

# Caracterização metalográfica de uma cruz metálica da cidade de Camaquã (RS)

Edison Hüttner<sup>1</sup>

Eder Abreu Hüttner<sup>2</sup>

Gabriel Bodini Viegas de Oliveira<sup>3</sup>

Diego Luiz Vivian<sup>4</sup>

Berenice Anina Dedavid<sup>5</sup>

## Resumo

A caracterização metalográfica de duas peças metálicas, coletadas no sítio arqueológico da Redução de São João Batista, na Região das Missões (RS), teve como seu principal objetivo iniciar as investigações sobre a origem de uma cruz, encontrada na cidade de Camaquã (RS), cujos registros têm evidenciado sua existência desde 1857. Índícios históricos permitem considerar a hipótese de que a Cruz de Camaquã possa ser a mesma desaparecida do Templo de São Miguel Arcanjo. Amostras das peças metálicas, de escória e da pedra itacuru (utilizada como minério na Redução) foram analisadas com o auxílio da microscopia eletrônica de varredura e da microanálise por EDS (*Energy Dispersive Spectroscopy*). As inclusões encontradas na microestrutura dessa cruz são similares às inclusões encontradas nas peças metálicas coletadas em São João Batista. A analogia entre os elementos químicos dessas inclusões, comparados às amostras de escória e de pedra itacuru, não descarta a possibilidade de a cruz encontrada ter sido fabricada nos altos-fornos da Redução São João Batista.

**Palavras-chave:** Sete Povos das Missões (RS). Arqueologia. Microscopia eletrônica de varredura.

## Abstract

*The metallographic characterization of two metal pieces, collected at the archaeological site in São João Batista Reduction, in the region of Missões (RS), had as its main goal to start the investigations about the origin of a cross, founded in Camaquã (RS) town, whose registers have given evidences of its existence since 1857. Historical signs allow to consider the hypothesis that the Cross of Camaquã town might be the same missing one from the São Miguel Archangel Temple. The metallic pieces, the slag and itacuru stone samples (used as ore in the Reduction) were analyzed with the help of the scanning electron microscopy as well as the EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) microanalysis. The inclusions founded in the microstructure of this cross are similar to the ones founded in the metal pieces collected in São João Batista. The analogy among the chemical elements of these inclusions, compared to the slag and itacuru stone samples, does not eliminate the possibility that the founded cross had been made in the blast furnaces in São João Batista Reduction.*

**Keywords:** Seven People of Missões (RS). Archaeology. SEM-Scanning Electron Microscopy.

1 Doutor em Teologia pela Pontifícia Universidade Gregoriana (PUG), Roma, Itália, mestre em Teologia e aluno especial no Programa de Pós-Graduação em História pela Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUCRS), Porto Alegre, RS, Brasil. Professor da Faculdade de Teologia e coordenador do projeto: Arte Sacra Jesuítico-guarani na PUCRS. E-mail: ehuttner@pucrs.br

2 Cirurgião dentista pela Universidade Federal de Pelotas (UFPEL), Pelotas, RS, Brasil, mestre em Odontologia e doutor em Gerontologia Biomédica pela PUCRS, Porto Alegre. Professor de especialização no Instituto de Geriatria e Gerontologia e pesquisador do projeto: Arte Sacra Jesuítico-guarani na PUCRS. E-mail: edhuttner@gmail.com

3 Acadêmico e bolsista PROBIC/FAPERGS na Engenharia Química da Faculdade de Engenharia da PUCRS, Porto Alegre. E-mail: gabrielbodini@hotmail.com

4 Mestre em História pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre. Técnico em Assuntos Culturais no Instituto Brasileiro de Museus (IBRAM) e chefe de serviço do Museu das Missões (MinC), São Miguel das Missões, RS, Brasil. E-mail: diegoluzvivian@gmail.com

5 Graduada em Física, mestre e doutora em Engenharia pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre. Professora da Faculdade de Engenharia e do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais na PUCRS. E-mail: berenice@pucrs.br

## 1 Introdução

As características metalúrgicas, quando confrontadas com indícios históricos contextuais, são instrumentos importantes que podem auxiliar na investigação sobre a origem de peças metálicas antigas (BLAKELOCK *et al.*, 2009; BUCHWALD; WIVEL, *et al.*, 1998; FRAME, 2010; STARLEY, 1999). Inclusões, falhas e defeitos originários de ciclos térmicos e de tensões mecânicas sofridas pelo material, durante toda a sua vida útil, são visíveis e podem ser identificados, através de um conjunto de técnicas denominado de metalografia (DEDAVID; MACHADO; GOMES, 2007; MANNHEIMER, 2002). A metalografia associada à microanálise por EDS (*Energy Dispersive Spectroscopy*) têm se mostrado uma ferramenta de pesquisa indispensável para engenheiros, metalurgistas e arqueólogos (PALANIVEL; MEYVEL, 2010).

Assim, no anseio de contribuir para o entendimento sobre a origem de uma cruz metálica existente na cidade de Camaquã (RS), desde 1857 (PORTO ALEGRE, 1857) resgatada em 2013, por Dr. Edson Hüttner, coordenador das pesquisas sobre Artes Sacras Jesuítico-guarani da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUCRS). Foram realizados exames metalográficos e microanálise por EDS em amostras da cruz e de outros objetos relacionados.

Uma das questões que motivaram este trabalho é a relação entre a forma e as dimensões da Cruz de Camaquã com a cruz que existia na torre do Templo de São Miguel Arcanjo, localizado na cidade de São Miguel das Missões, no Rio Grande do Sul. A semelhança pode ser observada na litografia de Alfred Demersay, data de 1846 (SANTOS, 2013). O desenho ilustra uma cruz sobre a torre principal do templo da Redução de São Miguel Arcanjo, sendo aquela inclinada aproximadamente 30°, dando a entender que ela foi atingida por um vento muito forte ou raios (CUSTÓDIO, 2013; STELLO, 2005). Mais tarde, em fotos datadas de 1892,

a torre aparece parcialmente destruída, com uma grande rachadura no centro e sem a cruz (STELLO, 2005). Aliado a isso, o fato de a Cruz de Camaquã apresentar encaixe perfeito no orbe de arenito que sustentava a cruz de ferro do templo de São Miguel Arcanjo é pelo menos intrigante e desafiador.

Assim, para desvendar parte do mistério e arriscar a hipótese de que a cruz encontrada na cidade de Camaquã possa ser a cruz da torre do templo de São Miguel Arcanjo, foram iniciados estudos, a fim de constatar ou descartar a possibilidades da cruz encontrada ter sido fabricada nos altos-fornos da Redução de São João Batista, pertencente aos Sete Povos.

Os fundamentos, o método aplicado e os resultados obtidos, neste trabalho, serão apresentados e discutidos a seguir.

### 1.1 A siderurgia em São João Batista

Para entender a obtenção do aço nos primórdios da colonização do Rio Grande do Sul, é importante lembrar que, entre 1502 e 1750, estava vigente o Tratado de Tordesilhas, que definiu as áreas de domínio dos territórios ultramarinos entre Portugal e Espanha. A parte portuguesa, no sul do território brasileiro, terminava, onde está situada atualmente a cidade de Laguna, em Santa Catarina, portanto o Rio Grande do Sul fazia parte da Espanha nessa época (CINTRA, 2012).

No século XVI, a América do Sul oferecia para a Igreja um espaço oportuno para a ampliação da fé cristã, e o papado tratou de enviar missionários, para que transmitissem a palavra de Deus aos indígenas (BARCELOS, 2000; CARLE, 1993). Para tal, era necessário reuni-los, ou seja, reduzi-los em povoados, para dar continuidade aos ensinamentos cristãos, uma vez que a maioria das tribos era nômade.

A Redução de São Miguel Arcanjo foi instituída oficialmente em meados de 1632 e, em 1690, era um povoado bem estruturado com 4.195 indivíduos reunidos em 1.057 famílias (CARLE,

1993). Segundo Kern (1982), o povo guarani foi o que melhor se adaptou às reduções, cativado pelo modo de viver dos jesuítas. A versatilidade das ferramentas e utensílios metálicos, utilizados pelos jesuítas, fascinou o índio que habitava a região das Missões e logo se tornaram uma eficiente moeda de troca no processo civilizatório (CARLE, 1993; KERN, 1982).

Entretanto, para a obtenção dos objetos metálicos, que iriam atrair mais famílias guaranis para as Missões, não era possível depender somente da Espanha. Assim, os jesuítas instalaram fornos e forjas para a fusão de metais e a obtenção de ligas e aço, em muitas das reduções sul-americanas (CARLE, 1993).

Cabe lembrar que metalurgia na América é tão antiga, quanto a do velho mundo (MARTINÓN-TORRES *et al.*, 2012). Porém, ao contrário de outros povos pré-colombianos que conheciam os segredos da siderurgia do cobre, ouro e prata, os guaranis, que habitavam a região Sul do Brasil, não trabalhavam o metal. As poucas peças metálicas que os índios ostentavam (brincos, placas labiais, braceletes) eram adquiridas, através de trocas com outros povos metalurgistas, geralmente pertencentes às *altas culturas*, como os incas e os moches (KERN, 1982).

O rápido crescimento demográfico da redução de São Miguel Arcanjo obrigou os jesuítas a dividi-la. Assim, em 1698, 2.832 indígenas liderados pelo Padre Antônio Sepp fundaram a Redução de São João Batista (PORTO, 1943). O Padre Sepp trazia consigo o conhecimento para transformar o minério de ferro em aço e, com o auxílio dos guaranis, consolidou a metalurgia no Sul do Brasil.

As reduções do Brasil foram extintas praticamente 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 (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 na região (CARLE, 1993).

## 1.2 O aço missioneiro

Os minérios de ferro são normalmente óxidos e, para a obtenção do ferro metálico, o oxigênio deve ser removido. As temperaturas envolvidas nesse processo são consideradas altas, mesmo para as tecnologias atualmente disponíveis (CAMPOS, 1983). Porém, se as condições químicas dentro do forno forem de forma que o ferro se enriqueça com carbono (C), é possível obter *ferro* líquido na temperatura de 1200°C (CHIAVERINI, 2005).

Na Redução de São João Batista, produzia-se aço com alto-forno e forja. Os altos-fornos construídos e descritos pelo Padre Sepp eram semelhantes ao forno denominado de *Stückofen*, pois tinham de oito a dez pés de altura, seis pés de largura e uma chaminé de um pé quadrado de seção (1 pé atualmente vale 30,48 cm) (SEPP, 1972 *apud* CARLE, 1993).

O *Stückofen* é considerado um dos precursores dos altos-fornos modernos, surgiu na Alemanha em 1340 e produziu o ferro gusa que alimentou as forjas europeias até o século XVII (LANDGRAF; TSCHIPTSCHIN; GOLDENSTEIN, 2014; TYLECOTE, 1992).

As altas temperaturas alcançadas nesses altos-fornos aceleravam a difusão do carbono, oriundo do carvão vegetal no minério, resultando em uma massa esponjosa rica em carbono denominado de *ferro sujo* (*pig iron*) ou ferro gusa. Esse ferro era muito duro e poroso, não servia para a conformação, por isso, era novamente aquecido e, então, refinado por conformação nas forjas. A mistura das cinzas e do carvão reagia com a gusa incandescente, criando uma camada superficial bastante frágil que auxiliava na reação do carbono com os óxidos. Essa 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, entremado de escória era obtido (BUCHWALD; WIVEL, 1998; CHARLTON, 2012; STARLEY, 1999).

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 (CHIAVERINI, 2005; COLPAERT, 1974).

## 2 Materiais e métodos

### 2.1 Coleta e preparação das amostras

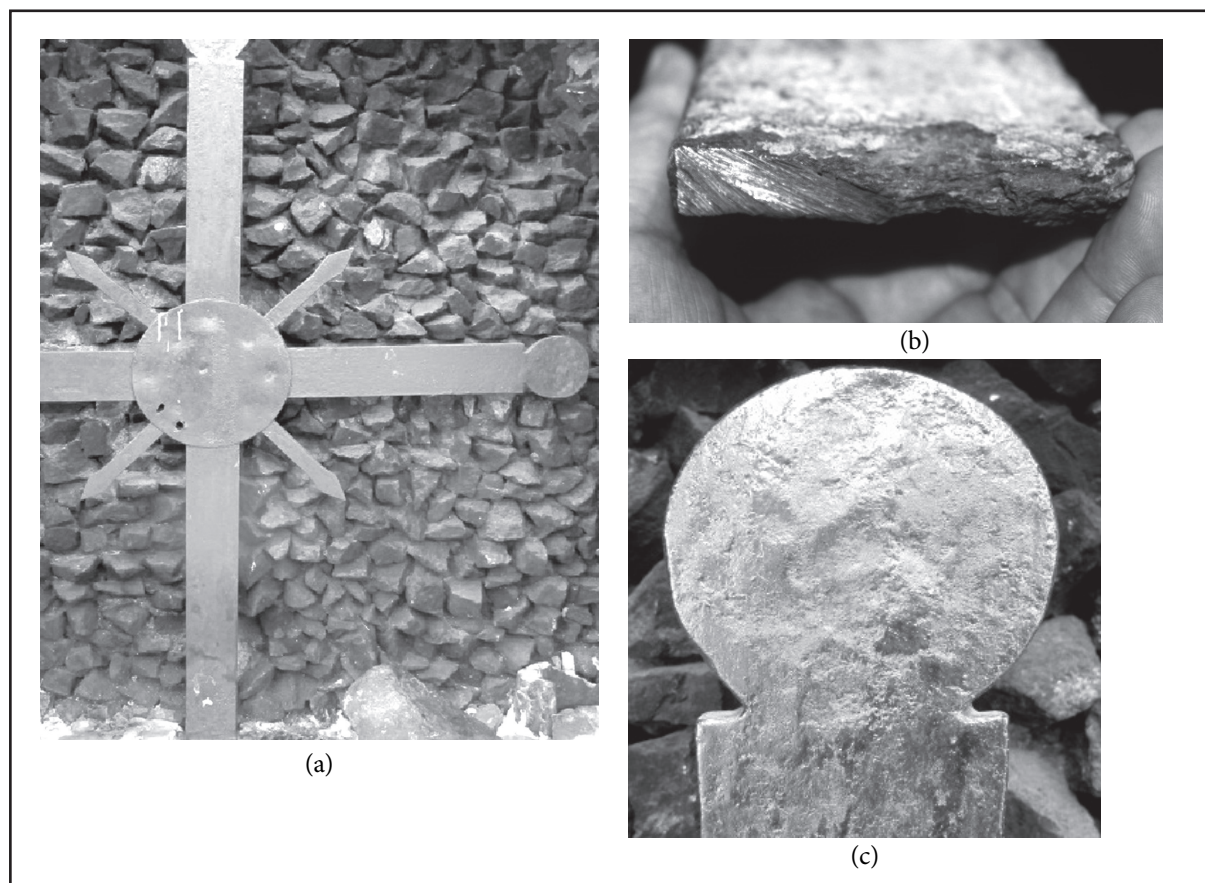
Peças arqueológicas devem-se ser manuseadas com muito cuidado, pois possuem valor inestimável, são patrimônio da sociedade e, por isso, a retirada de amostras deve

ser cuidadosamente planejada (BLAKELOCK *et al.*, 2009; BUCHWALD; WIVEL, 1998; STARLEY, 1999; TYLECOTE, 1992). Assim sendo, todas as amostras analisadas e referenciadas neste artigo foram coletadas em pontos escolhidos para evitar uma substancial alteração na estrutura estética da peça. As peças foram selecionadas de trabalhos efetivados no projeto: Arte Sacra Jesuítico-guarani da PUCRS com o Instituto do Patrimônio Histórico e Artístico Nacional (IPHAN).

A amostra retirada da base cruz, encontrada na cidade de Camaquã, foi removida com serra metálica, conforme mostra a figura 1.

Com o mesmo cuidado, foi selecionada e destacada uma lasca de uma safra, bigorna de ferreiro de uma só ponta, utilizada na Redução de São João Batista e atualmente em exposição no Museu das Missões.

Figura 1 – (a) Cruz de Camaquã em uma gruta, antes de ser resgatada; (b) Local, onde foi extraída a amostra; (c) Aspecto da superfície, com marcas indicativas de forjamento. A cruz mede 2,2 m da base ao topo e 1,11 m de um braço a outro



Fonte: Os autores (2014).



A terceira amostra metálica foi retirada de uma cruz encontrada no cemitério, pertencente ao sítio arqueológico da Redução de São João Batista, localizada no município de Entre-Ijuís (RS) e denominada, neste artigo, de Cruz das Missões. Essa cruz é dimensionalmente três vezes menor que a Cruz de Camaquã, porém apresenta forma e aspectos superficiais muito semelhantes. A cruz decora um túmulo, sem identificação, que provavelmente foi construído na época das Missões, devido a seu aspecto arquitetônico. Também, nesse caso, foi utilizada uma serra metálica, para a retirada de uma amostra da base da cruz.

Depois da coleta da amostra da base da cruz, ela foi posicionada no seu lugar de origem. O cemitério foi utilizado por padres e indígenas na época da redução, depois foi disponibilizado aos imigrantes alemães que se fixaram na região. Percorrendo os túmulos, observa-se que sua utilização, pela comunidade local, continuou até pouco tempo atrás.

Por último, retirou-se uma amostra de um resíduo de escória coletada dentro de uma cova, onde se localizava um dos altos-fornos da fundição de São João Batista e uma porção da pedra itacuru, utilizada como minério de ferro na obtenção do aço missioneiro.

Para garantir que a observação microscópica revelasse resultados confiáveis a superfície de cada amostra foi aplainada manualmente, por lixamento, com uma sequência de lixas-d'água de 400, 600, 1200, 2500 grãos/mm<sup>2</sup> e, em seguida, manualmente polidas com o auxílio de um feltro, fixo em um vidro plano, embebido com alumina (0,5 µm), diluída em água destilada (MANNHEIMER, 2002). Devido à fragilidade e às dimensões reduzidas das amostras, a preparação metalográfica foi realizada adaptando-se à norma ASTM E 3-11 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2011), para cada uma das situações.

Após o polimento, as amostras foram colocadas em um banho de ultrassom com água e álcool por três minutos e, depois secos com ar

forçado. As amostras foram analisadas *como polidas*, sem ataque químico.

Para as análises no MEV, as amostras da Cruz de Camaquã e da safra foram fixadas nos *stubs*, com fita condutora dupla face de carbono.

A amostra da Cruz das Missões, coletada no cemitério local, foi incluída em resina epóxi, antes dos procedimentos de aplainamento e polimentos, pois era muito fina para ser manuseada na preparação metalografia. As amostras da pedra itacuru e da escória foram pressionadas sobre a fita de carbono, aderida no *stub*, e, na sequência, receberam uma cobertura de ouro por *sputtering*.

## 2.2 Observações microscópicas e microanálise

Os microscópios eletrônicos de varredura utilizados para as análises foram o Phillips, modelo XL-30, e o tipo FEG (*Field Emission Gun*) da FEI modelo Inspect F50, ambos do LabCEMM – Laboratório de Microscopia Eletrônica da PUCRS. Os detectores utilizados foram três, dois deles para a formação da imagem (SE e BSE) e o terceiro, para a microanálise, por espectroscopia de energia dispersiva (EDS). O detector SE (*Secondary Electrons*) forneceu as imagens topográficas e o detector BSE (*Backscattered Electrons*), as imagens relacionadas com a composição química da amostra. A microanálise por Espectrometria de Energia Dispersiva (EDS) foi obtida com os detectores (apoll X da EDAX® e X-act da OXFORD®), instalados nos microscópios utilizados.

Importante observar que o intervalo de detecção dos elementos na microanálise por EDS, com detectores convencionais, como os utilizados neste artigo, inicia-se com o sódio (Na), cujo número atômico é Z= 11, e finaliza no urânio (U), com Z= 92. O limite de detecção é geralmente estabelecido para a concentração mínima de 1,2% para elementos leves e de 1% para os pesados. Porém, algumas vezes, o equipamento mostra resultados com concentrações inferiores a 1%, portanto, fora do limite de detecção do EDS. Nesse caso, o erro

na quantificação é elevado, e os elementos devem ser considerados apenas como existentes e os resultados como qualitativos (DEDAVID; MACHADO; GOMES, 2007).

Durante as análises com EDS nenhum elemento foi omitido do espectro, apenas o ouro da cobertura.

Os padrões utilizados (SPI 02751-AB), para calibrar o detector de EDS, encontram-se no LabCEMM da PUCRS. Os elementos utilizados foram analisados com tensão de aceleração 20 kV, contagem maior do que 20.000 pontos e tempo de captura estimada de 100 s. Os padrões utilizados para calibração foram: ( $\text{CaCO}_3$ ) para o carbono; ( $\text{SiO}_2$ ) para o oxigênio, ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) para o alumínio, ( $\text{GaP}$ ) para o fósforo, Wollastonita para o silício e o cálcio ( $\text{CaSiO}_3$ ), ( $\text{MgO}$ ) para o magnésio, ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ) para o potássio, ( $\text{BaSO}_4$ ) para o bário, perita ( $\text{FeS}_2$ ) para o enxofre, ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ) para o sódio e padrões metálicos para os elementos metálicos.

### 3 Resultados e discussão

As inclusões não metálicas em peças de aço geralmente são formadas dos seguintes óxidos:  $\text{SiO}_2/\text{FeO}$ ,  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$  e  $\text{K}_2\text{O}/\text{MgO}$ . Ocasionalmente, outros óxidos podem estar presentes em função do minério, da fonte de carbono e/ou adições realizadas no processo (BUCHWALD; WIVEL, 1998). Apesar do oxigênio ( $Z=8$ ) estar fora do limite de detecção para análise por EDS, ele será levado em consideração, devido à grande quantidade observada nas escórias, porém de forma qualitativa como os demais elementos detectados.

Quanto ao carbono que compõe com ferro a matriz das amostras metálicas, observadas nas metalografias, considerou-se o seguinte: (i) o formato e o aspecto da superfície das duas cruzes analisadas indicam que as peças foram conformadas na forja e, para que isso fosse possível, a quantidade de carbono no metal deveria ser baixa, provavelmente menor que a unidade; (ii) levando em consideração que o número atômico

do carbono,  $Z=6$ , está muito abaixo do limite inferior de detecção segura da microanálise por EDS e, estando em pequenas quantidades (pois não foi detectado), o carbono não será considerado para a discussão neste artigo.

#### 3.1 A Cruz de Camaquã

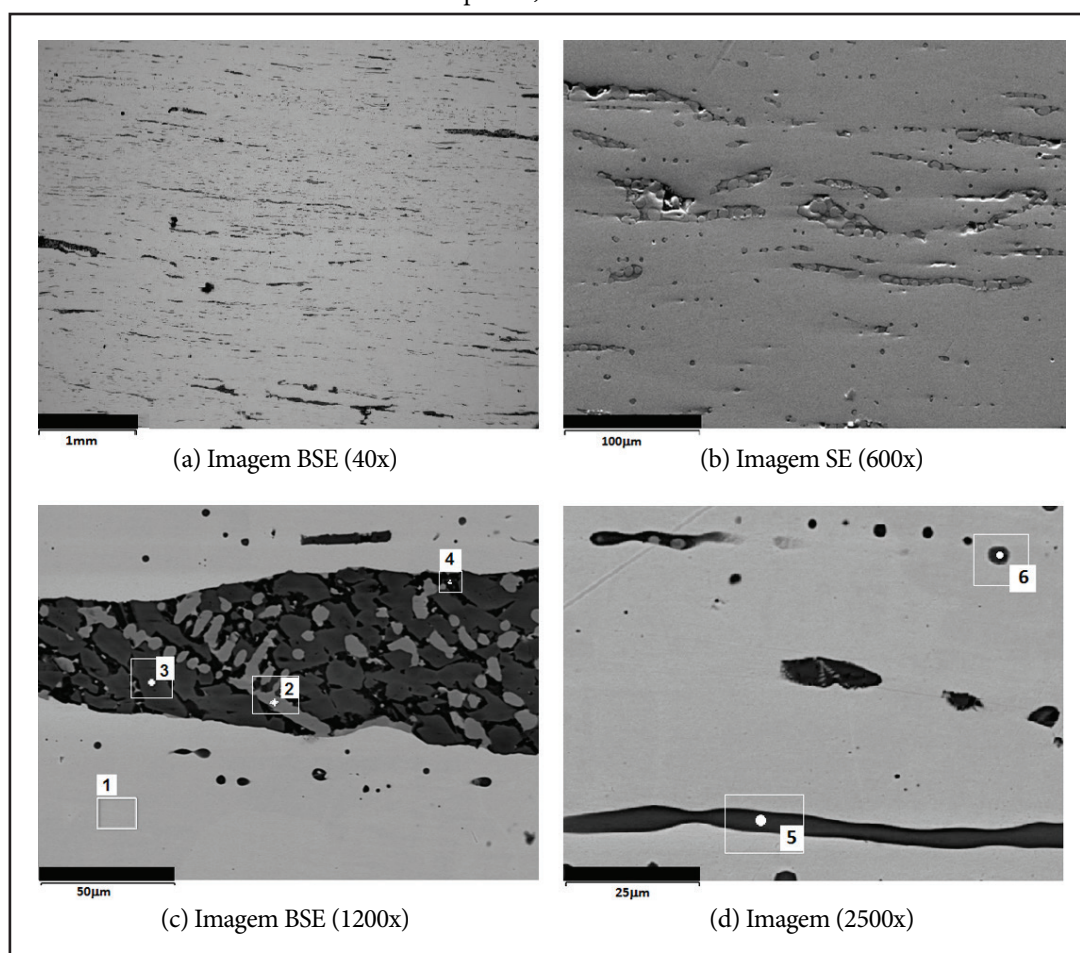
No processo de forjamento com bigorna e martelo, o aspecto superficial do forjado é sempre rugoso e ondulado. Os processos de conformação mecânica, em geral, induzem o direcionamento microestrutural das inclusões e fases presentes, indicando a direção preferencial da deformação. Além disso, as inclusões e fases presentes tendem a assumir a forma e a distribuição correspondente à quantidade de deformação sofrida pelo metal, tanto nos processos atuais de conformação mecânicas, quanto nos mais antigos (COLPAERT, 1974).

O aspecto superficial da Cruz de Camaquã, mostrada na figura 1, indica que ela foi conformada com martelo na forja. O aspecto microestrutural, mostrado na figura 2(a), comprova que o aço foi fabricado com ferro-gusa, refinado e conformado na forja, pois apresenta um grande número de inclusões direcionadas, com comprimento, variando entre 1 mm e 100  $\mu\text{m}$ .

Na figura 2(b), em maior aumento no modo SE, pode-se observar pequenas formações circulares no interior das inclusões alongadas. Na mesma figura, na imagem (c), em BSE, são observadas formações com diversos níveis de cinza dentro das inclusões, correspondendo a diferentes composições elementares, apresentadas na tabela 1.

Na figura 2, a imagem (d) mostra inclusões globulares com dimensões menores que 5  $\mu\text{m}$  e lineares maiores que 100  $\mu\text{m}$ . O resultado da microanálise por EDS (tabela 1), nos pontos assinalados na microestrutura da figura 2 (c) e (d), mostra a grande quantidade de oxigênio encontrado nas inclusões em contraponto com a matriz, indicando a presença de óxidos que são atribuídos a resíduos de escória, conforme relatado por Buchwald e Wivel (1998).

Figura 2 – Imagens da amostra da Cruz de Camaquã evidenciam detalhes aumentados e pontos, onde foi realizada a microanálise



Fonte: Os autores (2014).

A quantidade de fósforo (de 0,29%) encontrada no ponto 1 da imagem (c), na matriz, mesmo estando fora do limite de detecção do EDS, pode ser interpretado como resíduos do minério. Este comportamento pode ser explicado pela a redução incompleta do ferro-gusa e será discutida na seção 3.2.

No ponto 2, correspondendo à imagem (c) da figura 2, observam-se inclusões de formação dendríticas de óxido de ferro (FeO), denominadas de wurtzita, formadas durante a obtenção do aço. No ponto (3), observam-se inclusão de sílica (SiO<sub>2</sub>), contendo magnésio e manganês e, em (4), quantidades de silício, cálcio, enxofre, alumínio e fósforo que podem ser atribuídas ao minério e às cinzas incorporadas, durante a obtenção do aço, conforme

relata a literatura (STARLEY, 1999).

Nos pontos (5) e (6), as análises por EDS mostram que esse tipo de inclusão apresenta altas quantidades de fósforo, entre 7 e 10% em peso.

O enxofre, assim como o fósforo, cálcio, silício e alumínio, são componentes das cinzas de carvão. Nas cinzas de carvão (mineral e vegetal) analisadas no trabalho de Machado, Osório e Vilela (2014), foram encontrados os seguintes óxidos: 52,56% de SiO<sub>2</sub> no carvão mineral, contra 28,46% no carvão vegetal; 22,38% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no carvão mineral, contra 3,96% no vegetal; e 4,24% de CaO no carvão mineral, contra 39,46% no vegetal. Outros óxidos encontrados em menor quantidade foram: TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO, MgO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e SO<sub>3</sub>. O teor de fósforo (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), encontrado pela pesquisadora, no carvão

mineral, foi de 0,05%, bem menor que o encontrado no carvão vegetal de 1,29%. Por sua vez, o teor de enxofre encontrado (em  $\text{SO}_3$ ) foi mais elevado no carvão mineral (2,11%) que no vegetal (1,91%).

O fato de ser encontrada uma maior quantidade de fósforo que enxofre na microestrutura da Cruz de Camaquã reforça o indicativo de ter sido utilizado carvão vegetal na sua fabricação. Na redução do minério em São João Batista, era utilizado carvão vegetal, abundante na época, na região (SEPP, 1972 *apud* CARLE, 1993).

Observando a tabela 1, nos pontos 4, 5 e 6, correspondendo às imagens (c) e (d), nota-se que as inclusões da imagem (d), em geral, são

semelhantes, quanto à composição química, com a parte escura da inclusão mostrada na imagem (c). Ambas apresentam grandes quantidades de oxigênio e ferro, seguidos de silício, fósforo e cálcio. A grande quantidade de fósforo e silício pode ser interpretada como incorporação de escória e cinza, indicando reações de refino incompletas (BLAKELOCK *et al.*, 2009; BUCHWALD; WIVEL, 1998; FRAME, 2010; STARLEY, 1999). De maneira semelhante, a presença do cálcio, que é um auxiliar na redução do oxigênio, durante a fabricação do ferro-gusa, agindo, também, como escorificante e presente nas cinzas de carvão. Indicando, assim, refino incompleto (CAMPOS, 1983).

Tabela 1 – Análise por EDS de pontos assinalados nas imagens (c) e (d) (em % em peso).  
A média das análises realizadas em três regiões é apresentada no ponto 4

Elementos % em peso	Imagem (c)				Imagem (d)	
	1 matriz	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: Fonte: Os autores (2014).

Na forma de carbonato de cálcio, o elemento atua reagindo com as impurezas presentes, como o dióxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ), formando metassilicato de cálcio ( $\text{CaSiO}_3$ ), de menor densidade que o ferro, escorificando os silicatos, que são uma das principais impurezas do minério de ferro (CAMPOS, 1983).

### 3.2 Análises do minério e da escória

Os pesquisadores Starley (1999), Buchwald e Wivel (1998), Blakelock *et al.* (2009), Tylecote

(1992) e seus colaboradores comparam a composição química dos resíduos do minério e da escória, encontrada junto aos fornos, com a composição das inclusões encontradas, na peça, como forma de 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 do aço artesanal, permanece no sítio arqueológico, mas uma fração sempre será incorporada como inclusão no



metal, durante todas as fases de sua produção até o produto final. Quanto mais primitivo o processo, mais escórias serão incorporadas no aço na forma de inclusões (BLAKELOCK *et al.*, 2009; BUCHWALD; WIVEL, 1998; FRAME, 2010; STARLEY, 1999;).

Isso significa que, ao analisar o minério e a escória desse minério, é possível também encontrar elementos indicativos da utilização de agentes redutores, além do carvão, que certamente seriam incorporados no aço ou formariam a escória do minério. Esses elementos redutores, quando incorporados, na matriz ou nas inclusões, seriam fortes indicadores sobre as condições de obtenção do aço, tanto em relação à disponibilidade de matérias-primas, como às condições dos fornos.

Assim, ao analisar resíduos de escória e o minério utilizado em São João Batista, tem-se

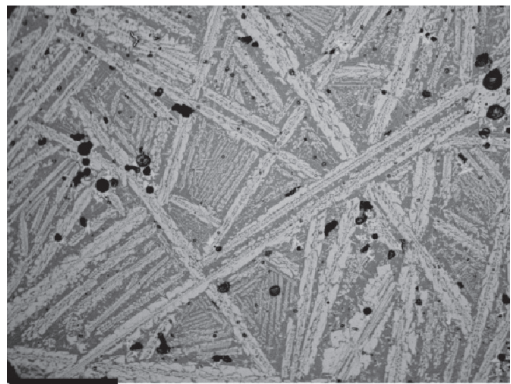
como objetivo encontrar algum elemento químico diferente dos observados na matriz e nas inclusões da Cruz de Camaquã (tabela 1), que não se fariam presentes no minério e na escória e que possa fornecer algum indicativo para descartar a hipótese de a Cruz ter sido fabricada nas Missões.

Na tabela 2 (a), a microanálise da escória e da pedra itacuru mostra grande quantidade de oxigênio, silício, alumínio e titânio, além do ferro e oxigênio.

A figura (b), da tabela 2, mostra a microestrutura típica de escória de aço, com dendritas de forma tubular sobre matriz contínua de silicatos e uma elevada profusão de dendritas menores (faialita e silicato dicálcio) nas estruturas dominantes. As dendritas menores de wurtzita apresentaram titânio, alumínio e cálcio como precipitados do magma em fusão (COSTA, 2009).

Tabela 2 – (a) Média dos elementos encontrados em uma amostra da pedra itacuru e da escória (em % em peso); (b) Imagem de escória, obtida junto ao local dos altos-fornos de São João Batista. A escala indica 1mm

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

(a)

(b)

Fonte: Os autores (2014).

O mesmo tipo de dendrita aparece na imagem da escória da Cruz de Camaquã, figura (2), imagem (c) ponto 2 (cabe destacar que, tanto a faialita, quanto a wurtzita são formações típicas encontradas em inclusões de escória de aços obtidos pelo método direto (em baixos-fornos), ou quando é utilizado o ferro gusa novo na forja (CHARLTON *et al.*, 2012).

Segundo análise apresentada na dissertação de Carle (1993), a pedra itacuru, utilizada para

obtenção do aço na Redução de São João Batista, 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.

As análises realizadas por EDS em três pontos de uma amostra da pedra itacuru, mostrada na tabela 2, comprovam a existência dos elementos descritos por Carle (1993) e

Stello (2005) para o minério, menos o fósforo, talvez devido à pequena quantidade existente, uma vez que também não foi encontrado na amostra de escória. O enxofre também não foi detectado, provavelmente devido à baixa quantidade existente.

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. Observa-se 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. Apesar de ter sido encontrado em algumas inclusões na safra e na Cruz das Missões, mostradas na sequência, não foi encontrado na matriz em nenhum dos casos analisados. O manganês, além da sua função na desoxidação do aço e modificação dos sulfetos, presentes, tem interações complexas com o carbono, formando carbonetos, dos quais o  $Mn_3C$  é o dominante. A reação com enxofre ocorre em baixas temperaturas e forma  $MnS$ , que se instala como inclusões em os aços e ferros fundidos (CHIAVERINI, 2005; COLPAERT, 1974).

A redução do dióxido de manganês ocorre nas temperaturas mais baixas na parte superior do alto-forno, através da seguinte reação:  $2MnO_2 + C \leftrightarrow 2MnO + CO_2$ , depois, em temperaturas mais altas, a redução se completa com areação:  $2MnO + C \leftrightarrow 2Mn + CO_2$ . Como não foi detectado manganês na escória, pode-se supor que ele tenha se incorporado às cinzas, formando sulfetos e ou carbonetos, uma vez que as temperaturas alcançadas pelo *Stückofen* (altos-fornos de São João Batista) não eram suficientemente altas, para a redução completa do óxido. O mesmo caso ocorre com o fósforo na redução  $P_2O_5$ , as altas temperaturas envolvidas no processo, também não são alcançados altos-fornos modernos e todo o fósforo do minério fica retido no ferro gusa.

As inclusões de escória da amostra da Cruz de Camaquã apresentam, em maior quantidade,

os seguintes elementos: silício (13,21%), manganês (4,57%) e magnésio (3,34%). As várias inclusões menores contêm grande quantidade de fósforo (aproximadamente 10%), indicando, nesse último caso, a contribuição das cinzas do carvão vegetal.

A pequena quantidade de alumínio nas inclusões da Cruz de Camaquã, em contraponto com a escória e a pedra itacuru, pode ser explicada pelo papel do alumínio como excelente escorificante. O alumínio oxida rapidamente, formando um óxido leve que tende a ficar na superfície do banho, sendo retirado durante a redução do minério. Análogo ao alumínio, o titânio um pouco mais denso também é um ótimo escorificante.

### 3.3 A análise da cruz das Missões

A figura 3 refere-se à análise metalográfica de uma amostra da Cruz das Missões, coletada no cemitério, pertencente ao sítio arqueológico de São João Batista.

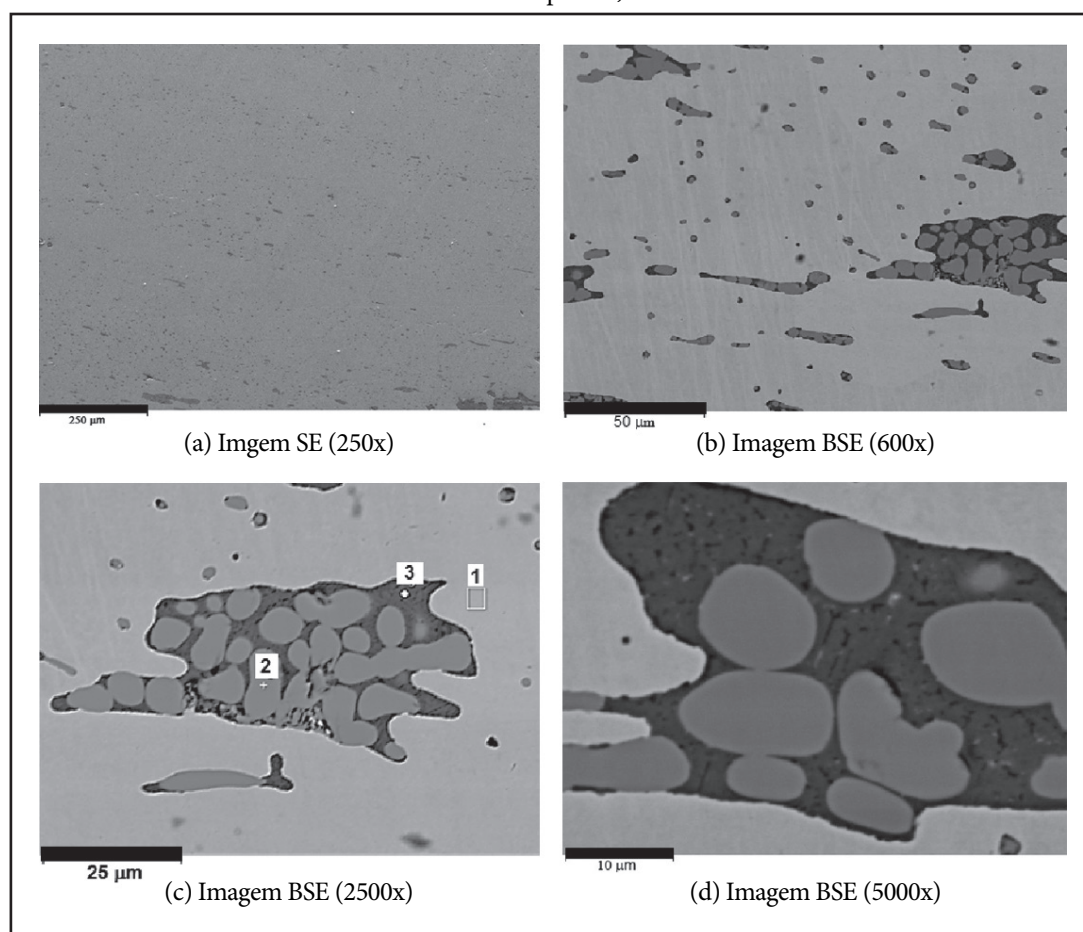
As imagens da figura 3(a) mostram inclusões típicas de ferro martelado semelhante às encontradas na Cruz de Camaquã, porém de tamanho muito menor de formato aparentemente menos alongado. Observam-se também composições diferenciadas relacionadas com os diferentes níveis de cinza, nas imagens 3(b) em BSE.

Nesse sentido, nas imagens da figura 3(b), as inclusões menores possuem dimensões entre 2 a 3  $\mu m$  e as maiores no máximo 70  $\mu m$ . Isso demonstra que o aço da Cruz das Missões é mais jovem que o aço da Cruz de Camaquã, por ser um aço mais refinado, com menos inclusões.

A tabela 3 mostra a composição química, obtida por EDS nos pontos 1, 2 e 3, analisados sobre a imagem (c) da figura 3.

A grande quantidade de oxigênio, observado nas inclusões, provavelmente forma óxidos dos tipos: óxido de ferro ( $FeO$ ), wurtzita e sílica ( $SiO_2$ ). Depois, destacam-se o silício, tântalo, cálcio, alumínio e o fósforo, presentes nas inclusões incorporadas na microestrutura do aço.

Figura 3 – Imagens das inclusões encontradas na amostra da Cruz das Missões, evidenciando detalhes aumentados e os pontos, onde foi realizada a microanálise.



Fonte: Os autores (2014).

Tabela 3 – Microanálise por EDS, realizada em uma amostra da Cruz das Missões, em pontos assinalados nos pontos 1, 2 e 3. Na região do ponto 3, foram realizadas três medidas que estão apresentadas na coluna 3 (% em peso)

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: Os autores (2014).

O tântalo detectado na inclusão da Cruz das Missões pode ter sido incorporado ao metal junto com os minérios de magnésio (Mg), manganês (Mn) ou até mesmo ferro (Fe). A ocorrência de grandes jazidas de tântalo no mundo está limitada ao Canadá e ao Brasil. O tântalo ocorre principalmente na estrutura dos minerais da série columbita-tantalita (Mg, Mn, Fe)  $(\text{Ta,Nb})_2\text{O}_6$ , presentes em rochas graníticas/pegmatitos e alcalinas. As reservas brasileiras de tântalo estão localizadas, principalmente, no estado do Amazonas (PONTES, 2010).

Rochas graníticas também são comuns no sul do Brasil, talvez não em proporções comerciais como no resto do Brasil, mas podem ter sido adicionadas no forno, junto com o minério. Por outro lado, a possibilidade de a cruz ter sido

obtida com a mistura de gusa e sucata, vinda de outros lugares do Brasil, não pode ser descartada (PONTES, 2010).

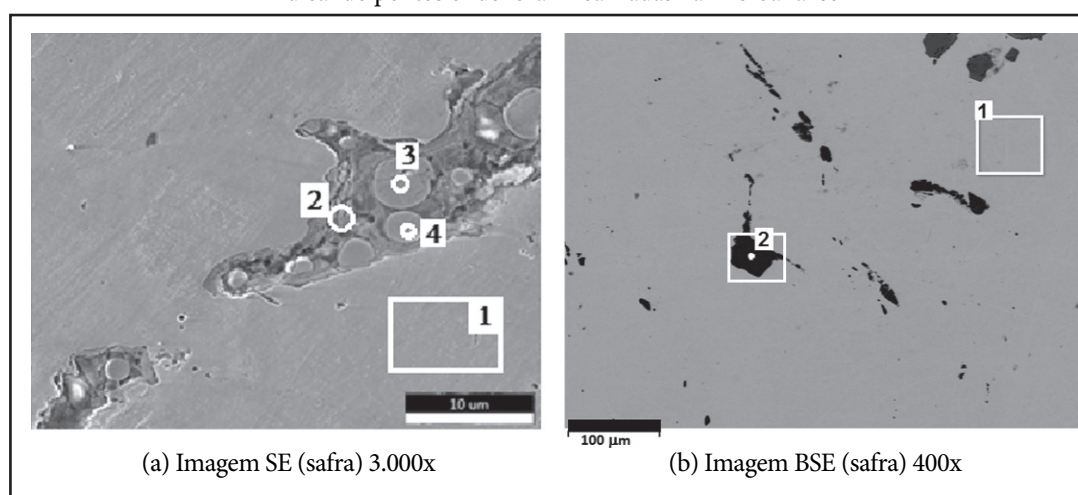
### 3.4 Análises de amostras da safra

A figura 4 apresenta duas imagens de uma amostra retirada da safra, na imagem (a) com 3.000x e em (b) com 400x. As inclusões observadas são semelhantes quanto à forma com as

inclusões encontradas na Cruz de Camaquã e das Missões, porém em quantidade inferior.

A microestrutura da safra, por sua vez, sugere que o aço foi menos trabalhado, pois as inclusões apresentam diferenças morfológicas significativas, como baixo alinhamento e menor volume que as inclusões da Cruz de Camaquã e das Missões, o que é coerente, tratando-se de uma peça volumosa como uma bigorna.

Figura 4 – Imagens das inclusões, encontradas na amostra da safra, indicando pontos onde foram realizadas na microanálise



Fonte: Os autores (2014).

Na tabela 4, verifica-se que a composição química das inclusões da safra é semelhante às encontradas

nas inclusões da amostra da Cruz de Camaquã, da Cruz das Missões, do minério e da escória.

Tabela 4 – Microanálise por EDS, realizada na amostra da safra, nos pontos indicados na figura 4

Elementos % em peso	Imagem (a)				Imagem (b)	
	1	2	3	4	1	2
O	-	29,15	25,22	26,54		45,71
Magnésio (Mg)	-	1,88	2,74	1,76		2,63
Alumínio (Al)	0,10	0,33	0,20	0,21	0,26	3,25
Silício (Si)	-	4,63	-----	0,24		17,67
Fósforo (P)	-					
Cloro (Cl)	-	-----	0,70	0,46		2,37
Enxofre (S)	-	-----	-----	-----		-----
Potássio (K)	-	-----	----	-----		2,64
Cálcio (Ca)	-	2,58	-----	-----		9,28
Manganês (Mn)	-	6,84	11,31	9,02		8,69
Ferro (Fe)	99,9	53,6	59,83	62,77	99,74	7,77

Fonte: Os autores (2014).



A matriz de aço apresenta resíduo de alumínio, apenas 0,26% (fora do limite de detecção do EDS), porém pode dar uma pista sobre a forma rudimentar de obtenção da peça, indicando redução incompleta. Observa-se uma grande quantidade de oxigênio, provavelmente incorporado ao silício ( $\text{SiO}_2$ ), cálcio ( $\text{CaO}$ ), manganês ( $\text{MnO}$ ) e alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

O potássio (K), encontrado na escória da sagra (tabela 4), típico do contato da massa metálica com as cinzas de carvão vegetal, geralmente é encontrado em amostras de aço obtidas, a partir de 1200 até o século XIX (STARLEY, 1999). Do mesmo modo, a presença do cloro (Cl), do enxofre (S) e do fósforo (P), refere-se à presença das cinzas de carvão.

Observa-se, também, alto manganês (Mn) e a presença de magnésio (Mg), semelhantes aos encontrados nas inclusões da Cruz de Camaquã. O alumínio (Al) se faz presente em quantidades maiores que as encontradas nas amostras da Cruz de Camaquã e da Cruz das Missões, outra indicação de redução incompleta.

#### 4 Conclusão

Nos relatos dos jesuítas, descritos por Carle (1993), observa-se um grande entusiasmo em relatar a evangelização dos guaranis, porém poucas considerações metalúrgicas sobre o processo de fabricação do aço. As informações técnicas não são muito claras e, às vezes, parece conflitante, por isso entender o processo de obtenção do aço nas Missões (1630-1750) requer, também, um olhar metalúrgico sobre a história.

Existem fatores que fogem do protocolo inicial, estabelecido na época, para o processo de obtenção do aço, mas que não podem ser desprezados, como a reciclagem do *ferro velho*, obtido a partir de técnicas não tradicionais. Em outras palavras, mistura do aço, vindo da Espanha ou de outras Missões com o *ferro novo*, produzido no local (CHARLTON *et al.*, 2012; TYLECOTE, 1992). A interferência de visitantes técnicos,

padres, metalúrgicos, visitando São João Batista, poderiam indicar métodos alternativos de redução e refino (Carle, 1993). Além disso, pequenas forjas acompanhavam qualquer expedição de exploradores na época, sendo ou não da igreja (MARTINÓN-TORRES *et al.*, 2012), o que conduz inevitavelmente a uma série de dúvidas em relação ao modo de fabricação de cada objeto de aço encontrado nas Reduções de São Miguel e São João Batista.

As inclusões são consideradas como o registro histórico de uma peça metálica arqueológica (STARLEY, 1999; BLAKELOCK *et al.*, 2009; FRAME, 2010; BUCHWALD; WIVEL, 1998). Apesar de serem amplamente acreditadas para fornecer dados sobre a composição do minério de origem, na maioria das vezes, são inconclusivas para datação e determinação do local exato da fabricação, contudo podem ser determinantes para descartá-las. Do mesmo modo, a morfologia e a distribuição das inclusões na microestrutura podem auxiliar a definir o método utilizado na produção do aço e a utilização ou não da forja no processo.

As amostras analisadas apresentaram matriz ferro com baixo carbono, provavelmente inferior a 1,2%, que é o limite de detecção do EDS. Os elementos químicos, encontrados na matriz, como o fósforo na Cruz de Camaquã (0,29%) e o alumínio (0,26%) na bigorna, apesar de estarem fora do limite de detecção do EDS, podem dar uma pista sobre a forma de antiquada de obtenção das peças, uma vez que revelam refino incompleto.

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. Nas amostras analisadas não foi encontrado nenhum elemento químico que descaracterize que a Cruz de Camaquã não possa ter sido obtida, a partir da redução da pedra itacuru com carvão vegetal.

A quantidade e a forma das inclusões encontradas nessa Cruz indicam que o aço foi obtido

com ferro-gusa novo, refinado e conformado na forja, alimentada com carvão vegetal e, muito provavelmente, em uma época anterior à fabricação da Cruz das Missões e da safra. É possível que o processo de redução e refino do aço tenha sido aprimorado ao longo dos 60 anos de existência da Redução de São João Batista, refletindo-se na qualidade do metal.

Diante do exposto, é importante ressaltar que as análises realizadas foram inconclusivas, quanto à época e o local exato de manufatura da Cruz de Camaquã, mas indicaram o caminho a ser trilhado. Contudo, as análises, realizadas com as amostras coletadas nesta pesquisa, revelam que a Cruz de Camaquã encontrou condições para ter sido fabricada com aço produzido nos altos-fornos que foram construídos pelo Padre Sepp.

#### Referências

- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E3-11**: standard guide for preparation of metallographic specimens. West Conshohocken, 2011. p. 1-12.
- BARCELOS, A. F. **Espaço & arqueologia nas missões jesuíticas**. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2000.
- 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.
- 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.
- CAMPOS, V. F. **Tecnologia de fabricação do aço**. Belo Horizonte: UFMG, 1983. v. 1.
- CARLE, C. B. **Metalurgia nas Missões**: uma introdução. 1993. Dissertação (Mestrado em História) – Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1993.
- 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.
- CHIAVERINI, V. **Aços e ferros fundidos**. 7. ed. São Paulo: A.B.N., 2005.
- 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.
- COLPAERT, H. **Metalografia dos produtos siderúrgicos comuns**. 3. ed. São Paulo: Edgar Blücher, 1974.
- COSTA, H. M. Os Escoriais de Moncorvo. **Ciência Tecnologia dos Materiais**, Lisboa, v. 21, n. 3-4, jul. 2009. Disponível em: <[http://www.scielo.gpeari.mctes.pt/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0870-83122009000200010&lng=pt&nrm=iso](http://www.scielo.gpeari.mctes.pt/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0870-83122009000200010&lng=pt&nrm=iso)>. Acesso em: 23 ago. 2014.
- CUSTÓDIO, L. A. B. **Missões Jesuíticas, arquitetura e urbanismo**. 2013. Disponível em: < <http://www.igtf.rs.gov.br/wp-content/uploads/2012/05/As-Miss%C3%B5es-Jesu%C3%ADticas-Arquitetura-e-Urbanismo.pdf>>. Acesso em: 24 maio 2014.
- DEDAVID, B. A.; MACHADO, G.; GOMES, C. I. **Microscopia eletrônica de varredura**: aplicações e preparação de amostras, e-books. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007. Disponível em: <<http://www.pucrs.br/edpucrs/online/microscopia.pdf>>. Acesso em: 28 maio 2014.
- 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.
- KERN, A. A. **Missões**: uma utopia política. Porto Alegre: Mercado Aberto, 1982.
- 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: <<http://www.pmt.usp.br/notas/notas.htm>>. Acesso em: 24 maio 2014.
- MACHADO, J.; OSÓRIO, E.; VILELA, A. C. F. **Avaliação da reatividade do carvão vegetal, carvão mineral nacional e mistura visando a injeção em altos-fornos**. 2014. Disponível em: <<http://www.portalsatc.com/site/adm/arquivos/10744/030520121701274.PDF>>.

Acesso em: 10 jan. 2015.

MANNHEIMER, W. A. **Microscopia dos materiais**. São Paulo: Sociedade Brasileira de Microscopia Eletrônica e Microanálise; Rio de Janeiro: E-papers, 2002.

MARTINÓN-TORRES, M. *et al.* Metallic encounters in Cuba: the technology, exchange and meaning of metals before and after Columbus. **Journal of Anthropological Archaeology**, v. 3, n. 4, p. 439-454, 2012.

PALANIVEL, R.; MEYVEL, S. Microstructural and microanalytical study-(SEM) of archaeological pottery artefacts. **Romanian Journal Physics**, v. 55, n. 3-4, 333-341, 2010.

PONTES, P. E. **Tântalo**. 2010. Disponível em: <[https://sistemas.dnpm.gov.br/publicacao/mostra\\_image.asp?IDBancoArquivoArquivo=5491](https://sistemas.dnpm.gov.br/publicacao/mostra_image.asp?IDBancoArquivoArquivo=5491)>. Acesso em: 15 maio 2014.

PORTO, A. A. **História das Missões Orientais**

**do Uruguai**. Rio de Janeiro: Imprensa Nacional, 1943. p. 416-417.

PORTO ALEGRE. **Câmara de Vereadores**. Ata da sessão realizada em julho de 1857. Porto Alegre, 1857. p. 41-43.

SANTOS, C. R. Turismo histórico na região transfronteiriça das Missões/Misiones. **Confins**, n.18, 2013. Disponível em: <<http://confins.revues.org/8501>>. Acesso em: 15 maio 2015.

STARLEY, D. Determining the technological origins of iron and steel. **Journal of Archaeological Science**, v. 26, n. 8, p. 1127-1133, 1999.

STELLO, V.F. **Sítio Arqueológico de São Miguel Arcanjo**: avaliação conceitual das intervenções 1925-1927 e 1938-1940. 2005. 179 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2005.

TYLECOTE, R. F. **A history of metallurgy**. London: University College London, 1992.

