusões de escórias presentes no material reproduzido com artefatos ferrosos antigos, de modo a explorar a possível relação entre os insumos do processo (minério, revestimento do forno, combustível e escória) e as inclusões de escória.

Em 2015, Huttner et al. (HÜTTNER, 2015) estudaram uma cruz metálica localizada na cidade de Camaquã sob a suspeita de que ela teria sido produzida na fábrica de São João Batista. Utilizando microscopia eletrônica de varredura e microanálise por EDS (Energy Dispersive Spectroscopy), os elementos químicos das inclusões das amostras metálicas foram comparados com os elementos químicos identificados nas amostras de escória e minério coletados no sítio onde ocorria a fabricação de metal. Os resultados deste estudo são uma das principais referências deste trabalho.

Na Escola Politécnica da USP, alguns trabalhos nesta área já foram realizados, entre artigos, trabalhos de formatura e teses de mestrado.

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

Em 2013, Anna Stein (STEIN, 2013) estudou a literatura internacional sobre as técnicas de redução e refino de ferro no Brasil do fim do século XVIII ao início do século XIX, momento

de transição entre os fornos baixos e altos, ressaltando as diferenças nos produtos obtidos em termos de microestrutura e composição química.

Em 2014, Rafael Maia (MAIA, 2014) fez uma análise de amostras provenientes da Fábrica de Ipanema e do sítio de Sardinha feitas com minério do morro de Araçoiaba, caracterizando aço, gusa, minério e escórias. Foram realizadas análises por EDX seguidas de um tratamento estatístico dos dados obtidos, discriminando quais amostras foram produzidas por redução direta ou indireta. Este trabalho reforçou a importância das composições das inclusões de escória como indicativo do processo de manufatura de artefatos ferrosos históricos.

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

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

Por último, em 2017, Eduardo Bertin (BERTIN, 2017) investigou a composição de dendritas de wustita presentes em inclusões não metálicas dentro de duas amostras da Fábrica de Ipanema. Os dados obtidos foram classificados e comparados por tipos de inclusão (wustitas isoladas, dentro da matriz metálica e wustitas no seio de poças de escória), dentro da mesma amostra e entre amostras. Um tipo particular de inclusão de wustita (isolada e espalhada) mostrou conter uma proporção de Ti e V constante e semelhante entre as amostras analisadas, sendo a principal conclusão do trabalho.

2. Objetivos

Inspirado nos trabalhos anteriores deste campo de estudo, este trabalho pretende examinar o minério presente na região da Missão de São João Batista (RS) junto com alguns objetos ferrosos recolhidos neste sítio arqueológico, e, a partir da análise química e microestrutural das inclusões não metálicas destes objetos, com enfoque nos teores de Ti e V em inclusões de wustita, buscar identificar a sua provável origem e se é possível estabelecer uma relação entre os objetos produzidos no sítio e o minério da região.

3. Revisão Bibliográfica

3.1. As Reduções Jesuíticas

Durante 1609 a 1768, existiu no continente americano um fenômeno diverso de qualquer outro registrado pela história política, econômica e sociológica da América Latina, o chamado “Estado Jesuítico do Paraguai” (SEPP, 1972)

Quando o homem europeu entrou em primeiro contato com os povos indígenas, viu-se diante de um problema e um dilema entre duas soluções: a chacina ou inseri-lo em um processo civilizatório, leia-se, a cristianização. Da primeira opção provinham alguns problemas: apesar da superioridade bélica européia, os indígenas superavam em muito em números os colonizadores europeus, os indígenas também conheciam melhor o território e, além disso, era preciso mão de obra e contingente humano para colonizar o imenso território do “Novo Mundo” (SEPP, 1972).

Diante disso, via-se outro problema: as autoridades temporais do império colonial haviam contribuído, com sua brutalidade inicial para com os indígenas, para que as palavras saídas da boca do homem branco não tivessem mais força aos ouvidos dos povos nativos. Se quisesse que a pregação e doutrina germinassem, era necessário primeiro encontrar nova base para toda a relação que o mundo europeu tinha com o indígena. A resposta para isso foi encontrada na forma das Reduções Jesuíticas, ou seja, entregar a missão de educação dos indígenas aos jesuítas, facultando-lhes a separação e o isolamento da rotina colonial ordinária (SEPP, 1972).

Quando os reis da Espanha Fernando e Isabel foram designados pelo Papa como *Vicarius Christi* para os países americanos recém descobertos (bula de Alexandre VI, de 4 de maio de 1493), declararam eles (e desde então, todos os seus sucessores) constituir a conversão dos indígenas o alvo principal que deveriam ter no “Novo Mundo”. Os jesuítas foram os primeiros a se lançar, em grande escala, nessa conquista, iniciando-a no Paraguai (SEPP, 1972).

Em 1586 chegaram a Salta os primeiros missionários. Nesse tempo, trabalhavam eles pelo sistema de “missões ambulantes”, isto é, os padres acompanhavam os índios nômades. O resultado desse trabalho era relativamente ineficaz. P.F. Charvevoix, historiador do Paraguai, escreve (SEPP, 1972):

“Pareciam-se essas missões com nuvens fugazes, que fertilizam por algum tempo as campinas ressequidas, deixando-as depois na mesma aridez anterior.”

Pelo ano de 1607, adotou-se o sistema de “redução”, nome dado às aldeias cristãs indígenas (SEPP, 1972).

As primeiras e mais antigas reduções desapareceram, sem deixar vestígio algum. Apenas lhes conhecemos os nomes e as localizações, através dos relatórios manuscritos dos fundadores. Das que se mantiveram, tendo mais tarde feito parte dos “Trinta Povos”, a mais antiga era a de Santo Inácio Guassú, fundada pelo Padre Marciel Lorenzana, em 1609 (SEPP, 1972).

Durante a fase principal, de 1690 a 1750, pertenciam ao território das reduções jesuíticas as seguintes zonas: todo o Sul da atual república do Paraguai, as atuais províncias de Corrientes e Misiones e toda a parte oeste, sul e norte do atual Rio Grande do Sul, sendo o centro deste estado constituído pelos “Sete Povos”, chamados “Missões” (SEPP, 1972).

Do total de 30 reduções, 8 se situavam no território do atual Paraguai, 15 no território da atual Argentina e 7 no atual Rio Grande do Sul. A Figura 1 mostra a localização dos Trinta Povos e a extensão do território missioneiro (SEPP, 1972; POUSADA MISSÕES).

		Gonzaga
São Miguel	1632	Vila sem maior importância, sede distrital no município de Santo Ângelo, célebre pelas ruínas da grande catedral, onde existe um museu missioneiro
São Luiz Gonzaga	1687	Pequena cidade, sede municipal
São Borja	1690	Importante sede municipal
São Lourenço	1691	Pequena localidade no município de São Luiz Gonzaga
São João Batista	1698	Desaparecida com exceção de alguns alicerces e os últimos vestígios de uma muralha. Junto a essas ruínas encontra-se atualmente uma casa de estância. Além disto encontramos, à beira da estrada que conduz da São Lourenço a Santo Ângelo, atravessando o antigo território da redução, uma venda, ponto de parada de ônibus. Esse grupo insignificante de habitações é conhecido sob o nome de São João Velho, fazendo

		parte do município de Santo Ângelo
Santo Ângelo	1706	Atualmente importante sede municipal, com pecuária agricultura e indústria

Fonte: Adaptado de SEPP, 1972

Segundo o historiador Wolfgang H. Harnish (SEPP, 1972), o “Estado Teocrático dos Jesuítas” era tudo menos uma organização política autônoma. As reduções, ao contrário, faziam parte integrante do domínio colonial espanhol, dependiam da coroa e dos que a representavam, viam-se obrigados ao serviço de guerra e aos impostos, sendo visitadas regularmente pelos governadores. Não havia nas reduções a qualidade que representa a noção de Estado: o poder do domínio primitivo, não dependendo de ninguém e de nada, e baseando-se em direitos auto-determinados. Nas reduções o poder de domínio derivava do Império Espanhol, dele dependia, e os jesuítas as administravam em concordância com as leis e sob o controle do Estado. É verdade, devido ao seu isolamento, que possuíam grande autonomia, no entanto isto significa, unicamente, que eram organismos de auto administração, e não um Estado.

Durante mais de cem anos, os índios dos Trinta Povos combateram, pela Coroa Espanhola, mais de cinquenta batalhas. Os seus exércitos contavam com milhares de homens, sempre levavam as armas, os cavalos e os mantimentos, e são responsáveis por vitórias decisivas ao Império Espanhol, como a derrota da Colônia do Sacramento (SEPP, 1972).

Eram as reduções organismos que proporcionavam proteção aos habitantes indígenas, garantiam sua subsistência e coordenavam-lhes a vida social. A política interna tinha estrutura democrática: os homens de cada aldeia escolhiam o prefeito, o chefe de polícia, o comandante militar, o escrivão e o conselho. Estes órgãos trabalhavam sob as vistas de dois padres, que supervisionavam os negócios administrativos e incentivavam todos os negócios de ordem secundária, como escolas, indústrias, artesanatos, agricultura, pecuária, exército e justiça (SEPP, 1972).

Realizou-se nessas reduções um trabalho econômico intenso. Para alimentar os indígenas, os jesuítas estabeleceram as primeiras estâncias da América do Sul, onde era mantido, ao todo, cerca de um milhão de cabeças de gado. Acrescentado a isso, haviam plantações de frutos do campo, principalmente trigo e milho, batatas e mandioca, além de

árvores frutíferas e algodão. Há registros de fornecimento de cerca de 2.000 toneladas de algodão providas de uma única redução. Os jesuítas também cultivavam e exportavam grandes levas de erva mate para as regiões do Uruguai e Buenos Aires (SEPP, 1972).

Segundo a legislação colonial espanhola, a entrada para os territórios americanos só era permitida a jesuítas de determinada nacionalidade. Entre os não espanhóis destacam-se os súditos habsburgueses, sendo 25% das levas saídas dos portos espanhóis destinadas a súditos da Áustria e de Flandres. Entre os padres entrados por conta da cota austríaca figura Antônio Sepp (SEPP, 1972).

Antônio Sepp von Rechegg nasceu em 22 de novembro de 1655 em Kaltern, região Sul da Áustria. Em 1674, aos 19 anos, entrou para a companhia de Jesus. Em 1691, já aos 36 anos, parte de Cádiz, na Espanha, com 44 missionários, havendo entre eles espanhóis, italianos e flamengos (SEPP, 1972).

O Padre Antônio Sepp iniciou seu trabalho missionário na redução de Yapeyú. Esta localidade havia sido fundada em 1626, pelo Padre Roque, e estava situada à margem direita do Rio Uruguai, em atual território argentino (SEPP, 1972).

Depois de ter exercido, por algum tempo, sua atividade em Yapeyú, o Padre Antônio Sepp seguiu para São Miguel, que era, nessa época, a segunda redução em tamanho, indo se tornar em breve a primeira. De acordo com seu segundo livro “Trabalhos”, em função do acelerado crescimento de São Miguel, em 1697 partiram de lá, sob seus cuidados, cerca de 2832 índios, e em 1698 fundaram a nova redução de São João Batista (SEPP, 1972).

A igreja de São João foi construída pelo Padre Sepp a partir de uma pedra chamada “cupim” ou, como os índios a nomearam, “Itacuru”. É possível encontrá-la na região das Missões por toda parte, nas cores amarelo, roxo, castanho e preto, dependendo do seu teor de ferro, assemelhando-se a torrões de formigueiro, devido a sua porosidade. Por este motivo o povo gaúcho a chama de “pedra formiga”. Em São Paulo, ela é conhecida por “pedra ferro”, uma vez que se trata de um minério de ferro argiloso nativo, contendo teores de 35-40%Fe. Assim sendo, tanto os primeiros paulistas, quanto o Padre Sepp, se utilizaram da mesma para extração de ferro (SEPP, 1972).

Na obra “A cultura e opulência do Brasil”, escrita em 1711 pelo Padre João Antônio Andréoni, reitor do colégio Baía, encontramos o relato (SEPP, 1972):

“Na vila de São Paulo, há muita pedra usual para fazer paredes e cercas; a qual com a cor, com o peso, e com as veias que tem em si, mostra manifestamente, que não desmerece o nome, que lhe deram, de pedra-ferro; e que de onde lá se tira, o há. O que também se confirma

a tradição, de que já se tirou quantidade dele, e se achou ser muito bom para as obras ordinárias, que se encomendam aos ferreiros...”

Segundo análise feita por Carle (1993), a pedra Itacuru é um mineral descrito como basalto vermicular, apresentando 9,02% de hematita (Fe_2O_3), 5,5% de óxido de ferro (FeO), 1,33% de óxido de manganês (MnO_2), 0,21% de óxido de fósforo (P_2O_5), silicatos e outros (HUTTNER, 2015; CARLE, 1993). As Figuras 2, 3 e 4 ilustram, respectivamente, a pedra de Itacuru encontrada na natureza, um bloco e um muro localizados nos sítios arqueológicos dos “Sete Povos das Missões” e construídos a partir da pedra de Itacuru.



Figura 2: Pedra de itacuru encontrada na natureza, na região das Missões.

Fonte: Portal das Missões.



Figura 3: Bloco de pedra de itacuru encontrado no Sítio Arqueológico das Missões.

Fonte: Portal das Missões.



Figura 4: Muro construído com pedra de itacuru, localizado no Sítio Arqueológico da Redução de São João Batista.

Fonte: Portal das Missões.

A pedra de itacuru também foi usada, em São João Batista, na construção das moradias, de uma muralha (Figura 4) e de um fosso, para proteger a redução contra eventuais ataques (SEPP, 1972).

O território que integrava a redução de São João Batista abrangia, ao norte, as terras até a vertente do Uruguai e, ao sul, até a Serra de Soledade. A oeste, limitava-se com a redução de Santo Ângelo, localizada a 24 km de distância. Foi lá que também se iniciou a primeira plantação de algodão em grande escala nas terras do Rio Grande do Sul. Dos escritos do Padre Sepp, ficamos sabendo muito a respeito dos passos iniciais na produção de certos produtos típicos da economia gaúcha. O autor descreve quantidades enormes de rebanhos de gado, o aspecto e a qualidade dos animais. Salienta a importância da produção de couros para a colônia e a capital espanhola, citando até os preços usuais. Fornece informações sobre a queima dos campos, o comércio de erva mate, o cultivo de trigo, frutas, algodão, vinhas e mel (SEPP, 1972).

Para a história econômica brasileira, a figura do Padre Sepp ainda tem especial importância, por ser o mais antigo e primeiro precursor da siderurgia sul brasileira e, portanto, um dos primeiros e mais antigos precursores da atividade siderúrgica no país. Sepp escreveu cartas para parentes e superiores que foram reunidas em dois livros, “Viagem às Missões Jesuíticas” e “Trabalhos apostólicos”. As menções à siderurgia surgem no livro “Trabalhos Apostólicos”, um dos trechos mais importantes segue na Figura 5 abaixo (SEPP, 1972):

“ (...) Levanta-se um forno de tijolo cru, numa altura de cerca de dez pés e numa largura de seis pés. Deixa-se no meio um suspiro ou chaminé de um pé quadrado, por onde o fogo possa respirar. Por esta chaminé deitam-se seis porções de carvão e uma de pedra britada. A pedra deve queimar antes para se desfazer os espessos vapores da terra, de que está umidecida, logo que se acender o fogo com ventilação forte e regular; assim aos poucos, pela arte espagírica, os minérios vão se separando e o ferro desce para a parte inferior; as escórias ou fezes saem pelo buraco para isso aberto. Enfim, quando em vinte e quatro horas contínuas a massa de ferro mais ou menos se fundiu, abre-se o forno e por orifício tira-se o embrião incandescente. É malhado então a fortes marteladas, recebendo a forma de enxadão, foice, cunha, machado, lâmina, como se quiser. Este mesmo ferro endurece em aço conforme a diversidade de temperatura, que se lhe dá pela infusão na água, quando incandescente. (...) A dificuldade está principalmente em que se deve empregar não qualquer carvão, mas o que resulta da cremação lenta e subterrânea de uma madeira duríssima.”

Figura 5: Trecho traduzido do livro "Trabalhos Apostólicos" em que o Padre Antônio Sepp cita os trabalhos siderúrgicos em São João Batista.

Fonte: SEPP, 1972.

O processo descrito por A. Sepp confirma o uso de método de redução direta do minério a ferro metálico no estado sólido ("abre-se o forno e por orifício tira-se o embrião incandescente"). No entanto, guarda alguma contradição com o uso do termo "fundir" ("In

ferrum & chalybem liquata coalesce”, no texto original - “fundem-se em ferro e aço”, na tradução). Esse tipo de forno descrito no texto não produz ferro líquido, pois não é capaz de alcançar a temperatura de fusão do ferro (aprox. 1600 °C).

O texto menciona também um processo de forjamento feito na massa de ferro saída do forno, necessário para expulsar a escória que ficava contida dentro do ferro metálico e para dar a forma desejada ao objeto. A composição química da escória que ficava presa no interior do ferro mesmo depois de bem malhado é a principal fonte de informação sobre a origem dos objetos de ferro fabricados antes de 1880, pois as impurezas da escória estão relacionadas com a composição química do minério e das outras matérias primas eventualmente usadas na fabricação do ferro.

Na Redução de São João Batista, produzia-se aço com forno e forja. Os fornos construídos e descritos pelo Padre Sepp eram semelhantes ao forno denominado *Stückofen*, pois tinham de oito a dez pés de altura, seis pés de largura e uma chaminé de um pé quadrado de seção (SEPP, 1972). O *Stückofen* é considerado um dos precursores dos altos fornos modernos, surgiu na Alemanha em 1340 e desenvolveu-se muito na Austria (TYLECOTE, 1992), o que possivelmente explique seu uso pelo austríaco Sepp. Dependendo da sua operação, produzia ferro de redução direta ou, eventualmente, ferro gusa, e alimentou as forjas européias até o século XVII (LANDGRAF, TSCHIPTSCHIN e GOLDENSTEIN, 1995; HÜTTNER, 2015). Este tipo de forno não deve ser confundido com aquele denominado "alto forno", que tem maior altura e produz ferro líquido contendo 4% de carbono. A Figura 6 ilustra um *Stückofen* alemão.

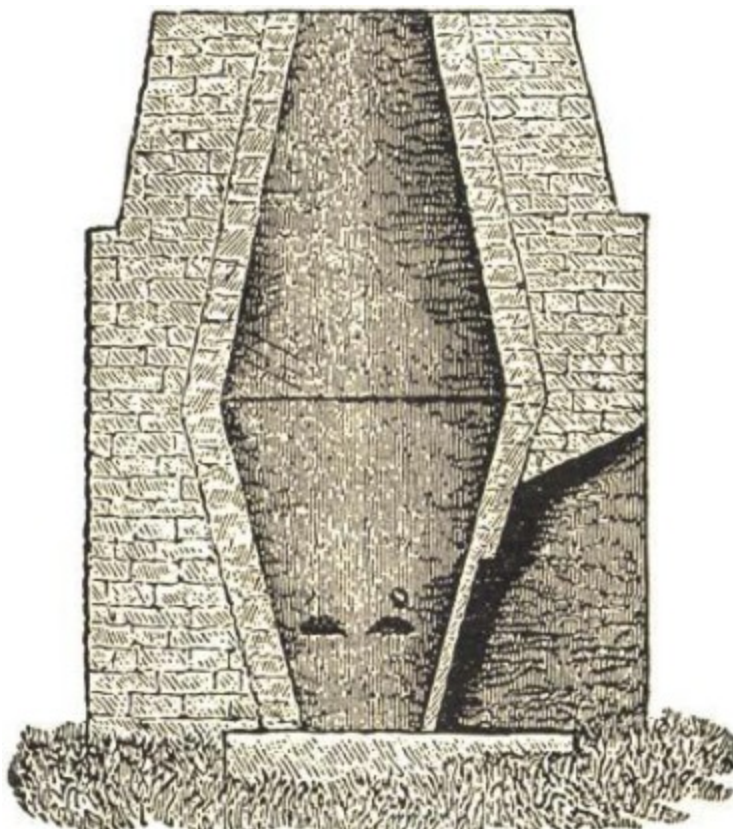


Figura 6: Gravura de um *Stückerforn* alemão.

Fonte: SPRING, L. W.

As temperaturas relativamente altas alcançadas nesses fornos aceleravam a difusão de carbono, oriundo do carvão vegetal no minério, resultando em uma massa esponjosa sólida ou, se a difusão de carbono fosse suficiente, atingindo mais de 3% de carbono, ocorria a fusão do metal, produzindo o ferro gusa. Este ferro era muito duro e, portanto, não servia para a conformação. Se fosse novamente aquecido e seu carbono eliminado por oxidação, podia ser forjado. A mistura das cinzas e do carvão reagia com a gusa incandescente, criando uma camada superficial frágil que auxiliava na reação do carbono com os óxidos. Esta camada ou carepa era, então, quebrada e removida com o martelo durante o forjamento. Após várias repetições intercalando aquecimento e conformação, parte do carbono era eliminada da massa metálica e um aço mais dúctil, mais maleável e entremeado de escória era obtido (TYLECOTE, 1992).

A escória é essencial em todas as etapas de produção do aço e vestígios são encontrados como inclusões microscópicas nos artefatos de aço até hoje (BUCHWALD, 1998).

É importante ressaltar que, a época das Missões, o Padre Sepp já produzia e conhecia a distinção entre ferro e aço (SEPP, 1972).

A Redução de São João Batista também se destacou pelo grande desenvolvimento das habilidades artísticas (arquitetura, produção de variados instrumentos musicais e corais). No povo de São João Batista haviam artistas de todas as profissões, orientados pelo Padre Sepp. Sua presença na região missioneira possibilitou uma rápida evolução das artes em geral e principalmente da música (HÜTTNER, 2015; SEPP, 1972).

O Padre Sepp morreu em 1733, aos 78 anos de idade, tendo trabalhado durante 41 anos nas reduções missionárias (SEPP, 1972).

As reduções no Brasil foram praticamente extintas em 1750, quando Espanha e Portugal assinaram o Tratado de Madri que estabeleceu os novos limites territoriais das colônias portuguesas e espanholas da América do Sul e do Caribe (HÜTTNER, 2015; CINTRA 2012). Como resultado desse tratado, foi decretada a retirada forçada dos indígenas e jesuítas espanhóis da região das Missões, resultando na desintegração dos Sete Povos e a suspensão das atividades metalúrgicas da região (HÜTTNER, 2015; CARLE, 1993).

Depois da conquista das Missões pelas forças portuguesas, em 1801, São João Batista começou a decair rapidamente. No sítio atual, quase nada sobrou. O resto do muro ainda é visível, formado por enormes blocos de itacuru, também é possível observar restos da estrutura do cemitério, da igreja e do colégio, além de estruturas complementares como olarias, barragem e estradas. Daquela região brotaram diversos municípios atuais do Rio Grande do Sul, entre eles: Palmeira, Iraí, Ijuí, Tupanciretã e Júlio de Castilhos (SEPP, 1972).

3.2 Caracterização de artefatos históricos por análise de inclusões de escória

3.2.1 Hüttner et al.

Hüttner et al. (HÜTTNER, 2015) estudaram uma cruz metálica localizada na cidade de Camaquã sob a suspeita de que ela tenha sido produzida na forja de São João Batista, sendo, na verdade, a cruz desaparecida do Templo de São Miguel Arcanjo, na Redução de São Miguel. No sítio arqueológico da Redução de São João Batista foram coletadas uma amostra de uma cruz encontrada no cemitério (denominada Cruz das Missões) e uma amostra de escória localizada dentro da cova onde possivelmente se localizavam os fornos daquela instalação. Além disso, foi coletada uma lasca de uma safra (bigorna de ferreiro de uma só ponta) utilizada em São João Batista e atualmente em exposição no Museu das Missões. Estas amostras, junto com a pedra de itacurú (utilizada como minério na Redução) e uma amostra retirada da base da cruz de Camaquã, foram analisadas por microscopia eletrônica de

varredura e microanálise por EDS (*Energy Dispersive Spectroscopy*). Os elementos químicos das inclusões das amostras metálicas foram comparados com os elementos químicos identificados nas amostras de escória e minério.

3.2.1.1 A Cruz de Camaquã

A Figura 7 ilustra a Cruz de Camaquã no sítio onde foi recolhida (a), o local onde foi extraída a amostra analisada (b) e o aspecto superficial da peça (c).

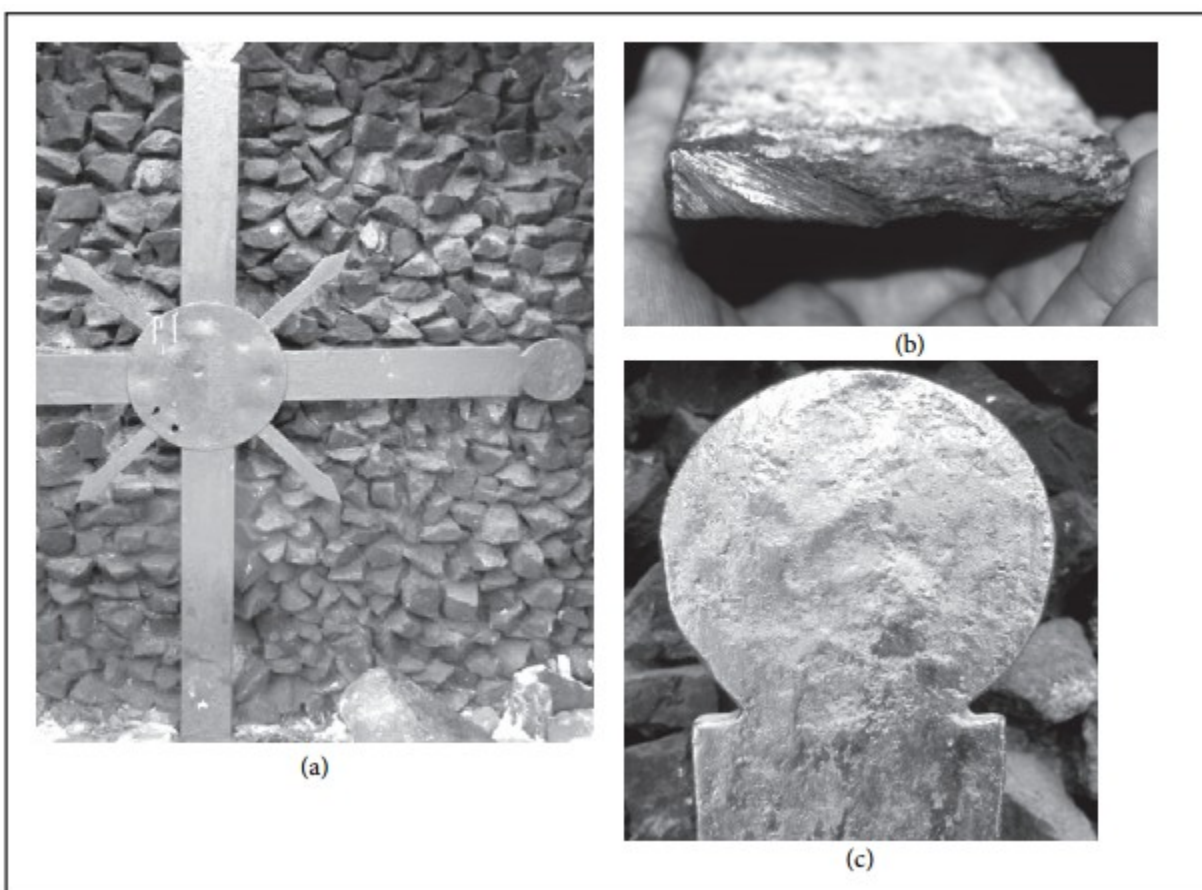


Figura 7: Cruz de Camaquã no sítio onde foi recolhida (a), o local onde foi extraída a amostra analisada (b) e o aspecto superficial da peça (c).

Fonte: HÜTTNER, 2015.

Os autores argumentam que no "processo de forjamento com bigorna e martelo, o aspecto superficial do forjado é sempre rugoso e ondulado" para concluir que o aspecto superficial da Cruz de Camaquã, mostrada na Figura 7, indicaria que ela foi conformada com martelo na forja.

Os processos de conformação mecânica, em geral, induzem o direcionamento microestrutural da inclusão e fases presentes, indicando a direção preferencial de deformação. A Figura 8 mostra imagens da amostra da Cruz de Camaquã com diferentes aumentos e marcações dos pontos onde foram realizadas as microanálises. Os autores afirmam que o aspecto microestrutural da amostra comprovaria que o objeto tenha sido fabricado com ferro gusa, refinado e conformado na forja, baseado na existência de um grande número de inclusões direcionadas, com comprimento variando entre 1 mm e 100 μm .

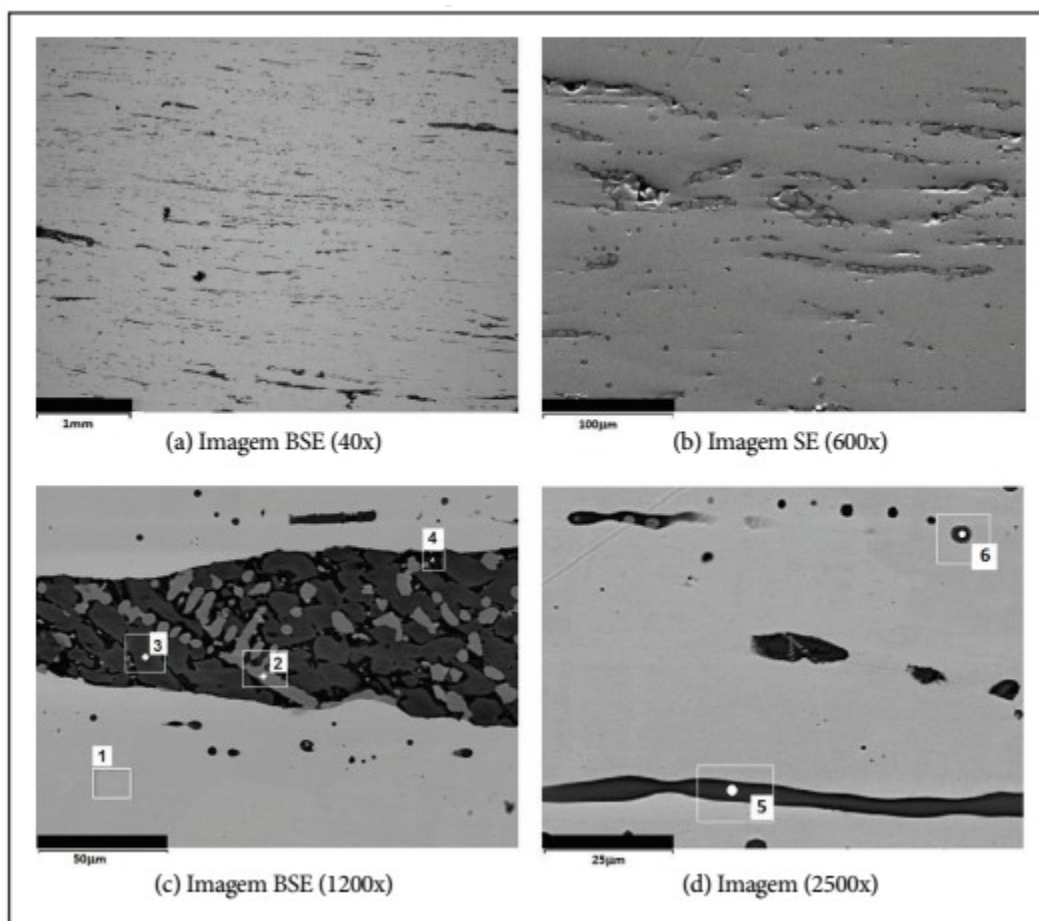


Figura 8: Imagens da amostra da Cruz de Camaquã com diferentes aumentos e marcações dos pontos onde foram realizadas microanálises.

Fonte: HÜTTNER, 2015.

A Tabela 2 mostra os resultados obtidos (em %peso) por análise EDS dos pontos assinalados na Figura 8, Imagens (c) e (d). A média das análises realizadas em três regiões é apresentada na coluna 4.

Tabela 2: Resultados obtidos (em %peso) por análise EDS dos pontos assinalados na Figura 8.

Elementos % em peso	Imagem (c)				Imagem (d)	
	1matriz	2	3	4	5	6
Oxigênio	-	29,51	40,28	43,16±0,74	36,31	36,27
Magnésio (Mg)	-	-	3,34	0,90	-	0,55
Alumínio (Al)	-	0,54	-	1,41±0,39	-	0,45
Silício (Si)	-	0,16	13,21	11,13±0,23	5,77	3,60
Fósforo (P)	-0,29	-	0,70	2,30±0,58	7,94	10,47
Enxofre (S)	-	-	-	1,42	1,49	-
Potássio (K)	-			0,34	-	-
Cálcio (Ca)	-	-	0,38	2,00±0,83	1,74	1,40
Titânio (Ti)	-	0,45	-	-		-
Manganês(Mn)	-	-	4,59	-		-
Ferro (Fe)	99,71	69,34	37,50	39,25±1,81	46,75	47,27

Fonte: HÜTTNER, 2015.

3.2.1.2 Análises do minério e da escória

Ao analisar resíduos de escória e o minério utilizado em São João Batista, Hüttner et al. teve como objetivo encontrar algum elemento químico observado na matriz e nas inclusões da Cruz de Camaquã (Tabela 2), que não estivesse presente no minério e na escória e pudesse fornecer algum indicativo para descartar a hipótese de a Cruz ter sido fabricada nas Missões.

A Tabela 3 indica a média (em %peso) dos elementos encontrados por microanálise EDS na pedra de itacuru e na amostra de escória.

Tabela 3: Média (em %peso) dos elementos encontrados na pedra de itacuru e na amostra de escória.

Elementos	Itacuru	Escória
Oxigênio (O)	28,71±0,74	19,68±0,20
Alumínio (Al)	4,26±0,08	10,52±0,39
Silício (Si)	37,95±0,23	27,82±0,12
Potássio (K)	0,14±0,03	1,52±0,05
Cálcio (Ca)	0,14±0,002	4,51±0,02
Titânio (Ti)	1,50±0,001	1,26±0,001
Manganês (Mn)	1,53±0,4	-----
Ferro (Fe)	17,17±0,02	34,6±1,10

Fonte: HÜTTNER, 2015.

Os autores interpretam que a quantidade de cálcio na amostra da pedra itacuru é pequena, se comparada com a amostra de escória, indicando a contribuição do carvão vegetal no refino do aço em São João Batista. Eles também observam que "o manganês no minério, mesmo em pequenas quantidades, não foi encontrado na escória, dando a entender que não foi completamente retirado no processo de refino". Também é importante a constatação de que, apesar do manganês de ter sido encontrado em inclusões na safra e na Cruz das Missões, como será mostrado em seguida, não foi encontrado na matriz em nenhum dos casos analisados. Os autores não discutem o teor muito baixo de ferro do minério analisado.

A Figura 9 mostra a microestrutura da escória captada no possível local dos fornos de São João Batista. A escala indica 1 mm.

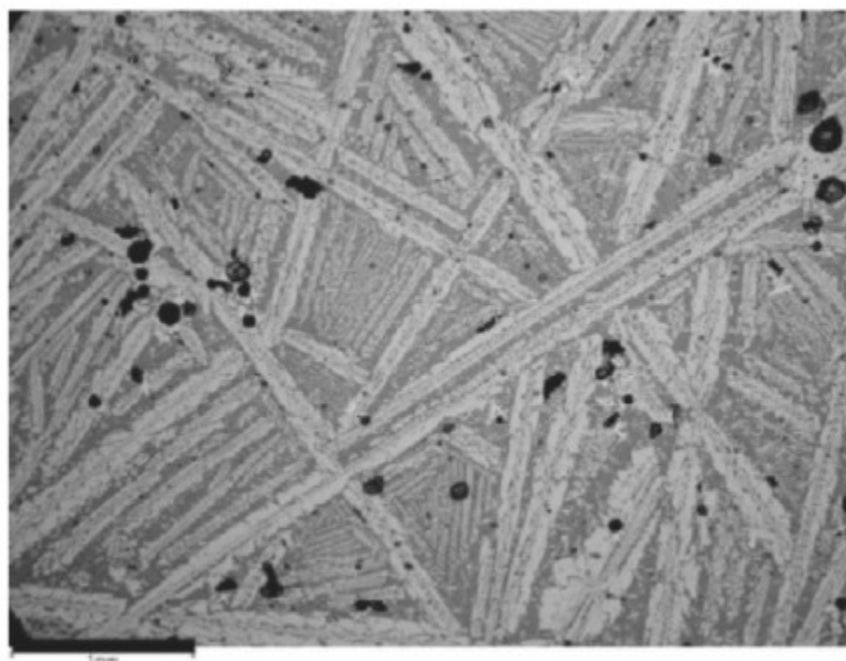


Figura 9: Microestrutura da escória captada no local dos fornos de São João Batista. A escala indica 1 mm.

Fonte: HÜTTNER, 2015.

Os autores descrevem a microestrutura encontrada na Figura 9 como "dendritas de forma tubular sobre matriz contínua de silicatos e uma elevada profusão de dendritas menores (faialita e silicato dicálcio) nas estruturas dominantes". É importante discutir esta interpretação uma vez que Buchwald et al. (BUCHWALD, 1998) encontraram estrutura semelhante em uma inclusão de escória objeto de seu estudo e a descreveram como "ripas de faialita em matriz de vidro". A Figura 10 mostra esta estrutura.

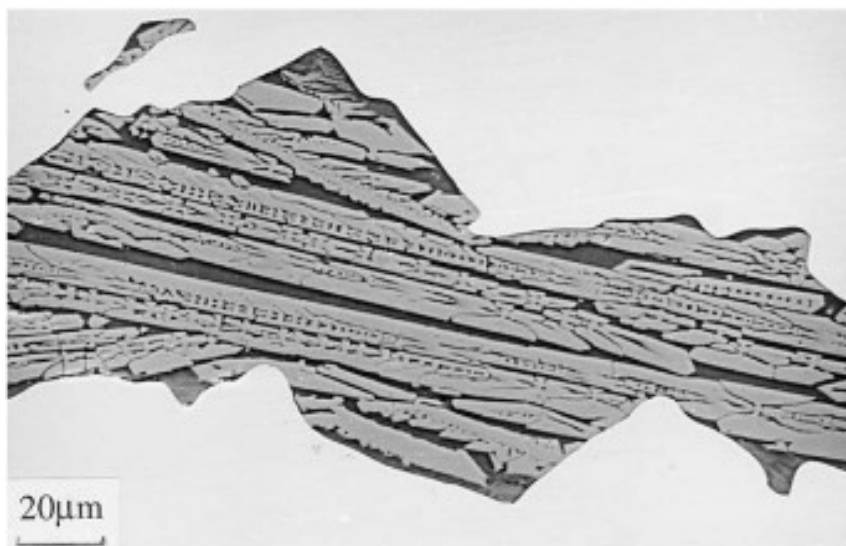


Figura 10: Microestrutura de escória encontrada por Buchwald et al.

Fonte: BUCHWALD, 1998.

3.2.1.3 Análise da Cruz das Missões

A Figura 11 mostra imagens das inclusões encontradas na amostra da Cruz das Missões, evidenciando detalhes aumentados e os pontos onde foram realizadas as microanálises.

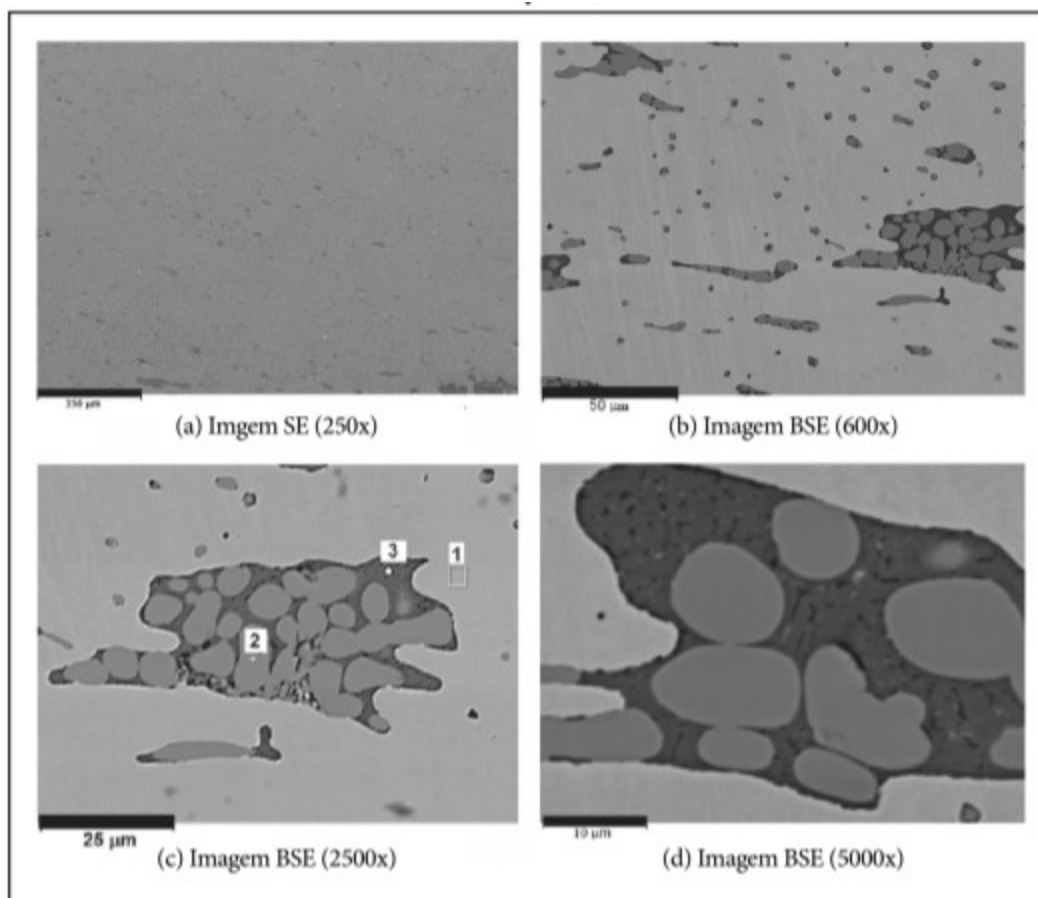


Figura 11: Imagens das inclusões encontradas na amostra da Cruz das Missões, com diferentes aumentos e marcações dos pontos onde foram realizadas microanálises.

Fonte: HÜTTNER, 2015.

Os autores descrevem a Figura 11 como "inclusões típicas de ferro martelado, semelhante às encontradas na Cruz de Camaquã, porém de tamanho muito menor e com formato aparentemente menos alongado. As inclusões menores possuem dimensões entre 2 a 3 μm e as maiores de no máximo 70 μm . Isso indica que o aço da Cruz das Missões é mais jovem que o aço da Cruz de Camaquã, pelo fato de ser um aço mais refinado, com menos inclusões."

A Tabela 4 mostra os resultados da microanálise por EDS realizada na amostra das Cruz das Missões, nos pontos assinalados 1, 2 e 3. Na região do ponto 3 foram realizadas três medidas e a média e desvio padrão estão apresentadas na coluna 3 (em %peso).

Tabela 4: Resultados da microanálise por EDS realizada na amostra das Cruz das Missões, nos pontos assinalados 1, 2 e 3.

Elementos % em peso	Imagem (c)		
	1-matriz	2	3
Oxigênio (O)	-	25,25	35,63±0,74
Magnésio (Mg)	-		0,54
Alumínio (Al)	-	0,26	1,35± 0,32
Silício (Si)	-	0,17	9,68±0,23
Fósforo (P)	-		2,67±0,58
Enxofre (S)	-		0,45
Cálcio (Ca)	-		2,74±0,84
Ferro (Fe)	100	74,32	42,84±0,73
Tântalo (Ta)	-		4,13± 1,20

Fonte: HÜTTNER, 2015.

3.2.1.3 Análise de amostras da safra

A Figura 12 apresenta duas imagens de uma amostra retirada da safra, indicando pontos onde foram realizadas microanálises.

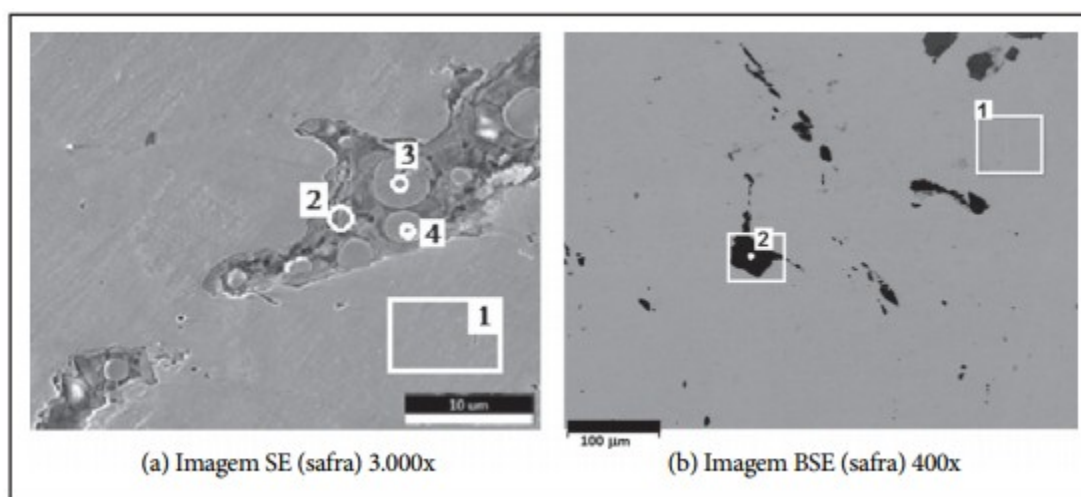


Figura 12: Imagens de uma amostra retirada da safra, com diferentes aumentos e marcações dos pontos onde foram realizadas microanálises.

Fonte: HÜTTNER, 2015.

Os autores interpretam as inclusões observadas na Figura 12 como "semelhantes quanto à forma com as inclusões encontradas na Cruz de Camaquã e das Missões, porém em quantidade inferior". Eles também observam que o aspecto microestrutural "sugere que o aço foi menos trabalhado, pois as inclusões apresentam diferenças morfológicas significativas, como baixo alinhamento e menor volume que as inclusões que as inclusões da Cruz de Camaquã e das Missões, o que é coerente, tratando-se de uma peça volumosa com uma bigorna".

3.2.1.3 Considerações finais do trabalho

Os autores afirmam que as amostras analisadas apresentaram matriz ferro com baixo carbono, abaixo do limite de detecção do EDS (1,2%). Também interpretam que, outros elementos químicos encontrados na matriz, como o fósforo na Cruz de Camaquã (0,29%) e o alumínio (0,26%) na bigorna, revelam refino incompleto.

Outra conclusão importante do trabalho é a afirmação dos autores de que "as inclusões de escória, encontradas na Cruz de Camaquã, possuem composição química semelhante à da pedra itacuru e da escória encontrada no Sítio Arqueológico da Redução de São João Batista". E também que "não foi encontrado nenhum elemento químico que descaracterize que a Cruz de Camaquã não possa ter sido obtida a partir da redução da pedra de itacuru com carvão vegetal".

É importante ressaltar que as análises realizadas foram inconclusivas quanto à época e o local exato de manufatura da Cruz de Camaquã, mas foram importantes no sentido que indicaram o caminho a ser trilhado e revelaram indícios que a Cruz teve condições de ser fabricada em São João Batista.

3.2.2 Calcina

Élmer Calcina (CALCINA, 2016) utilizou técnicas de caracterização microestrutural, incluindo microanálise química EDS (energy dispersive spectrometry), para investigar as inclusões não- metálicas de amostras ferrosas da Real Fábrica de Ferro São João de Ipanema (Sorocaba, século XIX), da Ponte D. Pedro II (Bahia, produzida na Escócia, Mossend Iron Works, século XIX) e dos sítios arqueológicos de São Miguel das Missões (Rio Grande do Sul, século XVII) e de Afonso Sardinha (Sorocaba, século XVI). É importante ressaltar que a amostra de São Miguel das Missões foi encontrada lá, mas não se pode garantir que foi produzida ali. Estes resultados foram analisados por métodos estatísticos (gráficos bivariantes e análise hierárquica de conglomerados baseados nos resultados de microanálise das inclusões “globais” e seus constituintes - fase wüstita e “matriz”) com o objetivo de separar os resultados em quatro grupos coincidentes com as quatro procedências investigadas e estabelecer a assinatura química de cada uma dessas procedências.

3.2.2.1 Resultados da amostra das Missões

A Tabela 5 abaixo ilustra a fração volumétrica calculada para a amostra das Missões (M-123).

Tabela 5: Fração volumétrica das inclusões de escória da amostra das Missões (M-123).

Amostra	Origem	Fração volumétrica das inclusões de escória (%)	Descrição
M-123	Sítio Arqueológico de São Miguel das Missões (Rio Grande do Sul)	7 ± 3	Prego de 3 cm de comprimento

Fonte: CALCINA, 2016.

A Tabela 6 abaixo ilustra a média das microanálises por EDS da amostra das Missões, representando o volume total de inclusões não metálicas (inclusões "globais"), assim como o da matriz e fase wustita dessas inclusões.

Tabela 6: Média dos resultados de microanálises EDS a amostra das Missões, para o volume total (inclusões "globais") de inclusões não metálicas, da matriz e da fase wustita das inclusões não metálicas.

Região	MgO	SiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	TiO ₂	V ₂ O ₅	MnO	Al ₂ O ₃	FeO
Inclusões não metálicas "globais"	0,6 ± 0,5	19 ± 16	10 ± 6	1 ± 1	4 ± 3	0,1 ± 0,1	0,2 ± 0,2	0,6 ± 0,4	1,5 ± 1,3	63 ± 18
Matriz das inclusões não metálicas	0,4 ± 0,1	17 ± 2	13 ± 3	0,8 ± 0,1	4,2 ± 0,3	0,1 ± 0,1	0,1 ± 0,1	0,7 ± 0,3	0,5 ± 0,1	64 ± 5
Fase wustita das inclusões não metálicas	0,1 ± 0,1	3 ± 2	4 ± 3	-	0,3 ± 0,3	0,1 ± 0,1	0,3 ± 0,2	0,6 ± 0,3	0,1 ± 0,1	92 ± 5

Fonte: CALCINA, 2016.

3.2.2.2 Análises estatísticas na fase wustita

A Figura 13 ilustra o gráfico dos teores de %TiO₂ versus %V₂O₅ na fase wustita, confirmando um agrupamento diferenciado de resultados dos artefatos da Bahia e das Missões. As amostras de Sardinha e Ipanema apresentam uma significativa intersecção de resultados, fato que não possibilitou uma separação segura destes dois grupos de amostras.

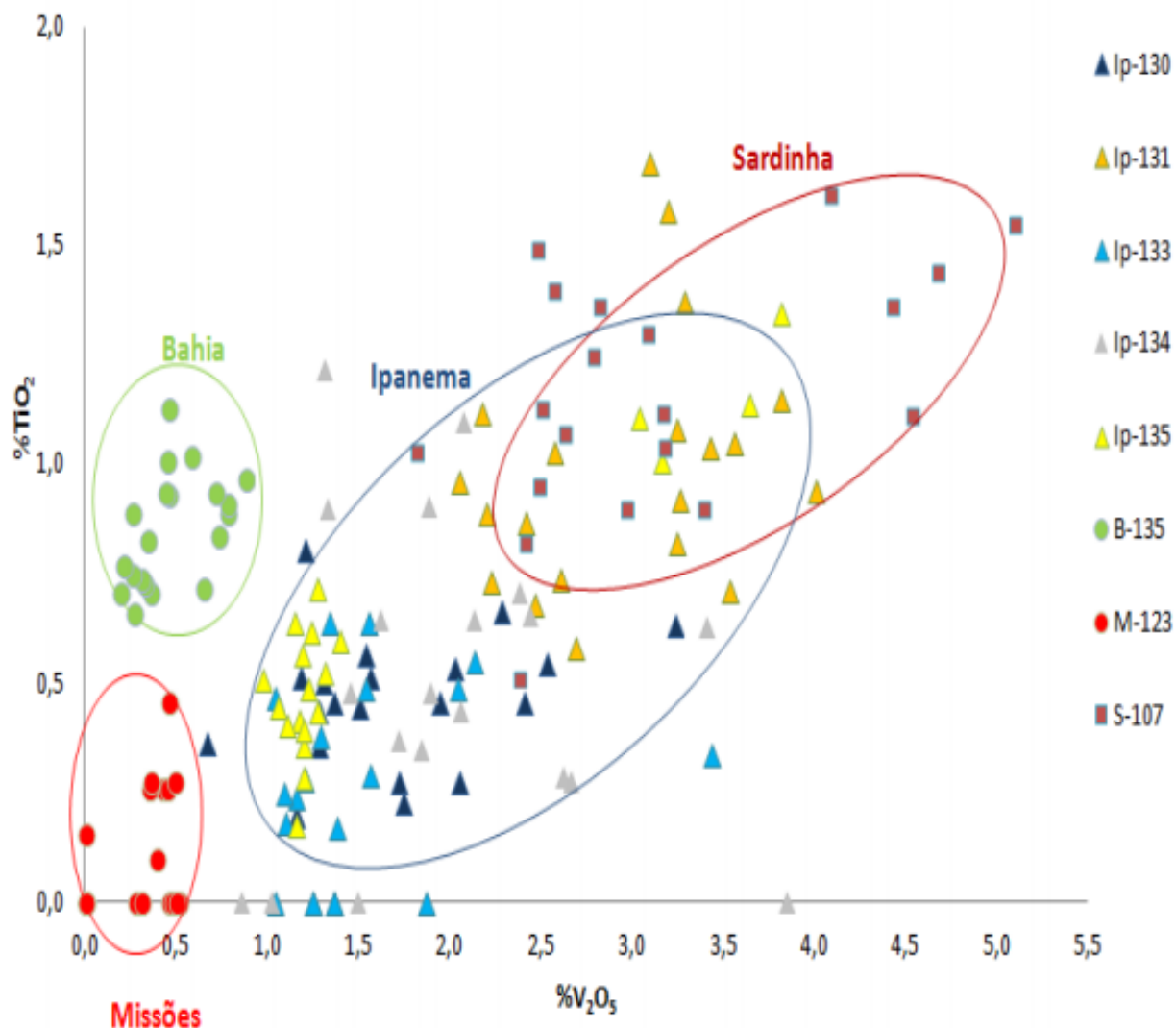


Figura 13: Gráfico bivalente $\%TiO_2$ versus $\%V_2O_5$, na fase wustita das inclusões de escória das amostras de Ipanema, Bahia, Missões e Sardinha. Observa-se agrupamento diferenciado dos resultados das amostras da Bahia e Missões, enquanto que os resultados das amostras de Ipanema e Sardinha apresentam uma significativa intersecção.

Fonte: CALCINA, 2016.

A Figura 14 ilustra a análise de conglomerados usando os resultados de microanálise da fase wustita das inclusões de escória, considerando-se como variáveis críticas os teores de $\%MgO$, $\%TiO_2$, $\%V_2O_5$, $\%MnO$ e $\%Al_2O_3$. Nesta análise de conglomerados foi possível separar os quatro grupos de resultados de acordo com suas respectivas origens.

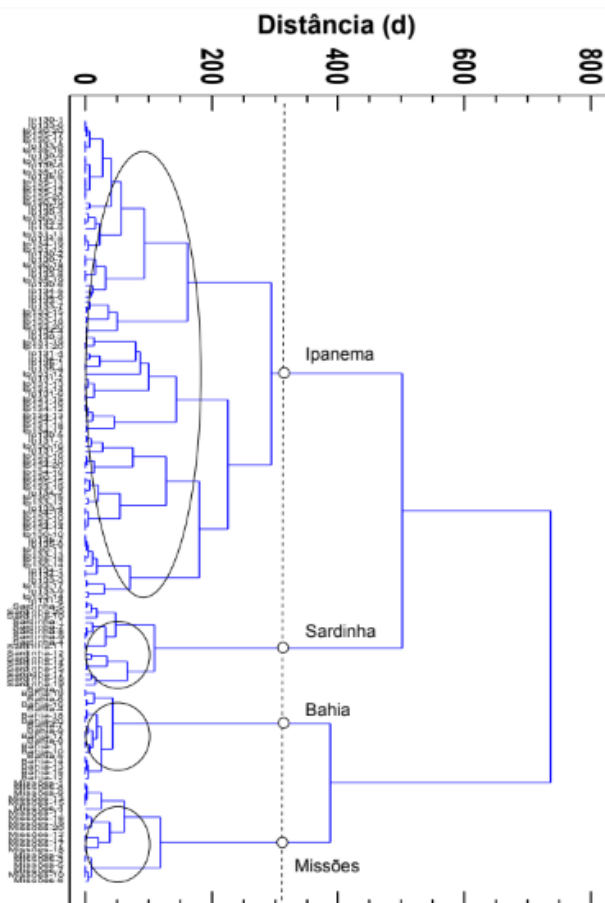


Figura 14: Dendrograma do agrupamento das inclusões não metálicas de Ipanema e Sardinha, utilizando como variáveis os teores de %MgO, %TiO₂, %V₂O₅, %MnO e %Al₂O₃ presentes na fase wustita.

Fonte: CALCINA, 2016.

3.2.2.3 Conclusões do trabalho

A análise dos gráficos bivariantes dos resultados de microanálise das inclusões “globais” (% SiO₂ versus %Al₂O₃; %CaO versus %K₂O; %MgO versus %Al₂O₃ e % SiO₂ versus %FeO) não permitiu separar os resultados em agrupamentos significativos com relação à procedência das amostras. Os resultados de microanálise da correlação dos teores de %TiO₂ e %V₂O₅ presentes na fase wustita das inclusões de escória mostraram, no entanto, um agrupamento significativo para os resultados dos artefatos ferrosos de Bahia e de Missões, mas não permitiram separar os resultados dos artefatos de Ipanema e de Sardinha. Somente a análise hierárquica de conglomerados usando os teores de %MgO, %TiO₂, %V₂O₅, %MnO e %Al₂O₃ presentes na fase wustita permitiu separar com sucesso os quatro grupos de resultados.

4. Materiais e Métodos

A Tabela 7 mostra a identificação das 7 amostras investigadas, todas coletadas no Rio Grande do Sul pelo Dr Edson Hüttner.

Tabela 7: Amostras examinadas neste estudo.

Amostra	Identificação	Origem	Foto
172	Minério tipo Itacuru	Coletada em um morro a 1 km da Redução de São João Batista	
174	Minério tipo Itacuru	Coletada em um morro a 1 km da Redução de São João Batista	
177	Minério tipo Itacuru	Coletada em um morro a 1 km da Redução de São João Batista	
182	Cravo retirado da orbe de uma escultura de São Nicolau	Santa Maria - RS	
183	Gancho que fixava as pedras na Redução de São Miguel	São Miguel - RS	
184	Cravo retirado da nuca da cabeça de Nosso Senhor dos Passos	Santa Maria - RS	
185	Cruz de Camaquã - mesma Cruz analisada por HÜTTNER (2015).	Camaquã - RS	

Fonte: Autor.

4.1 Análise metalográfica

A análise metalográfica dos artefatos ferrosos (amostras 182, 183, 184 e 185) foi feita seguindo primeiro procedimentos de corte e em seguida de embutimento em baquelite. Após esta preparação, as amostras embutidas foram lixadas em papel com carbeto de silício com granulometrias de #180, #220, #320, #420, #600 e #1200, seguindo esta exata sequência para o desbaste mais grosseiro, sendo lavadas com água entre cada etapa de passagem de lixa. Em seguida, as amostras foram polidas com pasta de diamante com granulometria de 6µm, 3µm e 1µm, nesta sequência, sendo lavadas com água e álcool etílico entre cada polimento e também ao final do processo. Após estes passos, as amostras foram observadas em microscópio óptico (Olympus BX60M luz refletida direta), onde foram feitas fotografias das inclusões encontradas nas amostras metálicas.

Por último, as amostras 182 e 185 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, produzindo novas imagens agora com a microestrutura dos contornos de grão visíveis.

4.2 Cálculo da fração volumétrica de inclusões

Após a captura das imagens de cada amostra, estas foram analisadas através do software Image J, que se trata de um processador e analisador de imagens em código Java utilizando arquitetura aberta, desenvolvido por Wayne Rasband do Research Services Branch, National Institute of Mental Health, (Bethesda, Maryland). Utilizando o software, as imagens foram convertidas para 8 bits de modo a 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 e em que se escolhe um valor de forma a separar, da melhor forma possível, as áreas claras das áreas escuras. Após o valor do “threshold” ter sido aplicado nas imagens, foi usado o recurso de análise de imagem, que resultou nas contabilizações dos percentuais das áreas de cada amostra, que é usado para extrapolar a fração volumétrica destas regiões. Com auxílio do software Excel foram obtidas as médias aritméticas e os desvios padrões dos valores obtidos para cada amostra analisada.

4.3 DRX – Identificação do minério

W. H. Bragg e seu filho W. L. Bragg formularam, em 1912, uma equação para prever os ângulos de difração da luz, sendo:

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

Equação 1: Lei de Bragg

Onde:

λ = comprimento de onda dos raios-X incidentes

d = espaçamento interplanar entre átomos

θ = ângulo de difração

n = múltiplo inteiro do comprimento de onda

Esta equação ficou conhecida como lei de Bragg, e os ângulos θ são chamados de ângulos de Bragg. Quando um feixe de raios-X com uma determinada frequência incidir sobre um átomo isolado, os elétrons deste átomo serão excitados e vibrarão com a mesma frequência do feixe incidente, gerando o deslocamento dos elétrons de sua camada mais interna e 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, gerando picos de intensidade máxima de difração. Logo, conhecendo-se as distâncias interatômicas das estruturas cristalinas, o comprimento de onda do feixe de raios X e o ângulo θ dos picos de difração, é possível determinar pela Lei de Bragg as estruturas de um sólido cristalino (MAIA, 2014).

Visando identificar as fases cristalinas presentes no minério de Itacuru, o minério coletado no sítio de São João Batista (amostras 172, 174 e 177) foi moído até virar pó e encaminhado ao LCT Poli/USP, onde foi examinado por um difratômetro de raios X, marca Bruker, modelo D8 Endeavor, com detector sensível à posição. A identificação das fases

cristalinas foi obtida por comparação do difratograma da amostra com o banco de dados PDF2 do ICDD - International Center for Diffraction Data.

4.4 Caracterização química

4.4.1 FRX - Análise do minério

Como já foi mencionado na explicação sobre o princípio da análise por DRX, quando um feixe de raios-X com uma determinada frequência incide sobre um átomo isolado, os elétrons deste átomo são excitados e passam a vibrar com a mesma frequência do feixe incidente, causando o deslocamento dos elétrons de suas camadas mais internas e gerando uma diferença de energia que é liberada na forma de raios-X. Tais raios são conhecidos como raios X "fluorescentes" e possuem um comprimento de onda e uma energia específicos que são característicos de cada elemento. Consequentemente, uma análise qualitativa de elementos pode ser feita pela investigação dos comprimentos de onda desses raios X fluorescentes. Como a intensidade dos raios X fluorescentes é função da concentração, a análise quantitativa também é possível pela medição da quantidade de raios X com o comprimento de onda específico de cada elemento (SHIMADZU DO BRASIL).

A análise dos elementos químicos presentes no minério de Itacuru (amostras 172, 174 e 177) foi feita no LCT - Poli/USP. As amostras foram fundidas com tetraborato de lítio anidro e submetidas a um espectrômetro de fluorescência de raios X, marca Bruker, modelo S8 Tiger. Utilizou-se calibração FER-2 (Minérios de Ferro) e análise quantitativa por comparação com materiais de referência certificados. A perda ao fogo foi efetuada a 1.020°C por 2h.

4.4.2 EDS - Análise dos artefatos ferrosos

A espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS - do inglês Energy Dispersion Spectroscopy) é uma técnica de microanálise de raios-X qualitativa e quantitativa que pode fornecer informações sobre a composição química de uma amostra (MARIA, 2013).

Neste método de microanálise, um feixe de elétrons é disparado sobre a amostra em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) ou de transmissão (MET). Os elétrons do feixe primário penetram na amostra e interagem com seus átomos. Desta interação, resultam dois tipos de raios X: raios X Bremsstrahlung, que significa "radiação de frenagem" e também são conhecidos como raios X contínuos, e os raios X característicos (MARIA, 2013).

Estes raios X resultantes são detectados por um detector de dispersão de energia que gera um espectro ou histograma de intensidades (número de raios-X ou taxa de contagens de raios-X) em função da energia. Em um espectro de EDS, os raios-X característicos formam picos sobrepostos ao raios X Bremsstrahlung. As energias dos raios-X característicos permitem que os elementos que constituem a amostra sejam identificados, enquanto que as intensidades dos picos de raios X característicos permitem que as concentrações dos elementos sejam quantificados (MARIA, 2013).

É importante observar que o limite de detecção da análise EDS é geralmente estabelecido para a concentração mínima de 1,2% para elementos leves e 1% para elementos pesados. Algumas vezes, no entanto, o equipamento mostra resultados com concentrações inferiores a 1%. Nesse caso, o erro na quantificação é elevado, e os elementos devem ser considerados apenas como existentes e os resultados como qualitativos (HÜTTNER, 2015).

Para cada amostra de artefatos ferrosos (amostras 182, 184, 183 e 185) foram feitas análises EDS no Laboratório de Microscopia Eletrônica e de Força Atômica do PMT-USP. O equipamento utilizado é do modelo FEI Quanta 450 FEG com detector de elétrons secundários e retroespalhados. O equipamento utilizado era acoplado a um aparelho de MEV, da marca EDAX.

Foram feitas diversas análises de inclusões em cada amostra e, no caso de inclusões multifásicas, foi efetuada uma análise química de cada fase. As análises feitas em wustitas estão identificadas com o nome desta fase e as análises feitas na matriz da inclusão foram identificadas com os nomes "cinza claro" e "cinza escuro" devido à difícil identificação precisa dessas fases, podendo ser faialita, vidro ou outra fase cristalina menos comum.

Para cada ponto ou área analisado, foi feita uma análise por elemento químico e uma análise por óxidos. Para a análise por óxidos, foi imposta uma restrição para a análise química quantitativa, assumindo que todos os elementos químicos presentes nas inclusões estavam na forma de óxidos.

A análise foi realizada pelo modo sem padrão ou *standardless*. A superfície dos picos encontrados é avaliada em relação a quantidade dos átomos que produziram o raio X. Portanto, o método consiste em medir a superfície dos picos identificados. Um coeficiente é atribuído e as porcentagens são calculadas (BERTIN, 2017).

Como existem outros parâmetros que afetam a superfície dos picos, surgem dificuldades. Estes parâmetros são a tensão de aceleração, natureza dos outros elementos presentes no volume, a repartição dos elementos na região (o programa considera os elementos repartidos como homogêneos, sem levar em consideração inclusões ou lamelas na

região) e a geometria da superfície de análise (programa elaborado para superfícies polidas e planas) (BERTIN, 2017).

O software do equipamento irá fazer, portanto, a correção dos valores obtidos seguindo três fatores:

- O número atômico dos elementos envolvidos na análise em sua influência na excitação e detecção eletrônica (Z);
- A absorção de raios-X na amostra (A);
- A interferência dos raios-X emitidos por outros elementos (F);

Todos estes fatores que podem afetar a eficiência da análise quantitativa são então corrigidos, dando credibilidade à análise. A correção é denominada ZAF (BERTIN, 2017; CALCINA, 2016).

Outra questão importante a ser considerada em uma análise EDS é a presença simultânea dos picos $K\alpha$ (pico de maior intensidade) e $K\beta$ (segundo pico de maior intensidade) de um mesmo elemento no espectro EDS. Por vezes, um pico $K\beta$ pode coincidir com o pico $K\alpha$ de um outro elemento, levando a erros de interpretação do espectro. Este é o caso, por exemplo, dos picos de vanádio com energias ($V_{K\alpha}= 4,95$ keV, $V_{K\beta}= 5,43$ keV) e titânio com energias ($Ti_{K\alpha}= 4,51$ keV, $Ti_{K\beta}=4,93$ keV) mostrados na Figura 15 abaixo (CALCINA, 2016).

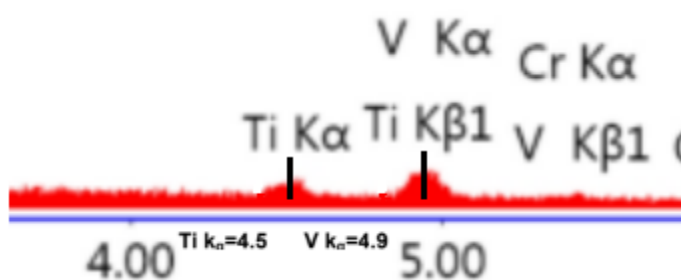


Figura 15: Picos representativos para Ti e V.

Fonte: Adaptado de CALCINA, 2016.

5. Resultados

5.1 Análises no minério tipo Itacuru.

As Figuras 16, 17 e 18 mostram os espectros obtidos por Difração de Raios X (DRX) das amostras 172, 174 e 177, respectivamente.

DIFRATOGRAMA DE RAIOS X

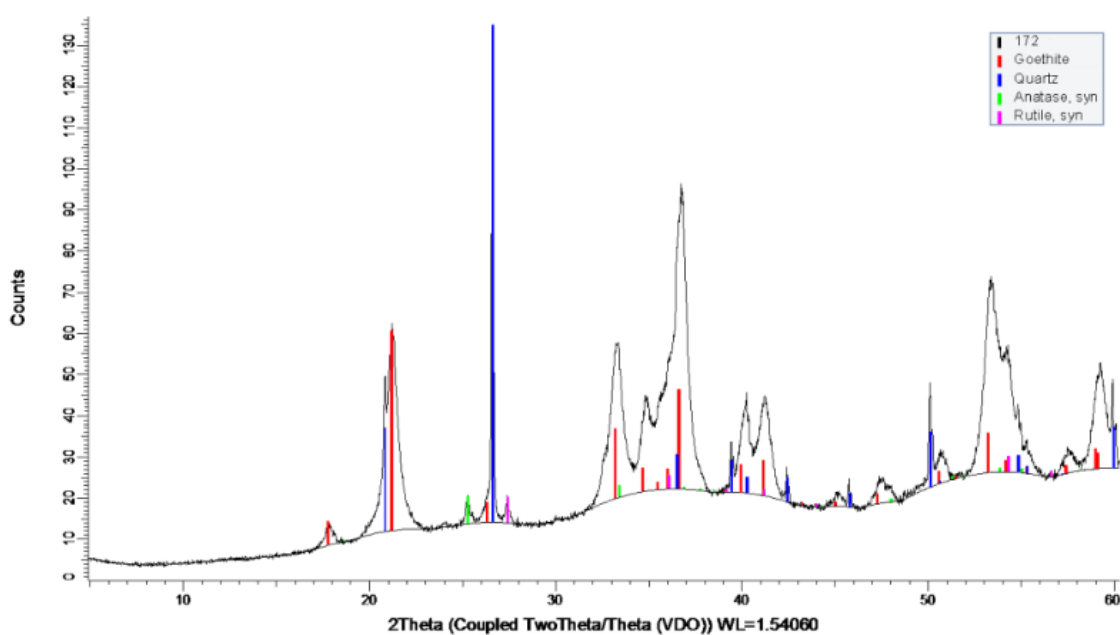


Figura 16: Espectro de raios X da amostra 172.

Fonte: Autor.

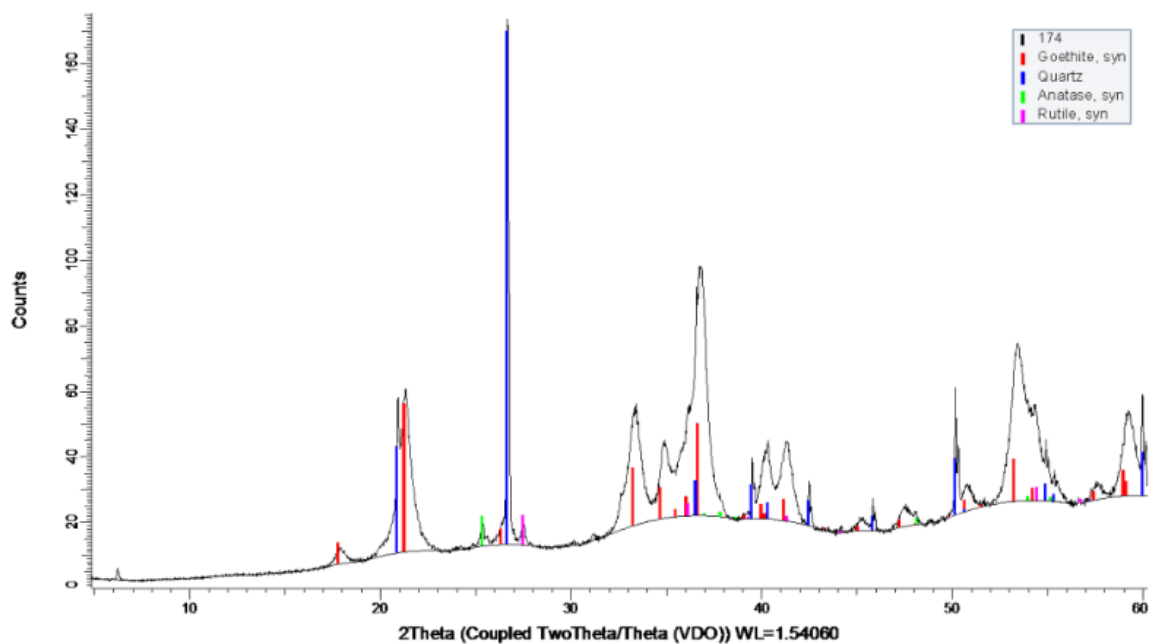
DIFRATOGRAMA DE RAIOS X

Figura 17: Espectro de raios X da amostra 174.

Fonte: Autor.

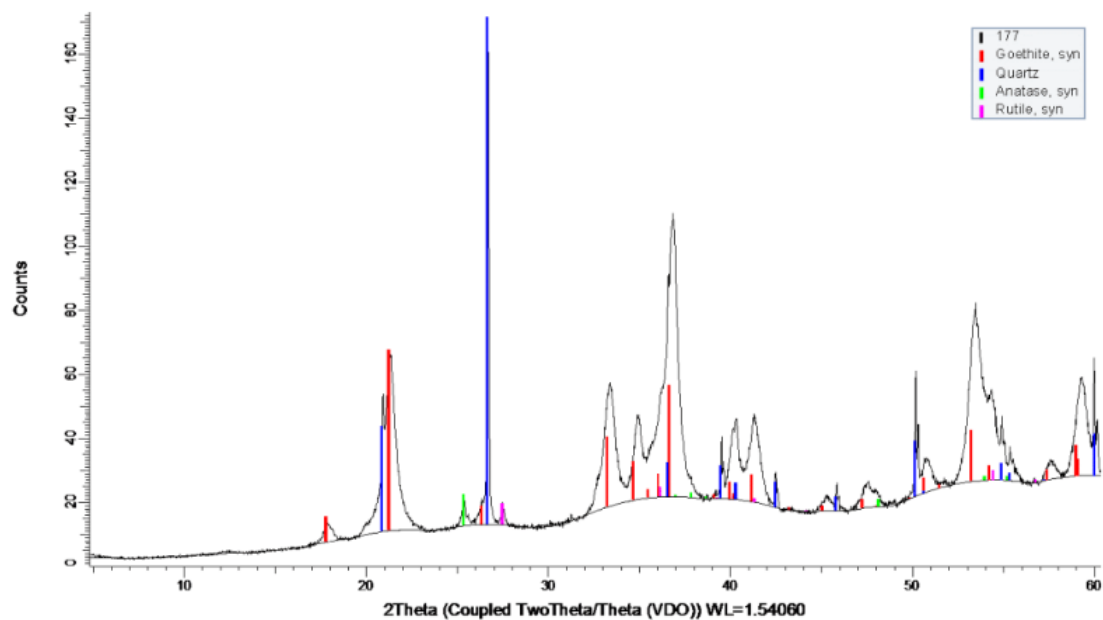
DIFRATOGRAMA DE RAIOS X

Figura 18: Espectro de raios X da amostra 177.

Fonte: Autor.

Análises das 3 amostras por DRX resultaram na mesma identificação de fases. O resultado dessas análises é exposto na Tabela 8:

Tabela 8: Resultados das análises por DRX das amostras 172, 174 e 175.

ICDD	Nome do composto	Fórmula Química	Obs
29-0713	Goethita	FeO(OH)	
78-2315	Quartzo	SiO ₂	
89-4203	Anatásio	TiO ₂	
21-1276	Rutilo	TiO ₂	

Fonte: Autor.

A Tabela 9 mostra os resultados da análise química por fluorescência de raios X das amostras 172, 174 e 177. Os resultados são dados em porcentagem em massa.

Tabela 9: Resultados da análise química das amostras 172, 174 e 177.

	Amostra		
%	172	174	177
Fe	41,4	40,7	41,4
SiO ₂	12,3	15,4	14,3
Al ₂ O ₃	8	7,94	7,56
P	0,229	0,194	0,192
Mn	0,56	0,29	0,59
TiO ₂	4,35	5,2	5,01
CaO	<0,1	<0,1	<0,1
MgO	0,1	<0,1	<0,1
Na ₂ O	<0,1	<0,1	<0,1
K ₂ O	<0,1	<0,1	<0,1
Cr ₂ O ₃	<0,1	<0,1	<0,1
V ₂ O ₅	0,254	0,23	0,229
PF	13,3	12,6	12,8

Fonte: Autor.

5.2. Análise dos artefatos ferrosos

5.2.1. Amostra 182 - Cravo retirado da orbe de uma escultura de São Nicolau

5.2.1.1 Análises por microscopia óptica

As Figuras 19, 20, 21, 22 e 23 mostram as imagens obtidas por microscopia óptica, sem ataque químico, da amostra 182, com aumentos de 50x, 100x, 200x, 500x e 1000x, respectivamente.

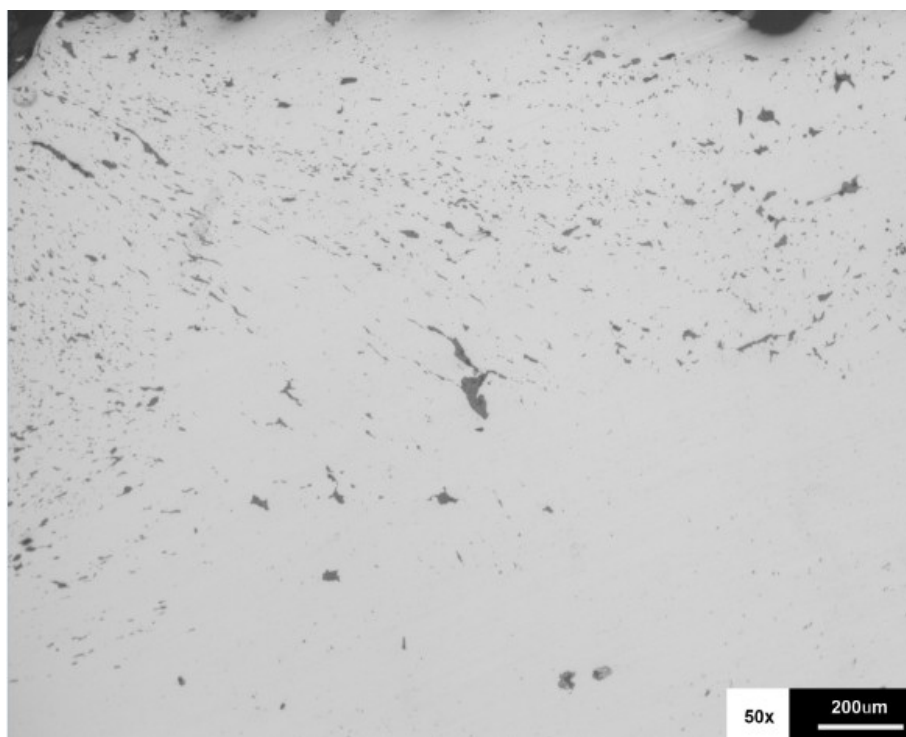


Figura 19: Microscopia óptica, sem ataque químico, da amostra 182, com aumento de 50x.

Fonte: Autor.



Figura 20: Microscopia óptica, sem ataque químico, da amostra 182, com aumento de 100x.

Fonte: Autor.

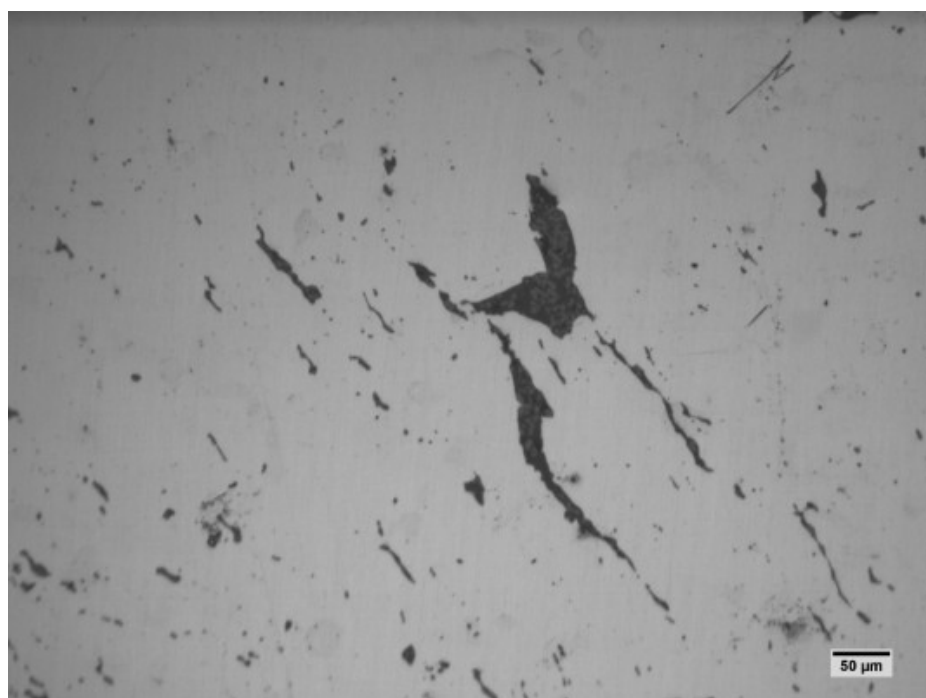


Figura 21: Microscopia óptica, sem ataque químico, da amostra 182, com aumento de 200x.

Fonte: Autor.

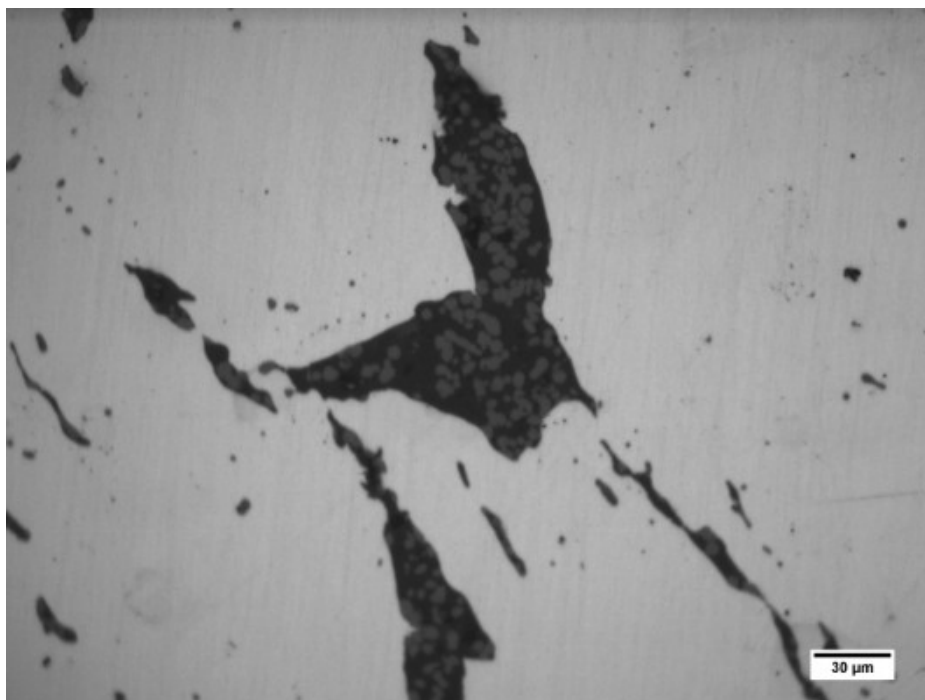


Figura 22: Microscopia óptica, sem ataque químico, da amostra 182, com aumento de 500x.

Fonte: Autor.

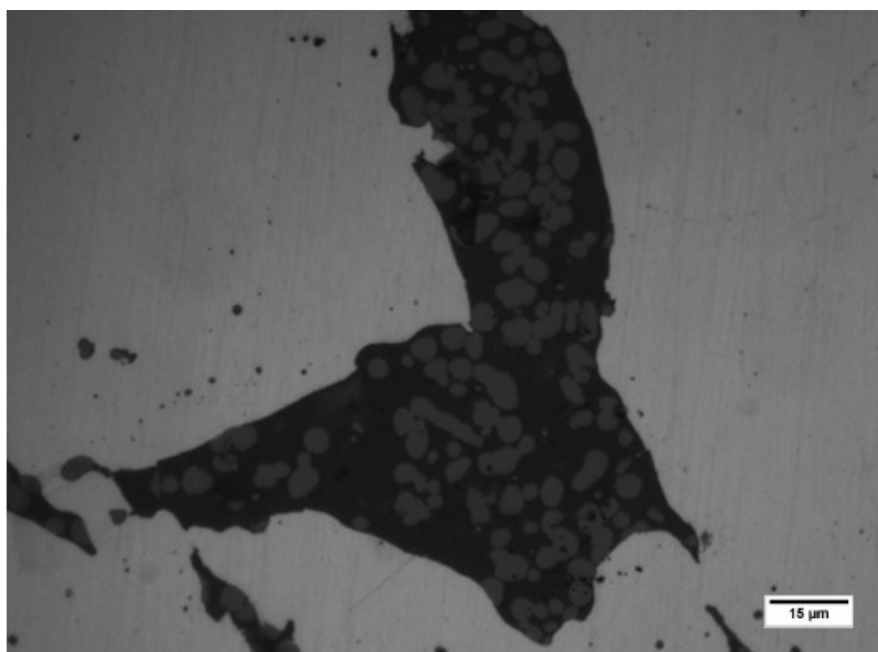


Figura 23: Microscopia óptica, sem ataque químico, da amostra 182, com aumento de 1000x.

Fonte: Autor.

As Figuras 24 e 25 mostram as imagens obtidas por microscopia óptica, com ataque químico, da amostra 182, com aumentos de 100x e 200x , respectivamente.

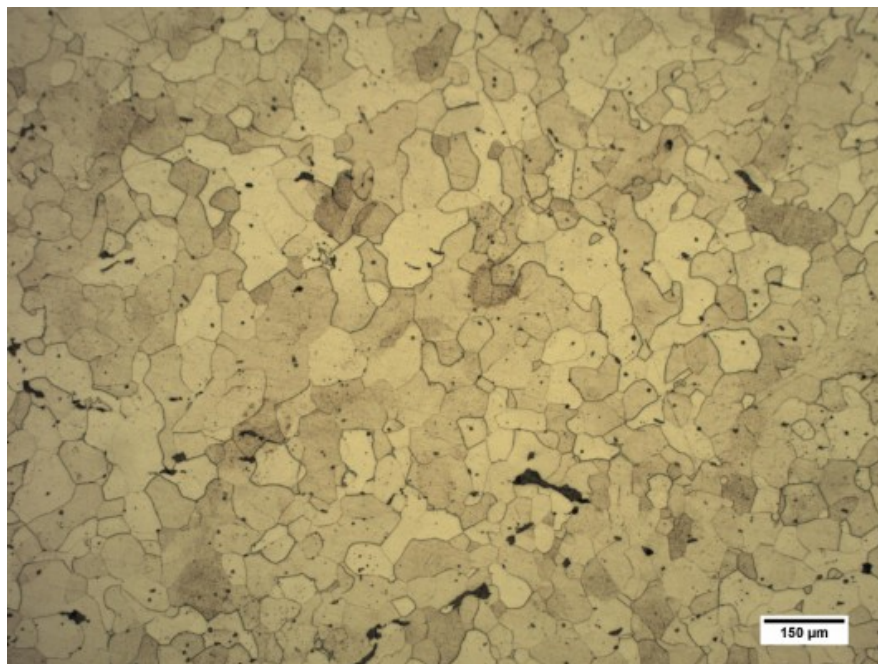


Figura 24: Microscopia óptica, com ataque químico, da amostra 182, com aumento de 100x.

Fonte: Autor.

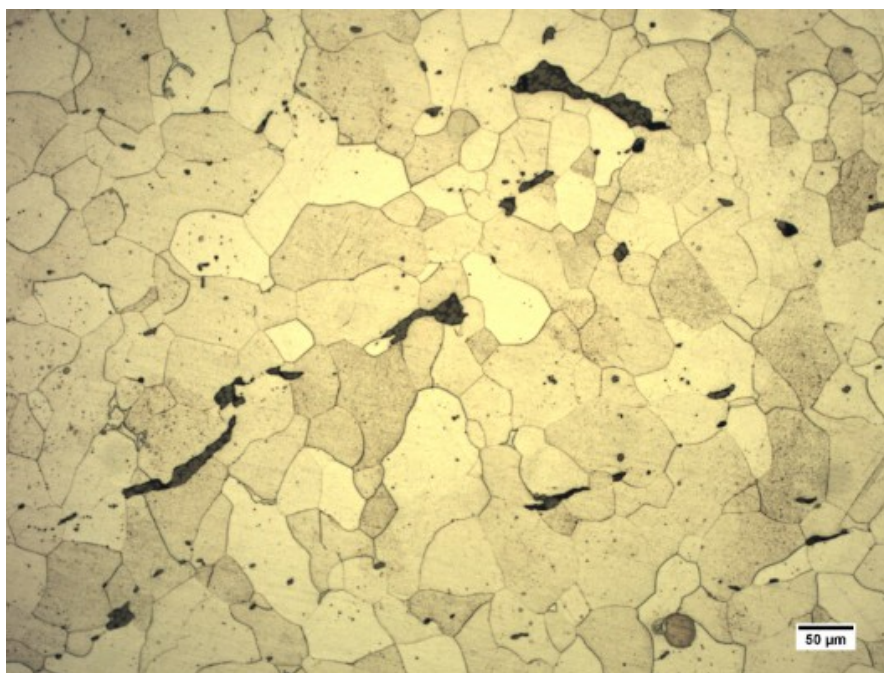


Figura 25: Microscopia óptica, com ataque químico, da amostra 182, com aumento de 200x.

Fonte: Autor.

5.2.1.2 Análises por EDS

As Figuras 26, 27 e 28 são as imagens obtidas por MEV das áreas que foram analisadas por EDS da amostra 182. As Tabelas 11, 13 e 15 ilustram os resultados da análise química por elemento, enquanto que as Tabelas 12, 14 e 16 ilustram o resultado da análise por óxidos. Todos os resultados de microanálise química estão em porcentagem em massa.

Area 482

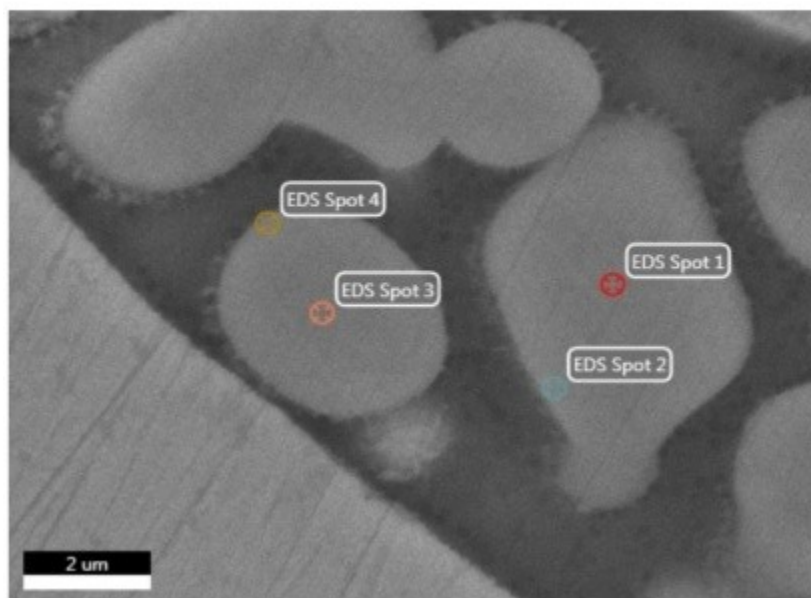


Figura 26: Imagem obtida por MEV da área 482 - amostra 182.

Fonte: Autor.

Tabela 10: Microanálise EDS por elemento da área 482 - amostra 182. Porcentagens em massa.

Área 482	Ponto			
	Spot 1	Spot 2	Spot 3	Spot 4
	Fase			
Elemento Químico	Wustita	Cinza Claro/Wustita	Wustita	Cinza Claro/Wustita
Al K	-	3,03	0,85	2,54
Ca K	-	4,1	0,34	6,36
Fe K	71,87	43,25	68,23	32,47
K K	-	2,41	0,27	2,55
Mg K	0,73	1,56	1,04	1,28
Mn K	2,94	4,86	2,98	5,93
O K	24,08	28,98	24,84	34,92
P K	-	1,28	-	1,64
S K	-	0,45	-	0,65
Si K	-	9,75	0,97	11,31
Ti K	0,2	0,19	0,23	0,24
V K	0,18	0,13	0,24	0,09

Fonte: Autor.

Tabela 11: Microanálise EDS por óxido da área 482 - amostra 182. Porcentagens em massa.

Área 482	Ponto			
	Spot 1	Spot 2	Spot 3	Spot 4
	Fase			
Óxido	Wustita	Cinza Claro/Wustita	Wustita	Cinza Claro/Wustita
Al ₂ O ₃	-	5,41	1,61	4,83
CaO	-	5,51	0,49	9,05
FeO	94,24	53,54	89,03	42,47
K ₂ O	-	2,79	0,33	3,12
MgO	1,22	2,42	1,71	2,09
MnO	3,88	6,04	3,9	7,78
P ₂ O ₅	-	2,77	-	3,82
SiO ₂	-	19,91	2,11	24,61
SO ₃	-	1,07	-	1,64
TiO ₂	0,34	0,31	0,39	0,41
V ₂ O ₅	0,33	0,22	0,43	0,17

Fonte: Autor.

Área 483

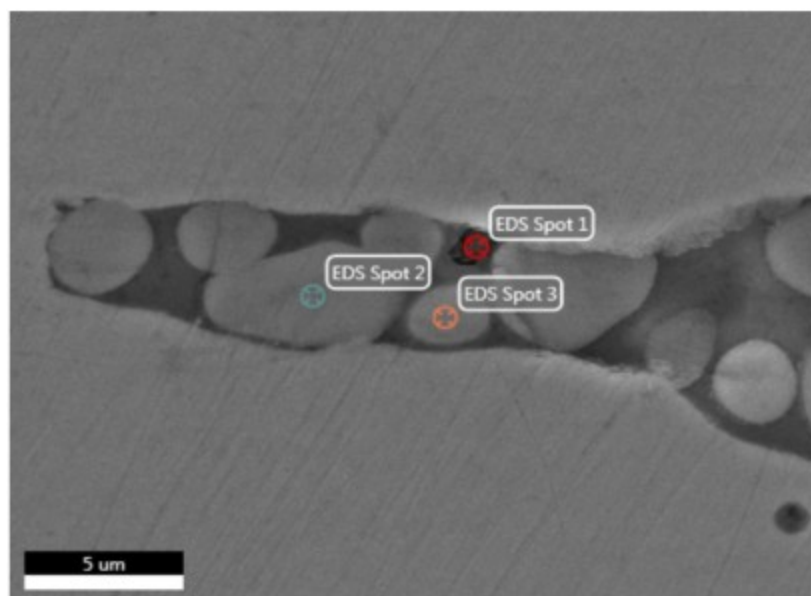


Figura 27: Imagem obtida por MEV da área 483 - amostra 182.

Fonte: Autor.

Tabela 12: Microanálise EDS por elemento da área 483 - amostra 182. Porcentagens em massa.

Área 483	Ponto		
	Spot 1	Spot 2	Spot 3
	Fase		
Elemento Químico	Cinza Escuro	Wustita	Wustita
Al K	-	-	0,98
Ca K	2,02	-	0,42
Fe K	91,01	73,04	67,51
K K	0,94	-	0,34
Mg K	-	-	1
Mn K	4,16	1,64	2,05
O K	-	24,99	25,56
P K	-	-	0,27
Si K	0,61	-	1,62
Ti K	0,36	0,16	0,16
V K	0,91	0,16	0,1

Fonte: Autor.

Tabela 13: Microanálise EDS por óxido da área 483 - amostra 182. Porcentagens em massa.

Área 483	Ponto	
	Spot 2	Spot 3
	Fase	
Óxido	Wustita	Wustita
Al ₂ O ₃	-	1,85
CaO	-	0,59
FeO	97,25	88,23
K ₂ O	-	0,41
MgO	-	1,64
MnO	2,18	2,68
P ₂ O ₅	-	0,62
SiO ₂	-	3,52
TiO ₂	0,28	0,28
V ₂ O ₅	0,29	0,18

Fonte: Autor.

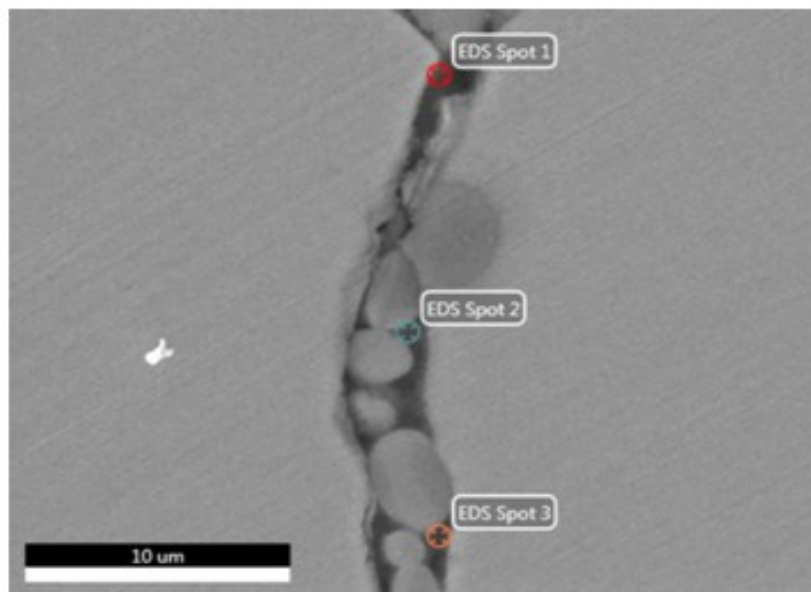
Area 7

Figura 28: Imagem obtida por MEV da área 7 - amostra 182.

Fonte: Autor.

Tabela 14: Microanálise EDS por elemento da área 7 - amostra 182. Porcentagens em massa.

Área 7	Ponto		
	Spot 1	Spot 2	Spot 3
	Fase		
Elemento Químico	Cinza Escuro	Cinza Escuro	Cinza Escuro
FeK	65,77	59,62	55,71
K K	0,85	0,77	1,25
O K	18,87	24,04	24,87
P K	0,78	0,98	1,02
S K	0,03	0,14	0,14
MgK	0,38	0,92	0,67
AlK	0,86	0,95	1,37
SiK	5,93	5,94	7,01
CaK	3,01	2,53	3,72
MnK	3,51	4,09	4,23

Fonte: Autor.

Tabela 15: Microanálise EDS por óxido da área 7 - amostra 182. Porcentagens em massa.

Área 7	Ponto		
	Spot 1	Spot 2	Spot 3
	Fase		
Óxido	Cinza Escuro	Cinza Escuro	Cinza Escuro
Mg O	0,55	1,43	1,04
Al 2O3	1,41	1,68	2,43
Si O2	11,14	11,98	14,14
K 2O	0,92	0,88	1,43
Ca O	3,79	3,36	4,95
Mn O	4,1	5,04	5,21
Fe O	76,5	73,2	68,32
P 2O5	1,54	2,09	2,17
S O3	0,06	0,33	0,31

Fonte: Autor.

5.2.2 Amostra 183 - Gancho que fixava as pedras na Redução de São Miguel

5.2.2.1 Análises por microscopia óptica

As Figuras 29, 30, 31 e 32 mostram as imagens obtidas por microscopia óptica, sem ataque químico, da amostra 183, com aumentos de 50x, 100x, 200x e 1000x, respectivamente.



Figura 29: Microscopia óptica, sem ataque químico, da amostra 183, com aumento de 50x.

Fonte: Autor.

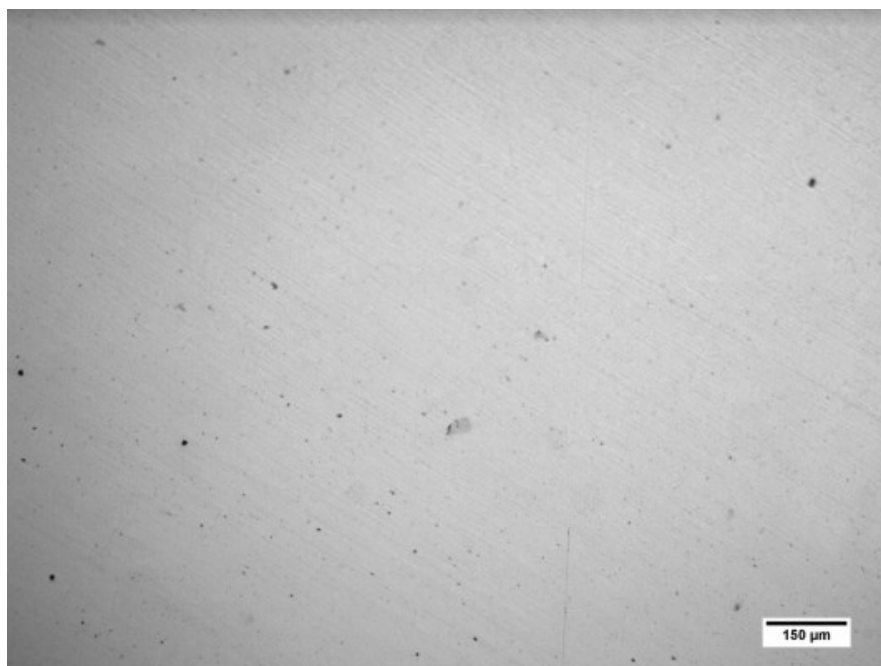


Figura 30: Microscopia óptica, sem ataque químico, da amostra 183, com aumento de 100x.

Fonte: Autor.



Figura 31: Microscopia óptica, sem ataque químico, da amostra 183, com aumento de 200x.

Fonte: Autor.

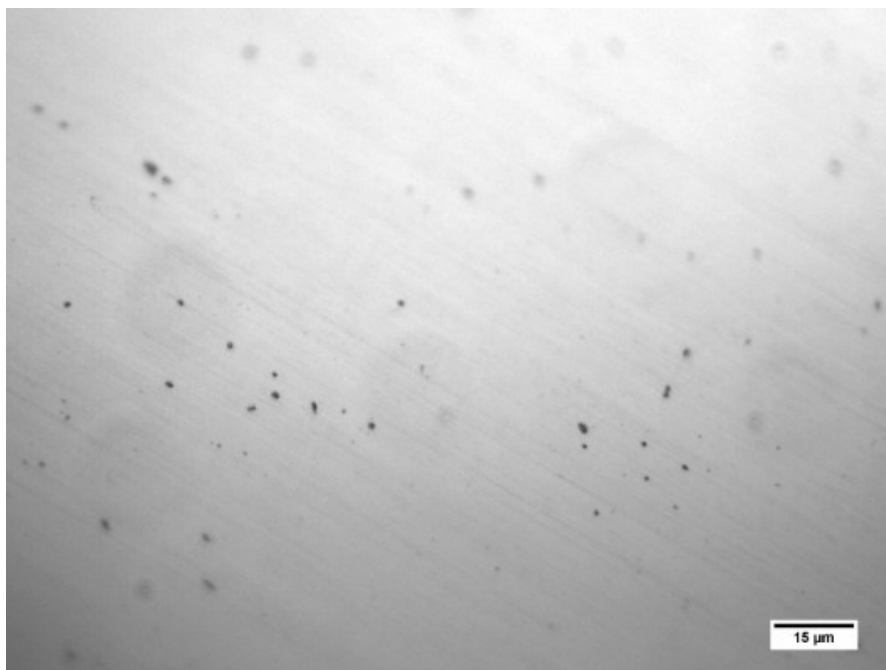


Figura 32: Microscopia óptica, sem ataque químico, da amostra 183, com aumento de 1000x.

Fonte: Autor.

As Figuras 33 e 34 mostram as imagens obtidas por microscopia óptica, com ataque químico, da amostra 183, com aumentos de 100x e 500x, respectivamente.

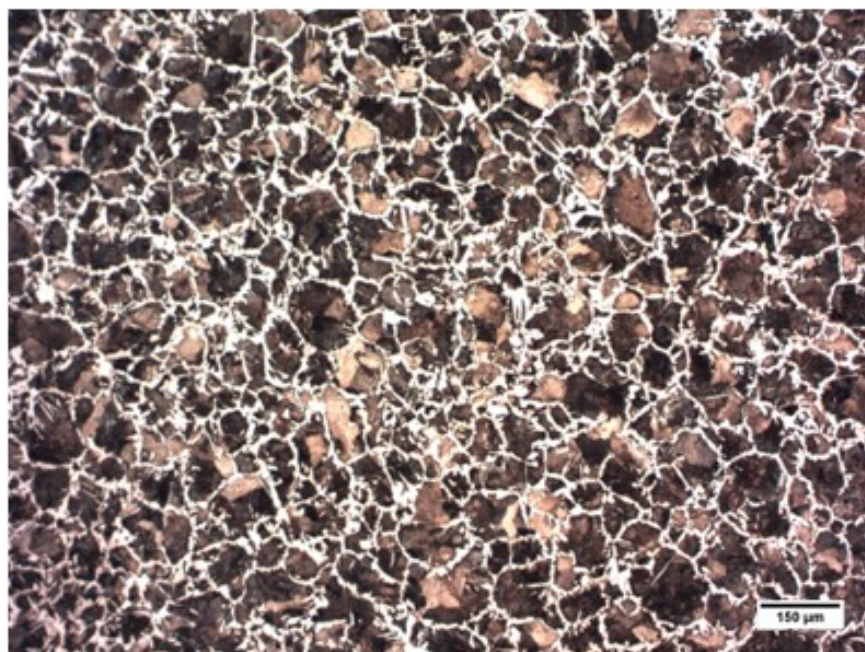


Figura 33: Microscopia óptica, com ataque químico, da amostra 183, com aumento de 100x.

Fonte: Autor.

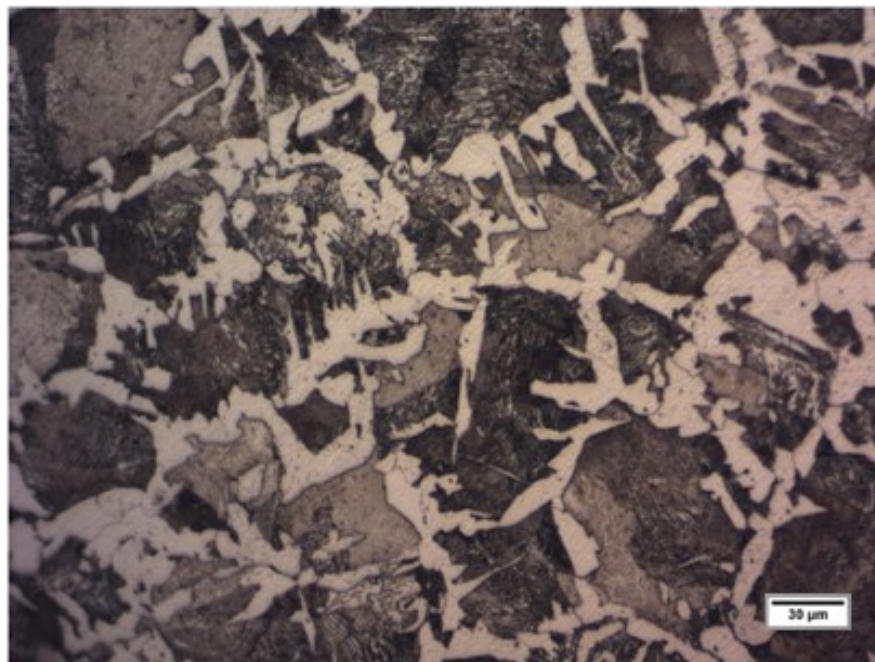


Figura 34: Microscopia óptica, com ataque químico, da amostra 183, com aumento de 500x.

Fonte: Autor.

5.2.2.2 Análises por EDS

As Figuras 35 e 36 são as imagens obtidas por MEV das áreas que foram analisadas por EDS da amostra 183. As Tabelas 17 e 18 ilustram os resultados da análise química por elemento, enquanto que a Tabela 19 ilustra o resultado da análise por óxidos da área 611 (como não foi detectado oxigênio na área 610, a microanálise por óxido é nula). Todos os resultados de microanálise química estão em porcentagem em massa.

Area 610

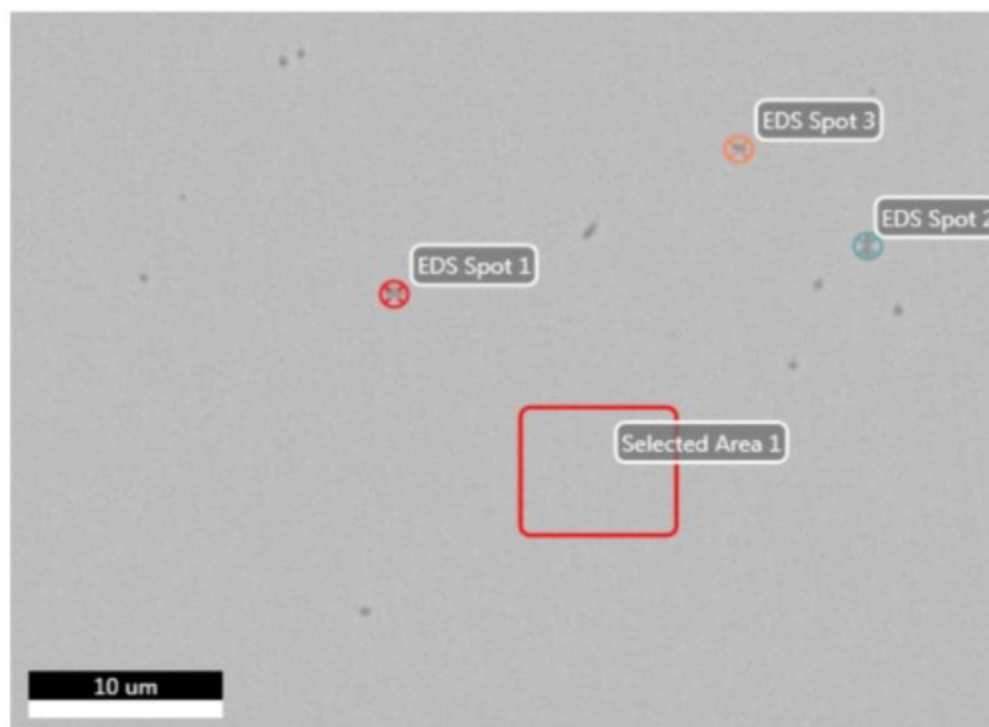


Figura 35: Imagem obtida por MEV da área 610 - amostra 183.

Fonte: Autor.

Tabela 16: Microanálise EDS por elemento da área 610 - amostra 183. Porcentagens em massa.

Área 610	Ponto			
	Spot 1	Spot 2	Spot 3	Area 1
	Fase			
Elemento Químico	Ponto escuro na Matriz	Ponto escuro na Matriz	Ponto escuro na Matriz	Matriz
C K	13,48	-	4,9	3,84
Fe K	79,59	86,14	93,24	95,39
Mn K	4,37	9,23	1,33	0,77
S K	2,56	4,63	0,33	-
Si K	-	-	0,19	-

Fonte: Autor.

Area 611

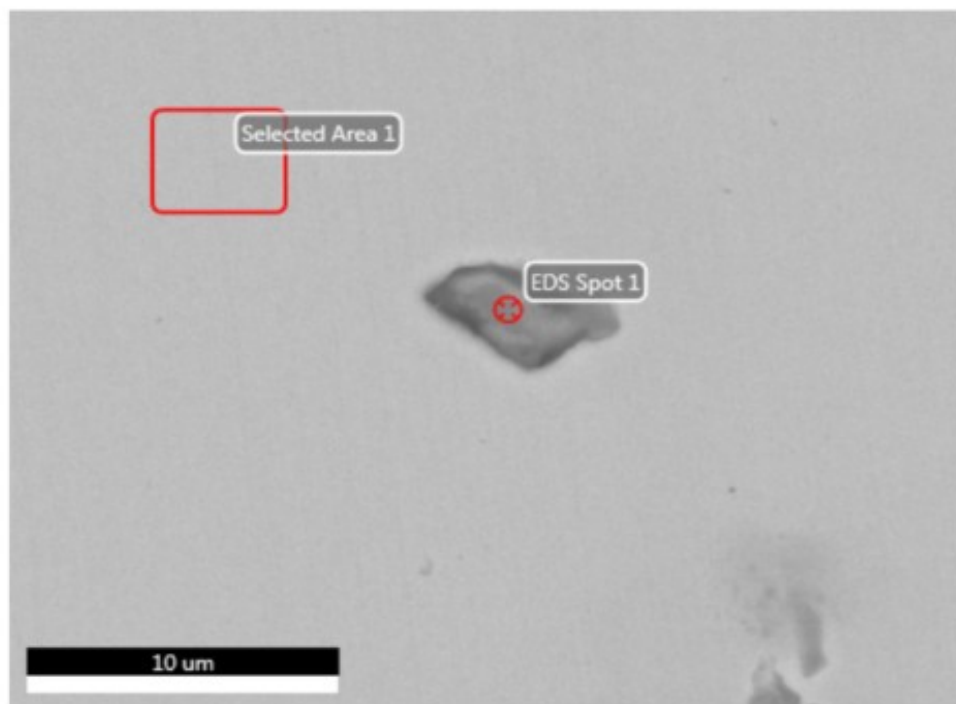


Figura 36: Imagem obtida por MEV da área 611 - amostra 183.

Fonte: Autor.

Tabela 17: Microanálise EDS por elemento da área 611 - amostra 183. Porcentagens em massa.

Área 611	Ponto	
	Spot 1	Area 1
	Fase	
Elemento Químico	Cinza Claro	Matriz
Al K	31,41	-
C K	12,16	3,99
Fe K	9,69	95,13
Mn K	9,49	0,7
O K	31,33	-
S K	5,92	-
Si K	-	0,18

Fonte: Autor.

Tabela 18: Microanálise EDS por óxido da área 611 - amostra 183. Porcentagens em massa.

Área 611	Ponto
	Spot 1
	Fase
Óxido	Cinza Claro
Al ₂ O ₃	45,13
CO ₂	26,3
FeO	9,14
MnO	9
SO ₃	10,43

Fonte: Autor.

5.2.3 Amostra 184 - Cravo retirado da nuca da cabeça de Nosso Senhor dos Passos

5.2.3.1 Análises por microscopia óptica

As Figuras 37, 38, 39, 40 e 41 mostram as imagens obtidas por microscopia óptica, sem ataque químico, da amostra 184, com aumentos de 50x, 100x, 200x, 500x e 1000x, respectivamente.

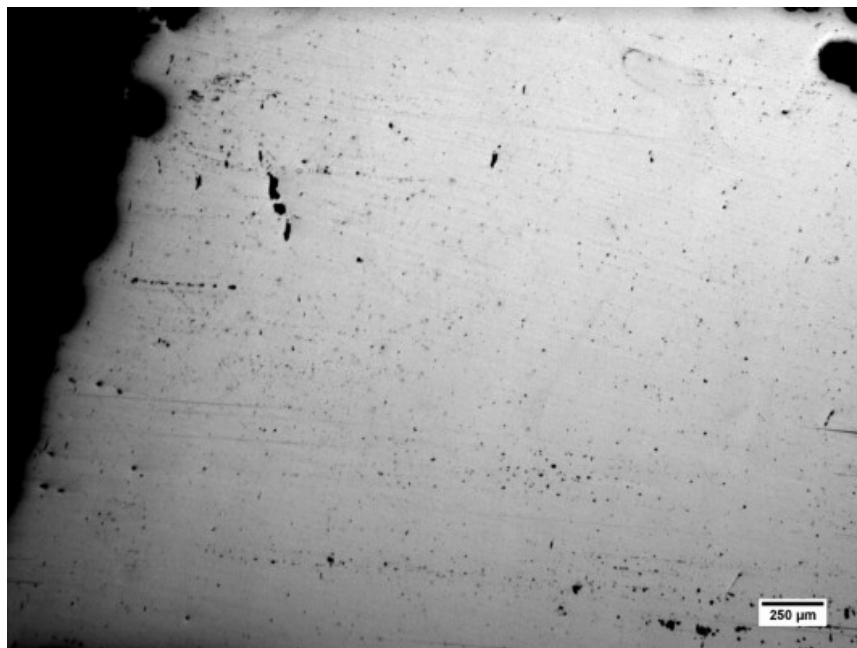


Figura 37: Microscopia óptica, sem ataque químico, da amostra 184, com aumento de 50x.

Fonte: Autor.

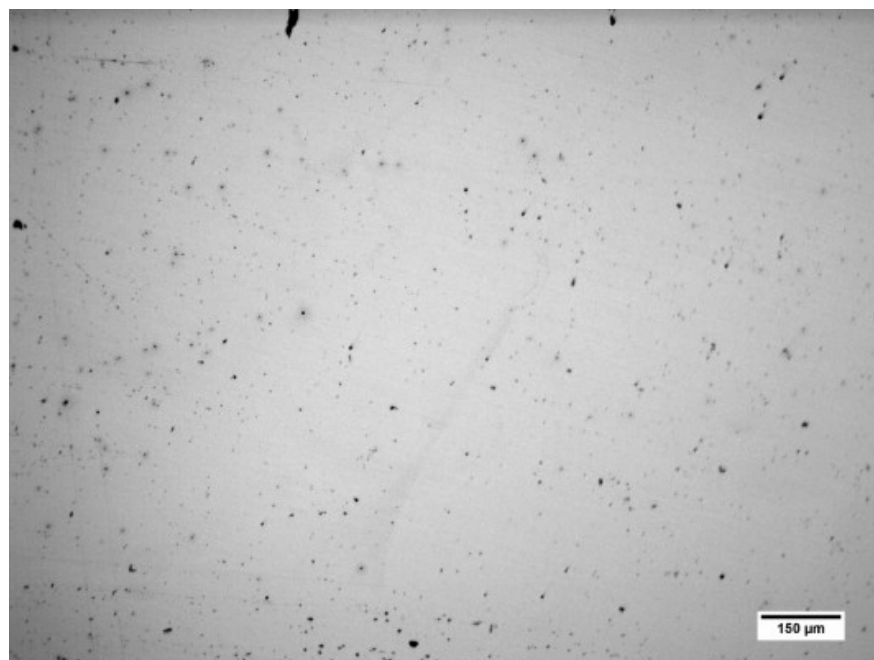


Figura 38: Microscopia óptica, sem ataque químico, da amostra 184, com aumento de 100x.

Fonte: Autor.



Figura 39: Microscopia óptica, sem ataque químico, da amostra 184, com aumento de 200x.

Fonte: Autor.

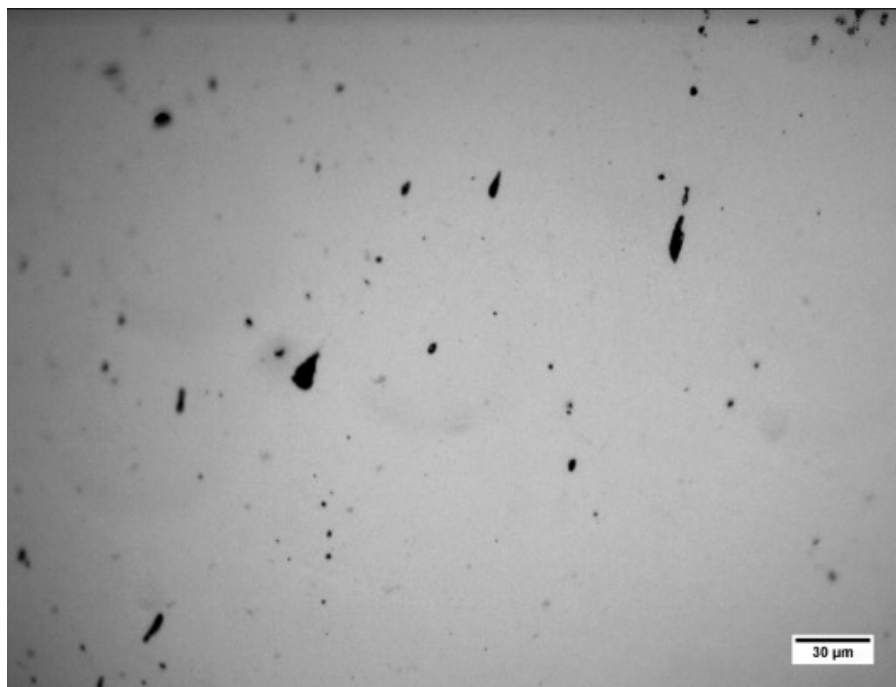


Figura 40: Microscopia óptica, sem ataque químico, da amostra 184, com aumento de 500x.

Fonte: Autor.

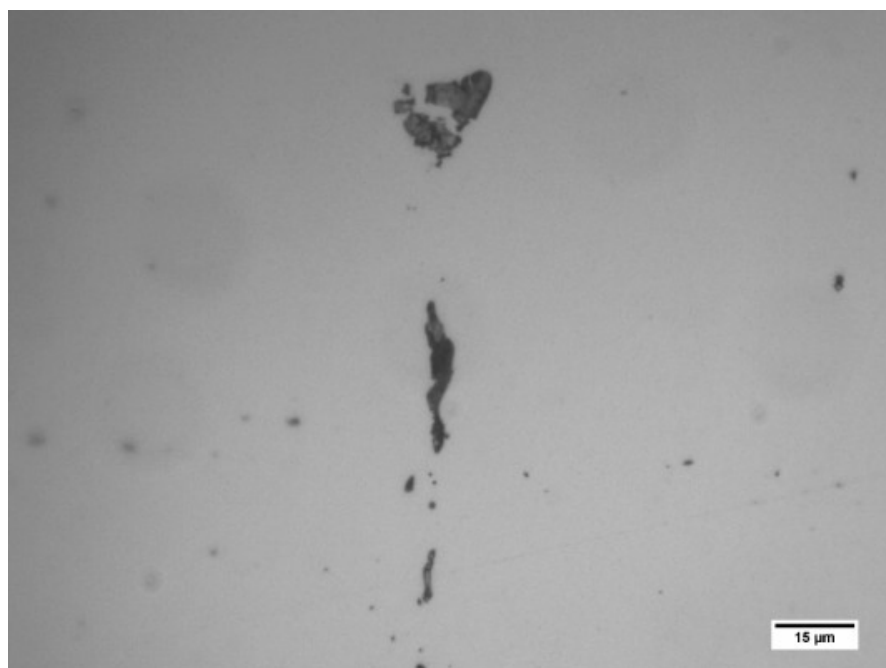


Figura 41: Microscopia óptica, sem ataque químico, da amostra 184, com aumento de 1000x.

Fonte: Autor.

As Figuras 42 e 43 mostram as imagens obtidas por microscopia óptica, com ataque químico, da amostra 184, com aumentos de 100x e 200x, respectivamente.

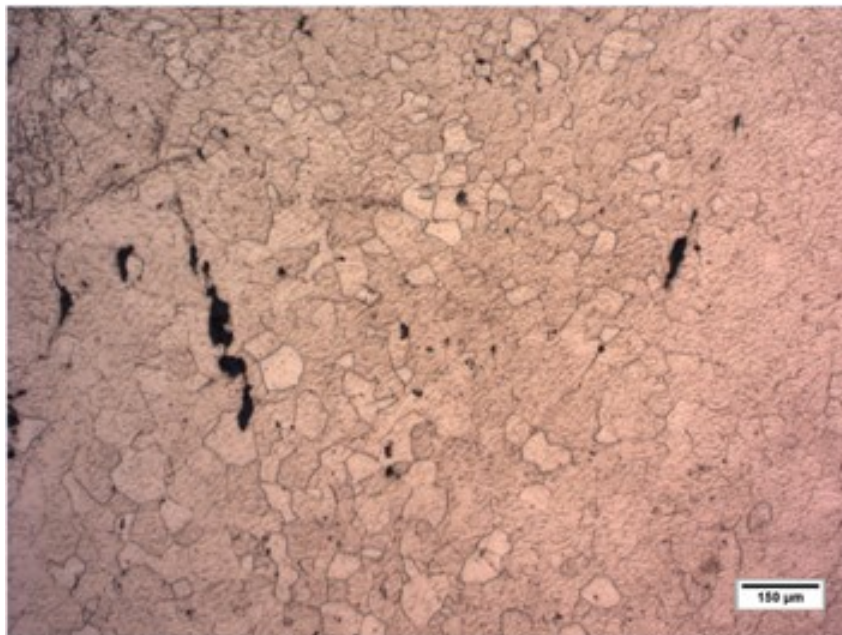


Figura 42: Microscopia óptica, com ataque químico, da amostra 184, com aumento de 100x.

Fonte: Autor.

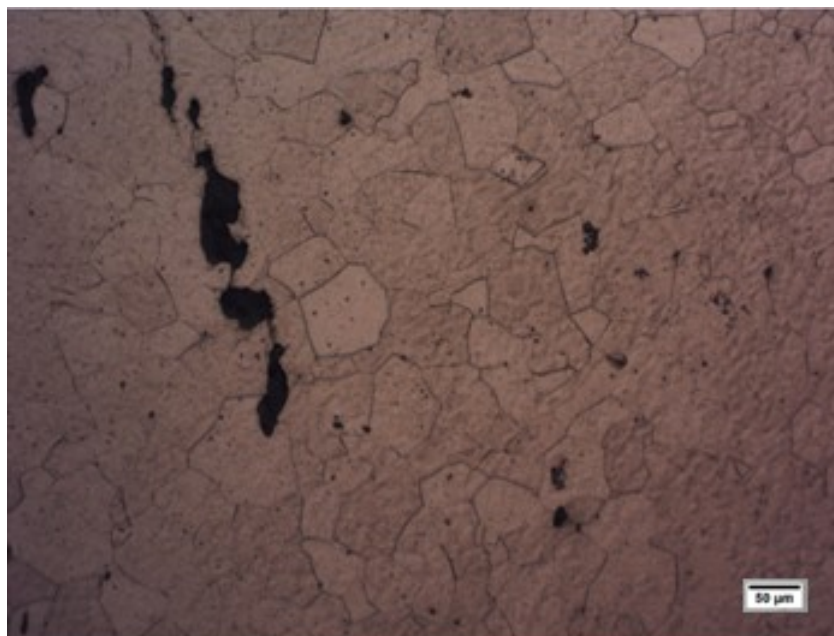


Figura 43: Microscopia óptica, com ataque químico, da amostra 184, com aumento de 200x.

Fonte: Autor.

5.2.3.2 Análises por EDS

As Figuras 44 e 45 são as imagens obtidas por MEV das áreas que foram analisadas por EDS da amostra 184. As Tabelas 20 e 22 ilustram os resultados da análise química por elemento, enquanto que as Tabelas 21 e 23 ilustram o resultado da análise por óxidos. Todos os resultados de microanálise química estão em porcentagem em massa.

Area 613

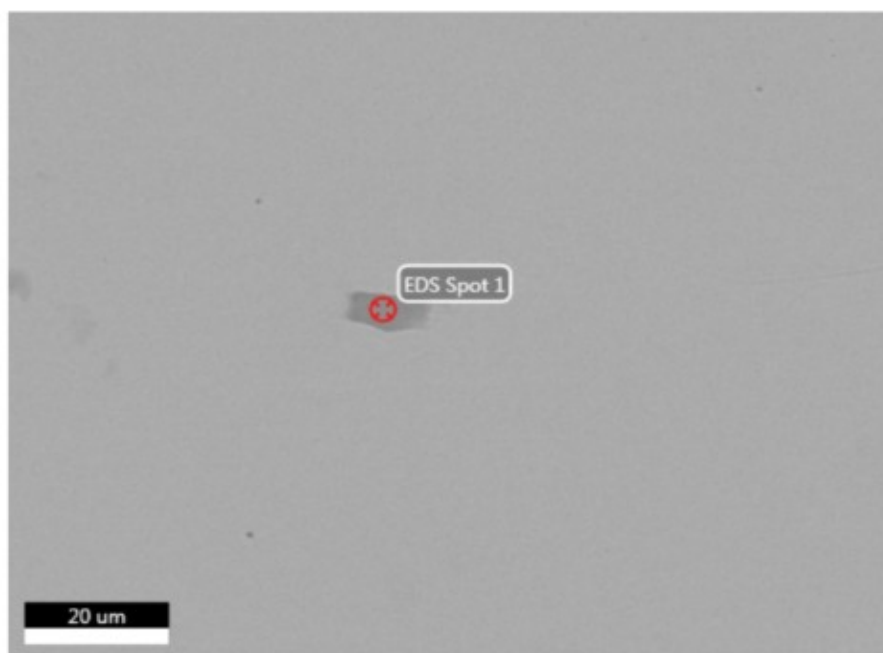


Figura 44: Imagem obtida por MEV da área 613 - amostra 184.

Fonte: Autor.

Tabela 19: Microanálise EDS por elemento da área 613 - amostra 184. Porcentagens em massa.

Área 613	Ponto
	Spot 1
	Fase
Elemento Químico	Ponto cinza claro na Matriz
Fe K	47,34
Mn K	8,19
O K	29,74
P K	5,51
S K	0,29
Si K	8,92

Fonte: Autor.

Tabela 20: Microanálise EDS por óxido da área 613 - amostra 184. Porcentagens em massa.

Área 613	Ponto
	Spot 1
	Fase
Óxido	Ponto cinza claro na Matriz
FeO	58,78
MnO	10,22
P2O5	12,05
SiO2	18,26
SO3	0,68

Fonte: Autor.

Area 614

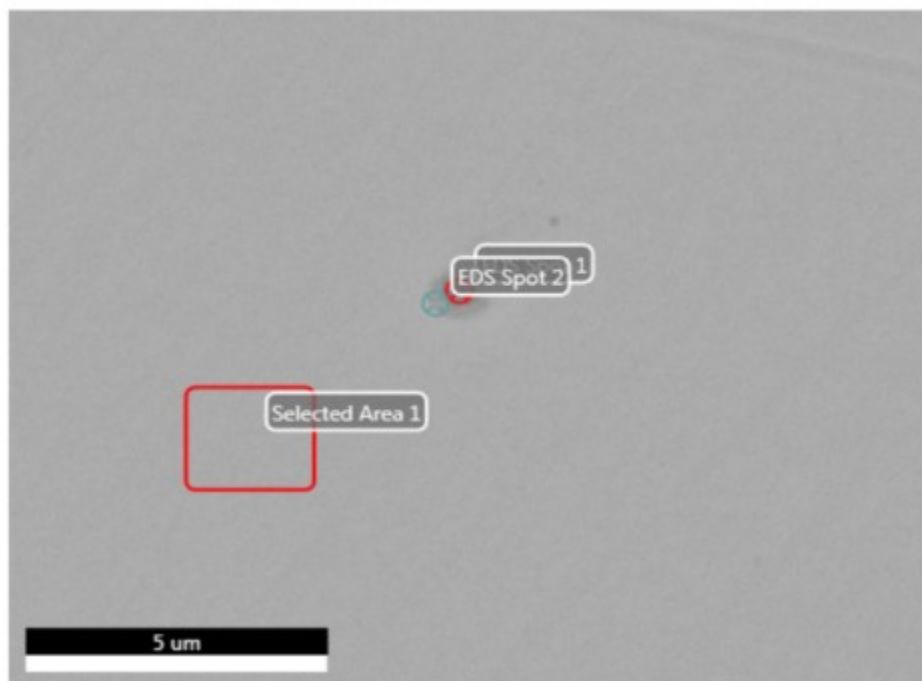


Figura 45: Imagem obtida por MEV da área 614 - amostra 184.

Fonte: Autor.

Tabela 21: Microanálise EDS por elemento da área 614 - amostra 184. Porcentagens em massa.

Área 614	Ponto		
	Spot 1	Spot 2	Area 1
	Fase		
Elemento Químico	Ponto cinza claro na Matriz	Ponto cinza claro na Matriz	Matriz
C K	-	-	5,72
Fe K	97,67	100	93,88
O K	1,99	-	-
P K	0,34	-	0,41

Fonte: Autor.

Tabela 22: Microanálise EDS por óxido da área 614 - amostra 184. Porcentagens em massa.

Área 614	Ponto
	Spot 1
	Fase
Óxido	Ponto cinza claro na Matriz
FeO	99,45
P2O5	0,55

Fonte: Autor.

5.2.4 Amostra 185 - Cruz de Camaquã

5.2.4.1 Análises por microscopia óptica

As Figuras 46, 47, 48, 49 e 50 mostram as imagens obtidas por microscopia óptica, sem ataque químico, da amostra 185, com aumentos de 50x, 100x, 200x, 500x e 1000x, respectivamente.

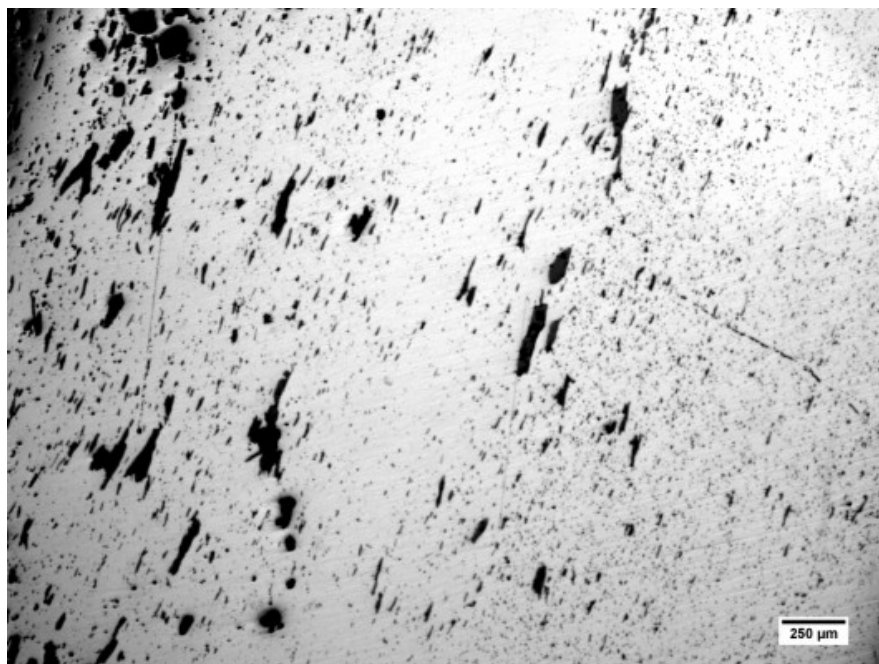


Figura 46: Microscopia óptica, sem ataque químico, da amostra 185, com aumento de 50x.

Fonte: Autor.



Figura 47: Microscopia óptica, sem ataque químico, da amostra 185, com aumento de 100x.

Fonte: Autor.



Figura 48: Microscopia óptica, sem ataque químico, da amostra 185, com aumento de 200x.

Fonte: Autor.

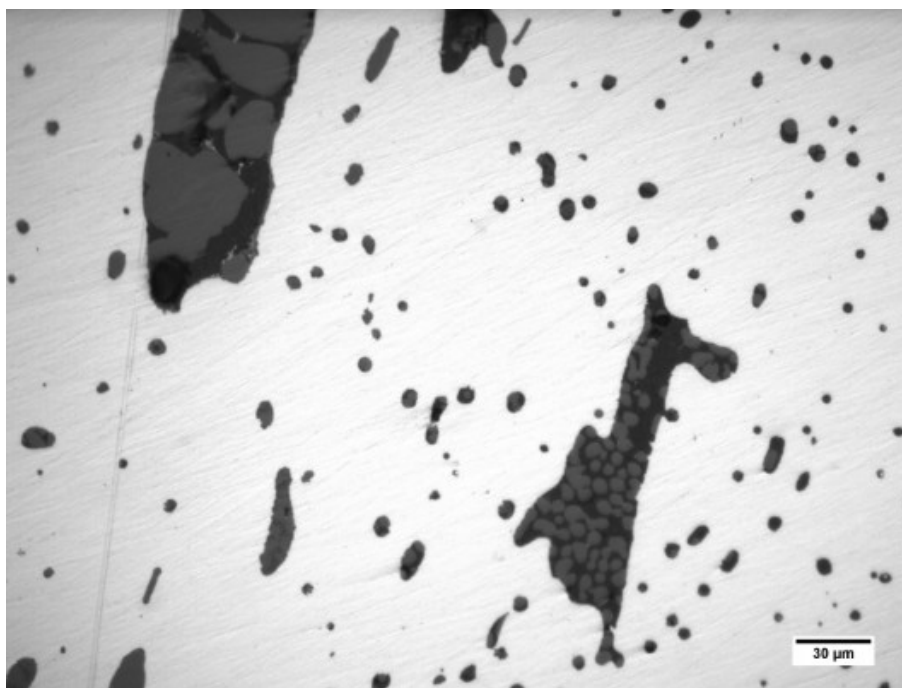


Figura 49: Microscopia óptica, sem ataque químico, da amostra 185, com aumento de 500x.

Fonte: Autor.

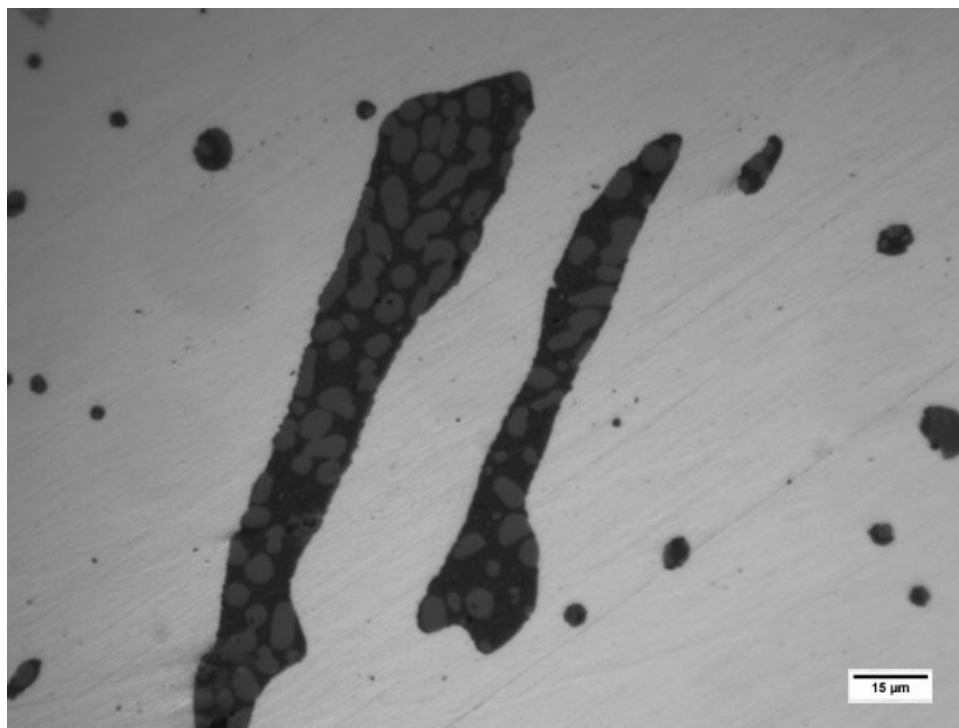


Figura 50: Microscopia óptica, sem ataque químico, da amostra 185, com aumento de 1000x.

Fonte: Autor.

As Figuras 51, 52 e 53 mostram as imagens obtidas por microscopia óptica, com ataque químico, da amostra 185, com aumentos de 50x, 100x e 200x , respectivamente.

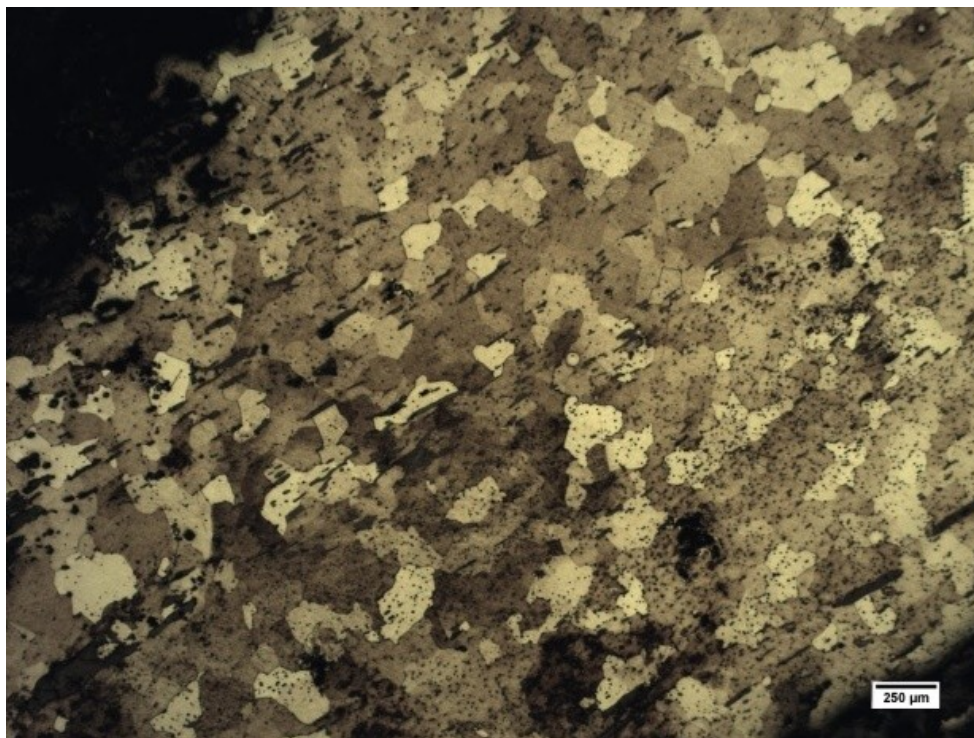


Figura 51: Microscopia óptica, com ataque químico, da amostra 185, com aumento de 50x.

Fonte: Autor.

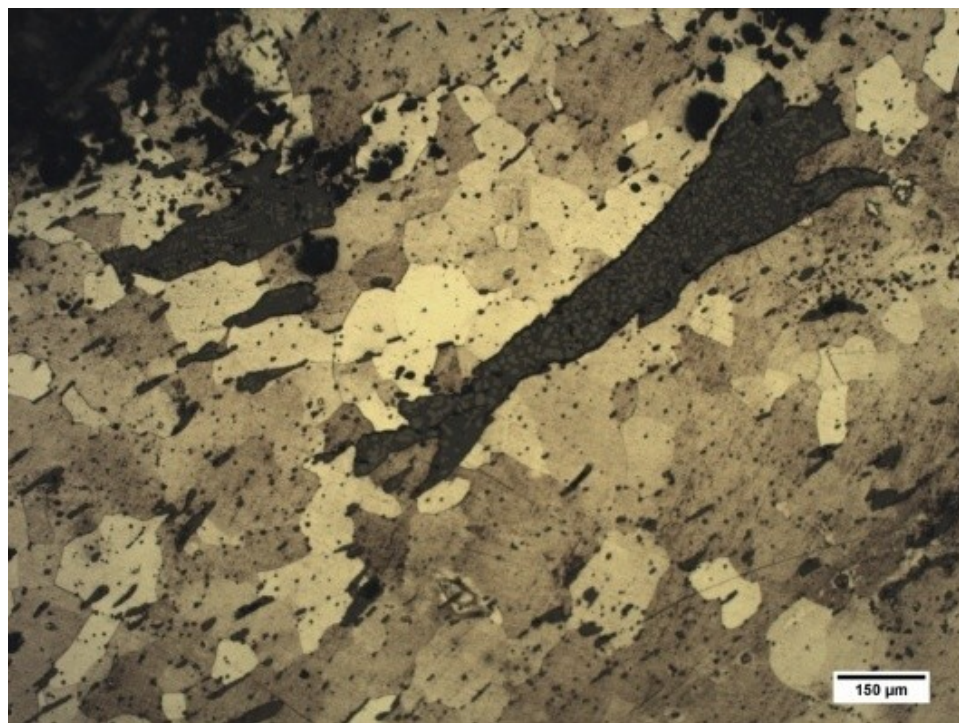


Figura 52: Microscopia óptica, com ataque químico, da amostra 185, com aumento de 100x.

Fonte: Autor.

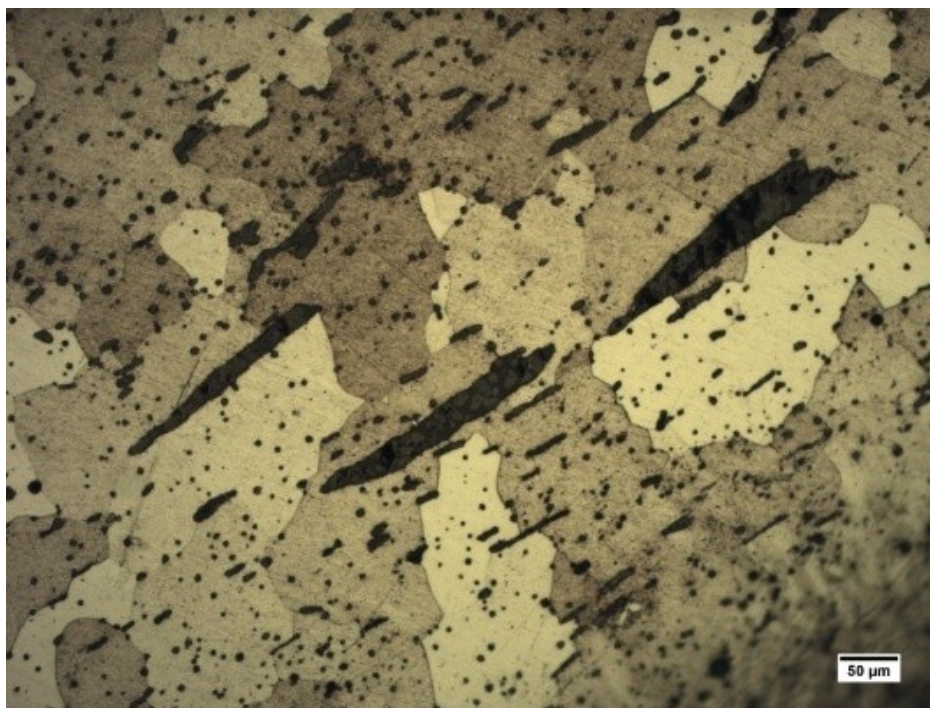


Figura 53: Microscopia óptica, com ataque químico, da amostra 185, com aumento de 200x.

Fonte: Autor.

5.2.4.2 Análises por EDS

As Figuras 54, 55 e 56 são as imagens obtidas por MEV das áreas que foram analisadas por EDS da amostra 185. As Tabelas 24, 26 e 28 ilustram os resultados da análise química por elemento, enquanto que as Tabelas 25, 27 e 29 ilustram o resultado da análise por óxidos. Todos os resultados de microanálise química estão em porcentagem em massa.

Area 616

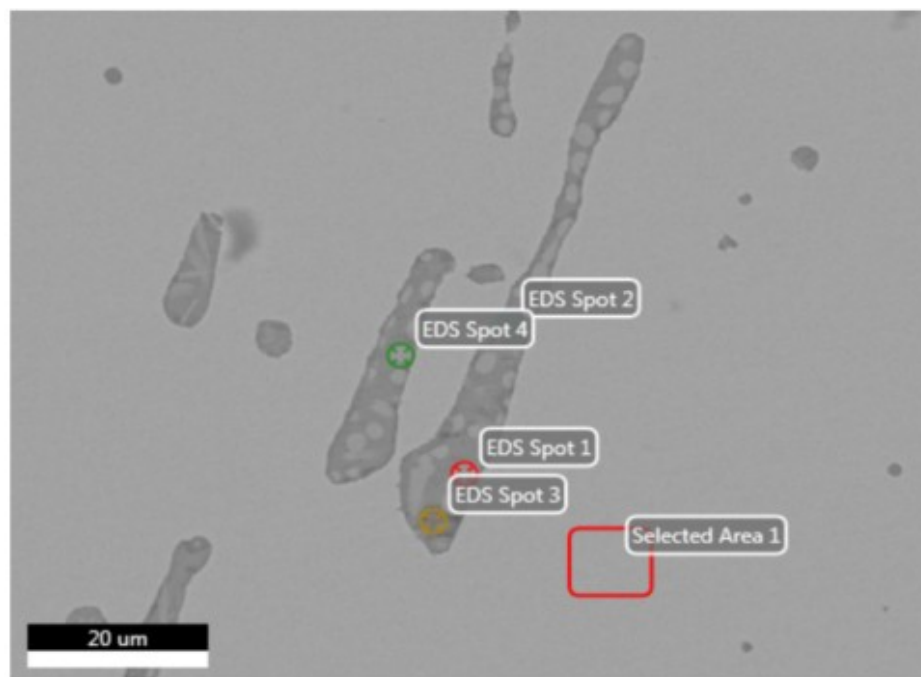


Figura 54: Imagem obtida por MEV da área 616 - amostra 185.

Fonte: Autor.

Tabela 23: Microanálise EDS por elemento da área 616 - amostra 185. Porcentagens em massa.

Área 616	Ponto				
	Spot 1	Spot 2	Spot 3	Spot 4	Area 1
	Fase				
Elemento Químico	Wustita	Cinza Claro	Wustita	Wustita	Matriz
Al K	0,5	0,61	0,2	0,49	-
Ca K	-	2,96	3,99	0,56	-
Cl K	-	-	0,88	-	-
Fe K	75,43	52,2	71,59	70,08	-
FeK	-	-	-	-	100
Mg K	-	0,65	-	-	-
Mn K	0,82	2,63	0,84	1,19	-
O K	22,76	29,25	21,12	24,32	-
P K	-	2,79	0,32	0,65	-
Si K	0,48	8,9	0,57	2,15	-
Ti K	-	-	0,18	0,32	-
V K	-	-	0,32	0,24	-

Fonte: Autor.

Tabela 24: Microanálise EDS por óxido da área 616 - amostra 185. Porcentagens em massa.

Área 616	Ponto			
	Spot 1	Spot 2	Spot 3	Spot 4
	Fase			
Óxido	Wustita	Cinza Claro	Wustita	Wustita
Al ₂ O ₃	0,93	1,08	0,36	0,89
CaO	-	4,04	5,41	0,78
Cl ₂ O	-	-	1,05	-
FeO	96,99	65,81	89,4	89,79
MgO	-	1,01	-	-
MnO	1,05	3,33	1,05	1,54
P ₂ O ₅	-	6,2	0,72	1,47
SiO ₂	1,03	18,54	1,18	4,56
TiO ₂	-	-	0,29	0,54
V ₂ O ₅	-	-	0,55	0,43

Fonte: Autor.

Area 617

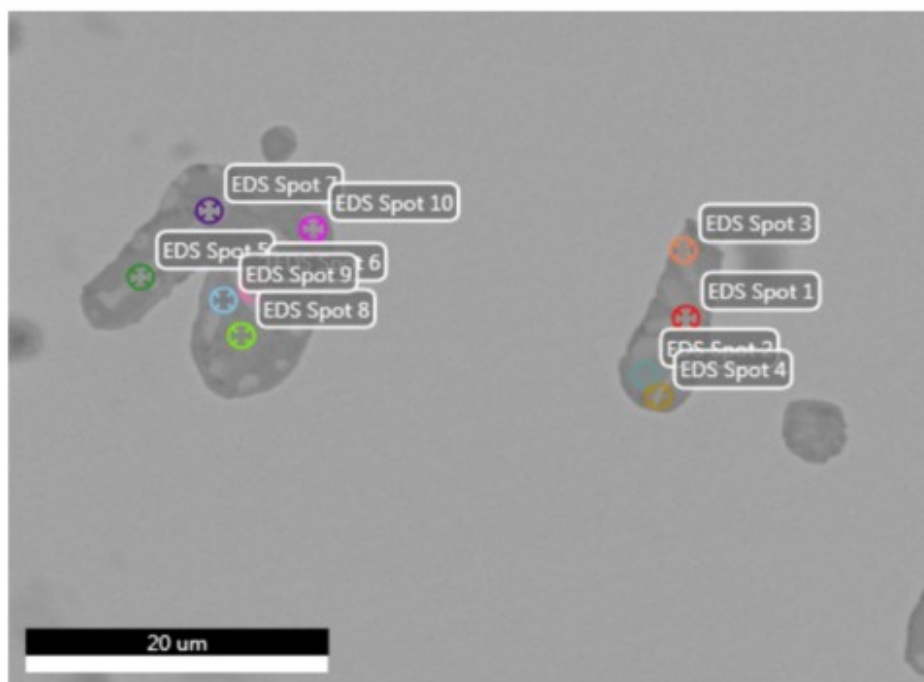


Figura 55: Imagem obtida por MEV da área 617 - amostra 185.

Fonte: Autor.

Tabela 25: Microanálise EDS por elemento da área 617 - amostra 185. Porcentagens em massa.

Área 617	Ponto									
	Spot 1	Spot 2	Spot 3	Spot 4	Spot 5	Spot 6	Spot 7	Spot 8	Spot 9	Spot 10
	Fase									
Elemento Químico	Wustita	Cinza Claro	Wustita	Wustita / Cinza Claro	Wustita / Cinza Claro	Wustita	Wustita	Cinza Claro	Cinza Claro	Wustita
Al K	1,23	0,48	0,63	1,34	1,33	0,29	0,95	1,58	0,47	1,05
Ca K	0,2	1,45	1,08	2,75	0,42	-	0,9	2,4	1,19	1,67
Cl K	-	-	-	-	-	-	-	-	0,24	-
Fe K	65,61	49,66	64,11	58,38	61,8	75,38	68,82	46,86	58,96	65,42
K K	-	-	-	-	-	-	-	0,28	0,24	-
Mg K	0,56	0,73	-	0,49	0,58	-	0,46	0,79	0,31	-
Mn K	1,14	2,79	1,63	1,65	1,43	0,64	0,8	2,42	2,28	0,94
O K	25,65	31,28	25,86	27,57	27,22	22,58	24,79	32,05	27,32	26,31
P K	1,17	4,6	1,83	2,59	1,38	-	0,81	3,61	2,92	1,22
S K	-	-	-	-	-	-	-	0,26	0,25	0,15
Si K	3,93	8,64	4,26	4,87	5,14	0,53	1,71	9,46	5,34	2,95
Ti K	0,3	0,2	0,27	0,15	0,46	0,37	0,43	0,19	0,34	0,25
V K	0,21	0,17	0,33	0,21	0,24	0,22	0,33	0,1	0,14	0,05

Fonte: Autor.

Tabela 26: Microanálise EDS por óxido da área 617 - amostra 185. Porcentagens em massa.

Área 617	Ponto									
	Spot 1	Spot 2	Spot 3	Spot 4	Spot 5	Spot 6	Spot 7	Spot 8	Spot 9	Spot 10
	Fase									
Óxido	Wustita	Cinza Claro	Wustita	Wustita / Cinza Claro	Wustita / Cinza Claro	Wustita	Wustita	Cinza Claro	Cinza Claro	Wustita
Al ₂ O ₃	2,28	0,9	1,17	2,49	2,49	0,54	1,8	2,95	0,86	1,99
CaO	0,27	2	1,49	3,8	0,59	-	1,26	3,33	1,63	2,34
Cl ₂ O	-	-	-	-	-	-	-	-	0,29	-
FeO	83,31	63,12	81,22	74,1	78,92	96,52	88,35	59,69	74,46	84,44
K ₂ O	-	-	-	-	-	-	-	0,34	0,28	-
MgO	0,92	1,2	-	0,8	0,96	-	0,76	1,3	0,5	-
MnO	1,46	3,56	2,07	2,1	1,84	0,82	1,03	3,09	2,9	1,22
P ₂ O ₅	2,63	10,38	4,1	5,84	3,12	-	1,85	8,18	6,52	2,8
SiO ₂	8,27	18,21	8,92	10,24	10,9	1,12	3,66	20	11,15	6,34
SO ₃	-	-	-	-	-	-	-	0,65	0,61	0,36
TiO ₂	0,5	0,33	0,44	0,28	0,77	0,62	0,72	0,31	0,55	0,42
V ₂ O ₅	0,36	0,3	0,58	0,36	0,42	0,38	0,58	0,18	0,25	0,09

Fonte: Autor.

Area 618

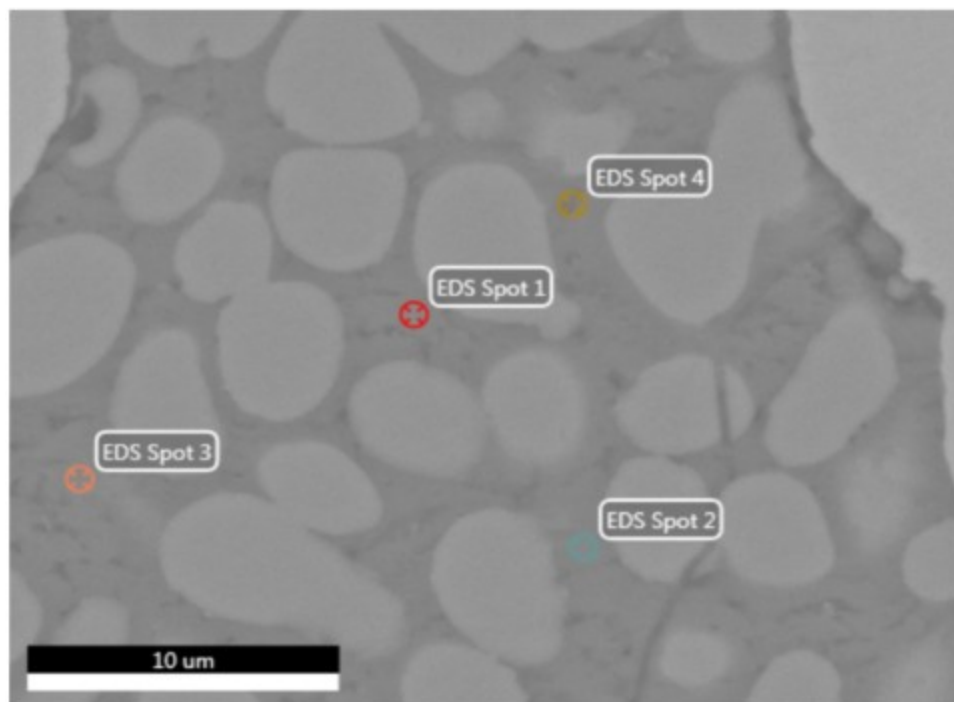


Figura 56: Imagem obtida por MEV da área 618 - amostra 185.

Fonte: Autor.

Tabela 27: Microanálise EDS por elemento da área 618 - amostra 185. Porcentagens em massa.

Área 618	Ponto			
	Spot 1	Spot 2	Spot 3	Spot 4
	Fase			
Elemento Químico	Cinza Claro	Cinza Claro	Cinza Claro	Cinza Claro
Al K	1,02	0,72	1,02	3
Ca K	2,4	2,19	1,77	4,39
Fe K	49,23	49,83	52,37	47,88
K K	-	-	-	0,49
Mg K	0,92	0,9	0,99	0,71
Mn K	2,59	3,18	2,56	2,57
O K	30,77	30,66	29,39	28,29
P K	2,39	1,93	1,86	2,95
S K	0,28	-	-	0,48
Si K	10,39	10,58	10,04	9,23

Fonte: Autor.

Tabela 28: Microanálise EDS por óxido da área 618 - amostra 185. Porcentagens em massa.

Área 618	Ponto			
	Spot 1	Spot 2	Spot 3	Spot 4
	Fase			
Óxido	Cinza Claro	Cinza Claro	Cinza Claro	Cinza Claro
Al ₂ O ₃	1,94	1,39	1,91	5,33
CaO	3,3	3,03	2,42	5,78
FeO	62,12	63,29	65,75	58,16
K ₂ O	-	-	-	0,56
MgO	1,56	1,53	1,65	1,16
MnO	3,27	4,06	3,23	3,13
P ₂ O ₅	5,36	4,37	4,15	6,28
SiO ₂	21,76	22,33	20,89	18,48
SO ₃	0,69	-	-	1,12

Fonte: Autor.

5.2.5 Cálculo de fração volumétrica

A Tabela 29 abaixo ilustra as frações volumétricas calculadas para as amostras de artefatos ferrosos (182, 183, 184 e 185), utilizando o software ImageJ.

Tabela 29: Frações volumétricas calculadas para as amostras de artefatos ferrosos (182, 183, 184 e 185).

Amostra	Fração volumétrica de inclusões (%)
182	$2,311 \pm 0,693$
183	$0,151 \pm 0,126$
184	$0,306 \pm 0,117$
185	$7,029 \pm 1,256$

Fonte: Autor.

6. Discussão

As análises feitas no minério tipo Itacuru (amostras 172, 174 e 177) mostraram uma grande homogeneidade entre amostras, tanto nas fases cristalinas presentes como na composição química. Foi encontrado um teor considerável de TiO_2 (média de 4,85%) e portanto é razoável esperar que seja encontrado Titânio na escória de materiais ferrosos que tenham sido produzidos a partir deste minério. O teor de V_2O_5 encontrado foi consideravelmente menor (média de 0,237%).

A análise do minério tipo Itacuru feita por Hüttner et al. (HÜTTNER, 2015) utilizando EDS apresentou algumas diferenças da análise deste trabalho, feita por FRX. No trabalho de Hüttner et al. o fósforo, por exemplo, não aparece, enquanto que o FRX detectou um teor de 0,2%. É possível que esta diferença seja atribuída à baixa sensibilidade do EDS ao fósforo. Outro ponto importante é que os resultados de Hüttner et al. estão todos apresentados em função de elementos químicos, enquanto que o FRX apresentou alguns teores em óxidos. Também chama a atenção a proporção de teor de silício e ferro no minério, obtido por esses autores: o teor de silício teria sido mais alto que o de ferro, contrariando o obtido nas três amostras aqui analisadas.

Os cálculos de fração volumétrica e análises por microscopia óptica revelaram que as amostras do gancho que fixava as pedras na Redução de São Miguel e do cravo retirado da nuca da cabeça de Nosso Senhor dos Passos (amostras 183 e 184) possuem quantidade de inclusões de escória (0,151% e 0,306%, respectivamente) insuficientes para que pudessem ser datadas de antes do século XX. Além disso, a análise por EDS da amostra 183 detectou a presença de S, o que pode ser uma evidência de que este metal foi fabricado com carvão mineral, matéria prima de origem européia. Portanto, a hipótese de que elas tenham sido produzidas na época da Missão de São João Batista pode ser seguramente descartada.

As amostras do cravo retirado da orbe de uma escultura de São Nicolau e da Cruz de Camaquã (amostras 182 e 185) apresentaram alta fração volumétrica de inclusões (2,311% e 7,029%, respectivamente) o que mantém a hipótese de que elas tenham sido produzidas antes do século XX. Elas também foram as únicas amostras que apresentaram a fase wustita nas inclusões de escória e a presença de Ti e V nas mesmas.

As análises por microscopia óptica com ataque químico das amostras do cravo retirado da orbe de uma escultura de São Nicolau, do cravo retirado da nuca da cabeça de Nosso Senhor dos Passos e da Cruz de Camaquã (amostras 182, 184 e 185 - Figuras 24, 25, 42, 43, 51, 52 e 53) mostraram uma estrutura da matriz de ferro predominantemente ferrítica, o que

indica uma atmosfera pouco redutora no forno em que estas amostras foram produzidas, uma vez que não foi capaz de carbonetar o ferro (não há presença de fases mais ricas em carbono, como cementita) e nem de reduzir todo o FeO (que aparece na forma de inclusões de wustita). Já as análises por microscopia óptica com ataque químico do gancho que fixava as pedras na Redução de São Miguel (amostra 183 - Figuras 33 e 34) revelaram uma estrutura predominantemente perlítica (áreas escuras) com regiões ferríticas (áreas claras), indicando uma atmosfera fortemente redutora no forno em que a amostra foi produzida.

As amostras do cravo retirado da orbe de uma escultura de São Nicolau e da Cruz de Camaquã (amostras 182 e 185) apresentaram Ti e V em wustitas e em alguns pontos identificados como "cinza claro". Este Ti e V detectado na matriz da inclusão pode ser devido ao fato de os pontos selecionados para análise estarem localizados muito próximos a wustitas e, em microanálise EDS, os pontos selecionados para análise química podem mover um pouco de lugar. Além disso, a microanálise EDS ocorre também em profundidade do ponto selecionado ("formato de pêra"), o que pode ocasionar em análises de outra fase que não a selecionada prioritariamente.

Élmer Calcina (CALCINA, 2016) demonstrou em seu trabalho que os teores de Ti e V na fase wustita das inclusões de escória são discriminantes para determinar a origem de artefatos da Missão de São João Batista. Ele encontrou teores médios de 0,1%Ti e 0,3%V em wustitas da amostra que foi objeto de seu estudo. Os teores médios de Ti e V encontrados nas amostras deste trabalho foram 0,22%Ti e 0,26%V para a amostra 182 e 0,29%Ti e 0,21%V para a Cruz de Camaquã (amostra 185). Lembrando que estes teores estão todos abaixo do limite de detecção do EDS (1-1,2%), portanto são uma evidência qualitativa da presença desses elementos na inclusão de escória, sendo quantitativamente pouco confiáveis.

Hüttner et al. (HÜTTNER, 2015) analisaram a Cruz de Camaquã (amostra 185) e encontraram um teor de 0,45% de Ti em uma inclusão de wustita analisada. O teor médio de Ti encontrado na Cruz de Camaquã neste estudo foi de 0,29%. Além da questão de confiabilidade quantitativa para valores tão baixos, é possível que esta diferença seja devido ao espaço amostral analisado: Hüttner et al. apresentaram o valor de uma única inclusão de wustita enquanto que o valor obtido neste estudo foi a média de 12 pontos encontrados, com teores de Ti que variam entre 0,15 - 0,46%. Outro ponto importante de se ressaltar é que Hüttner et al. não encontraram V em sua análise, enquanto que este estudo encontrou um teor médio de 0,21% de V nas inclusões de wustita da amostra 185. O provável motivo desta diferença é o mesmo citado para as diferença entre os teores de Ti.

Hüttner et al. discutem os resultados assumindo que o processo usado nas missões passava pela produção de ferro líquido, o que contraria a descrição do processo feita por A. Sepp (SEPP, 1972). Além disso, aqueles autores usam a expressão "aço" para se referir ao material analisado. As micrografias com ataque químico da amostra da Cruz de Camaquã (amostra 185 - Figuras 51, 52 e 53) mostram a ausência de carbonetos, fase que caracteriza os aços. Assim, é mais razoável usar a expressão "ferro", como era usado na época.

O fato de teores de Ti e V, ainda que baixos, terem sido detectados nas inclusões de wustita das amostras do cravo retirado da orbe de uma escultura de São Nicolau e da Cruz de Camaquã (amostras 182 e 185) são uma indicação a favor da possibilidade de elas terem se originado na Missão de São João Batista. Em contraponto, Rafael Maia (MAIA et al., 2015), comparou amostras do Sítio de Sardinha e da Real Fábrica de Ipanema e constatou que, para artefatos feitos a partir de um mesmo minério (minério do Morro de Araçoiaba), no processo direto (Sardinha) o teor de Ti encontrado nas inclusões de escória é maior do que no processo indireto (Ipanema). A diferença encontrada entre os valores médios é significativa: 4,73%Ti para o processo direto em oposição a 0,4%Ti para o processo indireto. O motivo desta diferença seria que no processo indireto de Ipanema o titânio aparece em maior quantidade na escória do alto forno. Considerando que o minério tipo Itacuru apresentou um teor médio de Ti (4,85%Ti) maior que o minério de Araçoiaba (3%Ti) (CALCINA, 2016), e que o processo de produção de ferro em São João Batista era por meio de redução direta, conforme o relato do jesuíta A. Sepp (SEPP, 1972), era de se esperar que os valores de Ti encontrados nas inclusões de uma amostra produzida em São João Batista fossem maiores que os de Sardinha. No entanto, pouco se sabe sobre o que se pode acontecer com estes elementos quando produzidos em um forno do tipo *Stückofen* e não podemos descartar a possibilidade de que o maior teor de titânio vá para a escória do forno, e não para a inclusão. Para fazermos uma comparação mais assertiva entre os processos, seria necessária uma investigação mais a fundo das amostras de escória disponíveis em São João Batista.

Hüttner et al. (HÜTTNER, 2015) analisou uma amostra de escória coletada em São João Batista e não encontrou um teor grande de Ti (1,26%Ti) nem a estrutura de ulvoespínélio (FeTiO_3), comum em escórias de ferro ricas em titânio. Diante deste resultado, seria interessante realizar uma análise com um espaço amostral maior, para assegurar se ele é representativo para toda a população.

7. Conclusão

As inclusões de escória, apesar de serem consideradas o registro histórico de uma peça metálica arqueológica (HÜTTNER, 2015; BLAKELOCK, 2009) e amplamente utilizadas para fornecer dados sobre a composição do minério de origem, são, muitas vezes, inconclusivas para datação e determinação exata do local de fabricação, no entanto, podem ser determinantes para descartá-las. Foi o caso das amostras do gancho que fixava as pedras na Redução de São Miguel e do cravo retirado da nuca da cabeça de Nosso Senhor dos Passos (amostras 183 e 184) que, devido à baixa quantidade de inclusões na matriz de ferro, foram seguramente descartadas do grupo de amostras que poderiam ter sido produzidas na Missão de São João Batista.

As amostras do cravo retirado da orbe de uma escultura de São Nicolau e da Cruz de Camaquã (amostras 182 e 185) abrem mais espaço para discussão e futuras investigações. Apesar da estrutura com grande quantidade de inclusões e presença de Ti e V na fase wustita das inclusões de escória, o teor encontrado desses elementos é muito mais baixo que o encontrado no minério do tipo Itacuru. Outro ponto importante levantado é de que Rafael Maia (MAIA et al., 2015) comparou amostras do Sítio de Sardinha e da Real Fábrica de Ipanema e constatou que, para artefatos feitos a partir de um mesmo minério (minério do Morro de Araçoiaba), no processo direto (Sardinha) o teor de Ti encontrado nas inclusões de escória é maior do que no processo indireto (Ipanema). Considerando que o minério do tipo Itacuru apresentou um teor médio de Ti maior que o minério de Araçoiaba, e que o processo de produção de ferro em São João Batista era por meio de redução direta, conforme o relato do jesuíta A. Sepp (SEPP, 1972), era de se esperar que os valores de Ti encontrados nas inclusões de uma amostra produzida em São João Batista fossem maiores que os de Sardinha.

Para criar uma relação precisa entre composição química de inclusões de escória e de minério tipo Itacuru para os artefatos produzidos em São João Batista, será preciso mapear melhor o que pode acontecer com esses elementos quando produzidos dentro de um forno tipo *Stückofen* e entender qual a relação entre a escória presente nas inclusões não metálicas e a escória que permanece no forno.

8. Bibliografia

- [1] SPRING, L. W.. **We Produce Iron & Steel**. Disponível em: <http://saltofamerica.com/contents/displayArticle.aspx?19_233>. Acesso em: 15 jan. 2018.
- [2] **Os Trinta Povos das Missões - Parte III**. Disponível em: <<http://pousadamissoes.blogspot.com.br/2014/02/sete-povos-das-missoes.html>>. Acesso em: 15 jan. 2018
- [3] **Itacuru, Pedra Cupim ou Pedra Missioneira**. Disponível em: <<http://www.portaldasmissoes.com.br/site/view/id/1716/pedra-itacuru,-pedra-cupim-ou-pedra-missioneira.html>>. Acesso em: 10 jan. 2018
- [4] **Itacuruacir nos aproxima de Tupã ao ser perdida**. Disponível em: <<https://www.portaldasmissoes.com.br/municipios/eugenio-de-castro/site/view/id/1717/itacuruacir-nos-aproxima-de-tupa-ao-ser-perdida..html>>. Acesso em: 01 fev. 2018.
- [5] **Itacuru**. Disponível em: <<http://www.portaldasmissoes.com.br/site/view/id/1716 /pedra-itacuru,-pedra-cupim-ou-pedra-missioneira.html>>. Acesso em: 10 jan. 2018
- [6] CARLE, C. B. **Metalurgia das Missões: uma introdução**. 1993. Dissertação (Mestrado em História) - Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1993.
- [7] LANDGRAF, F. J. G.; TSCHIPTSCHIN, A. P., GOLDENSTEIN, H. **Notas sobre a história da metalurgia no Brasil (1500-1850)**. In: VARGAS, M. (Org.). História da técnica e da tecnologia no Brasil. São Paulo: UNESP, 1995. Disponível em: . Acesso em: 24 maio 2014.
- [8] BUCHWALD, V. B.; WIVEL, H. **Slag analysis as a method for the characterization and provenancing of ancient iron objects**. Materials Characterization, v. 40, n. 2, p. 73-96, 1998.
- [9] HÜTTNER, Edison et al. **Caracterização metalográfica de uma cruz metálica da cidade de Camaquã (RS)**. Revista Liberato, Novo Hamburgo, v. 16, n. 26, p.101-220, jun. 2015.
- [10] COSTA, H. M. **Os Escoriais de Moncorvo**. Ciência Tecnologia dos Materiais, Lisboa, v. 21, n. 3-4, jul. 2009. Disponível em: . Acesso em: 23 ago. 2014.
- [11] CINTRA, J. P. **O mapa das cortes e as fronteiras do Brasil**. Boletim de Ciências Geodésicas, Curitiba, v. 18, n. 3, p. 421-445, 2012. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/bcg/v18n3/05.pdf>>. Acesso em: 23 maio 2014.
- [12] CARLE, C. B. **Metalurgia nas Missões: uma introdução**. 1993. Dissertação (Mestrado em História) – Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1993.

- [13] BLAKELOCK, E. et al. **Slag inclusions in iron objects and the quest for provenance: an experiment and a case study**. Journal of Archaeological Science, v. 36, n. 8, p. 1745-1757, 2009.
- [14] S.J., Padre Antônio Sepp; HARNICH, Wolfgang Hoffmann. **Viagem às Missões Jusuíticas e Trabalhos Apostólicos**. Rio Grande do Sul: Livraria Martins Editora - Editora da Universidade de São Paulo, 1972.
- [15] TYLECOTE, R. F. A history of metallurgy. London: University College London, 1992.
- [16] CHARLTON, M. F. et al. **Investigating the production provenance of iron artifacts with multivariate methods**. Journal of Archaeological Science, v. 39, n. 7, p. 2280-2293, 2012.
- [17] STARLEY, D. **Determining the technological origins of iron and steel**. Journal of Archaeological Science, v. 26, n. 8, p. 1127– 1133, 1999.
- [18] FRAME, L. **Metallurgical investigations at Godin Tepe, Iran, part I: the metal finds**. Journal of Archaeological Science, v. 37, n. 7, p. 1700- 1715, 2010.
- [19] 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: 34(11): 1810-1823.
- [20] MAIA, R. R. **Análise de inclusões de escória em amostras arqueológicas da fábrica de ferro de Ipanema**. Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2014.
- [21] CALCINA, E. **Microanálise de inclusões não-metálicas de artefatos ferrosos: Investigação da assinatura química de procedência (Real Fábrica de Ferro São João de Ipanema, Sítio de Afonso Sardinha, Sítio de Missões e Mossend Iron Works) por análise hierárquica de conglomerados**. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2016.
- [22] PEDRONI, M. G. **Caracterização Microestrutural de Amostras Arqueológicas**. 2008. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.
- [23] STEIN, A. **A técnica de refino de ferro-gusa em forno baixo**. 2013. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.
- [24] LEÓN, E. M. S. **Caracterização metalográfica de barras de ferro da fábrica de ferro de ipanema da coleção do museu nacional**. 2015. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.
- [25] BERTIN, Eduardo Henrique. **Caracterização química comparativa de inclusões de wustita em ferro refinado do século XIX**. 2017. 72 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia de Materiais, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2017.
- [26] ARCHAEOMETALLURGY. Disponível em: <<https://science.jrank.org/pages/485/Archaeometallurgy.html>>. Acesso em: 20 maio 2019.

- [27] MAIKEL, K., **Towards a deeper understanding of metalworking technology**, in Beyond Elites, U.z.p. Archäologie, Editor. 2012.
- [28] AZEVEDO, C.R.F., **Breve História da Metalografia**. São Paulo : ABM Metalurgia & Materiais, 2007. 573.
- [29] SHIMADZU DO BRASIL. **Princípios e Recursos da espectrometria de fluorescência de raios-X**. Disponível em: <http://www.shimadzu.com.br/analitica/produtos/elemental/raios_x/eds/edx7000_8000-1.shtml>. Acesso em: 19 maio 2019.
- [30] MARIA, D. A. **EDS Introdução**. 2013. Disponível em: <<https://sites.google.com/a/unifei.net/emt/eds-introdu>>. Acesso em: 20 maio 2019.
- [31] SEPP, Padre Antônio. Viagem às Missões Jesuíticas e Trabalhos Apostólicos. In: SEPP, Padre Antônio. **Viagem às Missões Jesuíticas e Trabalhos Apostólicos**. São Paulo: Editora Martins, 1973. p. 143, 164, 165, 166. (Biblioteca Histórica Brasileira, n. XI). Tradução de A. Reymundo Schneider. Introdução por Wolfgang Hoffmann Harnisch.
- [32] MAIA, Rafael Rocha et al. Archaeometry of ferrous artefacts from Luso-Brazilian archaeological sites near Ipanema River, Brazil. **Rem**: Revista Escola de Minas, [s.l.], v. 68, n. 2, p.187-193, jun. 2015. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/0370-44672015680151>.