

MÉTODOS NÃO-DESTRUTIVOS DE ANÁLISE QUÍMICA DE MOEDAS *

João M. Peixoto Cabral **

Não é novidade para nenhum numismata, devido em grande parte ao Simpósio organizado pela *Royal Numismatic Society* sobre métodos de investigação química e metalúrgica de moedas antigas, e realizado em Londres em Dezembro de 1970 [1], que a análise química de moedas constitui um meio de estudo muito valioso para promover a investigação em vários campos da numismática, designadamente nos seguintes: 1) história monetária e económica; 2) fontes de abastecimento de metais usados nalgumas amoedações; e 3) história dos processos metalúrgicos utilizados na fabricação de moedas.

No primeiro caso esta análise tem por fim a determinação das percentagens dos principais componentes das ligas metálicas de que são feitas as moedas. No segundo o seu objectivo consiste em determinar as concentrações dos elementos que estão presentes nessas ligas em proporções pequenas (entre cerca de 5 % e 0,1 %) — os chamados elementos menores — e/ou em proporções muitíssimo pequenas (inferiores a 0,1 %) — os denominados oligoelementos. No terceiro ela visa a determinação dos teores quer dos componentes principais quer dos elementos menores; neste caso é normalmente acompanhada de análises metalográficas e doutras operações analíticas conducentes ao conhecimento das estruturas dos respectivos materiais.

* O presente artigo reproduz a comunicação «Non-destructive methods of chemical analysis of coins: results of their use for the study of medieval coins», apresentada pelo autor em 7 de Maio de 1984 no 1.º Simpósio sobre Problemas da Moeda Medieval na Área Ibérica e já publicada em Marques, M. G. ed., *Problems of Medieval Coinage in the Iberian Area*, Santarém, 1984, pp. 13-42, com exclusão da segunda parte onde se referiu a bibliografia relativa às aplicações destes métodos de análise no estudo de moedas medievais. A publicação da actual versão deve-se ao interesse manifestado pela comissão redactorial da NVMMVS em dar maior divulgação à matéria que foi objecto da primeira parte dessa comunicação.

** Departamento de Química — Instituto de Ciências e Engenharia Nucleares, LNETI, 2685 Sacavém.

São numerosos os métodos que podem utilizar-se na análise química de moedas, dependendo a sua selecção de vários factores, sobretudo dos seguintes: 1) grau de extensão dos danos permitidos pelos coleccionadores de moedas e responsáveis pela sua conservação; 2) objectivo da análise; 3) número e natureza química dos elementos a analisar; 4) número de exemplares disponíveis para estudo; e 5) precisão e exactidão exigidas nas determinações.

No que diz respeito ao primeiro factor, tanto os coleccionadores como os conservadores de museus têm geralmente grande relutância em autorizar que as moedas de que são proprietários ou responsáveis sejam submetidas a operações de limpeza ou de amostragem para efeitos de análise, principalmente se são raras ou se, apesar de relativamente comuns, atingiram por motivos especiais preços elevados nos mercados numismáticos e, em particular, quando os danos ocasionados nessas operações possam ser consideráveis. Daí que em estudos de numismática se dê preferência a métodos não-destrutivos de análise química e, se estes não puderem ser aplicados, a métodos que provoquem somente danos muito reduzidos nas moedas.

Neste artigo ocupar-me-ei sobretudo dos métodos não-destrutivos.

Os métodos não-destrutivos mais importantes de análise química de moedas podem classificar-se em três grandes grupos: 1) métodos de medição de massas específicas; 2) métodos de activação nuclear; e 3) métodos de ionização atómica em níveis internos.

Se é certo que aos numismatas não interessa saber o pormenor dos aspectos teóricos e práticos destes métodos, nem a sua total compreensão lhes está acessível, salvo talvez no que respeita aos métodos do primeiro grupo, por exigir uma boa preparação no domínio das ciências físico-químicas, julga-se que será de toda a conveniência que tomem conhecimento dalgumas noções fundamentais com eles relacionadas, a fim de poderem ficar em condições de melhor se aperceberem das possibilidades e insuficiências de tais métodos e, por outro lado, de melhor apreciarem a qualidade dos resultados experimentais obtidos por meio deles e que vêm sendo publicados em revistas e livros sobre investigação numismática.

Assim, começar-se-á por expor simplesmente para cada grupo de métodos algumas dessas noções. Indicar-se-ão, em seguida, os diferentes métodos de cada grupo e, para cada método, apontar-se-ão as suas principais vantagens e limitações. Far-se-á depois uma breve referência a outros métodos não-destrutivos. Por fim, dar-se-ão algumas informações sobre o valor relativo dos métodos mais importantes, as quais têm sido conseguidas através da realização de vários estudos de comparação de métodos, incluindo métodos destrutivos, efectuados em comum por vários laboratórios.

1 — MÉTODOS DE MEDIÇÃO DE MASSAS ESPECÍFICAS *

Estes métodos de análise química baseiam-se no facto de os metais puros terem diferentes massas específicas e, por isso, de a massa específica duma liga metálica binária variar com a sua composição entre os valores das massas específicas dos respectivos componentes. Consistem, pois, como o próprio nome indica, em medir as massas específicas das moedas e, a partir das medidas obtidas, em determinar a sua composição recorrendo a uma função de calibração que relacione as duas grandezas. A medição das massas específicas das moedas baseia-se, por sua vez, no princípio de Arquimedes. Efectua-se começando por pesar cada moeda em condições normais (suspensa no ar), voltando a pesá-las mergulhadas num líquido de que se conheça a massa específica em função da temperatura, medindo a temperatura do líquido no instante da pesagem e, finalmente, aplicando esse princípio.

Os métodos de medição de massas específicas que têm sido utilizados na análise de moedas variam apenas em pequenos pormenores técnicos, designadamente nos relativos à natureza do líquido de imersão empregado nas pesagens e à maneira como se estabelece a referida função de calibração. O método mais rigoroso é aquele em que se faz uso da perfluoro-1-metil decalina e duma curva empírica de calibração construída a partir de medidas de massas específicas de moedas cuja composição é conhecida [2, 3].

A grande vantagem destes métodos, para além da circunstância de não provocarem quaisquer danos nas moedas, está em não exigirem instrumentos raros e dispendiosos mas somente uma balança analítica e um termómetro. Podem, por isso, ser praticados nos locais onde se encontram as moedas, nomeadamente em museus, o que evita os problemas que estão associados à segurança do transporte de moedas valiosas para laboratórios especializados.

No entanto, possuem também importantes limitações, as quais estão relacionadas com o facto de a existência de mais que dois componentes nas ligas metálicas de que são feitas as moedas poder dar origem a erros consideráveis na análise e, no caso de ligas metálicas binárias em que as massas específicas dos componentes são muito semelhantes, o que se verifica por exemplo em ligas de prata ($\rho = 10,5 \text{ g.cm}^{-3}$) e cobre ($\rho = 8,96 \text{ g.cm}^{-3}$), com a circunstância de uma variação apreciável da composição da liga se traduzir por uma variação insignificante da sua massa específica e, por isso, de o erro da determinação da sua composição ser neste caso muito grande.

* Estes métodos são também conhecidos pelos nomes de «métodos dos pesos específicos» e «métodos das densidades».

Os métodos de medição de massas específicas só são aplicáveis, por conseguinte, à análise de moedas de ligas metálicas binárias e apenas quando os seus componentes tenham massas específicas significativamente diferentes, isto é, à análise de moedas de ligas de ouro ($\rho = 19,3 \text{ g.cm}^{-3}$) e prata e de ligas de ouro e cobre.

Assim, a fim de se evitarem erros grosseiros nas determinações dos teores de ouro em moedas de ligas de ouro por meio destes métodos é indispensável averiguar, primeiramente, mediante o emprego doutro método de análise química, se as moedas são feitas numa liga com mais de dois componentes e identificar os componentes. No Museu Britânico, por exemplo, começaram por empregar o método de espectroscopia de emissão que, apesar de tornar indispensável a recolha de amostras, exige somente amostras de tamanho muito pequeno cuja colheita, podendo ser feita no bordo das moedas, não provoca danos significativos [3]. Recorreram depois ao método de análise por activação com neutrões térmicos [4], o qual é não-destrutivo mas tem o inconveniente de deixar uma actividade residual nas moedas. Por este motivo, acabaram por adoptar o método de espectrometria de fluorescência de raios X que, sendo igualmente não-destrutivo, não apresenta esse inconveniente e é muitíssimo expedito [5].

Para se fazer uma ideia da extensão dos erros nas determinações da composição destas moedas pelo método de medição de massas específicas, derivados da circunstância de haver mais do que dois componentes na liga e de não se ter em conta essa circunstância, poderá dizer-se que em moedas numa liga de ouro e prata a presença de cobre na liga faz com que se obtenha na análise uma percentagem de ouro mais baixa que o «verdadeiro teor», sendo a diferença entre este e o valor determinado de cerca de 3,3 % quando a percentagem de cobre na liga é de 5 %, e de cerca de 9,2 % quando essa percentagem é de 20 % [6].

Além das limitações já apontadas, os métodos de medição de massas específicas apresentam ainda as seguintes desvantagens: são sensíveis à existência de poros e chochos em moedas fabricadas por fundição, os quais fazem baixar a sua massa específica e, conseqüentemente, dão lugar a um erro por defeito na determinação do teor de ouro; são afectados pela presença de produtos de corrosão, os quais dão origem a um efeito semelhante ao anterior; e são influenciados pela presença doutras contaminações como, por exemplo, poeiras e gorduras. Felizmente, porém, demonstrou-se que as moedas fabricadas por cunhagem em geral não apresentam poros nem chochos e, portanto, esta desvantagem deixa de existir na análise de moedas cunhadas [2]. Por outro lado, como as ligas com elevado teor de ouro não são facilmente corrosíveis, a segunda desvantagem apenas poderá ser significativa em moedas de baixa qualidade e caso não se retirem convenientemente esses produtos. Além disso, a terceira desvantagem pode

ser evitada limpando cuidadosamente as moedas com água e sabão e, por fim, com um solvente orgânico como, por exemplo, a acetona. Convém fazer sempre este tratamento, pois doutro modo o rigor do método é diminuído obtendo-se um resultado para o ouro inferior ao «verdadeiro valor». Esta diferença poderá oscilar entre 1 %, para moedas de alto teor em ouro, e 2,5 %, para moedas de baixo teor [6].

Note-se que, embora os métodos de medição de massas específicas só possam aplicar-se rigorosamente à análise de ligas metálicas binárias cujos componentes tenham massas específicas significativamente diferentes, é possível utilizá-los para analisar moedas de ligas ternárias de ouro-prata-cobre, com um rigor aceitável, desde que os teores de prata ou cobre sejam determinados por meio dum método de análise química independente, como por exemplo o de activação com neutrões térmicos, e se façam depois as devidas correcções [3, 4].

2 — MÉTODOS DE ACTIVAÇÃO

Estes métodos de análise química baseiam-se no seguinte fenómeno: quando um dado material é irradiado com neutrões, fotões ou iões de energia suficiente, algumas das partículas bombardeantes reagem com núcleos de átomos dos elementos que constituem esse material dando origem a núcleos de um ou mais isótopos desses elementos ou a núcleos de um ou mais isótopos doutros elementos dependendo da natureza das partículas bombardeantes e dos núcleos bombardeados. Muitos dos núcleos produzidos nessas reacções são radioactivos, quer dizer, acabam por se desintegrar espontaneamente, originando outros núcleos e emitindo partículas elementares, de acordo com a bem conhecida lei do declínio radioactivo. Acontece, por outro lado, que os núcleos resultantes das transformações espontâneas das espécies radioactivas são obtidos na maioria dos casos em estados nucleares excitados, os quais se desexcitam muito rapidamente emitindo em geral raios gama cuja energia é característica de cada espécie. São precisamente estes raios que, por via de regra, se usam para realizar a análise.

Os métodos não-destrutivos de análise de moedas por activação consistem, pois, em irradiá-las juntamente com padrões dos elementos que se deseja analisar (onde se conhecem as suas concentrações), numa fonte de neutrões, fotões ou iões duma certa energia e, seguidamente, em fazer a espectrometria dos raios gama emitidos pelas moedas e pelos padrões após a irradiação recorrendo a um espectrómetro de boa resolução. As medições das energias dos raios gama emitidos pelas espécies radioactivas produzidas na irradiação, e sendo também necessário

dos períodos * destas espécies, permitem fazer a sua identificação e, por consequência, a dos constituintes das moedas; as medições das razões entre as áreas de certos picos (quantidades de raios gama de certas energias detectadas num dado intervalo de tempo) nos espectros das moedas e dos padrões permitem determinar as concentrações desses constituintes.

Os métodos não-destrutivos de activação que têm sido utilizados na análise de moedas diferem, essencialmente, na parte respeitante ao processo de activação, ou seja, no que se refere à natureza e energia das partículas bombardeantes e, portanto, às fontes de irradiação, bem como às reacções nucleares provocadas nos núcleos dos átomos dos elementos a analisar. Assim, são quatro os subgrupos de métodos não-destrutivos de activação que têm sido aplicados na referida análise: 1) métodos de activação com neutrões térmicos **; 2) métodos de activação com neutrões rápidos ***; 3) métodos de activação com fotões de energia elevada; e 4) métodos de activação com partículas carregadas electricamente.

2.1 — Métodos de activação com neutrões térmicos

Nestes métodos as partículas bombardeantes são neutrões térmicos, as fontes de irradiação são geralmente reactores nucleares, podendo usar-se também pequenas fontes de neutrões baseadas no emprego de certas substâncias radioactivas, como por exemplo ^{226}Ra , ^{239}Pu , ^{241}Am e ^{252}Cf , e as reacções nucleares que têm lugar durante a irradiação são quase sempre reacções (n, γ) .

As probabilidades de ocorrência destas reacções, embora variem grandemente de espécie para espécie, são em geral elevadas e muito maiores que as doutras reacções nucleares. Por isso, os métodos de activação com neutrões térmicos são normalmente muito sensíveis na análise dum grande número de elementos, em particular no caso de se fazer uso dum reactor nuclear onde o fluxo de neutrões é muito intenso.

Mas, em contrapartida, essa circunstância leva a que a radioactividade induzida nos principais constituintes das moedas — ouro, prata ou cobre — seja relativamente grande e torne difícil efectuar medições correctas das áreas dos

* Período duma espécie radioactiva é o tempo requerido para um número grande de átomos dessa espécie se reduzir a metade. O período das espécies radioactivas também é característico de cada espécie.

** Os neutrões térmicos, num meio não absorvedor à temperatura de 20°C, têm uma energia cinética média aproximadamente igual a 0,038 eV e a sua energia cinética mais provável é de 0,025 eV.

*** O limite inferior das energias dos neutrões rápidos é inteiramente arbitrário, mas é vulgar fixá-lo em 100 keV.

picos correspondentes a muitos elementos menores e oligoelementos. Assim, estes métodos, quando aplicados não-destrutivamente, só permitem determinar as percentagens dos constituintes principais e dum número escasso de elementos menores e de oligoelementos.

Por outro lado, tal circunstância leva também, especialmente sempre que o volume da amostra não é muito pequeno, a que durante a irradiação se verifique uma atenuação progressiva do fluxo de neutrões na própria amostra, no sentido da superfície para as suas regiões mais interiores, a qual pode conduzir a erros apreciáveis se não for corrigida. Como as moedas não são objectos muito pequenos, o efeito da atenuação do fluxo de neutrões térmicos nas próprias moedas é em geral muito importante principalmente em moedas de ouro. Por este motivo, e ainda porque esse efeito nem sempre é fácil de corrigir, a maioria das análises efectuadas por métodos não-destrutivos de activação com neutrões térmicos tem-se limitado a moedas de ligas de prata e, no que respeita aos constituintes principais das ligas, muitas vezes apenas à determinação de razões entre as suas percentagens.

Há que notar, além disso, que nem todos os elementos que são irradiados com neutrões térmicos originam espécies radioactivas que possibilitem a efectivação da análise. É o que se passa, por exemplo, com o chumbo.

Apesar destas limitações, os métodos de activação com neutrões térmicos têm sido de todos os métodos não-destrutivos de activação os mais utilizados, devido sobretudo à maior disponibilidade de reactores nucleares em relação às fontes de neutrões rápidos, de fotões de energia elevada e de partículas carregadas electricamente. Poderá ter-se uma ideia concreta da sua importância relativa consultando, por exemplo, o artigo de revisão sobre a aplicação de métodos de análise por activação a moedas, apresentado por Meyers [7] no já citado Simpósio organizado pela *Royal Numismatic Society*.

Repare-se que, embora as pequenas fontes de neutrões baseadas no emprego de substâncias radioactivas tenham fluxos de neutrões térmicos muito mais baixos que os reactores nucleares e, portanto, não possam ser empregadas para determinar as concentrações dos elementos menores e dos oligoelementos, elas têm desempenhado por vezes um papel importante na determinação das percentagens de alguns dos principais constituintes de certas ligas metálicas. Gordus [8, 9] foi o primeiro a desenvolver um método não-destrutivo de activação com neutrões térmicos para analisar prata em moedas de ligas de prata fazendo uso duma pequena fonte de plutónio-berílio, à qual se deu o nome de Howitzer. Trata-se dum método extraordinariamente expedito — bastam dois minutos e meio para irradiar uma moeda e medir os raios gama por ela emitidos após a irradiação — e relativamente barato, o qual tem ainda a vantagem de, ao contrário do que sucede quando se faz a irradiação num reactor nuclear, a radioactividade residual das moedas ser desprezável. Possui, contudo, a desvantagem de não permitir a

determinação das percentagens dos outros constituintes principais dessas ligas. Métodos semelhantes envolvendo o uso de pequenas fontes de neutrões térmicos, nomeadamente duma fonte de amerício-berílio e duma fonte de califórnio 252, foram também desenvolvidos por Thiele *et al.* [10] e Brown *et al.* [11] para analisar prata em moedas de prata, os quais apresentam a mesma desvantagem. Barrandon *et al.* [12] conseguiram, no entanto, eliminá-la sem prejuízo de nenhuma das referidas vantagens utilizando para fazer as irradiações um sistema constituído por quatro fontes de califórnio 252, cujo fluxo de neutrões se situa entre o dos reactores nucleares e o das pequenas fontes de neutrões baseadas no emprego das já citadas substâncias radioactivas.

De destacar ainda é o método do risco (*streak-analysis method*), desenvolvido por E. V. Sayre no Laboratório Nacional de Bookhaven para analisar objectos de arte metálicos, e mais tarde muito utilizado por Gordus [9] na análise de moedas, o qual, embora exija a recolha de amostras, provoca apenas danos insignificantes nos objectos analisados. Este método consiste em raspar o bordo da moeda com um pequeno pedaço de tubo de quartzo esmerilado, de pureza muito elevada, numa pequena área previamente limpa com uma lixa, e em irradiar num reactor nuclear esse pequeno tubo no qual fica retida uma pequeníssima amostra da moeda, da ordem de grandeza de 0,1 mg, visível sob a forma dum risco na superfície do tubo. A limpeza prévia da área onde se colhe a amostra tem por fim remover as camadas superficiais da moeda, cuja composição é normalmente diferente da do interior em virtude da ocorrência de processos de corrosão à superfície [13, 14, 15]. Uma grande vantagem deste método é dispensar o transporte das moedas para um laboratório especializado, uma vez que a amostragem pode efectuar-se facilmente nos locais onde se encontram. Apresenta, todavia, algumas desvantagens, entre as quais as seguintes: como todos os métodos de activação com neutrões térmicos, é insensível ao chumbo; é afectado pela eventual heterogeneidade das ligas metálicas, dada a pequenez da área seleccionada para se colher a amostra; e é sensível aos efeitos de alteração de composição provocados pela corrosão, a qual nem sempre se dá só à superfície [14, 15]. Verificou-se, por exemplo, num estudo de objectos de ligas de prata, em que se comparou este método com o método de activação com neutrões térmicos aplicado a amostras colhidas do interior com auxílio de uma broca de pequeníssimo diâmetro (0,5 - 1 mm), que no caso do método do risco as concentrações de cobre chegaram a ser mais baixas e as de ouro mais elevadas (de 20 a 40 %) do que no outro caso [7].

É de sublinhar que o facto de algumas moedas, sobretudo em moedas de ligas de prata-cobre que permaneceram durante longo tempo em ambientes desfavoráveis à sua conservação, se verificarem efeitos de corrosão interna leva a que para elas os métodos não-destrutivos de activação com neutrões térmicos

dêem também resultados que não são representativos da sua composição original [14, 15].

Como os danos provocados nas moedas em consequência da colheita de amostras com auxílio de brocas de diâmetro muito pequeno não são, em geral, do ponto de vista estético, muito maiores que os provocados pelo método do risco, alguns investigadores acharam preferível abandonar este método e passar a fazer a amostragem com as referidas brocas [16]. Deste modo, conseguem-se determinar não só as percentagens dos constituintes principais das ligas de que são feitas as moedas como ainda as concentrações dos elementos menores e de muitos oligoelementos. Torna-se possível, por outro lado, introduzir mais facilmente variantes na análise, como por exemplo a de irradiar também as amostras com neutrões epitérmicos * envolvendo-as numa folha de cádmio, o que permite dosear pequeníssimas quantidades de índio em ligas com elevado teor de cobre [17, 18], oligoelemento esse que tem possibilitado a determinação da proveniência do cobre [19].

A fim de se facilitar a comparação das características principais dos métodos de activação com neutrões térmicos, que têm sido aplicados na análise de moedas, destacam-se no Quadro 1 algumas dessas características.

2.2 — Métodos de activação com neutrões rápidos

Neste caso as moedas são irradiadas com neutrões rápidos, fazendo uso de pequenos aceleradores geradores de neutrões de 14 MeV ou de grandes aceleradores de partículas como o ciclotrão, e as reacções nucleares que se verificam durante a irradiação são reacções $(n, 2n)$, (n, n') , (n, p) ou (n, α) .

As probabilidades de ocorrência destas reacções são, por via de regra, relativamente baixas. Contudo, para alguns elementos a activação com neutrões rápidos permite uma sensibilidade maior que a induzida por neutrões térmicos ou dá origem a espécies radioactivas mais facilmente detectáveis que as produzidas por meio dos métodos anteriores. Torna-se possível, por isso, analisar o chumbo, mesmo quando presente em proporções pequenas. Foi o caso, por exemplo, das análises efectuadas por Meyers [20] nalgumas moedas de oricalco — uma liga de cobre e zinco frequentemente usada pelos romanos — onde as percentagens de chumbo chegavam a atingir valores da ordem de grandeza de 0,1 %. Por outro lado, a circunstância de as probabilidades de ocorrência daque-

* Os neutrões epitérmicos são aqueles que têm energias compreendidas entre as dos neutrões térmicos e as dos rápidos.

QUADRO 1 — Características principais dos métodos de activação com neutrões térmicos *

Método	Fonte de irradiação	Moedas analisáveis	Elementos analisados	Outras características
Não-destrutivo	Reactor nuclear	Sobretudo de ligas de prata	Alguns constituintes principais e elementos menores	Actividade residual apreciável; afectado por efeitos da atenuação do fluxo de neutrões nas próprias moedas.
Não-destrutivo	Pequenas fontes baseadas no emprego de substâncias radioactivas	De ligas de prata	Prata	Rápido; actividade residual insignificante; afectado por efeitos da atenuação do fluxo de neutrões nas próprias moedas.
Não-destrutivo	Sistema de várias fontes de ^{252}Cf	Quaisquer	Constituintes principais	Rápido; actividade residual insignificante; afectado por efeitos da atenuação do fluxo de neutrões nas próprias moedas.
Do risco (<i>streak-analysis</i>)	Reactor nuclear	De ligas de prata e ouro	Constituintes principais	Dispensa de transporte das moedas para um laboratório especializado; provoca danos, embora pequenos; afectado por heterogeneidades das ligas; sensível aos efeitos de corrosão.
Amostragem com brocas de 0,5 mm de diâmetro	Reactor nuclear	Quaisquer	Constituintes principais, elementos menores e oligoelementos	Dispensa de transporte para um laboratório; provoca danos, embora normalmente pequenos do ponto de vista estético; afectado por heterogeneidades das ligas.

* Todos são insensíveis ao chumbo.

las reacções serem relativamente baixas leva a que, com amostras do tamanho de moedas, na irradiação com neutrões rápidos não se dê tão acentuadamente o efeito de atenuação do fluxo de neutrões na própria amostra, o que constitui uma vantagem.

No entanto, os métodos não-destrutivos de activação com neutrões rápidos têm sido muito menos utilizados na análise de moedas que os da activação com neutrões térmicos, devido em parte à menor disponibilidade de grandes aceleradores de partículas em comparação com a de reactores nucleares e, além disso, à circunstância de os alvos de trítio que são usados nos pequenos aceleradores para gerar neutrões de 14 MeV não permitirem irradiações prolongadas. Com efeito, além do exemplo já citado relativo à análise de moedas de oricalco, poucas foram as aplicações encontradas na literatura científica, as quais estão relacionadas com análises de moedas de ouro, de prata e de bronze, e apenas uma delas com a análise de moedas de ouro medievais [21].

No Quadro 2 registaram-se as características principais destes métodos de modo a facilitar a sua comparação com as dos outros métodos não-destrutivos de activação.

2.3 — Métodos de activação com fotões de energia elevada

Aqui as partículas bombardeantes são fotões de energia elevada, produzidos na colisão de electrões rápidos com um alvo metálico arrefecido, as fontes de irradiação são aceleradores de partículas capazes de acelerar electrões até atingirem energias de algumas dezenas de MeV, como o sincrotrão, o betatrão e o acelerador linear, e as reacções nucleares que se verificam durante a irradiação são quase sempre reacções (γ, n).

As probabilidades de ocorrência destas reacções são, tal como no caso anterior, relativamente baixas. Por isso, e também porque as perdas de fotões por efeito Compton e pelo processo da criação de pares electrão-positrão só são significativas para amostras contendo elementos pesados, os métodos não-destrutivos de activação com fotões de energia elevada possuem igualmente a vantagem de não serem muito afectados pelo efeito da atenuação do fluxo de fotões nas próprias moedas [22]. Em relação aos métodos de activação com neutrões rápidos têm ainda a vantagem de poderem em geral beneficiar de fluxos mais elevados. Deste modo, permitem determinar não só as percentagens dos constituintes principais de moedas de ouro, prata e cobre, mas também as concentrações de vários elementos menores e de oligoelementos nessas moedas.

Todavia, em virtude da escassez de aceleradores de partículas que possam acelerar electrões até àquelas energias, estes métodos têm sido até agora muitís-

QUADRO 2 — Características principais doutros métodos não-destrutivos de activação

Método	Fonte de irradiação	Moedas analisáveis	Elementos analisados	Outras características
Activação com neutrões rápidos	Accelerador (gerador de neutrões de 14 MeV, ciclotrão, etc.)	Quaisquer	Constituintes principais e elementos menores	Actividade residual; efeito pouco atenuado da atenuação do fluxo de neutrões nas próprias moedas; fontes de irradiações pouco acessíveis; impossibilidade de fazer irradiações prolongadas.
Activação com fótons de energia elevada	Sincrotrão, betatrão ou acelerador linear	Quaisquer	Constituintes principais, elementos menores e oligoelementos	Actividade residual; efeito desprezável da atenuação do fluxo de fótons nas próprias moedas; fontes de irradiação muito dificilmente acessíveis.
Activação com prótons de energia média	Ciclotrão	Quaisquer	Constituintes principais, elementos menores e oligoelementos	Só permite analisar camadas superficiais com 200 a 300 μm de espessura; particularmente indicado para analisar oligoelementos não-destrutivamente.

simo pouco utilizados na análise de moedas, conhecendo-se apenas dois exemplos de aplicação, um à análise de moedas de ouro, prata e cobre [22] e outro à análise de moedas de oricalco [23].

As características principais destes métodos encontram-se também registadas no Quadro 2.

2.4 — Métodos de activação com partículas carregadas electricamente

Neste caso as partículas bombardeantes são protões, deuterões, partículas alfa ou iões de ${}^3\text{He}^{2+}$, de energias médias ou elevadas, as fontes de irradiação são aceleradores de partículas como o ciclotrão, e as reacções nucleares que têm lugar durante as irradiações são variadas dependendo da natureza e da energia das partículas bombardeantes. Para protões e deuterões — únicas partículas que têm sido usadas na análise de moedas [20, 24, 25] — são principalmente as seguintes: (p, n), (p, pn), (p, 2n), (d, n) e (d, 2n).

As probabilidades de ocorrência destas reacções variam muito com a energia das partículas em questão mas, na generalidade, não ultrapassam a ordem de grandeza das probabilidades de ocorrência das reacções com neutrões rápidos e das reacções com fotões de energia elevada. Deve notar-se, todavia, que as partículas carregadas electricamente têm percursos bem definidos nos materiais bombardeados, os quais dependem da natureza e da energia dessas partículas, bem como da natureza desses materiais. Assim, os métodos não-destrutivos de activação com partículas carregadas electricamente só permitem analisar porções de materiais correspondendo a uma certa espessura, a qual varia com a natureza das partículas bombardeantes e dos materiais a analisar. No método de activação com protões de energia média (11 MeV) desenvolvido por Barrandon *et al.* [24, 25], por exemplo, a espessura das porções analisadas é de 300 μm para a prata, de 290 μm para o cobre e de 200 μm para o ouro. Deste modo, como a secção do feixe de protões que tem sido utilizado para fazer as análises é da ordem de grandeza de 1 cm^2 , as quantidades analisadas por esse método em moedas de prata ou de cobre são de cerca de 0,3 g e em moedas de ouro são de 0,4 g, aproximadamente. No entanto, é possível analisar porções com espessuras maiores, que atinjam as regiões mais interiores das moedas, aumentando a energia das partículas.

O método de activação com protões de energia média presta-se para determinar quer as percentagens dos constituintes principais de várias moedas, nomeadamente de ouro, quer as concentrações de um grande número de oligoelementos nestas e noutras moedas. Mas tem-se mostrado sobretudo muito vantajoso na determinação dos teores de oligoelementos. Contudo, apenas tem sido aplicado

de modo regular pelo grupo do Serviço do Ciclotrão de Orléans, devido à já referida reduzida disponibilidade de aceleradores de partículas.

As características principais dos métodos de activação com partículas carregadas electricamente foram também incluídas no Quadro 2, onde poderão ser facilmente comparadas com as dos restantes métodos não-destrutivos de activação.

3 — MÉTODOS DE IONIZAÇÃO ATÓMICA EM NÍVEIS INTERNOS

Estes métodos de análise química baseiam-se no seguinte fenómeno: quando um dado material é exposto a um feixe de fotões ou de partículas carregadas electricamente, como electrões, prótons, partículas alfa, etc., de energia suficientemente elevada, alguns desses fotões ou dessas partículas interactivam com electrões de níveis internos de átomos dos elementos que constituem esse material, dando origem à sua expulsão e, conseqüentemente, à criação de lacunas nesses níveis electrónicos e à ionização dos átomos atingidos nas interacções. Estes átomos ficam, por isso, excitados (a sua energia fica acrescida da energia de ionização) e, como só podem permanecer em estados excitados durante intervalos de tempo muito curtos, desexcitam-se muito rapidamente emitindo raios X cuja energia é característica dos referidos átomos. São estes raios X que se utilizam depois para realizar a análise.

Os métodos não-destrutivos de análise de moedas por ionização de átomos em níveis internos consistem, portanto, em submetê-las num dispositivo apropriado a um feixe de fotões ou de partículas carregadas electricamente e em fazer a espectrometria dos raios X emitidos pelas moedas. As medições das energias ou dos comprimentos de onda * destes raios X permitem caracterizar os elementos constituintes das moedas; as medições das áreas de certos picos (quantidades de raios X de certas energias detectados num dado intervalo de tempo) nos espectros das moedas e em espectros de padrões obtidos nas mesmas condições experimentais permitem determinar, por comparação, as concentrações desses elementos. Deve notar-se, todavia, que é possível realizar a análise quantitativa sem fazer uso de padrões.

Os métodos não-destrutivos de ionização atómica em níveis internos que têm sido aplicados na análise de moedas diferem, fundamentalmente, na parte referente ao processo de ionização, ou seja, no que diz respeito à natureza das partículas e aos dispositivos utilizados para a produzir. Divergem ainda quanto

* O comprimento de onda λ dum fotão está relacionado com a sua energia E pela equação $\lambda = hc/E$ onde h é a constante de Planck e c a velocidade da luz no vácuo.

ao tipo de equipamento para fazer a espectrometria dos raios X. Assim, se se tiver apenas em conta a natureza das partículas utilizadas, os métodos de ionização atômica em níveis internos que têm sido empregados na referida análise poderão dividir-se em três subgrupos: 1) métodos de espectrometria de fluorescência de raios X; 2) métodos de sondagem electrónica; e 3) métodos de PIXE*.

3.1 — Métodos de espectrometria de fluorescência de raios X

Nestes métodos a ionização dos átomos em níveis internos é efectuada usando quer feixes de raios X produzidos em ampolas semelhantes às dos aparelhos de radiografias, quer feixes de raios gama ou X emitidos por substâncias radioactivas, como ^{241}Am , ^{238}Pu , ^{147}Pm , ^{109}Cd , ^{57}Co , etc..

O equipamento utilizado para fazer a espectrometria dos raios X resultantes da desexcitação dos átomos ionizados pode ser de dois tipos: espectrómetros com um cristal de difracção e espectrómetros com um detector de semiconductor (de silício-lítio ou de germânio hiperpuro) associado a um analisador de alturas de impulsos. Os primeiros são designados vulgarmente pelo nome de «dispersivos de comprimentos de onda», dado que o seu funcionamento se baseia na dispersão dos raios X no cristal de difracção em direcções bem determinadas dependentes do seu comprimento de onda. Aos segundos é costume chamar-se «dispersivos de energias», em virtude de o seu funcionamento se basear na análise das alturas dos impulsos eléctricos produzidos pelos raios X no detector, as quais são proporcionais às energias destes. Trata-se, contudo, de nomes sem fundamento sólido, uma vez que existe uma relação íntima entre o comprimento de onda das radiações e a sua energia, a qual é expressa pela equação referida anteriormente.

Repare-se que as intensidades dos feixes de raios gama ou X emitidos pelas substâncias radioactivas usadas para fazer a ionização dos átomos são relativamente pequenas e que, em geral, os espectrómetros «dispersivos de comprimentos de onda» só aproveitam uma fracção restrita dos feixes disponíveis, devido à necessidade de possuírem colimadores. As fontes radioactivas não servem, por isso, para esses espectrómetros. No entanto, elas são inteiramente satisfatórias no caso dos espectrómetros «dispersivos de energias», onde não há essa necessidade e se pode empregar também uma ampola convencional de raios X.

Deste modo, os métodos de espectrometria de fluorescência de raios X podem ser praticados por três processos essencialmente diferentes: 1) usando uma ampola de raios X, para ionizar os átomos, e um espectrómetro «dispersivo

* Esta designação deriva das iniciais das palavras *Particle Induced X-ray Emission*.

de comprimentos de onda»; 2) empregando o mesmo dispositivo de ionização mas um espectrómetro «dispersivo de energias»; e 3) utilizando uma substância radioactiva, para produzir a ionização, e um espectrómetro «dispersivo de energias». Estes processos são, por vezes, designados por siglas, respectivamente as seguintes: XRF-WD*, XRF-EDT ** e XRF-EDR ***.

É importante notar que, embora a energia dos raios X resultantes da desexcitação de átomos ionizados em níveis internos varie com a natureza desses átomos, a gama de variação situa-se na zona das baixas energias (alguns eV até cerca de 100 keV), e que, por isso, estas radiações são muito pouco penetrantes. Assim, destes raios X os únicos que acabam por ser detectados são os que provêm dos átomos duma camada superficial da moeda analisada, cuja espessura poderá variar entre cerca de 5 a 100 μm dependendo da sua composição. Os métodos de espectrometria de fluorescência de raios X só permitem, portanto, analisar a parte superficial das moedas.

Porém, como se disse já na alínea 2.1, a parte superficial das moedas tem uma composição quase sempre diferente da do interior, em virtude da ocorrência de processos de corrosão à superfície. Por este motivo, os métodos de espectrometria de fluorescência de raios X não poderão conduzir a resultados representativos da composição original se, previamente, não se extraírem das moedas as suas camadas superficiais.

Mas a remoção das camadas superficiais das moedas não é, como se sabe, normalmente autorizada pelos colecionadores nem pelos conservadores de museus, a menos que se faça apenas em áreas muito restritas. Ora as fontes de excitação dos espectrómetros de raios X comercializados emitem feixes de radiação cuja secção não é suficientemente pequena para limitar essas áreas a dimensões diminutas. Daí que o *Research Laboratory for Archaeology and the History of Art*, da Universidade de Oxford, tivesse procurado desde muito cedo desenhar um instrumento que permitisse fazer a espectrometria de fluorescência de raios X em áreas muito reduzidas. O instrumento que começou por ser desenvolvido, e que engloba um espectrómetro do tipo «dispersivo de comprimentos de onda», tornou possível restringir as áreas analisáveis a 0,5 - 1 mm^2 e, conseqüentemente, as áreas donde se terá de extrair uma camada superficial a 1 - 2 mm^2 . Deu-se-lhe, por isso, o nome de *milliprobe* [26]. A fim de minimizar os danos do ponto de vista estético, a área a analisar é neste caso normalmente seleccionada do bordo das moedas, a não ser que elas sejam demasiado finas. A remoção da camada superficial faz-se, tal como no método do risco referido na alínea 2.1, recorrendo

* Iniciais das palavras *X Ray Fluorescence-Wavelength Dispersive*.

** Iniciais das palavras *X Ray Fluorescence-Energy Dispersive Tube*.

*** Iniciais das palavras *X Ray Fluorescence-Energy Dispersive Radioisotope*.

a uma lixa. Esta operação é repetida as vezes necessárias até não se verificarem variações significativas dos resultados obtidos nas análises. Deve notar-se, contudo, que já têm sido observadas moedas em que as variações persistem ao fim de várias operações. Mas estas variações são devidas a efeitos de corrosão interna, já citados, ou a heterogeneidades das ligas metálicas de que são feitas essas moedas resultantes da formação de duas ou mais fases de composições diferentes, o que mostra que a *milliprobe* é sensível a tais efeitos e heterogeneidades. As possibilidades e limitações da *milliprobe* na análise de moedas foram pormenorizadamente discutidas por Schweizer [27] no Simpósio organizado pela *Royal Numismatic Society*.

Um instrumento para fazer espectrometria de fluorescência de raios X em áreas muito pequenas foi também desenvolvido há uns anos atrás no laboratório do *National Museum of Antiquities of Scotland*, o qual difere da *milliprobe* no tipo de espectrómetro, que é «dispersivo de energias», e no tipo de dispositivo para fazer a ionização, que é uma fonte radioactiva [28]. Com este instrumento as análises podem ser realizadas do mesmo modo no bordo das moedas, caso a sua espessura não seja demasiado pequena. O *Research Laboratory for Archaeology and the History of Art* acabou por desenvolver igualmente um instrumento com o mesmo tipo de espectrómetro, dispondo não só duma fonte radioactiva para fazer a ionização mas também duma pequena ampola de raios X, ao qual se deu o nome de *isoprobe* [29]. Este instrumento permite, tal como a *milliprobe*, analisar áreas com cerca de 1 mm², mas duma maneira muito mais expedita e não menos rigorosa. Instrumentos semelhantes à *isoprobe* começaram recentemente a ser comercializados.

Apesar da remoção de camadas superficiais das moedas não ser em geral autorizada, alguns colecionadores consentem-na, sobretudo em moedas de cobre, e por isso há investigadores que têm empregado espectrómetros de raios X de uso corrente para fazer a análise de moedas de bronze e de latão, depois de terem extraído uma camada com a espessura de 10 a 25 µm por processos especiais, designadamente o polimento electrolítico das moedas [30] e a decapagem com jacto de partículas abrasivas [31]. Do ponto de vista estético a decapagem parece ser, todavia, preferível, pois não deixa as faces tão brilhantes.

Note-se ainda que os métodos de espectrometria de fluorescência de raios X, embora não permitam obter resultados representativos da composição real das moedas se não se lhes retirar a camada superficial, mesmo quando aplicados às moedas por limpar podem conduzir por vezes à obtenção de algumas informações valiosas para os numismatas. É o caso, por exemplo, de moedas de ligas de prata-cobre, onde a corrosão provoca geralmente um enriquecimento de prata à superfície e nas quais a determinação do teor de prata nas camadas superficiais permite afirmar, com um elevado grau de probabilidade, que as moedas não

teriam sido produzidas com uma liga de qualidade superior ao valor determinado por estes métodos [32, 33].

A fim de se facilitar a comparação dos métodos de espectrometria de fluorescência de raios X que têm sido aplicados na análise de moedas, registaram-se no Quadro 3 algumas das características principais destes métodos.

3.2 — Métodos de sondagem electrónica

Neste caso a ionização dos átomos em níveis internos é efectuada utilizando um feixe de electrões emitidos por um filamento aquecido de acordo com o processo de emissão termoiónica, acelerados em seguida por acção de um campo eléctrico aplicado e, finalmente, focados por meio de lentes electromagnéticas de modo a que o feixe atinja a superfície do objecto a analisar com uma secção de cerca de 1 μm de diâmetro.

O equipamento usado para fazer a espectrometria dos raios X resultantes da desexcitação dos átomos ionizados pode ser, tal como nos métodos de espectrometria de fluorescência de raios X, de dois tipos — espectrómetros «dispersivos de comprimentos de onda» e espectrómetros «dispersivos de energias».

Aos instrumentos que integram um dispositivo emissor e acelerador de electrões e um espectrómetro de raios X dá-se vulgarmente o nome de microssondas electrónicas. Em geral estas microssondas dispõem ainda de equipamento que permite obter uma imagem da região microscópica atingida pelo feixe de electrões.

Os métodos de análise de moedas baseados no uso de microssondas electrónicas estão sujeitos às mesmas limitações que os de espectrometria de fluorescência de raios X, ou seja, só permitem obter informações sobre a composição da parte superficial das moedas — neste caso com uma espessura da ordem de grandeza de 1 a 10 μm e, como esta parte tem uma composição geralmente diferente da do interior, exigem também a remoção da camada superficial da área analisada para poderem conduzir a resultados representativos da sua composição. Além disso, são sensíveis às heterogeneidades das ligas metálicas resultantes da presença de duas ou mais fases de composições diferentes, em maior grau até do que a *milliprobe* e a *isoprobe* anteriormente referidas, dado que a área que se analisa com elas é mais reduzida.

Por este motivo, embora já tenham sido usadas para determinar composições de moedas [34], as microssondas electrónicas são mais adequadas para estudar questões associadas aos processos metalúrgicos utilizados na sua fabricação ou aos processos envolvidos na sua corrosão [35].

QUADRO 3 — Características principais dos métodos de espectrometria de fluorescência de raios X *

Métodos	Dispositivo de ionização	Espectrómetro	Moedas analisáveis	Elementos analisados	Outras características
XRF - WD	Ampola de raios X	«Dispersivo de comprimentos de onda»	Quaisquer	Constituintes principais, elementos menores e alguns oligoelementos	Só dão resultados representativos da composição original se se remover a camada superficial numa área apreciável. Cada elemento exige um ensaio singular.
XRF - EDT	Ampola de raios X	«Dispersivo de energias»	Quaisquer	Constituintes principais, elementos menores e alguns oligoelementos	Idem, excepto que num só ensaio se pode analisar um grande conjunto de elementos.
XRF - EDR	Fonte radioactiva	«Dispersivo de energias»	Quaisquer	Constituintes principais, elementos menores e alguns oligoelementos	Idem, excepto que num só ensaio se pode analisar um grande conjunto de elementos.
<i>Milliprobe</i>	Ampola de raios X	«Dispersivo de comprimentos de onda»	Quaisquer	Constituintes principais e elementos menores	Mesmas que as do XRF-WD, excepto no tamanho da área analisável que é de cerca de 1 mm ² . Afectado por heterogeneidades das ligas.
<i>Isoprobe</i>	Ampola de raios X e fonte radioactiva	«Dispersivo de energias»	Quaisquer	Constituintes principais e elementos menores	Mesmas que as do XRF-EDT e XRF-EDR, excepto no tamanho da área analisável que é de cerca de 1 mm ² . Afectado por heterogeneidades das ligas.

* Só permitem analisar camadas superficiais. Exigem correcção de efeitos de matriz.

No Quadro 4 indicam-se as características principais dos métodos de sondagem electrónica, de modo a facilitar a comparação das suas vantagens e inconvenientes com as dos métodos de espectrometria de fluorescência de raios X e doutros métodos baseados na ionização de átomos em níveis internos.

3.3 — Métodos de PIXE

Nestes métodos a ionização dos átomos é feita usando feixes de partículas carregadas electricamente, como prótons, partículas alfa ou iões mais pesados, emitidas por fontes especiais e em seguida aceleradas num acelerador de partículas, como o ciclotrão ou os aceleradores do tipo Van de Graaff, até energias geralmente compreendidas entre 1 e 5 MeV por unidade de massa atómica. O feixe de partículas aceleradas é depois colimado de modo a atingir a superfície do objecto a analisar numa pequena área que pode chegar a cerca de 0,4 mm². Em regra o objecto é colocado numa câmara de vácuo, em linha com o tubo do acelerador de partículas, mas também pode ser posto no exterior.

A espectrometria dos raios X resultantes da desexcitação dos átomos ionizados é efectuada utilizando equipamento característico dos espectrómetros «dispersivos de energias».

Os métodos de PIXE, tal como os de espectrometria de fluorescência de raios X e os de sondagem electrónica, apenas permitem medir a composição de camadas superficiais dos objectos a analisar, mesmo quando se utilizam partículas razoavelmente energéticas para fazer a ionização dos átomos, visto que os raios X resultantes da desexcitação de átomos ionizados situados em regiões mais interiores são absorvidos na própria matéria dos objectos. Deste modo, embora a espessura das camadas analisáveis seja normalmente maior que no caso das microsondas electrónicas, os métodos de PIXE exigem igualmente, para poderem fornecer resultados representativos da composição original, que se faça a remoção duma camada superficial da área a analisar. Além disso, como o feixe de partículas é em geral fino, possuem a limitação característica das microsondas electrónicas e das milisondas (*milliprobe* e *isoprobe*) a qual é serem sensíveis às heterogeneidades das ligas metálicas resultantes da presença de mais do que uma fase com diferentes composições. Por outro lado, necessitam dum acelerador que é não só caro em comparação com os dispositivos para fazer a ionização usados nos métodos de espectrometria de fluorescência de raios X, e mesmo nos de sondagem electrónica, como ainda dificilmente disponível.

Por este motivo, e também porque os métodos de PIXE só começaram a ser desenvolvidos na década de setenta, são escassos os exemplos da sua aplicação na análise de moedas [36 - 38].

QUADRO 4 — Características principais dos métodos baseados na ionização de átomos em níveis internos *

Método	Partículas usadas na ionização	Moedas analisáveis	Elementos analisados	Outras características
Espectrometria de fluorescência de raios X	Raios X ou γ	Quaisquer	Constituintes principais, elementos menores e alguns oligoelementos	Expedito, sobretudo quando o espectrómetro é «dispersivo de energias»; relativamente barato (ver Quadro 3).
Sondagem electrónica	Electrões acelerados	Quaisquer	Constituintes principais e elementos menores	Grandemente afectado por heterogeneidades das ligas; sobretudo indicado para o estudo dos processos metalúrgicos utilizados na sua fabricação e dos processos de corrosão; caro.
PIXE	Protões, partículas α ou outros iões	Quaisquer	Constituintes principais, elementos menores e oligoelementos	Afectado por heterogeneidades das ligas; exige o recurso a um acelerador de partículas e é, consequentemente, muito caro.

* Só permitem analisar camadas superficiais. São afectados por efeitos de matriz.

No Quadro 4 incluíram-se do mesmo modo as características principais destes métodos, o que permitirá compará-las mais facilmente com as dos outros métodos baseados no fenómeno da ionização atómica em níveis internos.

4 — OUTROS MÉTODOS

Além dos métodos de que nos temos vindo a ocupar, outros métodos não-destrutivos de análise química de moedas têm sido desenvolvidos, baseados quer noutras propriedades físicas e químicas dos materiais, como o calor específico [39, 40] e certas propriedades electroquímicas [41], quer noutras fenómenos de interacção de partículas elementares e de radiação electromagnética com a matéria, nomeadamente a absorção de neutrões [42, 43], a absorção de raios gama [43, 44] e a dispersão elástica e inelástica de raios gama [45, 46]. Note-se, contudo, que estes métodos, salvo o do calor específico que já teve uma aplicação [40], não ultrapassaram ainda a fase de desenvolvimento.

Por isso, e para não tornar o artigo demasiado longo, apenas se fará referência no Quadro 5, abreviadamente, a algumas das suas principais características.

5 — COMPARAÇÃO DE MÉTODOS

É natural que tanto os analistas como os numismatas se interroguem sobre o mérito relativo dos diversos métodos de análise química a que é possível recorrer para determinar os teores dos constituintes das ligas metálicas de que são feitas as moedas, em particular no que diz respeito às suas precisões e exactidões. Admitindo que alguns numismatas possam estar pouco familiarizados com estes dois conceitos, será útil começar por expor aqui em resumo o seu significado.

A experiência mostra que a aplicação repetida dum dado método de análise na determinação quantitativa do teor duma substância na amostra dum certo material, em porções idênticas dessa amostra e nas mesmas condições experimentais, conduz a resultados que diferem entre si e, eventualmente, do «verdadeiro valor» do teor dessa substância. Precisão é o termo normalmente utilizado para exprimir a variabilidade dos resultados entre si, cujo grau é função dos valores dos erros aleatórios. Também se costuma designá-la por reprodutibilidade. Exactidão é a palavra vulgarmente usada para expressar o afastamento dos resultados relativamente ao «verdadeiro valor», afastamento esse que depende dos valores dos erros sistemáticos.

QUADRO 5 — Características principais doutros métodos não-destrutivos

Base do Método	Moedas analisáveis	Elementos analisados	Outras características
Medição de calores específicos	De ligas de prata-cobre	Prata	Aplicável unicamente a ligas binárias de prata-cobre.
Absorção de neutrões	De ligas de prata	Prata	Permite identificar moedas forradas; não é afectado pela presença de chumbo; requiere medições rigorosas das espessuras das moedas.
Absorção de raios gama	De ligas de prata	Prata, ouro e chumbo	Requiere medições rigorosas das espessuras das moedas.
Dispersão de raios gama	De ligas binárias de prata	Prata	Ao contrário dos dois métodos anteriores, é praticamente independente da «geometria» do sistema fonte-amostra-detector.
Medição de potenciais de corrosão	De ligas de prata	Prata, cobre e chumbo	Comprovado na detecção de falsificações.

A fim de se obter uma medida quantitativa da precisão dum método de análise recorre-se por via de regra à variância s^2 da distribuição dos resultados obtidos na análise duma amostra dum dado material a qual, para um conjunto homogéneo de n resultados, se calcula admitindo que essa distribuição é normal, ou seja, a partir da expressão $s^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{(n-1)}$, onde \bar{x} é a média. Para se conseguir a referida medida também é costume recorrer-se ao desvio padrão relativo da amostra, s/\bar{x} . Uma maneira de avaliar a sua exactidão consiste em comparar os resultados obtidos em diferentes Laboratórios na análise de várias amostras idênticas dum dado material padrão e em tratá-los estatisticamente.

O primeiro estudo comparativo de alguns métodos de análise na sua aplicação à determinação dos teores dos constituintes de moedas foi promovido conjuntamente pelo *British Museum Research Laboratory* e pelo *Research Laboratory for Archaeology and the History of Art*, da Universidade de Oxford, e nele foram analisadas seis moedas de ouro de diferentes datas e tipos pelos seguintes métodos: medição de massas específicas, activação com neutrões térmicos das moedas por inteiro, activação com neutrões térmicos de pequenas fracções (método do risco), espectrometria de fluorescência de raios X com a *milliprobe*, pedra-de-toque (só para determinar a percentagem de ouro), ensaio ao fogo (só para determinar a percentagem de ouro), absorção atómica e polarografia. Os resultados obtidos foram apresentados com alguns comentários no Simpósio organizado pela *Royal Numismatic Society* [47], dos quais se destacam os seguintes: 1) os resultados respeitantes ao ouro mostraram-se em geral concordantes; somente para duas moedas se encontraram divergências acentuadas e apenas em relação a dois dos métodos; no caso da moeda designada neste estudo por BML. 3, com um teor de ouro à volta de 20 %, o método de medição de massas específicas deu um valor que é pouco mais de metade do valor correcto, devido à interferência do cobre cuja percentagem nessa moeda é muito elevada (de cerca de 20 %); no caso da moeda BML. 5, com um teor de ouro à roda de 3 %, o método do risco deu um valor excessivamente alto (45,5 %), em consequência de não se ter removido convenientemente a camada superficial da pequena área donde foi colhida a amostra para análise; 2) os resultados relativos à prata foram também duma forma geral concordantes, diferindo apreciavelmente apenas nos casos das moedas BML. 3 e BML. 5 e só no que diz respeito àqueles dois métodos; de facto, para a moeda BML. 3, com uma percentagem de prata de cerca de 60 %, o método de medição de massas específicas deu um valor demasiado elevado (próximo de 90 %); para a moeda BML. 5, com uma percentagem de prata à volta de 94 %, o método do risco deu um valor muitíssimo baixo (53,2 %), pelas razões já apontadas; notou-se também uma pequena divergência (por excesso) no resultado obtido para a moeda BML. 6,

a qual neste caso não pode ser totalmente atribuída à interferência do cobre, cujo teor é de cerca de 4 %; 3) no que se refere aos resultados obtidos para o cobre não se verificaram grandes disparidades, devendo notar-se, todavia, que o método de medição de massas específicas não permitiu só por si efectuar a sua determinação.

O segundo estudo comparativo de métodos de análise aplicados a moedas foi da iniciativa exclusiva do *Research Laboratory for Archaeology and the History of Art* e teve por objectivo comparar o método da *milliprobe* com um método químico destrutivo na análise de moedas de prata. Os resultados obtidos foram também apresentados no Simpósio da *Royal Numismatic Society* [27], sendo de salientar os seguintes: 1) os teores de prata determinados por ambos os métodos para quatro moedas gregas e islâmicas antigas, de elevada percentagem em prata (96 - 99 %), diferiram sempre muito pouco (de 1 a 2 %); 2) o mesmo aconteceu na análise de sete moedas inglesas antigas, com teores de prata entre 71 e 95 %, excepto para duas delas (as de mais baixo teor) em virtude de serem feitas de ligas muito heterogéneas; 3) a concordância entre os resultados obtidos foi ainda melhor para cinco moedas dos séculos XVI a XVIII, com teores de prata oscilando entre 89 e 92 %; 4) a maior diferença verificou-se para uma moeda prussiana de 1871, cujo teor de prata era baixo (21 %), diferença essa que atingiu o valor de 9,5 % deste teor.

As moedas consideradas neste segundo estudo vieram mais tarde a ser também analisadas por activação com neutrões térmicos, mas agora destrutivamente, ou seja, irradiando num reactor nuclear amostras de 20 a 80 mg colhidas das moedas e com o objectivo de determinar não só os seus teores de prata como ainda as suas percentagens de ouro. Os resultados obtidos foram publicados na revista *Archaeometry* [48], juntamente com os anteriores e com os obtidos para as percentagens de ouro por meio da *milliprobe* e do método químico destrutivo. As principais conclusões retiradas desta comparação foram as seguintes: 1) os teores de prata determinados por activação com neutrões concordam satisfatoriamente com os determinados por meio da *milliprobe* e do método químico destrutivo mas, admitindo que os deste último método representam os «valores mais correctos», afastam-se mais destes valores que os da *milliprobe*; 2) no que respeita à determinação das percentagens de ouro, o método mais sensível é o de activação com neutrões (com um limite de detecção da ordem de grandeza de 0,0001 %), a seguir o da *milliprobe* (com um limite de detecção de 0,1 %) e por fim o método químico destrutivo. Nos casos em que foi possível determinar as percentagens de ouro por estes três métodos verificou-se sempre uma concordância satisfatória entre os resultados obtidos.

Oddy [49] procurou, por outro lado, fazer uma comparação do método de medição de massas específicas, na análise de moedas de ouro, com o de

activação com neutrões térmicos das moedas por inteiro e o de espectrometria de fluorescência de raios X por meio da *milliprobe*, examinando simultaneamente os resultados que haviam sido obtidos por vários investigadores nas análises de vários conjuntos de moedas da Idade Média [2, 4, 50 - 52]. Este exame tornou claro que havia diferenças sistemáticas, embora pequenas, entre os resultados obtidos por cada um desses métodos, o que levou os investigadores do *British Museum Research Laboratory* a estudar mais profundamente o método de medição de massas específicas. Os resultados do estudo efectuado vieram mostrar que, de facto, o método de medição de massas específicas dá invariavelmente resultados para o teor de ouro mais baixos que o «verdadeiro valor» e que o erro cometido pode ser minimizado limpando cuidadosamente as moedas com água e sabão e com um solvente orgânico, antes de fazer as medições [6].

O último estudo comparativo de métodos de análise química na análise de moedas fez-se recentemente [23] para oito fragmentos de moedas de latão, da época romana, que já haviam sido analisadas há uns anos atrás por métodos químicos destrutivos. Para a realização deste estudo começou-se por montar esses fragmentos em suportes de baquelite, os quais foram depois polidos cuidadosamente e analisados usando dois métodos diferentes de espectrometria de fluorescência de raios X, designadamente XRF-WD e XRF-EDR. Em seguida, desmontaram-se os fragmentos dos suportes e, de cada um deles, colheram-se pequenas amostras (de 5 a 84 mg) que foram analisadas por activação com neutrões térmicos e por absorção atômica. Os fragmentos foram depois analisados por activação com fotões de energia elevada e, finalmente, por outro método de espectrometria de fluorescência de raios X, em particular do tipo XRF-EDT. Neste estudo empregaram-se, portanto, sete métodos de análise química, sem quaisquer preocupações de não destruir as moedas. Além dos teores dos seus constituintes principais, cobre e zinco, determinaram-se as percentagens de seis oligoelementos, a saber: ferro, níquel, prata, estanho, antimónio e chumbo. As conclusões mais importantes a que se chegou neste estudo foram as seguintes: 1) os resultados para cada elemento numa mesma moeda obtidos pelos diferentes métodos foram concordantes, tendo em conta que as ligas das moedas eram em certa medida heterogêneas; 2) os métodos que foram aplicados a pequenas amostras colhidas por brocagem revelaram-se sensíveis às heterogeneidades das ligas.

Poder-se-á portanto dizer, a terminar, tal como os autores deste último estudo comparativo salientaram, que nenhum método de análise química é nitidamente superior a outros na análise de moedas, em particular se se tomarem em consideração não só os factores precisão e exactidão, mas também outros como a rapidez de análise e os custos. É de esperar, por isso, que as análises de moedas continuem a ser realizadas por diferentes métodos, consoante as disponibilidades dos investigadores.

REFERÊNCIAS

- [1] HALL, E. T.; METCALF, D. M., eds. — *Methods of chemical and metallurgical investigation of ancient coinage: a symposium held by the Royal Numismatic Society at Burlington House, London on 9-11 December 1970*, London, Royal Numismatic Society, Special Publication N.º 8, 1972.
- [2] HUGHES, M. J.; ODDY, W. A. — «A reappraisal of the specific gravity method for the analysis of gold alloys», *Archaeometry*, 12, 1970, pp. 1-11.
- [3] ODDY, W. A.; HUGHES, M. J. — «The specific gravity method for the analysis of gold coins», in *op. cit.* (v. nota 1), pp. 75-87.
- [4] COLEMAN, R. F.; WILSON, A. — «Activation analysis of Merovingian gold coins», in *op. cit.* (v. nota 1), pp. 88-92.
- [5] ODDY, W. A.; MUNRO-HAY, S. C. — «The specific gravity analysis of the gold coin of Aksum», in D. M. Metcalf e W. A. Oddy, eds., *Metallurgy in Numismatics*, vol. 1, London, The Royal Numismatic Society, Special Publication N.º 13, 1980, pp. 73-82.
- [6] ODDY, W. A.; BLACKSHAW, S. M. — «The accuracy of the specific gravity method for the analysis of gold alloys», *Archaeometry*, 16, 1974, pp. 81-90.
- [7] MEYERS, P. — «Activation analysis methods applied to coins: a review», in *op. cit.* (v. nota 1), pp. 183-193.
- [8] GORDUS, A. A. — «Quantitative non-destructive neutron activation analysis of silver in coins», *Archaeometry*, 10, 1967, pp. 78-86.
- [9] GORDUS, A. A. — «Neutron activation analysis of coins and coin-streaks», in *op. cit.* (v. nota 1), pp. 127-148.
- [10] THIELE, R. W.; AUNG KHIN, A.; KYAW, U. — «Neutron activation analysis of ancient Burmese silver coins with a low flux americium/beryllium neutron source», *Archaeometry*, 14, 1972, pp. 199-219.
- [11] BROWN, G.; TINDALL, A. S. — «The measurement of the silver concentrations of coins using a small neutron source», *Archaeometry*, 21, 1979, pp. 27-46.
- [12] BARRANDON, J. N.; CALLU, J. P.; BRENOT, C. — «The analysis of Constantinian coins (A.D. 313-40) by non-destructive californium 252 activation analysis», *Archaeometry*, 19, 1977, pp. 173-186.
- [13] HALL, E. T. — «Surface enrichment of buried metals», *Archaeometry*, 4, 1961, pp. 62-66.
- [14] CONDAMIN, J.; PICON, M. — «The influence of corrosion and diffusion on the percentage of silver in Roman denarii», *Archaeometry*, 7, 1964, pp. 98-107.
- [15] CONDAMIN, J.; PICON, M. — «Changes suffered by coins in the course of time and the influence of these on the results of different methods of analysis», in *op. cit.* (v. nota 1), pp. 49-66.
- [16] MEYERS, P.; VAN ZELST, L.; SAYRE, E. V. — «Major and trace elements in Sasanian silver», in C. W. Beck, ed., *Archaeological Chemistry*, Washington D. C., American Chemical Society, 1974, pp. 22-33.
- [17] GILMORE, G. R. — «Analysis of ancient copper alloys using epithermal activation techniques», *Journal of Radioanalytical Chemistry*, 39, 1977, pp. 113-120.

- [18] GILMORE, G. R.; BERRY, G. — «Chemical analysis of some nineteenth-century silver tokens from the north of England», in D. M. Metcalf e W. A. Oddy, eds., *Metallurgy in Numismatics*, Vol. 1, London, The Royal Numismatic Society, Special Publication N.º 13, 1980, pp. 186-193.
- [19] COPE, L. H.; GILMORE, G. R. — *Gold, antimony, arsenic, indium, in the copper-based Roman Imperial Coinage alloys*, Universities Research Reactor. Report URR-5, 1975.
- [20] MEYERS, P. — «Non-destructive activation analysis of ancient coins using charged particles and fast neutrons», *Archaeometry*, 11, 1969, pp. 67-83.
- [21] KOWALSKI, H. — «Non-destructive analysis of medieval gold coins», *Kerntechnik*, 14, 1972, pp. 265-268.
- [22] REIMERS, P.; LUTZ, G. J.; SEGEBADE, C. — «The non-destructive determination of gold, silver and copper by photon activation of coins and art objects», *Archaeometry*, 19, 1977, pp. 167-172.
- [23] CARTER, G. F.; CALEY, E. R.; CARLSON, J. H.; CARRIVEAU, G. W.; HUGHES, M. J.; RENGAN, K.; SEGEBADE, C. — «Comparison of analyses of eight Roman orichalcum coin fragments by seven methods», *Archaeometry*, 25, 1983, pp. 201-213.
- [24] BARRANDON, J. N. — «Utilisation des reactions nucleaires induites par les protons pour l'étude des monnaies d'argent et d'or», *Revue d'Archéométrie*, n.º 2, 1978, pp. 105-120.
- [25] BARRANDON, J. N. — «Analyse par activation et numismatique», *Journal of Radioanalytical Chemistry*, 55, 1980, pp. 317-327.
- [26] BANKS, M. S.; HALL, E. T. — «X-ray fluorescent analysis in Archaeometry: the *Milliprobe*», *Archaeometry*, 6, 1963, pp. 31-36.
- [27] SCHWEIZER, F. — «Analysis of ancient coins using a point source linear X-ray spectrometer: a critical review», in *op. cit.* (v. nota 1), pp. 153-169.
- [28] MCKERREL, H.; STEVENSON, R. B. K. — «Some analyses of Anglo-Saxon and associated Oriental silver coinage», in *op. cit.* (v. nota 1), pp. 195-209.
- [29] HALL, E. T.; SCHWEIZER, F. — «X-ray fluorescence analysis of museum objects: a new instrument. 1. A non-dispersive X-ray isoprobe», *Archaeometry*, 15, 1973, pp. 53-57.
- [30] CARTER, G. F. — «X-ray fluorescence analysis of Roman coins», *Analytical Chemistry*, 36, 1964, pp. 1264-1268.
- [31] CARTER, G. F. — «Preparation of ancient coins for accurate X-ray fluorescence analysis», *Archaeometry*, 7, 1964, pp. 106-113.
- [32] CABRAL, J. M. P.; POSSOLO, A.; MARQUES, M. G. — «Non-destructive analysis of reals and fortes of Dom Fernando of Portugal by X-ray spectrometry», *Archaeometry*, 21, 1979, pp. 219-231.
- [33] ELIAS, E. R. D.; STÓS-GALE, Z. A. — «Classification of some silver coins of Aquitaine on the basis of the results of semiquantitative XRF Analysis», *Numismatic Circular*, 89, 1981, pp. 356-357.
- [34] PADFIELD, T. — «Analysis of Byzantine copper coins by X-ray methods», in *op. cit.* (v. nota 1), pp. 219-234.
- [35] CHARLES, J. A.; LEAKE, J. A. — «Problems in the fluorescence analysis of Cu/Ag Byzantine trachea and metallurgical information from sections», in *op. cit.* (v. nota 1), pp. 211-218.
- [36] MOMMSEN, H.; BAUER, K. G.; FAZLY, Q. — «PIXE — analysis of klippen and coins from Bonn and Jülich», *Archaeo-Physika*, 10, 1979, pp. 348-359.
- [37] MOMMSEN, H.; SCHMITTINGER, T. — «Test analysis of ancient Au and Ag coins using high energy PIXE», *Archaeometry*, 23, 1981, pp. 71-76.

- [38] FERREIRA, G. P.; GIL, F. G. — «Elemental analysis of gold coins by particle induced X-ray emission (PIXE)», *Archaeometry*, 23, 1981, pp. 189-197.
- [39] FLEET, R. J. — «Use of specific heat in the nondestructive analysis of silver/copper alloy coins», *Archaeometry*, 17, 1975, pp. 101-106.
- [40] FLEET, R. J. — «The application of specific heat in the detection of debasement in ancient silver/copper alloy coins», *Archaeometry*, 18, 1976, pp. 117-120.
- [41] MACLEOD, I. D.; RITCHIE, I. M. — «Detection of debasement in (forged) silver coins by means of corrosion potential measurements», *Archaeometry*, 23, 1981, pp. 65-70.
- [42] MANCINI, C.; SERAFIN, P. P. — «Identification of ancient silver-plated coins by means of neutron absorption», *Archaeometry*, 18, 1976, pp. 214-217.
- [43] CESAREO, R.; MANCINI, C. — «Non-destructive analysis of silver alloys by means of low energy γ -rays and neutron transmission measurements», *International Journal of Applied Radiation and Isotopes*, 30, 1979, pp. 589-594.
- [44] RADCLIFFE, C. D.; ANGLE, B.; MACIAS, E. S.; GASPARD, P. P. — «Gold analysis by differential absorption of γ -rays», *Archaeometry*, 22, 1980, pp. 47-55.
- [45] CESAREO, R. — «Analysis of silver alloys by elastic and inelastic scattering of gamma rays», *Nuclear Instruments and Methods*, 179, 1981, pp. 545-549.
- [46] CESAREO, A.; FERRETTI, M.; MARABELLI, M. — «Analysis of silver objects by scattering and by X-ray fluorescence of monoenergetic gamma-rays», *Archaeometry*, 24, 1982, pp. 170-180.
- [47] ODDY, W. A.; SCHWEIZER, F. — «A comparative analysis of some gold coins», in *op. cit.* (v. nota 1), pp. 171-182.
- [48] SCHWEIZER, F.; FRIEDMAN, A. M. — «Comparison of methods of analysis of silver and gold in silver coins», *Archaeometry*, 14, 1972, pp. 103-107.
- [49] ODDY, W. A. — «The analysis of gold coins: a comparison of results obtained by non-destructive methods», *Archaeometry*, 14, 1972, pp. 109-117.
- [50] HAWKES, S. C.; MERRICK, J. M.; METCALF, D. M. — «X-ray fluorescent analysis of some Dark Age coins and jewellery», *Archaeometry*, 9, 1966, pp. 98-138.
- [51] MERRICK, J. M.; METCALF, D. M. — «Milliprobe analyses of some problematic Burgundian and other gold coins of the early Middle Ages», *Archaeometry*, 11, 1969, pp. 61-65.
- [52] METCALF, D. M.; SCHWEIZER, F. — «Milliprobe analyses of some Visigothic, Suevic and other gold coins of the early Middle Ages», *Archaeometry*, 12, 1970, pp. 173-188.

