MECANISMO DE CORROSÃO EM NUMISMAS DE ÉPOCA ROMANA PROVENIENTES DA SENHORA DO CASTELO

Artigo submetido em Maio de 2009
e aceite em Julho de 2009

C. M. B. MARTINS[1][2][*] e J. I. MARTINS[1]

Resumo

Os produtos de corrosão desenvolvidos em moedas romanas provenientes da Senhora do Castelo, datadas do séc. IV d.C., foram estudados por meio de microscopia óptica (MO), microscopia electrónica de varrimento (MEV), espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX), fluorescência de raios-X de energia dispersiva (FRXED), e difracção de raios-X (DRX). A composição química das moedas foi também determinada.

Os resultados de EDX e DRX mostram que o chumbo tem uma elevada velocidade de corrosão o qual, por interacção com o meio, é mais tarde precipitado na forma de um composto complexo de cloro, fósforo e chumbo de tonalidade amarelo-esverdeada (piromorfite).

Palavras-Chave: Numismas Romanos, Corrosão, Artefactos Arqueológicos

MECHANISM OF CORROSION OF ROMAN COINS FROM SENHORA DO CASTELO

Abstract

The corrosion products on bronze roman coins of Cu-base alloys from Senhora do Castelo, dated of 4th century, have been characterized by means of optical microscopy (OM), scanning electron microscopy combined with energy dispersive spectrometry (SEM-EDS), energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF), and X-ray diffraction (XRD). Chemical composition of the coins was also examined.

The EDS and XRD data show that lead has a high rate of corrosion, which in interaction with the environment is later precipitated as a complex chlorine-phosphate of lead with a yellow-greenish hue (pyromorphite).

Keywords: Roman Coins, Corrosion, Archaeological Artefacts

1. INTRODUÇÃO

O produto de corrosão (patina) de um artefacto metálico, proveniente da exposição a um dado meio ambiente, é normalmente constituído por uma enorme variedade de compostos químicos. A cinética da degradação desses metais fica indubitavelmente ligada às características físico-químicas da patina.

O cobre é um dos metais mais investigados no que respeita aos produtos de corrosão, até por razões históricas. Inicialmente, na interface metal/meio forma-se essencialmente a cuprite (Cu_2O) [1], adquirindo a superfície uma tonalidade castanho-avermelhada que se vai tornando preta ao longo do tempo. O crescimento desse óxido processa-se durante anos, séculos, ou milénios, e poderá atingir espessuras da ordem de várias dezenas de micrómetros. Dependendo do meio onde está inserido, uma patina azulada, paratacamita $(Cu,Zn)_2(OH)_3Cl$ ou hidroxisulfatos de cobre, ou verde, malaquite ($CuCO_3.Cu(OH)_2$), recobrirá o topo do estrato de Cu_2O. Este filme é estável e funciona como barreira de protecção à continuidade dos fenómenos, como o comprova o estado dos achados arqueológicos após séculos ou milénios de enterramento.

Em meios atmosféricos na presença de compostos de enxofre ou solos ricos em sulfato forma-se a posjanquite ($CuSO_4(OH)_6.H_2O$) [1,2], a brocantite ($Cu_4SO_4(OH)_6$) [1,3,4] e a antlerite ($Cu_3SO_4(OH)_4$)[1,3]. No estágio inicial pode também ocorrer um hidroxisulfato ($Cu_{2.5}SO_4(OH)_3.2H_2O$), uma recente

[1] Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, Rua Dr. Roberto Frias, 4200-465 Porto.
[2] Unidade de Arqueologia da Universidade do Minho, CITCEM.
[*] A quem a correspondência deve ser dirigida, e-mail: carlamariabrazmartins@gmail.com

descoberta em meios abrigados e denominado de strandebergite [4]. Em meio de cloretos admite-se a nantoquite (CuCl) [5] na interface metálica, posteriormente convertida em cuprite e atacamita, $Cu_2(OH)_3Cl$ [1], enquanto que na presença de nitrogénio aparece a gerardetite ($Cu_2NO_3(OH)_3$). A Fig. 1 sintetiza o desenrolar dos fenómenos descritos responsáveis pelos diferentes compostos passíveis de constituir a patina do cobre [2,6,7].

Os elementos metálicos constituintes da liga com o cobre alteram significativamente o seu comportamento face à corrosão. Os mais nobres (Ag) aceleram a corrosão, enquanto os mais activos (Pb, Sn) protegem-no catodicamente durante um certo período de acordo com a agressividade do meio. É o que se deduz da estabilidade relativa destes metais em água através dos respectivos diagramas de Pourbaix [8], Fig. 2.

Estes diagramas mostram também a possibilidade de formação de compostos estáveis dos catiões metálicos por interacção com espécies aniónicas do meio circundante. A deposição desses produtos (patina), na superfície metálica do artefacto, funcionará de barreira de protecção atenuando ou suprimindo os fenómenos corrosivos.

2. METODOLOGIA

2.1. Contextualização

As moedas alvo do trabalho provêm de uma intervenção arqueológica no monte da Sª do Castelo, Urros, Torre de Moncorvo (Fig. 3). O monte em

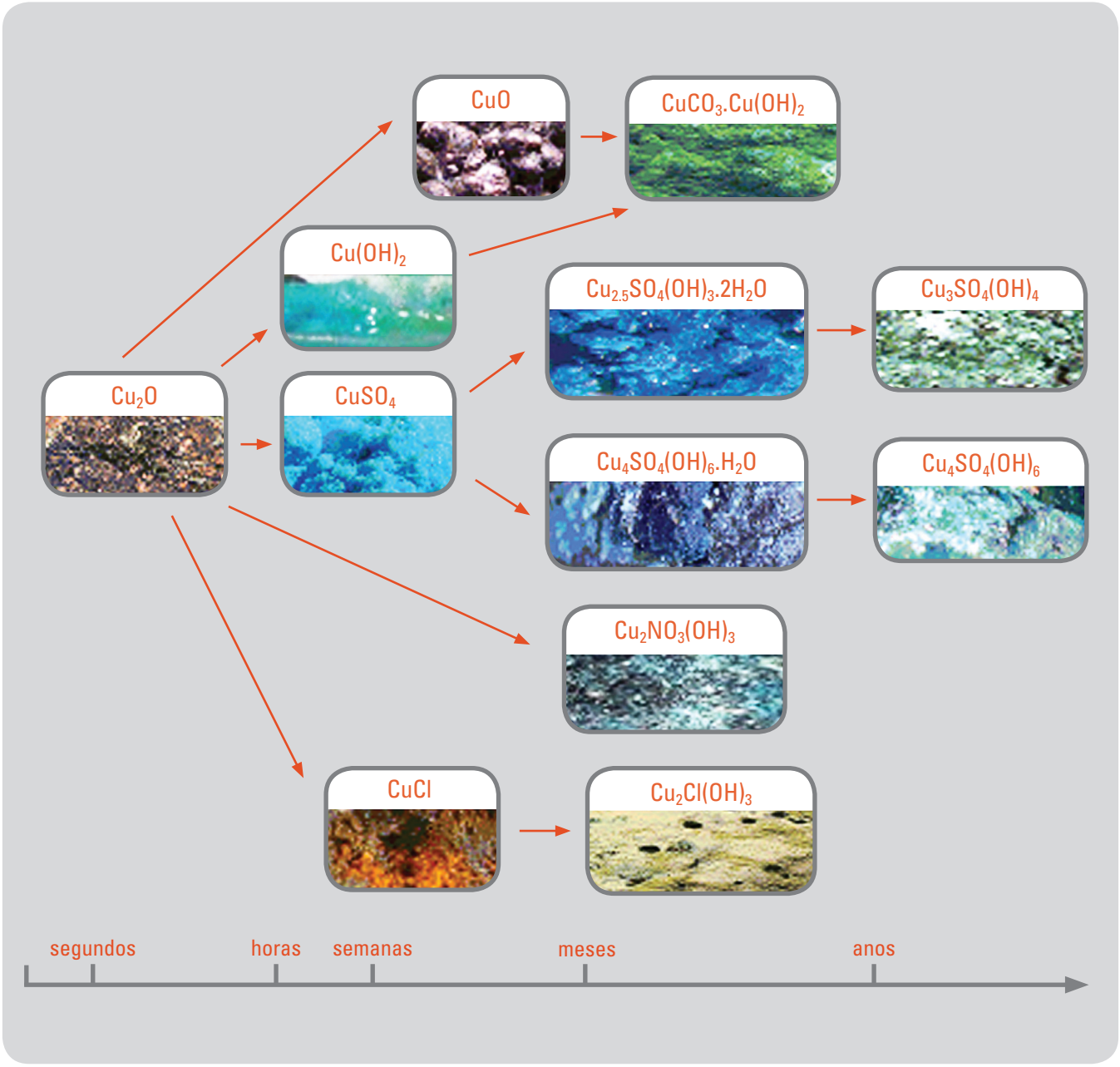


Fig. 1 - Esquema de evolução da patina sobre o cobre de acordo com a composição do meio.

questão apresenta geologicamente depósitos de vertente da época Quaternária (Holocénico), e uma formação constituída por quartzitos inferiores e xistos intermédios do período Ordovícico (Arenigiano) [9]. Local privilegiado sobre o rio Douro, ostenta encostas escarpadas a Sul e Oeste que constituem defesas naturais, e duas linhas de muralhas. O topo do monte é considerado como um povoado calcolítico e castro da idade do ferro romanizado [10-12], e o sopé Noroeste como um povoado mineiro de época romana [12].

As intervenções arqueológicas confirmaram em termos cronológicos uma ocupação contínua desde a época calcolítica – povoado fortificado (2ª linha de muralhas), até à Idade do Ferro, altura em que foi necessário reedificar a 2ª linha de muralhas então destruída [13]. Neste período, em simultâneo com a exploração dos recursos económicos tradicionais, agricultura e pastorícia, poderá também ter existido a exploração mineira do ouro em jazigo secundário – leito do rio Douro (garimpo). A obtenção do ouro seria pois um factor adicional à posição geoestratégica do local para atrair as atenções romanas.

A detecção de Au nos filões de quartzo [14] consubstancia a exploração mineira romana nas vertentes Norte e Nordeste do monte, o que justifica a remoção das cristas quartzíticas, restando apenas os maciços xistosos como o do popular "Campanário". O povoado mineiro estaria localizado no sopé do monte numa área conhecida por Lameirões, onde apareceram em prospecção bastantes materiais cerâmicos romanos e escórias, Fig. 4.

O topo do monte seria então apenas utilizado para fiscalização, controlo e manutenção dos trabalhos mineiros vigentes [14].

Apesar de terem sido exumados materiais romanos cronologicamente datados a partir do séc. I a.C., os fósseis directores, como sejam as *sigillatae* e os numismas, apontam para o séc. IV d.C.. Deste modo, a mineração romana aí patente, caracterizada por uma exploração a céu aberto – desmonte dos filões superficiais visíveis, e subterrânea –

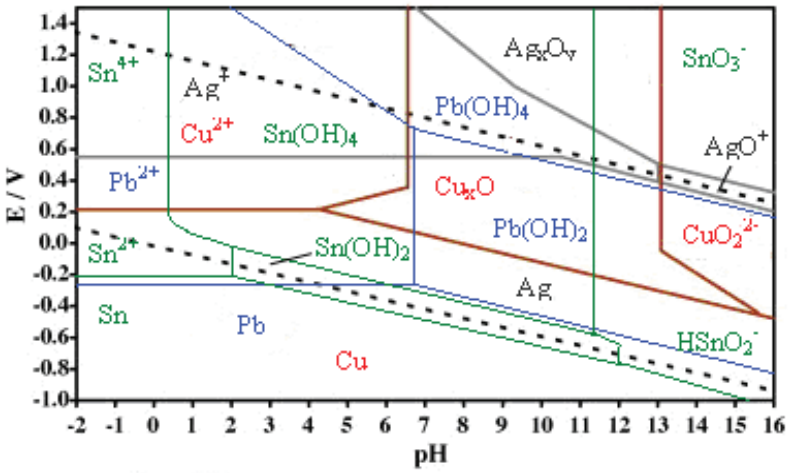


Fig. 2 - Diagramas E-pH para os sistemas Cu-H_2O, Pb-H_2O, Sn-H_2O e Ag-H_2O a 25°C.

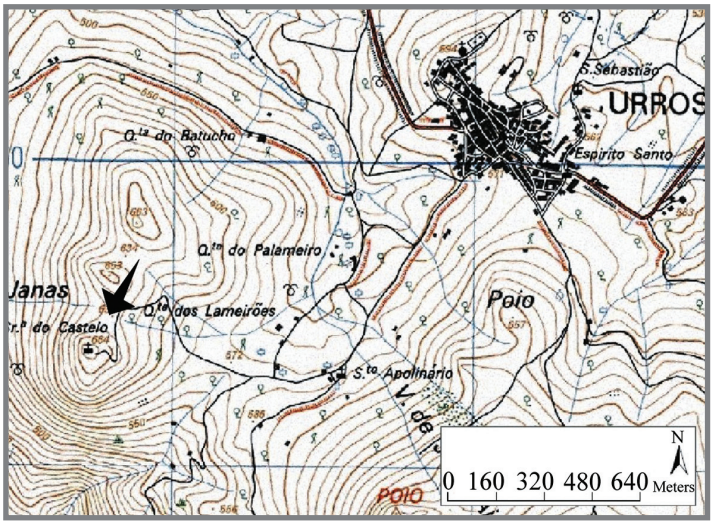


Fig. 3 - Localização do monte da Sª do Castelo na Carta Militar 1/25000 folha nº 141.



Fig. 4 - Monte da Sª do Castelo. Em primeiro plano, no sopé: Lameirões.

galeria apelidada de "Buraco dos Mouros" (Fig. 5), é do tipo selectiva pontual, provavelmente para suprir necessidades ocasionais [15].

Neste âmbito, surgem os numismas exumados (Fig. 6) numa estratigrafia bastante alterada devido às estruturas implantadas em épocas posteriores. De salientar que, segundo a bibliografia, na sequência de obras realizadas no adro de uma pequena capela no topo deste monte já tinham aparecido moedas romanas.

Não foi possível averiguar todas as legendas dos anversos e reversos das moedas, apesar de submetidas a um processo de limpeza e conservação, atendendo à corrosão e ao desgaste provocado pelos anos de uso, Tabela 1. A caracterização morfológica, Tabela 2, mostra que os numismas apresentam diâmetros similares e pesos ligeiramente diferentes.

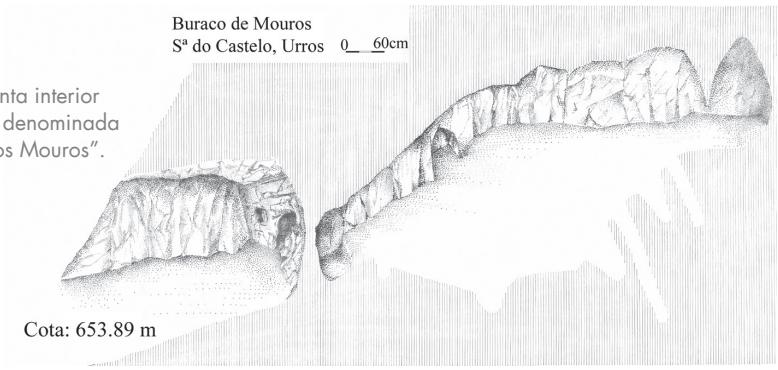


Fig. 5 - Planta interior da galeria denominada "Buraco dos Mouros".

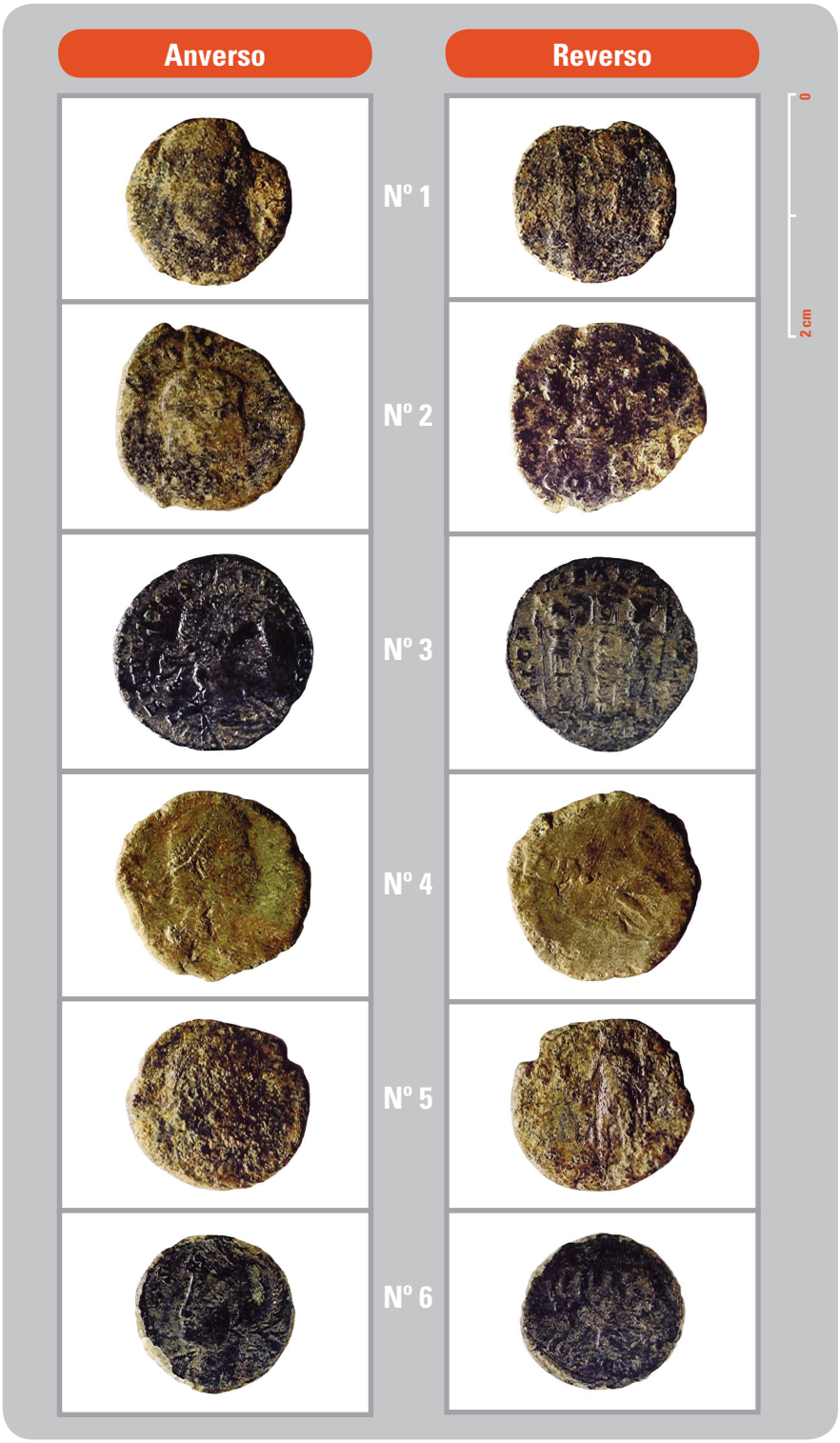


Fig. 6 - Numismas romanos (anverso/reverso).

2.2. Métodos de análise: MEV-EDX, DRX, FRXED e microscopia óptica

A morfologia, microestrutura e composição química dos produtos de corrosão formados sobre as moedas foram estudadas através de uma combinação de várias técnicas analíticas não destrutivas.

Um microscópio óptico Nikon modelo Eclipse L150, equipado com uma câmara fotográfica, permitiu a obtenção de imagens com diversas ampliações.

As análises de microscopia electrónica de varrimento (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX) realizaram-se no equipamento FEI Quanta 400FEG, munido de uma sonda de micro análise EDAX Genesis X4M. As condições de observação variaram ligeiramente de amostra para amostra conforme os aspectos de interesse a realçar. Em todas as situações a pressão no interior da câmara foi cerca de $6x10^{-2}$ Pa. A distância entre a amostra e a lente objectiva variou entre 6 mm e 10 mm, e usaram-se diferentes energias de aceleração (10 keV, 15 keV e 25 keV) para avaliar o efeito de penetração na composição dos produtos de corrosão.

Os espectros de difracção de raios-X (DRX) foram obtidos no equipamento Panalytical XPER PRO de aberturas

fixas (fenda de divergência 1° e Soller 0,04°). A velocidade de varrimento do feixe do anti-cátodo de Cu foi de 0,0006° s^{-1} e com uma amplitude de -10° a 90° (2θ). Na identificação das espécies utilizou-se o software High Score Plus da Panalytical com a base de dados do ICDD.

As análises químicas por fluorescência de raios-X de energia dispersiva (FRXED), processaram-se no equipamento Spectro X-Test, com um campo de acção de diâmetro variável de 3 mm a 10 μm e até 3 μm de profundidade.

A fim de preservar a amostra, os ensaios para determinação da sua composição química foram efectuados na borda após raspagem.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados da determinação da composição química das moedas, Tabela 3, mostram que se está na presença de três tipos de artefactos de "bronze", em que esta designação se aplica no contexto da época a todo o cobre ligado a outros metais: ligas de Cu-Pb, moedas 1, 2, 4 e 6; liga de Cu-Pb-Sn, moeda 5 e liga de Cu-Pb-Sn-Ag, moeda 3.

A utilização do chumbo visa uma melhor "fluidez" do cobre e um abaixamento do ponto de fusão deste metal no decurso da manufacturação da moeda. O detrimento do Sn e Ag em relação ao Pb prende-se também com razões de natureza económica. As análises por EDX mostram que o teor deste elemento varia ligeiramente com a energia de aceleração imposta, ou seja, com a penetração na amostra. Este comportamento resulta da distribuição do Pb ser fortemente influenciada pela velocidade de arrefecimento da fusão inicial da liga. Efectivamente, não sendo este elemento substancialmente solúvel no Cu [16] tenderá a ocorrer disperso na matriz metálica. Os tratamentos térmicos e/ou mecânicos também induzem alterações de composição. A presença de Zn e Ir advém do processo de apuramento do cobre que contém minérios destes metais. O teor destas impurezas demonstra bem como os romanos dominavam a arte de refinação, controlando a composição dos seus produtos metalúrgicos de acordo com as propriedades pretendidas.

As observações ópticas realizadas mostraram ser possível diferenciar dois tipos de patina de acordo com as tonalidades das respectivas superfícies (Fig. 7): uma patina com um fundo esverdeado onde se realçam tons amarelados e acastanhados; e uma patina base avermelhada com algumas zonas mais escuras, e onde mais disfarçadamente se nota a presença de tons amarelados e esverdeados. Convém referir que em certas zonas da superfície dos numismas se observa uma autêntica fossilização do metal com o material do solo.

As análises efectuadas por EDX, Tabela 4, permitem evidenciar a interacção dos artefactos com o meio circundante face à presença dos elementos Fe, Ca, Al, Si, Mg, P, Cl e K.

No caso da moeda 4 é inequívoca a existência de uma fossilização com o meio, como se depreende da

Tabela 1 - Classificação dos numismas exumados.

Nº	Identificação	Cronologia	Anverso	Reverso
1	SB 00 nº reg. 6	Séc. IV d.C.	Ilegível	Ilegível
2	SB 00 nº reg. 7	355-361 d.C.	(DN FL ou CL IV) LIAN (VS NOB CAES)	(FEL TEMP REPARATIO)
3	SB 00	336-337 (335-337) d.C.	FL IVL CONSTANTIVS NOB C	GLOR-IA EXER(C-ITVS)
4	SB1 03 nº reg. 8	346-361 d.C.	Ilegível	Ilegível
5	SB2 00 nº reg. 26	340 d.C.	Ilegível	Ilegível
6	SB2 00 nº reg. 10	Séc. IV d.C.	VRBS-ROMA	Sem legenda

Tabela 2 - Caracterização morfológica dos numismas romanos.

Nº	Peso (g)	Diâmetro Mínimo (mm)	Diâmetro Máximo (mm)	Eixo	Imperador / Centro emissor
1	1,03	13,38	13,77	-	-
2	1,68	14,76	16,45	5	Juliano César / Constantinopla
3	1,16	15,72	16,02	6	Constâncio II / Roma
4	1,67	14,94	15,91	-	Tipo emitido a partir de Constâncio II / -
5	1,70	14,62	14,68	-	-
6	1,40	13,19	13,26	7	- / Arles

Tabela 3 - Identificação dos elementos químicos presentes nos numismas por FRXED.

Moeda	Identificação	Elementos Químicos (%)					
		Cu	Ag	Pb	Sn	Zn	Ir
1	SB 00 nº reg. 6	92,5	-	6,8	-	0,7	-
2	SB 00 nº reg. 7	71,3	-	26,3	-	0,7	1,7
3	SB 00	86,9	2,4	5,5	5,2	-	-
4	SB1 03 nº reg. 8	94,4	-	4,8	-	0,8	-
5	SB2 00 nº reg. 26	92,8	-	4,7	1,7	0,8	-
6	SB2 00 nº reg. 10	88,8	-	11,2	-	-	-

observação das Fig. 8 e 9. A zona Z_3 mostra claramente a presença de cristais de calcite.

O contacto entre metais de diferente natureza química induzirá pares galvânicos na presença de um electrólito, podendo os respectivos fenómenos de corrosão originar também heterogeneidades estruturais. Atendendo aos potenciais de eléctrodo padrão da prata, cobre, chumbo e estanho *vs.* ENH, respectivamente, 0,800 V, 0,337 V, - 0,126 V e - 0,136 V, a tendência termodinâmica relativa à corrosão esperada para estes metais seria a seguinte: Sn > Pb > Cu > Ag. No entanto, olhando para a percentagem relativa destes elementos na superfície da moeda, r_{Cu} (70,2) > r_{Pb} (24,2) > r_{Sn} (3,6) > r_{Ag} (1,9), infere-se que a velocidade de dissolução do Pb é superior à do Sn, ainda que aquele seja posteriormente redepositado na superfície. Este comportamento pode justificar-se com base nos potenciais de eléctrodo destes metais na série galvânica, i.e., *vs.* ESC: E_{Cu} = - 0,22 V, E_{Ag}= - 0,05 V, E_{Sn}= - 0,47 V e E_{Pb} = - 0,51 V.

Os difractogramas das moedas, de que se apresenta apenas os das moedas 1 e 4 (Fig. 10 e Fig. 11), identificaram os seguintes compostos cristalinos: a) moeda 1 – piromorfite, $(PbCl)Pb_4(PO_4)_3$; b) moeda 2 – piromorfite; c) moeda 3 – piromorfite e cassiterite, SnO_2; d) moeda 4 – piromorfite, calcosite, Cu_2S, e langite, $Cu_4(SO_4)(OH)_6.2H_2O$; e) moeda 5 – piromorfite e calcosite; f) moeda 6 – piromorfite.

O facto do enxofre não aparecer nos espectros por EDX advém da sobreposição das linhas espectrais do S e do Pb.

A evolução da corrosão nas moedas processa-se com a formação inicial da cuprite, na interface metálica com o meio, e sua posterior conversão em outros compostos químicos de acordo com a composição do meio circundante. A presença de calcosite resulta provavelmente de um ambiente anaeróbico redutor.

A invulgar piromorfite pressupõe o Pb como principal produto de corrosão, e a sua formação pode ser explicada através das seguintes reacções químicas:

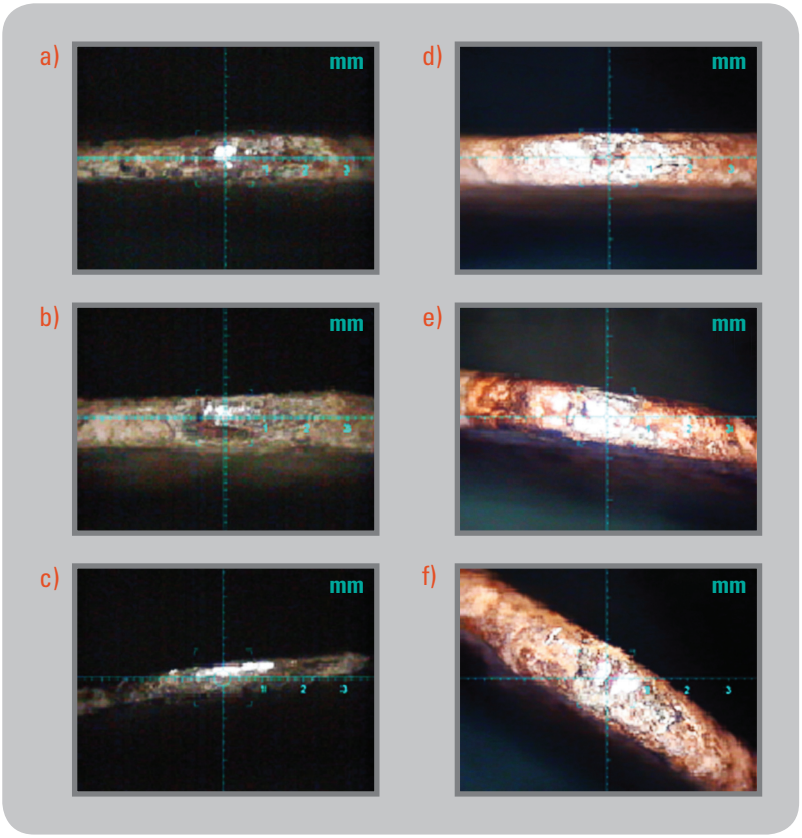


Fig. 7 - Observações dos produtos de corrosão: a) moeda 1; b) moeda 2; c) moeda 3; d) moeda 4; e) moeda 5; f) moeda 6.

Tabela 4 - Identificação dos elementos químicos na superfície das moedas por EDX (10 keV).

Moeda	Elementos Químicos (%)													
	C	O	Cu	Ag	Sn	Pb	Fe	Ca	Al	Si	Mg	P	Cl	K
3	18,5	31,2	7,3	-	-	19,6	4,3	4,1	3,4	5,1	0,3	4,8	0,4	1,0
$3Z_1$	5,6	6,9	61,4	1,7	3,2	21,2	-	-	-	-	-	-	-	-
4	16,5	31,1	6,8	-	-	24,6	2,7	1,9	4,3	6,3	0.3	3,8	0,5	1,2
$4Z_3$	21,0	51,6	-	-	-	-	-	27,4	-	-	-	-	-	-
$4Z_5$	5,4	10,8	38,3	-	-	42,3	-	0,4	-	1,1	-	1,1	0,6	-
5	16,3	34,0	8,8	-	-	16,6	4,0	2,3	5,5	7,0	0,3	3,5		1,7
$5Z_1$	11,7	7,0	67,1	-	1,8	12,4	-	-	-	-	-	-	-	-
6	16,3	25,3	13,5	-	-	28,2	2,8	2,8	2,2	3,4	0,2	4,5	0,3	0,5
$6Z_2$	1,8	5,8	15,4	-	-	63,6	-	-	-	-	-	0,4	13,0	-

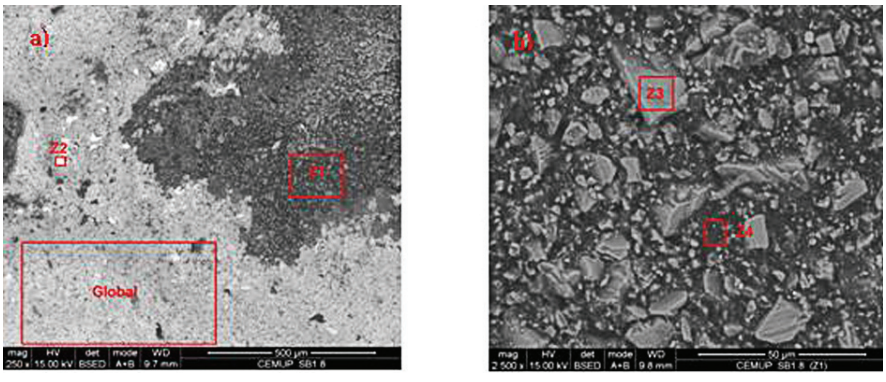


Fig. 8 - Imagens de MEV da moeda 4: a) aspecto global, ampliação 250x; b) aspecto da zona Z_1 da imagem global, ampliação 2500x.

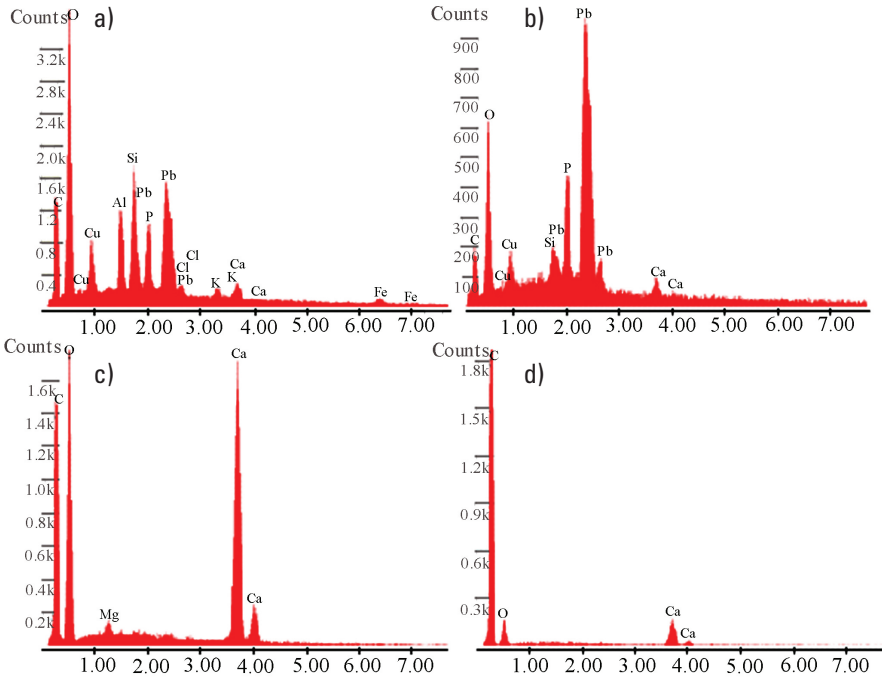


Fig. 9 - Espectros de EDX (15 keV) da moeda 4: a) aspecto global; b) zona Z_2; c) zona Z_3; d) zona Z_4.

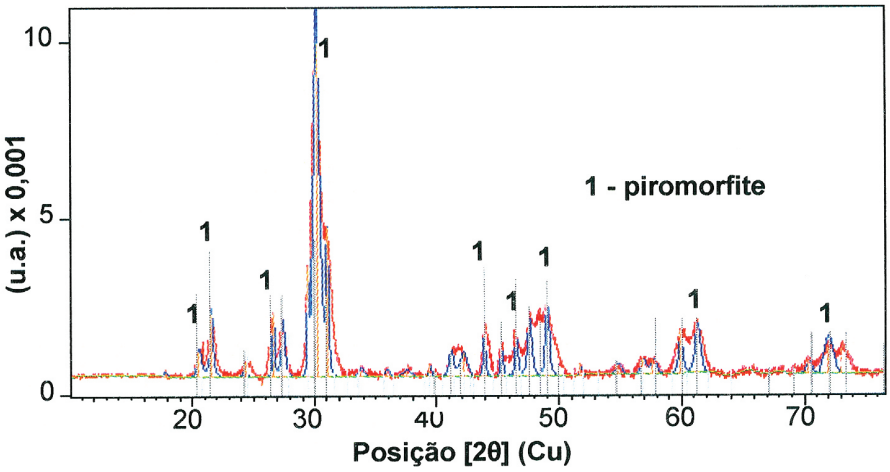


Fig. 10 - Difractograma da moeda 1.

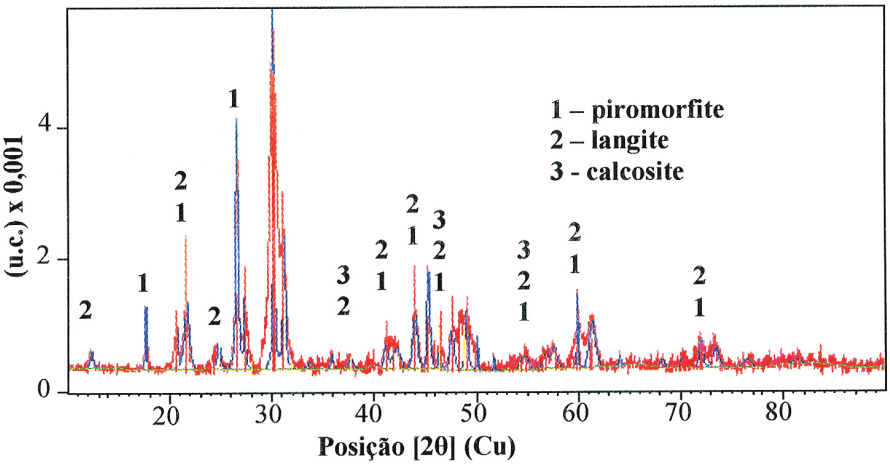


Fig. 11 - Difractograma da moeda 4.

$$5Pb \leftrightarrows 5Pb^{2+} + 10e \quad (1)$$

$$10e + \frac{5}{2}O_2 + 5H_2O \leftrightarrows 10OH^- \quad (2)$$

$$KCl \leftrightarrows K^+ + Cl^- \quad (3)$$

$$\frac{3}{2}Ca_3(PO_4)_2 \leftrightarrows \frac{9}{2}Ca^{2+} + 3PO_4^{3-} \quad (4)$$

$$Cl^- + 5Pb^{2+} + 3PO_4^{3-} \leftrightarrows (PbCl)Pb_4(PO_4)_3 \quad (5)$$

Tanto quanto é do nosso conhecimento poucos são os casos de artefactos onde foi relatada a ocorrência da piromorfite [17]. Este composto está intimamente relacionado com actividade antropogénica e a solos orgânicos fosfatados [18]. Na verdade, os fosfatos de cálcio não são normalmente encontrados nos produtos de corrosão, excepto em condições ambientais especiais associadas à decomposição de ossadas enterradas em climas secos [19].

4. CONCLUSÕES

Os achados arqueológicos inserem-se num âmbito cronológico de meados do séc. IV d.C., e o seu estado de degradação apenas permitiu uma identificação completa das moedas 2 e 4. O cobre é o principal componente de todos os artefactos arqueológicos que se atribuem à categoria de "bronzes" de chumbo (5-26%) [20], podendo também conter estanho e prata.

Os resultados dão uma boa visão do modo como evoluiu a corrosão na superfície dos numismas, assim como também mostram a ocorrência de fenómenos de corrosão invulgares que dão origem à formação da piromorfite – $(PbCl)Pb_4(PO_4)_3$.

As microanálises apontam para que as moedas tenham sido enterradas num solo enriquecido em fósforo proveniente de ossadas humanas, o que se deve à presença de uma necrópole de época posterior no mesmo local. Alguns dos artefactos poderão ter estado em condições anaeróbicas redutoras face à identificação de calcosite. A interacção do meio com os artefactos

foi evidenciada através da presença na superfície dos elementos Cl, Mg, Ca, K, Si, Fe e Al, e em algumas áreas verifica-se mesmo uma fossilização do metal com o meio.

Agradecimentos

Agradece-se ao Dr. Filipe Teixeira a classificação numismática e à Fundação para a Ciência e Tecnologia (FCT) a concessão da Bolsa SFRH/BPD/41771/2007.

Referências

[1] T. E. Graedel, *Corros. Sci.*, 27, 721 (1987).
[2] K. P. Fitzgerald, J. Nairn and A. Atrens, *Corros. Sci.*, 40, 2029 (1998).
[3] R. Baboian and E. B. Cliver, *Mater. Performance*, 25, 80 (1986).
[4] P. Erikson, L. G. Johansson and H. Strandbergh, *J. Electrochem. Soc.*, 140, 53 (1993).
[5] G. D. Bengough, J. M. Stuart and A. R. Lee, *Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers*, 83, 29 (1929).
[6] A. Krätschmer, O. Wallider and C. Leygraf, *Corros. Sci.*, 44, 425 (2002).
[7] G. Kear, B. D. Barker and F. C. Walsh, *Corros. Sci.*, 46, 109 (2004).
[8] M. Pourbaix (Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions), NACE, Houston (1974).
[9] A. F. Silva e M. L. Ribeiro, Notícia explicativa da folha 15 – A, Serviços Geológicos de Portugal, Vila Nova de Foz Côa, Lisboa (1991).
[10] J. Alarção (Portugal Romano), 4ª ed., Editorial Verbo, Lisboa (1987).
[11] A. Tranoy (La Galice Romaine), Diffusion de Bocardé, Paris (1981).
[12] F. S. Lemos (Povoamento Romano de Trás-Os-Montes Oriental), Tese de Doutoramento, Universidade do Minho, Braga (1993).
[13] C. M. B. Martins (Proto-história e romanização no monte de Sª do Castelo, Urros, Torre de Moncorvo – análise de materiais) *in Procedimentos do Congresso de Arqueologia de Trás-os-Montes, Alto Douro e Beira Interior*, Vila Nova de Foz Côa: A.C.D.R.F.N., Vol. 3, p. 85 (2008).
[14] C. M. B. Martins (A exploração mineira romana e a metalurgia do ouro em Portugal), Instituto de Ciências Sociais da Universidade do Minho, Cadernos de Arqueologia, Monografias, nº 14, Braga (2008).
[15] C. M. B. Martins (A exploração mineira de época romana no castro de Sª do Castelo, Urros) *in Procedimentos do Congresso Internacional sobre Património Geológico e Mineiro*, Museu do Instituto Geológico e Mineiro, p. 255, Lisboa (2002).
[16] A. Butts (Copper, the science and technology of metal. Its alloys and compounds) *in Am. Chem. Soc. Monograph Ser.*, 12, New York (1954).
[17] G. M. Ingo, T. De Caro, C. Riccucci and S. Khosroff, *Appl. Phys. A-Mater.*, 83, 581 (2006).
[18] C. Rémazeilles and E. Conforto, *Stud. Conserv.*, 53, 110 (2008).
[19] D. A. Scott (Copper and Bronze) in *Art, Corrosion, Colorants, Conservation*, Paul Getty Conservation Institute, Malibou California, p. 224, USA (2002).
[20] C. Mortimor, *Medieval Archaeology*, 35, 104 (1991).