Corros. Prot. Mater., Vol. 29, Nº 2 (2010)

ANÁLISE DOS PRODUTOS DE CORROSÃO DE UMA MOEDA MEDIEVAL PROCEDENTE DO MONTE DA SENHORA DO CASTELO

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

C. M. B. MARTINS [1] [2], J. I. Martins [1][*] e J. A. FERREIRA[3]

Resumo

A época medieval no monte da Senhora do Castelo está bem presente nos vestígios arqueológicos detectados: uma igreja e necrópole de meados do séc. XII. Neste contexto, foram exumados diversos materiais da mesma época cronológica que testemunham esse espaço sagrado, mas também palco da instabilidade política reinante na altura. Um desses materiais é um numisma de D. Afonso IX de Leão.

Os produtos de corrosão desenvolvidos no numisma durante o soterramento arqueológico foram estudados por 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). Os resultados mostram a presença de cuprite, atacamita, calcosite, prata nativa, óxido de prata e sulfureto de prata, o que permite deduzir a importância da composição do meio no tipo de degradação sofrida pelo material metálico.

Palavras-Chave: Numisma Medieval, Corrosão, Artefactos Arqueológicos

ANALYSIS OF CORROSION PRODUCTS ON A MEDIEVAL COIN FROM SENHORA DO CASTELO

Abstract

The medieval time in the hill of Senhora do Castelo is well studied in the detected archaeological vestiges: a church and necropolis of middles of the 12th century. In this context, various materials have been exhumed in the same chronological age that witnessed this sacred space, but also stage of the political instability prevailing at the time. One such material is a coin of D. Afonso IX de Leão.

The corrosion products developed on the coin during the archaeological burial was studied 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). The results show the presence of cuprite, atacamite, chalcocite, silver oxide, silver sulphide and native silver, which allows deducing the importance of the environment in the deterioration of metallic artefact.

Keywords: Medieval Coin, Corrosion, Archaeological Artefacts

1. INTRODUÇÃO

Das intervenções arqueológicas realizadas no monte da Senhora do Castelo, freguesia de Urros, concelho de Torre de Moncorvo, exumou-se uma moeda medieval. A época medieval encontra-se bem documentada bibliograficamente [1], sabendo-se que Urros teve um papel preponderante no plano reordenador da Monarquia, e arqueologicamente torna-se relevante pela necrópole [2,3] e uma estrutura interpretada como igreja, datadas de meados do séc. XII. Na continuidade ocupacional desde a época romana, o povoado medieval estaria localizado no sopé do monte, onde se encontra a capela a Stº Apolinário, reservando-se o topo do monte para a edificação de uma igreja, em cujo reboco interior a detecção de ouro sugere a presença de pinturas ou frescos, face à composição típica das argamas-

[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
[3] LNEG, Rua da Amieira, Apartado 1089, 4466-901 S. Mamede de Infesta
[*] A quem a correspondência deve ser dirigida, e-mail:jipm@fe.up.pt

sas dessa época [4]. A esta igreja, possivelmente de arquitectura românica, encontra-se associada uma necrópole (Fig. 1) onde foram encontrados dezoito enterramentos, onze dos quais foram estudados, tendo-se exumado doze indivíduos (adultos do sexo masculino e crianças/adolescentes). Este espaço sagrado, sofreu os efeitos da época instável da reconquista, já que encontrando-se numa área fronteiriça e de controlo do Douro, e com uma posição estratégica, serviu de refúgio da população em tempos de conflitos bélicos resultantes de confrontos políticos [5].

Neste contexto, inserem-se as várias cartas de foral concedidas por D. Afonso Henriques (1112-1185) com intuito de povoamento e de defesa das zonas fronteiriças. Urros recebe carta de foral em 1182, tendo como senhor da vila um bisneto de Egas Moniz – Fernão Veilaz. Com a subida ao trono, D. Sancho I (1185-1211) envolve-se em diversas guerras contra o reino de Leão, nomeadamente entre 1196-1197 e 1199-1200 [6], obrigando a que D. Afonso IX de Leão invada quase toda a província de Trás-Os-Montes. Neste propósito, os infantes Pedro Sanches e Pedro Fernandes de Castro atravessando a fronteira ocupam Melgaço, Freixo, Urros, Mós, entre outras localidades.

Os confrontos com o reino de Leão, e o clima de insegurança política em inícios do séc. XIII, terão levado à necessidade de amuralhar o recinto da Sª do Castelo. De facto, a 1ª linha de muralhas muito bem estruturada, com cerca de 2,5 m de largura, é constituída por pedras de tamanho médio e grande, dispostas de leito e numa posição horizontal e vertical, para um melhor suporte da mesma, exibindo argamassa entre as diferentes fiadas não muito regulares, tendo sido detectada uma das portas virada a Sudoeste (Fig. 2).

Justifica-se assim o aparecimento no cimo da Senhora do Castelo de um dinheiro de D. Afonso IX de Leão e uma ponta de virote em ferro.

O objectivo deste trabalho consiste em caracterizar os produtos de corrosão desenvolvidos durante séculos sobre a moeda, interpretando o mecanismo responsável pela degradação, e deste modo contribuir para um melhor conhecimento na área da conservação de artefactos arqueológicos de natureza metálica.



Fig. 1 - Necrópole da Sra. do Castelo.



Fig. 2 - Pormenor da primeira linha de muralhas medieval (porta).

2. CORROSÃO

A interacção da superfície dos artefactos arqueológicos com o meio circundante reveste-se de enorme importância quer na área de preservação, quer na de corrosão. Efectivamente, face aos séculos ou milénios de soterramento, os dados recolhidos destes sistemas traduzem com grande fidelidade autênticos regimes permanentes de funcionamento. A maioria dos estudos realizados para diferentes condições ambientais (solos [7,8], atmosfera [9,10] e água [11,12]) procurou estabelecer uma correlação entre o meio, a composição química do artefacto e a respectiva estrutura das patinas. Esses trabalhos também servem de referência para a interpretação do efeito da presença de compostos estáveis na superfície de metais, e consequentemente do seu modo de preservação.

A patina de cobre, de acordo com as habituais condições ambientais, é constituída por duas camadas distintas. Um estrato contínuo interno de 5-15 μm de cuprite (Cu_2O), e um estrato externo poroso de 5-40 μm de sulfato básico de cobre, brocantite ($Cu_4SO_4(OH)_6$), ou cloreto básico de cobre, atacamita ($Cu_2Cl(OH)_3$), formados de acordo com as seguintes reacções:

$$4Cu + O_2 \rightleftarrows 2Cu_2O \quad (1)$$

$$2Cu_2O + SO_4^{2-} + O_2 + 4H_2O \rightleftarrows CuSO_4 . 3Cu(OH)_2 + 2OH^- \quad (2)$$

$$2Cu_2O + 2Cl^- + O_2 + 4H_2O \rightleftarrows 2Cu_2(OH)_3Cl + 2OH^- \quad (3)$$

O diagrama de Pourbaix, Figura 3, baseado em diversos trabalhos de caracterização de produtos de corrosão em artefactos arqueológicos [13,14], sintetiza as diferentes situações termodinâmicas em função do pH para os sistemas Cu-H_2O-S e Cu-H_2O-Cl. Da sua análise ressalta que a broncatite, tenorite (CuO) e atacamita são apenas compatíveis em condições oxidantes, enquanto que a cuprite (Cu_2O), calcosite (Cu_2S) e nantoquite (CuCl) o são em condições redutoras típicas de soterramentos, a menos de situações redox impostas por alterações de matéria orgânica e/ou inorgânica do meio.

O conhecimento das características do solo onde os artefactos arqueológicos são encontrados teria enorme importância para a compreensão do mecanismo dos fenómenos responsáveis pela formação da patina. Contudo, esses solos foram modificados ao longo do tempo por acções humanas e climatéricas. Em situações de inserção no terreno recentes, os aspectos de geologia, composição química, granulometria, resistividade, nível freático e pH dos solos são elementos fundamentais para se definirem as condições equivalentes para testes de simulação de comportamento.

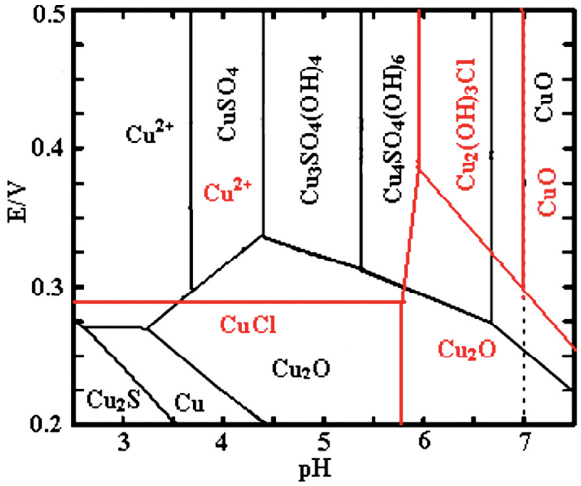

Fig. 3 - Diagramas de E-pH para os sistemas Cu-S-H_2O e Cu-Cl-H_2O a 25ºC.



Fig. 4 - Moeda medieval: a) Anverso – uma cruz equilateral, cantonada por flores, com a legenda, + A(L)DEF(O)NS·REX; b) Reverso – árvore encimada por cruz e decorada por florões, ladeada por dois leões.

Tabela 1 - Características morfológicas do numisma.

Peso/g	Diâmetro mínimo/mm	Diâmetro máximo/mm	Espessura/mm	Eixo
0,71	17,01	18,27	0,41-0,77	12

3. METODOLOGIA

3.1. Caracterização morfológica

A moeda exumada (SB1 00, nº reg. 29), no âmbito estratigráfico de revolvimento, é um dinheiro (bolhão) de D. Afonso IX de Leão (Fig. 4). Cronologicamente está datada de 1155-1188 [15], e as suas características encontram-se na Tabela 1. Sendo um bolhão, trata-se de uma liga de cobre e prata.

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

A morfologia, microestrutura, e a composição química dos produtos de corrosão desenvolvidos no bolhão 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 microanálise 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.

O espectro de difracção de raios-X (DRX) foi obtido 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 com-

posição química foram efectuados na borda após raspagem.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A observação óptica e as análises efectuadas por FRXED (Fig. 5) mostram o seguinte: na face – alterações estruturais na superfície e ao longo da própria espessura, com uma tonalidade base castanho-escuro avermelhada, sobre a qual aparecem produtos de cor verde, amarelo-esverdeado e pontualmente áreas com brilho metálico; as áreas escuras avermelhadas estão associadas à prata, e as castanhas com a interacção do metal com o solo; na borda – as áreas raspadas avermelhada e de brilho metálico intenso contextualizam, respectivamente, o cobre e a prata, sobre o qual se desenvolve a camada degradada; os produtos de tonalidade vermelho-acastanhada na interface metálica sugerem a presença de cuprite (Cu_2O), os amarelados de hematite (Fe_2O_3), os amarelo-esverdeados atacamita ($Cu_2(OH)_3Cl$), os castanho-pretos óxido de prata (Ag_2O) ou sulfureto de prata (Ag_2S), e os esverdeados malaquite ($Cu_2(OH)_2CO_3$).

As áreas da bordadura da amostra nas zonas alvo de raspagem, Figuras 5 c) e d), mostram que o cobre é o elemento principal da moeda arqueológica. A composição deste artefacto enquadra-se na classe das ligas de Cu-Ag, um bolhão de baixo teor em prata, com pequenas percentagens de outros elementos químicos (Pb 1%; Zn 0,3% e Sn 0,2%). De acordo com o sistema monetário baseado no ouro-bolhão que vigorou em Castela desde 1085 [16], as primeiras cunhagens do bolhão teriam cerca de 30% Ag [17]. A quantidade de prata no dinheiro Leonês passou de 0,27 g para 0,18 g entre as primeiras e as últimas emissões no tempo de Afonso IX [18]. As análises efectuadas apontam pois para um bolhão com 30-33% de prata.

A presença de áreas na moeda com maior quantidade de prata traduz um comportamento usual nas ligas de Cu-Ag devido à baixa solubilidade da prata no cobre, e vice-versa, à temperatura ambiente [19]. Efectivamente, a solubilidade do Cu em Ag é da ordem de 8% a 780 °C (temperatura eutéctica), e praticamente nula à temperatura ambiente. Durante o processo de arrefecimento do sistema, cada componente separa-se no estado puro com a mesma estrutura reticular que a da respectiva solução sólida supersaturada. Deste modo, formam-se zonas enriquecidas de prata dispersas na matriz de cobre, cuja dimensão ficará dependente da velocidade de arrefecimento [20-22]. Contudo, é também de notar que operações de martelagem associadas a eventuais ciclos de aquecimento (200-300°C) no fabrico das moedas podem também promover segregações macroscópicas ou microscópicas.

A ocorrência de chumbo, zinco e estanho no material raspado, relaciona-se com a extracção da prata de minérios argentíferos contendo alguma galena, blenda e cassiterite, e os restantes elementos detectados, Si, Ca, Mg, P, Al, K e Fe, provêm de contaminações do meio circundante, Tabela 2.

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 e chumbo *vs.* ENH, respectivamente,

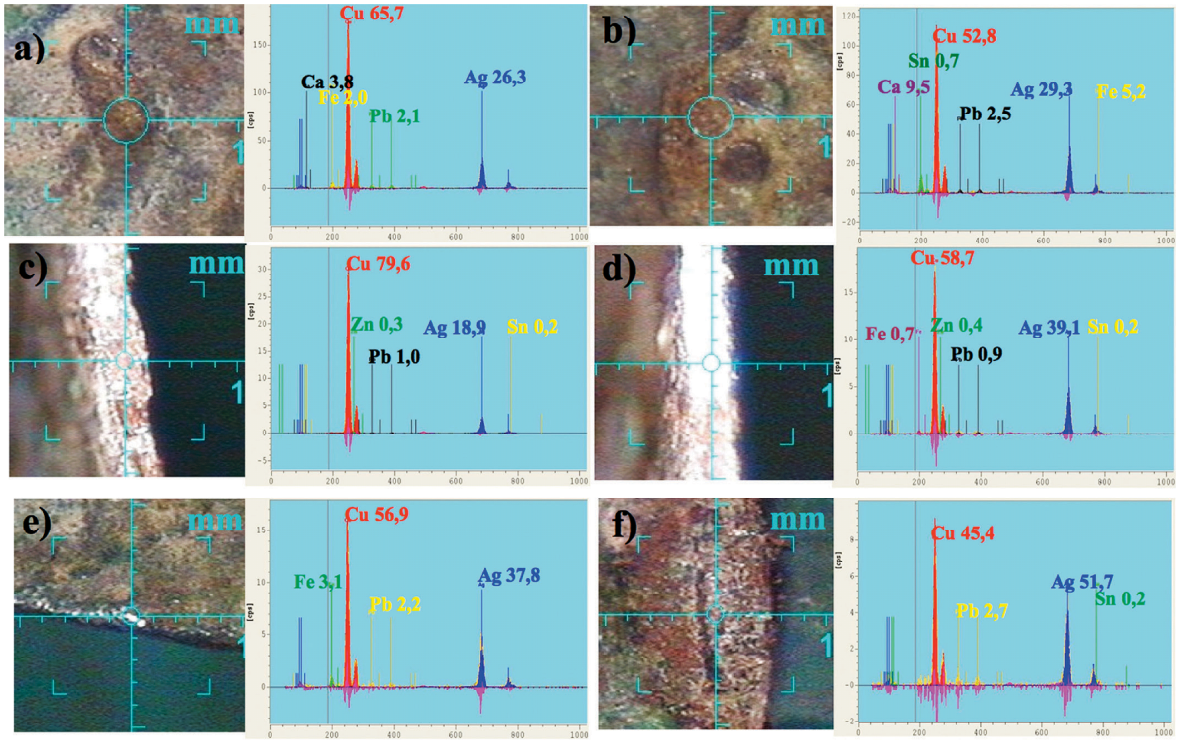

Fig. 5 - Observações por FRXED dos produtos de corrosão em diversas zonas do numisma.

Tabela 2 - Identificação dos elementos químicos na superfície do numisma por EDX.

Espectro	Elementos químicos (%)												
	C	O	Cu	Ag	Pb	Fe	Ca	Al	Si	Mg	P	Cl	K
1; 10 keV	36,5	31,8	9,8	0,8	1,4	1,9	3,2	3,6	5,6	0,2	3,5	0,6	1,1
2; 15 keV	34,2	30,4	12,4	1,2	1,8	2,0	2,8	3,5	5,6	0,2	4,0	0,7	1,2
3; 25 keV	35,5	30,6	12,8	1,0	1,9	1,6	2,4	3,0	5,5	0,2	3,7	0,8	1,0

0,800 V, 0,337 V e -0,126 V, a tendência termodinâmica relativa à corrosão destes metais seria a seguinte: Pb > Cu > Ag. A extensão e profundidade dos fenómenos dependerá de diversas variáveis, como sejam, características físico-químicas do solo, natureza do electrólito e microestrutura da liga. A análise quantitativa por EDX aponta para uma dissolução preferencial do chumbo, com uma posterior redeposição na superfície. Na verdade, a percentagem relativa ($r_i = M_i / \sum_{i=1}^{3} M_i$) entre os três metais na superfície é a seguinte: r_{Cu}=81,2 > r_{Pb}=12,2 > r_{Ag}=7,0.

Estes valores mostram claramente um aumento do teor de chumbo na superfície da ordem de doze vezes face à sua percentagem relativa na composição química do artefacto, r_{Pb}=1,0. Contudo, a ordem de grandeza de r_{Cu}=81,2 na superfície, até aumenta face à da composição estimada para a liga, r_{Cu}~70,0, justifica plenamente que aí apareçam particularmente produtos de corrosão à base de cobre. O difractograma de raios-X, Figura 6, identificou os compostos cristalinos cuprite (Cu_2O), atacamita ($Cu_2Cl(OH)_3$), calcosite (Cu_2S), sulfureto de prata (Ag_2S), óxido de prata (Ag_2O) e prata nativa (Ag). O facto do enxofre não aparecer expresso na análise por EDX advém da sobreposição das linhas espectrais do S e do Pb.

A evolução da corrosão pode ser vista com a formação inicial da cuprite na interface da liga com o meio, e a sua posterior conversão em outros compostos químicos de acordo com o meio circundante, enquanto a prata permanece catódica. A atacamita indicia a presença de cloretos no subsolo, enquanto que a calcosite provavelmente a de um ambiente anaeróbico redutor.

Contudo, a prata, apesar do comportamento catódico nos acoplamentos galvânicos com o cobre, pode também sofrer uma corrosão devida a células de acção local de acordo com as reacções (4), (5) e (6).

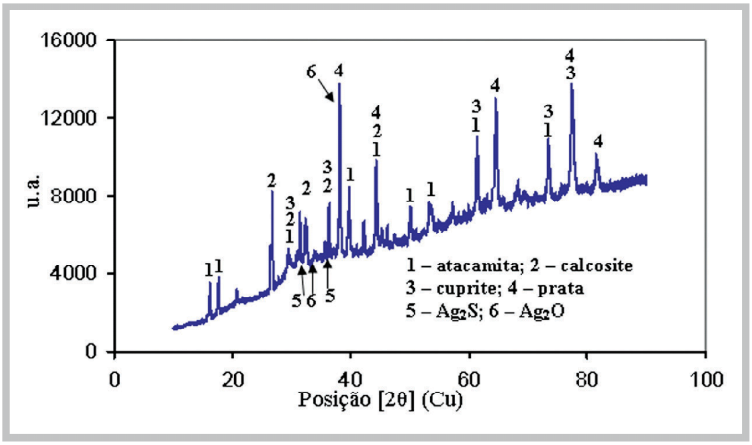

Fig. 6 - Difractograma de raios-X da moeda medieval.

Os cloretos normalmente induzem uma corrosão autocatalítica do cobre, de acordo com as reacções (7) e (8).

As imagens de MEV (Fig. 7) evidenciam a existência de fracturas e fissuras que se prolongam ao longo da espessura da moeda. O comportamento quebradiço de moedas ou outros artefactos de ligas de Cu-Ag não é raro. Essa fragilidade pode advir da respectiva composição química e microestrutura, como também de alterações metalúrgicas decorrentes de processos de tratamento térmico e/ou mecânicos no decurso do seu fabrico.

Algumas fissuras observadas na patina podem resultar da variação de volume resultante da corrosão, as quais favorecem a transferência de elementos do solo para as zonas mais internas do artefacto promovendo uma corrosão intergranular.

5. CONCLUSÕES

A moeda exumada insere-se num âmbito cronológico da época medieval e

$$4Ag + 4NaCl + O_2 + 2H_2O \leftrightarrows 4AgCl + 4NaOH \quad (4)$$

$$4Ag + 2H_2S + O_2 \leftrightarrows 2Ag_2S + 2H_2O \quad (5)$$

$$4Ag + O_2 \leftrightarrows 2Ag_2O \quad (6)$$

$$O_2 + 4H_2O + 4CuCl \leftrightarrows 2Cu_2(OH)_3Cl + 2HCl \quad (7)$$

$$2HCl + 2Cu \leftrightarrows 2CuCl + H_2 \quad (8)$$

foi identificada como um dinheiro de D. Afonso IX de Leão (1155-1185).
A sua composição mostra tratar-se de uma liga de Cu-Ag (30-33%) contendo como impurezas o Pb, Zn e Sn.
As heterogeneidades estruturais e químicas observadas foram justificadas com base no diagrama das ligas binárias de Cu-Ag, no processo de fabrico das moedas e em fenómenos de corrosão selectiva a partir da constituição de pares galvânicos electroquímicos.
As microanálises efectuadas na superfície do artefacto apontam para uma corrosão preferencial do chumbo, o qual posteriormente torna-se a depositar na superfície. Os produtos cristalinos detectados por difracção de raios-X foram a cuprite, calcosite, atacamita, sulfureto de prata, óxido de prata e prata nativa.
A interacção do meio com o material metálico foi evidenciada pelos espectros de EDX, através da presença dos elementos Cl, Mg, Ca, K, Si, Fe e Al.

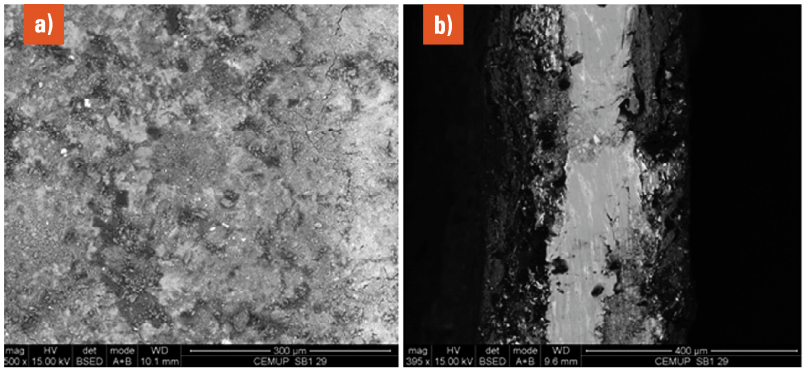

Fig. 7 - Imagens de MEV: a) superfície; b) borda.

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] Estrela-Côa (*Terras do Côa/da Malcata ao Reboredo, Vª Nª Foz Côa*), Vila Nova de Foz Côa: Estrela-Côa, ed., p. 15-23 e 163-180 (1998).
[2] M. J. Barroca (Necrópoles e sepulturas medievais de Entre-Douro-e-Minho, séc. V-XV), Trabalho apresentado no âmbito das provas públicas de aptidão pedagógica e capacidade científica, FEUP, Porto (1987).
[3] A. N. S. Coixao (Rituais e cultos de morte), Freixo de Numão: Associação Cultural, Desportiva e Recreativa de Freixo de Numão (1999).
[4] P. Adriano e A. S. Silva (Caracterização de argamassas do período Romano e Árabe da Vila de Mértola), Relatório LNEC 200/06-NMM., Lisboa (2006).
[5] H. C. B. Moreno (Evolução política), *in* Nos Confins da Idade Média, IPM / MNSR, p. 23-26, Porto (1992).
[6] J. Mattoso (História de Portugal), Círculo de Leitores. Vol. II., p.118, Lisboa, (1992).
[7] E. Angelini, P. Bianco and F. Zucchi (On the corrosion of bronze objects ofarchaeological provenance), *in* Progress in the understanding and prevention of corrosion (J. M. Costa and A. D. Mercer, ed.), The Institute of Materials, Vol.1, London, England, p. 14-23 (1993).
[8] E. Mattson, A. G. Nord, K. Tronner, M. Fjaestad, A. Laglerlof, I. Ullen and G. Ch. Borg (Deterioration of archaeological material in soil-results on bronze artefacts), Konserveringstekniska studier, RIK 10. Riksantivarieämbetet, Stockholm, p. 16-80 (1996).
[9] A. Burmester and J. Koller (Known and new products on bronzes: their identification and assessment, particulary in relation to organic protective ciatings), *in Recent Advances in the Conservation and Analysis of artifacts*, University of London, Jubilee Conservation Conference, p. 97-103 (1987).
[10] J. H. Payer (Bronze corrosion: rates and Chemicals processes) *in* Dialogue/89 - The conservation of bronze sculpture in the outdoor environment, NACE, p. 103-121 (1992).
[11] F. Scheizer (Bronze objects from lake sites: from patina to "bigraphy"), *in* Ancient abd Historic Metals, (D. A. Scott, J. Podany and B. B. Considine, ed.), The Getty Conservation Institute, Los Angeles, USA, p. 85-117 (1994).
[12] R. J. Taylor and I. D. Macleod (Conservation of corroded copper alloys: a comparison of new and traditional methods for removing chloride ions), *in Proceedings of Corrosion*, NACE, 41-2, 100–104 (1985).
[13] G. Bianchi and P. Longhi, *Corros. Sci.*, 13, 11, 853 (1973).
[14] G. Eggert, M. Weishert, H. Euler and B. Barbier (Some news about "Black Spots") *in Proceedings of Metal*, National Museum of Australia Canberra ACT, pp. 142-148 (2004).
[15] A. Heiss (Descripción general de las monedas Hispano-Cristianas), Luis Marquina y Marin Editor., v. 1, Zaragoza, España (1962).
[16] E. F. Ganzo, *Pecvnia*, 5, 53 (2007).
[17] M. R. Sabater (Las primeras acuñaciones de Castilla y León), Valladolid: Junta de Castilla y León, España (1991).
[18] A. R. Valdes, *Gallaecia*, 22, 369 (2003).
[19] R. P. Elliott (Constitution of Binary Alloy), First Supplement, McGrawHill, New York, USA (1965).
[20] Butts (Copper, The Science and Technology of the Metal. Its Alloys and Compounds), Am. Chem. Soc. Monograph's series nº 12, p. 702, New York, USA (1954).
[21] R. Hultgren, R. L. Orr, P. D. Anderson and K. K. Kelley (Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys), John Wiley and Sons, New York, USA (1963).
[22] R. Hultgren, P. D. Desai, D. T. Hawkins, M. Gleiser, K. K. Kelley and D. D. Wagman, Editors (Selected Values for the Thermodynamic Properties of the Elements), ASM, Metals Park, OH, USA (1973).