CARACTERIZAÇÃO DE UMA MOEDA PORTUGUESA PROVENIENTE DA *VILLA* ROMANA DE SÃO PEDRO, EM FRONTEIRA (ALENTEJO, PORTUGAL)

Artigo submetido em Julho de 2008
e aceite em Março de 2009

A. L. MATA [1] [*], M. SALTA [2], M. NETO [1, 3], M. H. MENDONÇA [1] e I. T. FONSECA [1]

Resumo

O presente artigo reporta um estudo sobre uma moeda portuguesa, o Real Branco de D. João I, datável entre 1415 e 1433, encontrada durante as escavações arqueológicas na *villa* romana de São Pedro, em Fronteira (Alentejo, Portugal). A composição e morfologia das patinas, bem como a composição da liga utilizada no fabrico da moeda, foram analisadas utilizando apenas técnicas não destrutivas, nomeadamente, microscopia óptica (MO), microscopia electrónica de varrimento (MEV), espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX) e difracção de raios-X de pós (DRX). Os resultados foram coerentes com a informação histórica.

Palavras-Chave: Real Branco, Patina, Microscopia Óptica, Microscopia Electrónica de Varrimento, Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X, Difracção de Raios-X de Pós

CHARACTERIZATION OF A PORTUGUESE COIN FROM THE ROMAN *VILLA* OF SÃO PEDRO, IN FRONTEIRA (ALENTEJO, PORTUGAL)

Abstract

This paper reports data from a study carried out on a portuguese coin, the Real Branco from D. João I, found in the archaeological site of the Roman *Villa* of São Pedro, in Fronteira (Alentejo, Portugal).

Characterization of the corrosion products, surface morphology and elemental composition of the coin was performed using non-destructive techniques, namely optical microscopy (OM), scanning electron microscopy coupled with energy dispersive spectroscopy (SEM-EDS) and powder X-ray diffraction spectroscopy (XRD).

The obtained results were consistent with the historical data.

Keywords: "Real White", Patina, Optical Microscopy, Scanning Electron Microscopy, Energy Dispersive Spectroscopy, Powder X-ray Diffraction

1. INTRODUÇÃO

A protecção e conservação do património cultural, nomeadamente de objectos metálicos, pressupõe o conhecimento da composição dos produtos resultantes da interacção do objecto com o meio, bem como da composição da liga e das características do meio ambiente. Objectos arqueológicos enterrados no solo durante séculos apresentam, muitas vezes, uma camada espessa de produtos de corrosão (patina) sobre o substrato, que, não sendo estável, poderá conduzir à destruição parcial ou total do objecto metálico.

Diferentes técnicas para analisar a patina e a composição de ligas têm vindo a ser reportadas na literatura [1-8]. Microscopia óptica (MO), microscopia electrónica de varrimento (MEV), espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX), espectroscopia de raios-X fotoelectrónica (XPS), difracção de raios-X (DRX), espectroscopia de Raman e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) são algumas das técnicas utilizadas na caracterização da morfologia

[1] Centro de Ciências Moleculares e Materiais (CCMM), Departamento de Química e Bioquímica, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, Campo Grande, Ed. C8, 1749-016 Lisboa, Portugal.
[2] Laboratório Nacional de Engenharia Civil (LNEC), Av. do Brasil, 101, 1700-066 Lisboa, Portugal.
[3] Departamento de Química Agrícola e Ambiental, Instituto Superior de Agronomia, Universidade Técnica de Lisboa, Tapada da Ajuda, 1349-017 Lisboa, Portugal.
[*] A quem a correspondência deve ser dirigida, e-mail: almata@portugalmail.pt

e natureza das patinas, na análise da composição elementar da liga e produtos de corrosão, e na identificação de compostos cristalinos.

No presente artigo são apresentados os resultados de um estudo sobre uma moeda portuguesa, o Real Branco de D. João I, datável entre 1415 e 1433, encontrada na *villa* romana de São Pedro, em Fronteira (Alentejo, Portugal). De modo a preservar totalmente o exemplar, a análise foi realizada utilizando apenas técnicas não-destrutivas.

2. CONTEXTUALIZAÇÃO HISTÓRICA E CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS

Segue-se uma breve descrição da moeda estudada e da sua contextualização histórica [9-13]. São mencionadas as técnicas utilizadas na caracterização da composição da patina e da liga. Todas as técnicas utilizadas são não-destrutivas, preservando totalmente o exemplar estudado.

2.1. O Real Branco

Na Tabela 1 são apresentadas as principais características da moeda, objecto do presente estudo. Na Fig.1 apresentam-se as fotografias do anverso e reverso da moeda, obtidas com uma câmara digital Nikon Coolpix 4600.

O Real Branco é uma moeda portuguesa fabricada com uma liga de bolhão (cobre e prata). É datável do reinado de D. João I, o décimo rei de Portugal e fundador da dinastia de Avis. Com o objectivo de aumentar a receita para fazer face às grandes despesas com as guerras com Castela, às crises internas e à conquista das primeiras colónias em África, o monarca promoveu o enfraquecimento da moeda, primeiro aumentando a percentagem de metal vil na liga e depois pela redução do seu peso.

Tipologicamente, o Real Banco foi uma moeda homogénea ao longo de toda a sua existência: o tema central do anverso foi sempre a sigla real coroada (Y), em campo limitado por legenda bíblica, desenvolvida em duas coroas de círculo concêntrico. O tema do reverso é constituído por um arranjo de cinco quinas em forma de cruz, dentro de uma moldura gótica circundada pela legenda que declara sob formas abreviadas o nome e títulos do monarca. Infelizmente, o exemplar não permite a leitura das legendas devido ao seu estado de conservação.

A moeda foi encontrada durante os trabalhos arqueológicos de escavação que têm vindo a decorrer desde o ano de 2000 no sítio arqueológico denominado por Monte de São Pedro, situado na Herdade das Ferrarias, freguesia de Cabeço de Vide, concelho de Fronteira e distrito de Portalegre [14-15]. Este sítio compreende uma extensa *villa* romana com reocupação posterior por construção de uma igreja medieval, actualmente em estado de ruína. O local foi durante anos uma área de produção agrícola e pecuária, tendo sido integrado na Carta Arqueológica do concelho de Fronteira [14].

Os trabalhos de escavação têm decorrido em dois pontos: um, centrado numa área de armazéns designada por São Pedro (SPD), e o outro na zona das ruínas da igreja medieval designada por Igreja de São Pedro (ISP) (Fig. 2). Pensa-se que a primeira zona fosse uma área secundária destinada ao armazenamento de produtos e, como tal, integrada na *pars rústica da villa*. Nesta zona, foram já descobertos um tanque, compartimentos murados organizados em torno de um pátio central, alguns pavimentos em cerâmica moída *cocciopesto* e um corredor colunado.

A Igreja é um edifício medieval em ruínas, situado sobre os vestígios romanos subjacentes, não existindo quaisquer dados sobre a sua construção, evolução ou abandono. Parece, no entanto, corresponder ao modelo de igrejas rurais Pós-Reconquista que se encontram nesta região, podendo

Tabela 1 - Identificação e caracterização do Real Branco

Designação (*)	Leitura / Descrição		Tipo	Reinado	Centro emissor	Datação	Peso (g)	Diâm. (mm)
	Anverso	Reverso						
ISP 6-05 EU.50	Ilegível; Y coroado tendo, do lado esquerdo um L, e do lado direito, um ponto; coroa com um ponto do lado direito	Ilegível; Quinas dentro de uma cercadura dupla quadrilobada, cantonadas por rosetas	Real Branco	D. João I	Lisboa	1415-1433	1,4	21,5

(*) ISP - Local arqueológico: Igreja de São Pedro; 6-05: 6ª campanha de 2005; EU.50: Unidade estratigráfica 50.



Fig. 1 - Fotografias do anverso a) e reverso b) do Real Branco.

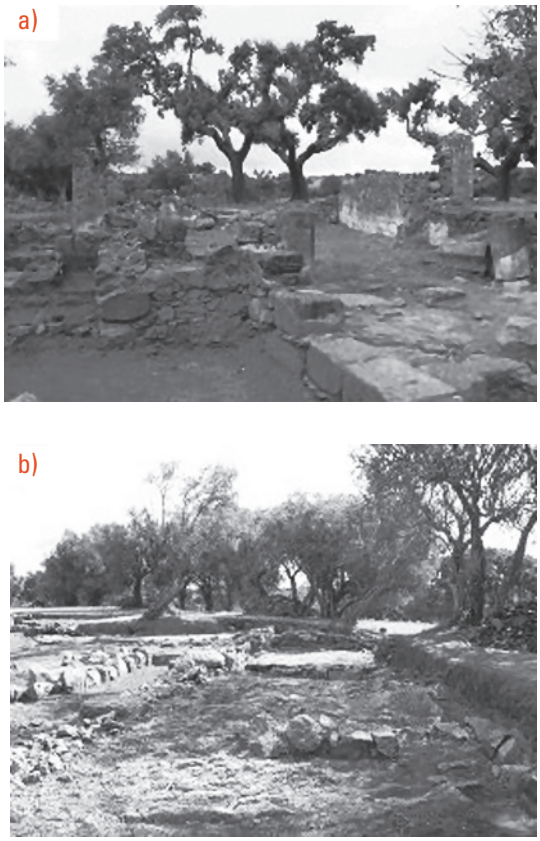


Fig. 2 - Fotografias de: a) ruínas da igreja de São Pedro (ISP) e b) zona dos armazéns de São Pedro (SPD).

ser datada pelos séculos XIII/XIV. O Real Branco foi encontrado no sector ISP, durante a 6ª campanha do ano de 2005, na unidade estratigráfica 50 (ISP 6-05 UE50).

2.2. As técnicas

Um microscópio óptico CARL ZEISS, modelo AXIOSTAR, equipado com uma câmara fotográfica digital Sony® Cyber-Shot, permitiu a obtenção de imagens com uma ampliação de 10x100. Os estudos de MEV-EDS foram realizados mediante o uso de um microscópio electrónico JEOL, modelo JSM-6400, com um microanalisador INCA X-Sight da Oxford Instruments.

A análise do solo foi realizada utilizando métodos padronizados, reportados na literatura [16-18], nomeadamente, o método de Lakanen e Ervio para a análise do Fe, Cu, Zn e Mn totais; o método de Egner–Rhiem para análise do fósforo na forma de P_2O_5, e de potássio na forma de K_2O, e o método de Strohlein para análise da matéria orgânica. A resistividade foi medida em solo saturado com água destilada sendo utilizado um medidor de impedâncias da Electro-Scientific Industries, Portland, Orégon, USA. Um aparelho de pH, Meterlab® PHM 201 da Radiometer foi usado para medir o pH do solo em água e um multímetro digital, modelo 8600A, da Fluka foi usado para medir o potencial redox, sendo constituída uma célula com um eléctrodo de platina (sensor) e um eléctrodo de referência, Ag|AgCl | 3M KCl da Metrohm. Uma ponte salina estabelecia o contacto entre o solo e a solução do eléctrodo de referência, tendo o equilíbrio sido alcançado ao fim de 1 hora.

Os espectros obtidos permitiram reunir uma série de dados identificativos dos elementos presentes no metal-substrato e patina, ao mesmo tempo que a análise semi-quantitativa contribuiu para a diferenciação entre os elementos presentes em maior quantidade e os que ocorrem apenas em pequenas percentagens de peso.

Para a identificação de produtos cristalinos foi utilizado um difractómetro de raios-X, modelo Philips PW1710, com aquisição automática de dados (APD Philips v3.6B), equipado com um monocromador curvo de cristal de grafite, acoplado a um goniómetro vertical PW1820 (geometria de Bragg-Bretano) com a radiação $K\alpha_1$ de uma ampola de cobre (λ=1,5406 Å) operando a 40 kV e 30 mA. A calibração do difractómetro foi efectuada com o padrão de silício e os difractogramas foram registados numa escala de 2θ de 5 a 95°, à velocidade de 1,25°/minuto.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Análise do solo

Foi feita a análise de uma amostra do solo onde foram encontradas as moedas, cujos resultados são apresentados na Tabela 2.

Da análise dos dados da Tabela 2 concluiu-se que a solução resultante da lavagem do solo é aproximadamente neutra (pH 6,5), rica em P, K e Fe. Apresenta uma condutividade baixa ($\rho<5x10^3$ Ω cm) e um potencial redox de *ca* +250 mV *vs* EPH. Estes valores estão de acordo com a norma DIN 50929 [19], sendo valores característicos de um solo de baixa agressividade.

3.2. Morfologia da superfície da moeda

Por observação à lupa binocular diferenciam-se três zonas distintas em termos de cor e aparência. Na superfície original com um brilho metálico dourado, sobrepõe-se uma patina em tons de castanho e cinzento, pouco densa, uniforme e bastante aderente ao substrato. Por outro lado, sobre esta patina, surgem aleatoriamente alguns produtos de cor castanha, muito frágeis, pulverulentos e de fácil remoção. Na superfície da moeda com decoração relevada é mais facilmente visível o característico brilho metálico dourado correspondente à superfície original; contrariamente, na superfície lisa, não relevada, predomina a patina homogénea de tons cinzento e

Tabela 2 - Características de uma amostra do solo do sítio arqueológico de São Pedro.

ρ	pH	E_{redox}	[Fe]t	[Cu]t	[Zn]t	[Mn]t	[P]as	[K]as
(Ω cm)		V *vs* Ag/AgCl	(mg Kg^{-1})					
$2,45x10^3$	6,5	+0,050	184	16	9	287	1179	520

as - assimilável; t - total.

castanho. As zonas em tom castanho estão muito provavelmente associadas a grãos de terra provenientes do solo e quase mineralizados durante os séculos de permanência da moeda no solo. Na Fig. 3 são apresentadas fotografias da superfície da moeda.

3.3. Estudos em microscopia electrónica

Nas Figs. 4, 5 e 6 apresentam-se as imagens de microscopia electrónica (MEV), estando assinaladas as zonas analisadas por espectroscopia de energia dispersiva.

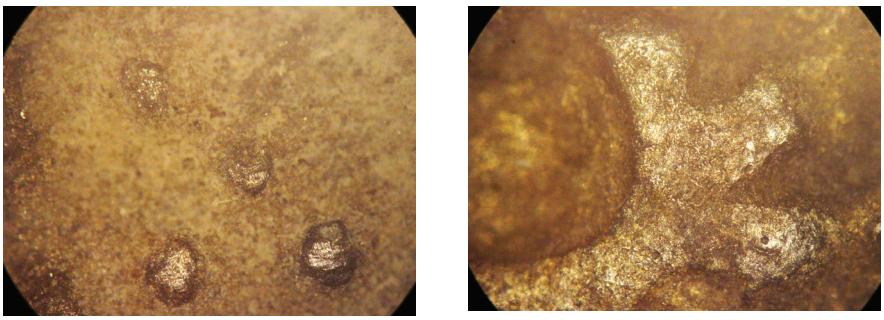
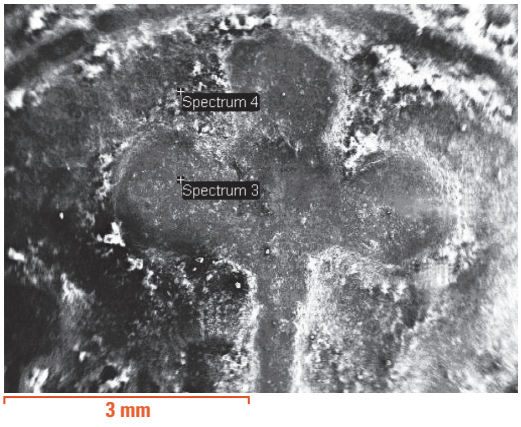


Fig. 3 - Fotografias do Real Branco obtidas por microscopia óptica.

a)



b)

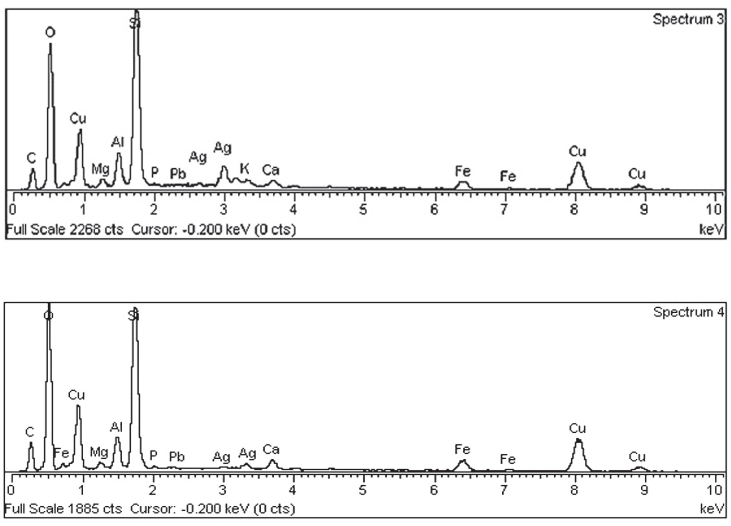


Fig. 4 - a) Micrografia da superfície do anverso do Real Branco; b) espectros de EDX das zonas 3 e 4.

Na Tabela 3 apresentam-se resultados desta análise semi-quantitativa das zonas assinaladas na imagem de MEV. A micrografia revela diferenças na morfologia; contudo os espectros das duas zonas analisadas revelam apenas pequenas diferenças no que se refere à percentagem em Ag (mais elevada na zona 3 e mais baixa na zona 4).

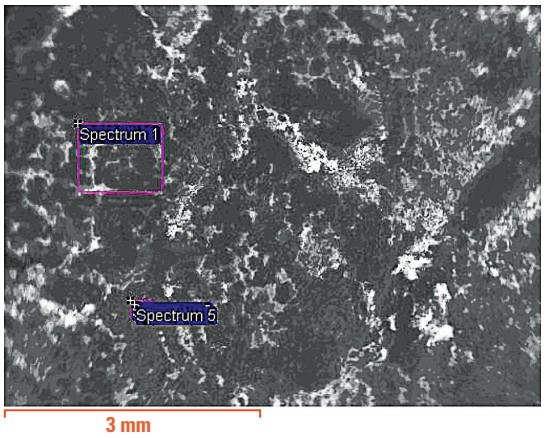
De acordo com os espectros da Fig. 5b, as zonas 1 e 5 mostram picos associados ao Cu e à Ag, que são muito maiores na zona 5.

Da análise da Tabela 3 pode concluir-se que a superfície do anverso do Real Branco apresenta uma composição ligeiramente diferente apenas no que se refere à percentagem de Ag (cerca de 0,6% na zona 4 e de 7% na zona 3), pelo que existe uma relativa homogeneidade no que diz respeito à composição da camada superficial, apesar de as fotografias terem revelado zonas de cores distintas. De facto, a zona 3 corresponde a uma área de brilho metálico, enquanto a zona 4 apresenta uma patina em tons castanho e cinzento.

As percentagens dos outros elementos são idênticas em todas as zonas analisadas. A presença de Fe pode dever-se à dissolução de alguns materiais, dado que foram encontrados pregos e alguns elementos de escória, como pingos de fundição. O Mg, P, Al, K e Ca, bem como o C entram na composição do solo. A elevada percentagem de O sugere que os produtos de corrosão sejam essencialmente óxidos.

Os espectros de EDX da superfície da patina em tons castanho e cinzento numa zona da moeda sem relevo, correspondentes às zonas 1 e 5 da micrografia apresentada na Fig. 5a, revelam, para a zona 5, quando compa-

a)



b)

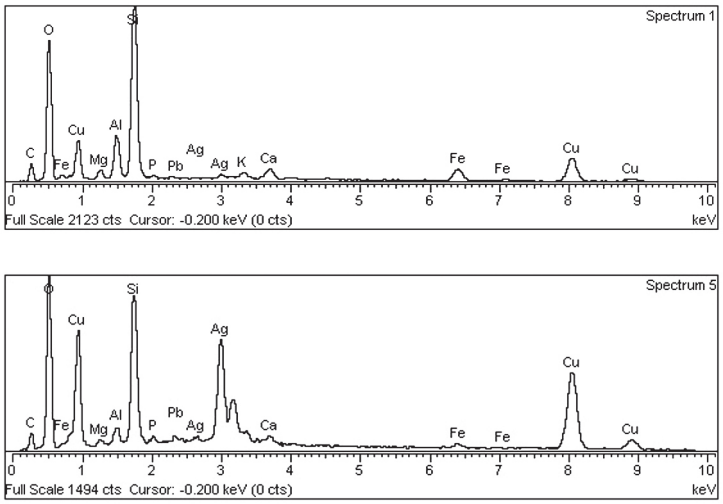
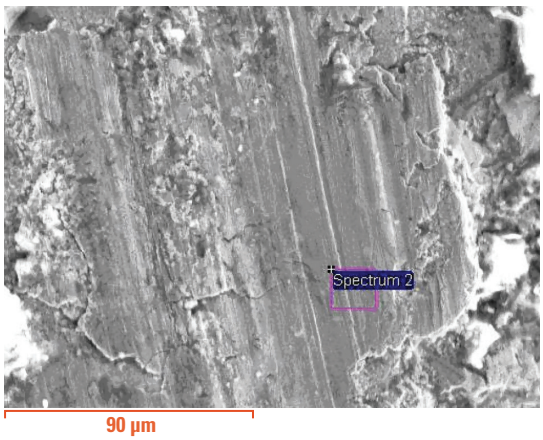


Fig. 5 - a) Micrografia da superfície da patina em tons castanho e cinzento numa zona da moeda sem relevo; b) espectros de EDX das zonas 1 e 5.

a)



b)

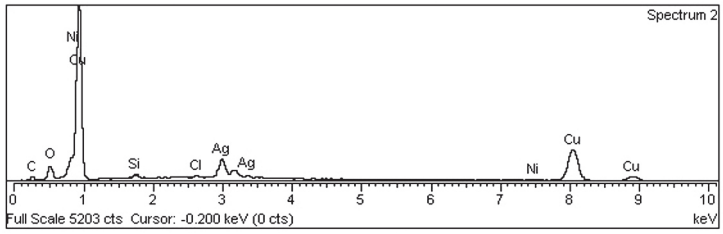


Fig. 6 - a) Micrografia da superfície do Real Branco numa zona mais próxima do substrato; b) espectro de EDX da zona 2.

rada com as zonas 1 e 4, maiores percentagens de Cu e Ag.

Os espectros de EDX apresentados na Fig. 6b, correspondentes à composição do Real Branco numa zona mais próxima do substrato, permitem identificar valores muito próximos da composição real da liga, na medida em que as percentagens dos elementos provenientes da interacção com o solo são diminutas, situando-se os valores de Cu e Ag entre 74% e 77%, e entre 12% e13%, respectivamente.

Os resultados obtidos por MEV-EDX vão de encontro aos dados recolhidos na pesquisa bibliográfica, indicativos de que o Real Branco é uma moeda constituída por uma liga de cobre e prata (conhecida na época como liga de bolhão). As patinas parecem ser constituídas essencialmente por compostos de cobre e prata em que as percentagens de prata variam entre 1% e 25%, e de cobre entre 15% e 75%. Relativamente ao Si, este elemento regista valores entre 10% e 19% nos primeiros dois conjuntos de espectros, enquanto o Fe apresenta percentagens entre 1% e 9% e o Al entre 1% e 4%.

3.4. Estudos de DRX

O difractograma de raios-X de pós para o Real Branco é apresentado na Fig. 7.

Os compostos cristalinos identificados foram: um óxido de silício (SiO_2) e um óxido de chumbo e alumínio ($Pb_2Al_2O_5$), compostos formados a partir de elementos presentes no solo (Si e Al) e de Pb que possa ter resultado da corrosão de algum objecto metálico ou de material associado ao uso de armas. Identificou-se a cuprite, Cu_2O, que foi provavelmente o primeiro composto a formar-se, devido à dissolução selectiva do cobre face à prata.

4. CONCLUSÕES

- O solo do local arqueológico é um solo arenoso que apresenta valores elevados para os seguintes elementos: P, K, Mn e Fe, respectivamente, 1179, 520, 287 e 184 mg Kg^{-1}. De notar

Tabela 3 - Composição elementar semi-quantativa das patinas e do subtrato do Real Branco resultante da análise de MEV-EDX (valores em %).

Espectros	C	O	Mg	Al	Si	Cl	Ni	P	K	Ca	Fe	Cu	Ag
Fig. 4													
3	13	37	0,7	3	16	-	-	-	0,6	1	5	16	7
4	18	38	0,6	3	15	-	-	-	0,7	1	6	17	0,6
5	16	37	0,5	2	16	-	-	0,6	0,6	1	5	19	3
6	12	39	0,7	3	17	-	-	-	0,9	1	6	17	2
Fig. 5													
1	14	38	0,9	4	18	-	-	0,4	1	2	8	13	1
4	19	38	---	3	16	-	-	-	0,9	1	4	16	-
5	5	34	0,5	1	10	--	--	0,6	--	0,7	1	24	23
Fig. 6													
2	5	7	-	-	0,9	0,3	0,9	-	-	-	-	74	12

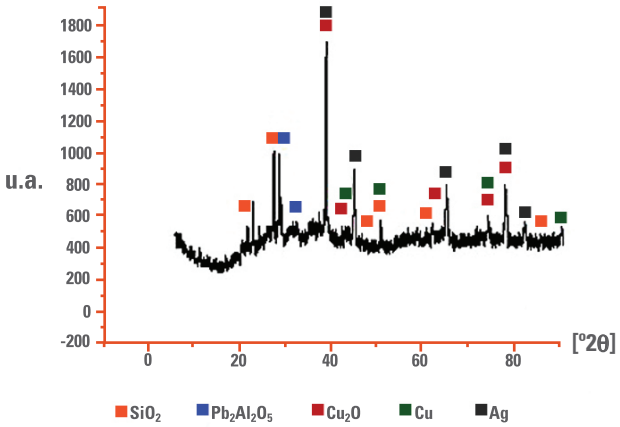


Fig. 7 - Difractograma do Real Branco.

que naquele local arqueológico foram encontrados restos de ossadas, pelo que a quantidade elevada de P pode resultar da contaminação do solo. Pequenas concentrações de Cu e Zn, 16 e 9 mg Kg^{-1}, respectivamente, são resultantes possivelmente da dissolução selectiva de outros objectos metálicos situados nas imediações; um valor de pH quase neutro (6,5), um potencial redox de +0,250 V *vs* EPH e uma condutividade inferior a 5000 Ω cm foram registados. De acordo com a norma DIN 50929 trata-se de um solo de baixa agressividade.

- A observação visual e fotográfica da moeda revelou um bom estado de conservação, apenas evidenciando algum desgaste no rebordo, na legenda e nos motivos em relevo.
- Os elementos constituintes da patina identificados por MEV-EDX foram: C, O, Cu, Ag, Si, Fe, Al, e Ca. Em quantidades menores do que 1%, identificou-se Mg, K e P.
- Da análise de EDX de zonas mais próximas do substrato concluiu-se que a liga de fabrico da moeda é uma liga de Cu-Ag, com os valores máximos de 77% de Cu e 13% de Ag.
- De acordo com a termodinâmica e tal como reportado na literatura, o primeiro composto cristalino a formar-se deverá ser a cuprite, surgindo depois um óxido de alumínio e chumbo e um óxido de silício, ambos os compostos certamente relacionados com a prolongada interacção do exemplar da moeda com o solo.

Agradecimentos

Agradece-se à Câmara Municipal de Fronteira, na pessoa do Dr. André Carneiro, o ter facultado a moeda pertencente ao espólio da Reserva de Arqueologia de Fronteira. À Paula Menezes e à Susana Couto agradece-se o apoio dado nos estudos de MEV-EDX e DRX. À Unidade de Química Ambiental do ISA pela realização de análises de solos.

Referências

[1] M. Serghini-Idrissi, M. C. Bernardi, F. Harrif, S. Joiret, K. Rahmouni, A. Srhiri, H. Takenouti, V. Vivier and M. Ziani, *Electrochim. Acta*, 50, 4699 (2005).
[2] H. Ling, Z. Qingrong and G. Min, *Corros. Sci.*, 49, 2534 (2007).
[3] D. Scott, *JAIC*, 33 (1), 1 (1994).
[4] L. Robbiola, J-M. Blengino and C. Fiaud, *Corros. Sci.*, 40, 2083 (1998).
[5] G. Ingo, S. Balbi, T. De Caro, I. Fragalà, E. Angelini and G. Bultrini, *Appl. Phys. A-Mater.*, 83, 493 (2006).
[6] J. Cabral e J. M. Peixoto (Métodos não destrutivos de análise química de moedas) NVMMVS (2ª série), VII/VIII, Porto (1984-1985).
[7] J. Cabral e M. Marques (Análise de moedas de bolhão de D. Fernando por espectrometria de fluorescência de raios X), O Arqueólogo Português (série IV), Museu Etnográfico Português, Lisboa, (1) 391 (1983).
[8] J. Cabral, A. Possolo e M. Marques, *Archaeometry*, 21, 219 (1979).
[9] A. Teixeira de Aragão (Descrição Geral e Histórica das moedas cunhadas em nome dos Reis, Regentes e Governadores de Portugal), Tomo I, Imprensa Nacional, Lisboa (1877).
[10] M. Marques (História da moeda medieval portuguesa), Instituto de Sintra, Sintra (1996).
[11] M. Marques (Introdução à Numismática), Publicações Dom Quixote, Lisboa (1982).
[12] N. Portugal (D. João I: Regência e Reinado), *in* Moedas Portuguesas da Época dos Descobrimentos, Colecção do Museu Histórico Nacional 1383/1583, Museu Histórico Nacional, Rio de Janeiro, p. 31 (2000).
[13] J. Ferraro Vaz (Livro das moedas de Portugal). Vol. I e II, Braga (1969).
[14] A. Carneiro (Carta Arqueológica do Concelho de Fronteira), Edições Colibri, Lisboa (2005).
[15] A. Carneiro (Povoado Romano no Actual Concelho de Fronteira), Edições Colibri, Lisboa (2004).
[16] M. Le Roy Jackson and P. Barak (Soil Chemical Analysis: Advanced Course), Libraries Parallel Press, UW Madison, USA (2005).
[17] S. Bradford (Practical Handbook of Corrosion Control in Soils) CASTI Publications, Edmonton, Canada (2002).
[18] C. G. Kowalenko (Soil sampling and methods of analysis) MR Carter Editor, Canadian Society of Soil Science, Lewis Publications, Ottawa (1993).
[19] DIN 50929, Part 3: 1985 (Corrosion of metals; probability of corrosion of metallic materials when subject to corrosion from the outside; buried and underwater pipelines and structural components) German National Standard (1985).