

PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DEL PERÚ
FACULTAD DE CIENCIAS E INGENIERÍA



PONTIFICIA
UNIVERSIDAD
CATÓLICA
DEL PERÚ

**Estudio de la evolución del contenido en cobre de las
monedas de 1 y 2 centavos de Sol que circularon entre 1863
y 1949 en el Perú**

Tesis para optar por el título de Licenciado en Química, que presenta el bachiller:

Santiago Armando Alvarez Tejeda

ASESOR: Luis Ortega San Martín

Lima, septiembre de 2019

Resumen

El dinero es la base de la economía moderna y ha sido parte importante de la misma a lo largo de la historia. Una de las formas de dinero más común es la moneda metálica, la cual puede cambiar de composición química debido a diversos factores tanto económicos como políticos. Muchos de estos cambios han sido analizados mediante estudios de análisis químicos de monedas, antiguas o modernas. Las monedas peruanas de 1 y 2 centavos se empezaron a acuñar en 1863 y mantuvieron una composición similar hasta 1949. Este periodo de tiempo se caracterizó por eventos históricos de gran relevancia tanto a nivel local como mundial tales como la guerra del Pacífico (1879-1883), la fiebre del caucho (1879-1912), la primera guerra mundial (1914-1918), la gran depresión en EE.UU (iniciada con el crack de 1929) y la segunda guerra mundial (1939-1945) todas con incidencia directa en la economía peruana. El objetivo principal de este trabajo fue determinar el contenido de cobre de las monedas de 1 y 2 centavos de sol acuñadas entre 1863 y 1949 utilizando, principalmente, la fluorescencia de rayos X, y establecer si existe alguna correlación entre dicho contenido de cobre y los sucesos históricos más relevantes de la época en estudio.

Las monedas fueron analizadas por fluorescencia de rayos X luego de optimizar las condiciones de análisis. Este proceso se realizó antes y después de un proceso de limpieza. Se identificaron seis elementos en todas las monedas: cobre, zinc, estaño, plomo, hierro y níquel. Para determinar el contenido de cobre en las monedas se escogió un pequeño grupo de estas, las cuales fueron disueltas y depositadas en un portamuestras especial para el análisis de soluciones por fluorescencia de rayos X. Utilizando el contenido de cobre de las monedas disueltas, tres estándares adicionales y sus respectivas mediciones por fluorescencia de rayos X se realizó una regresión lineal multivariable, la cual mostró un coeficiente de regresión bastante elevado ($R^2=0.998$). Con esta regresión lineal multivariable se construyó una curva de calibración que fue validada por un cuarto estándar y una moneda disuelta guardada para este propósito. Una vez validada la curva se determinó el contenido de cobre en todas las monedas estudiadas. Se determinó que este contenido se encuentra por encima del contenido teórico en la mayor parte del periodo de estudio, a excepción del periodo entre 1941-1949 en el que se observó que el contenido de cobre cae por debajo del valor teórico. Esta gran caída coincide con el aumento del precio del cobre, así como una disminución en el volumen de las exportaciones peruanas producto del recrudescimiento de la segunda guerra

mundial. Los cuales podrían explicar la caída en contenido de cobre mencionada líneas arriba.



Agradecimientos

A mis padres, Armando y María, a mi hermano Fernando y a mis abuelas Nadezhda y Victoria por todo su amor e infinito apoyo en todas mis metas personales.

Al Dr. Luis Ortega por su asesoría, su competencia científica, su tiempo, su confianza y sobretodo su paciencia a lo largo de este estudio. Si no lo llené de orgullo al menos espero haberlo llenado de pizzas.

A mis compañeros de carrera, Angeline, Esteban, Hugo, Mary y Winnie por su amistad, los grandes momentos vividos y la incalculable ayuda que me dieron para terminar la carrera y el presente estudio.

A todos mis compañeros del laboratorio de materiales, Luis Felipe, Alonso, Álvaro, Ricardito, Diego y Malena por su apoyo y todas las risas. De manera especial, agradezco a mis amigos Juan Pablo Medina, Marvin Sarango y Ernesto Aguirre, por las discusiones enriquecedoras, las incontables anécdotas y su gran apoyo en la realización de este trabajo.

A la empresa COMACSA S.A. por permitirme usar su equipo de fluorescencia de rayos X. Particularmente le agradezco al Dr. Bruno Bertolotti por apoyarme en todo lo necesario y ser una gran inspiración para mi persona. Asimismo, a la Ing. Mariel Cochachi por su ayuda en las mediciones y nuevamente al Mg. Juan Pablo Medina por su ayuda en la elaboración de la curva de calibración.

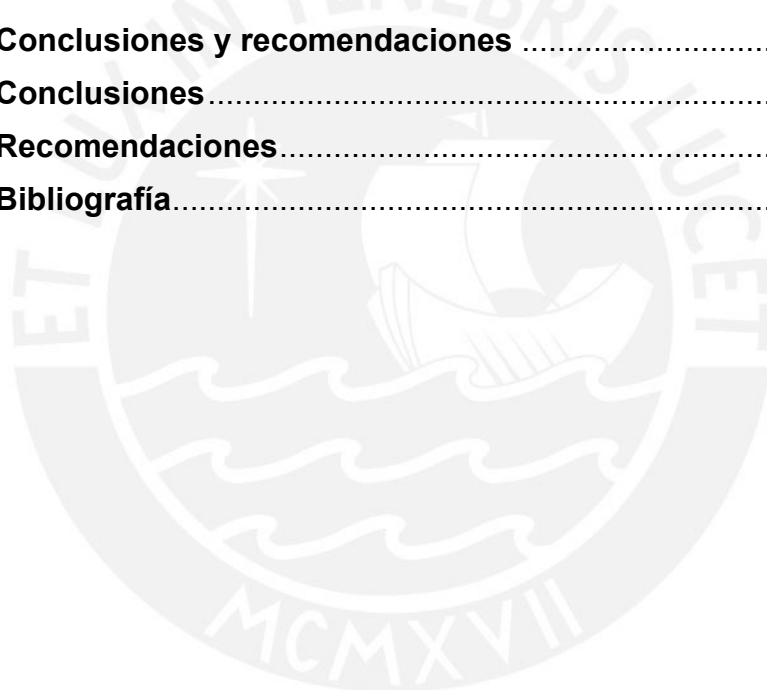
A la Dr. Yulan Hernández por sus consejos en estadística.

A todo el personal de la sección Química por toda su ayuda a lo largo de mi carrera.

ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE GENERAL	iv
ÍNDICE DE FIGURAS.....	vi
ÍNDICE DE TABLAS	viii
1 Marco teórico.....	1
1.1 La moneda	2
1.2 La moneda en los sistemas monetarios del Perú	2
1.2.1 Sol de plata (1863-1922)	3
1.2.2 Centavos de Sol de plata.....	3
1.3 Metales y aleaciones usados en la acuñación de monedas	6
1.4 Cambios en la composición química de monedas como herramienta de la política económica	8
1.5 Métodos analíticos para el estudio de la composición de las monedas.....	10
1.6 Contexto económico del Perú entre 1863 y 1949	14
1.7 Justificación del estudio.....	16
1.8 Objetivos	17
1.8.1 Objetivo general.....	17
1.8.2 Objetivos específicos	17
2 Parte experimental	18
2.1 Materiales y reactivos	18
2.2 Preparación de muestras.....	19
2.3 Fluorescencia de rayos X	24
2.4 Elaboración de la curva de calibración para los análisis no destructivos.....	27
2.5 Análisis destructivo de monedas seleccionadas	28
3 Resultados y discusión	30
3.1 Peso de las piezas.....	30
3.2 Caracterización general de las monedas por XRF	34
3.2.1 Optimización del tiempo de análisis por XRF.....	34
3.2.2 Determinación de elementos presentes en las monedas analizadas	37
3.2.3 Efectos del proceso de limpieza en la toma de datos de fluorescencia de rayos X	39

3.2.4 Efecto de la toma de datos de fluorescencia de rayos X en distintos días.....	40
3.2.5 Calculo de los límites de detección	42
3.3 Determinación cuantitativa del contenido de cobre en monedas seleccionadas.	42
3.3.1 Curvas de calibración de FRX para los análisis destructivos	42
3.3.2 Contenido de cobre de las monedas y pedazos de cobre disueltos.....	45
3.4 Elaboración de las curvas de calibración para los análisis no destructivos.....	47
3.5 Evolución del contenido de cobre en las monedas acuñadas entre 1863 y 1949	51
3.6 Discusión de resultados en el contexto económico de la época	52
4 Conclusiones y recomendaciones	57
4.1 Conclusiones.....	57
4.2 Recomendaciones.....	57
5 Bibliografía.....	59



ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Monedas de 1 y 2 centavos de cobre acuñadas entre 1863 y 1949.....	4
Figura 1.2. Cantidad de monedas de cobre de 1 y 2 centavos acuñadas entre 1863 y 1949.....	6
Figura 1.3. Diagrama parcial de niveles de energía en el que se pueden ver transiciones comunes que producen rayos X.	12
Figura 2.1. Monedas de 1 y 2 centavos acuñadas entre 1864 y 1949.....	22
Figura 2.2. Posiciones de las mediciones FRX en los dos tipos de monedas. (a) Monedas de 2 centavos (b) Monedas de 1 centavo.....	25
Figura 2.3. Ejes de corte de las monedas seleccionadas.....	29
Figura 3.1. Diagrama de cajas (“box plot”) de la evolución de la masa de las monedas estudiadas por año: (a) 1 centavo y (b) 2 centavos.....	34
Figura 3.2. Espectros a diversos tiempos (45, 60, 90 y 120 s) de la moneda 2centavos_1937_VI_anverso.....	35
Figura 3.3. Espectros de fluorescencia de rayos X de la moneda 2centavos_1937_VI_reverso medidos a diversos tiempos (45, 60, 90 y 120 s).....	36
Figura 3.4. Evolución de los parámetros R de la moneda 2centavos_1937_VI_reverso a distintos tiempos.....	37
Figura 3.5. Espectros XRF de las monedas de 2 centavos (1937-1940).....	38
Figura 3.6. Espectros XRF de las monedas etiquetadas como número I de 1 centavo de los años 1864, 1915, 1920, 1934, 1940 y 1949.....	38
Figura 3.7. Resultados del barrido cualitativo de Cu entre 10 a 100 ppm.....	43
Figura 3.8. Curva de calibración de Cu en el rango de 10 a 100 ppm.....	44
Figura 3.9. Curva de calibración del Cu en el rango de 100 a 1000 ppm.....	45
Figura 3.10. Curva de validación (n=6).....	49

Figura 3.11. Grafico de cajas del contenido de cobre en las monedas de cobre a los largo de todo su periodo de acuñación: (a) 1 centavo y (b) 2 centavos.....51

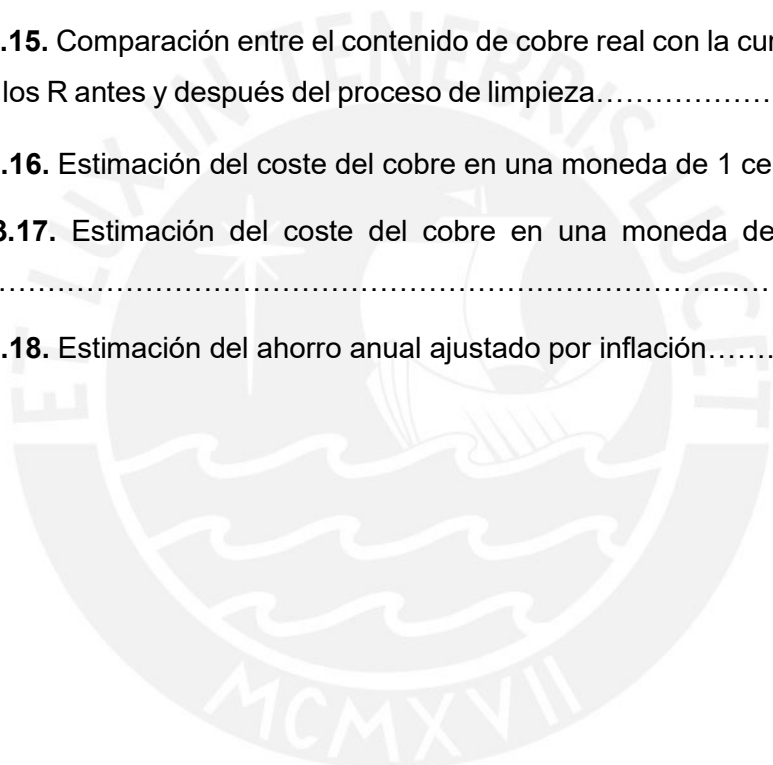
Figura 3.12. Variación del coste del cobre en las monedas de 1 y 2 centavos.....55



ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1. Tipos de moneda y sus características según denominación.....	4
Tabla 1.2. Cantidad de monedas de cobre de 1 y 2 centavos acuñadas por año.....	5
Tabla 1.3. Algunas de las aleaciones más utilizadas en la acuñación de monedas a lo largo de la historia.....	7
Tabla 1.4. Casos de cambios en la composición química de monedas como herramienta de la política económica.....	9
Tabla 2.1. Reactivos empleados.....	18
Tabla 2.2. Número total de monedas analizadas según año de emisión y denominación.....	20
Tabla 2.3. Clasificación de las monedas de 1 centavo acopiadas según el año y tipo.....	22
Tabla 2.4. Clasificación de las monedas de 2 centavos acopiadas según el año y tipo.....	23
Tabla 2.5. Composición química de los estándares usados para determinar la curva de calibración y validar la misma.....	26
Tabla 2.6. Parámetros R de los estándares usados para validación.....	27
Tabla 3.1. Peso de las monedas analizadas de 1 centavo en gramos.....	31
Tabla 3.2. Peso de las monedas analizadas de 2 centavos en gramos.....	32
Tabla 3.3. Masa promedio experimental y teórica de cada tipo de moneda en ambas denominaciones estudiadas.....	33
Tabla 3.4. Parámetros R y variación porcentual de los mismos (Δ) luego de la limpieza superficial en las monedas que servirán como estándares.....	40
Tabla 3.5. Cociente Cu/Rh de las monedas de referencia de 1 y 2 centavos en los distintos días de medición.....	41
Tabla 3.6. Límites de detección de los elementos detectados a excepción del Cu.....	41
Tabla 3.7. Masas de los pedazos obtenidos luego de cortar las monedas de 1 centavo seleccionadas y pedazo elegido para disolución.....	42
Tabla 3.8. Resultados de la calibración del Cu en el rango de 10 a 100 ppm.....	43

Tabla 3.9. Resultados de la calibración del Cu en el rango de 100 a 1000 ppm.....	44
Tabla 3.10. Concentración de cobre en ppm en las soluciones diluidas por UC.....	46
Tabla 3.11. Contenido de cobre en las monedas disueltas. Las dos últimas columnas están expresadas en porcentaje en masa.....	46
Tabla 3.12. Contenido de cobre de monedas disueltas y estándares (los cuatro últimos) y sus respectivos parámetros R.....	47
Tabla 3.13. Estadísticas de la regresión multivariable.....	48
Tabla 3.14. Comparación entre el contenido de cobre real certificado o determinado por XRF y el contenido de cobre real predicho por la curva no destructiva.....	50
Tabla 3.15. Comparación entre el contenido de cobre real con la curva de calibración usando los R antes y después del proceso de limpieza.....	50
Tabla 3.16. Estimación del coste del cobre en una moneda de 1 centavo por año.....	54
Tabla 3.17. Estimación del coste del cobre en una moneda de 2 centavos por año.....	54
Tabla 3.18. Estimación del ahorro anual ajustado por inflación.....	56



ABREVIATURAS

XRF Fluorescencia de rayos X

ICP-AES Espectroscopía de emisión atómica por plasma acoplado inductivamente

PAA Análisis de activación protónica

pXRF Fluorescencia de rayos X portátil

LIBS Espectroscopía de emisión atómica inducida por láser

EPMA Microanalizador de sonda electrónica

AAS Espectroscopía de absorción atómica

AES Espectroscopía de emisión atómica

EDX Espectroscopía de energía dispersiva de rayos X

SEM Microscopio electrónico de barrido

DRX Difracción de rayos X

PIXE Emisión de rayos X inducidos por partículas

LA-ICP-MS Espectrometría de masas con fuente de plasma de acoplamiento inductivo con ablación láser

PCA Análisis de componentes principales

LDA Análisis discriminante lineal

MLR Regresión lineal multivariable

LD Limite de detección

CCuR Contenido de cobre obtenido por regresión

UC UltraCarry

1 Marco teórico

El dinero es la base de la economía moderna y ha sido parte importante de la misma a lo largo de la historia humana. Cualquier objeto que pueda cumplir con las propiedades del dinero puede ser utilizado como tal, las cuales son las siguientes: ser un depósito de valor, ser una unidad de cuenta, ser un medio de intercambio y ser respaldado por la autoridad o por algún consenso social.¹ Es por esto que una gran variedad de objetos han sido utilizados como dinero a lo largo de la historia, sin embargo la forma de dinero con mayor importancia de la historia es la moneda. Esto se debe a su naturaleza metálica, la que le brinda un gran potencial para ser un depósito de valor de larga duración y la cualidad de ser reciclable.²

Dos de los medios más utilizados por los estados para regular la economía son la cantidad y las especificaciones de las monedas emitidas por el mismo. Entre las especificaciones de la moneda que suelen variar se encuentran las dimensiones, el tipo de aleación y los contenidos metálicos de dicha aleación. Es en este último punto donde se puede realizar un cambio que no siempre es apreciado por la población en general, y es justo por eso que, en muchas ocasiones, los gobiernos han recurrido a este cambio en tiempos de crisis económicas. Ejemplos de lo antes mencionado se pueden encontrar en la bibliografía numismática e histórica y, más recientemente, en estudios analíticos de monedas.^{3,4} Cabe resaltar que una crisis económica no es la única causa de cambios de este tipo; el precio de los metales influye bastante en la composición de las monedas emitidas. Sin embargo, los cambios composicionales debidos a la variación del precio de los metales suelen ser reportados mediante un cambio en la ley vigente de emisión monetaria.⁵

En el Perú, se han realizado diversos cambios oficiales a las especificaciones de las monedas en respuesta a diversos aspectos económicos. Por ejemplo, se redujo oficialmente el contenido de plata en las monedas de sol de plata en 1922 del 90% al 50% en peso, debido al aumento del precio de dicho metal en el mercado mundial.⁵ Un ejemplo más cercano es el cambio de composición que ocurrió en las monedas de 1 y 2 centavos en 1950, en el cual se pasó de una composición oficial de 95% Cu y 5% Zn a una de 95% Zn y 5% Cu debido al aumento del precio de este último metal en el mercado mundial.^{5,6} A pesar de existir varios cambios oficiales en las características de las monedas peruanas, es posible que existan variaciones no oficiales. De hecho, un análisis por fluorescencia de rayos X (XRF) de un grupo de monedas peruanas de todas las denominaciones acuñadas entre 1950 y 1965 detectó variaciones composicionales con tendencia a la reducción de cobre que

coinciden con crisis económicas documentadas: la de 1953 debido a la posguerra de Corea y la de 1958 debido a una crisis en EEUU.^{7,8} Este resultado demuestra que existieron cambios composicionales no reportados y que estos podrían hallarse particularmente en periodos de crisis económicas, épocas conflictivas y crisis políticas, entre otros.

En consecuencia, se ha considerado que el estudio de monedas de similar valor monetario (monedas de 1 y 2 centavos) que fueron emitidas en periodos anteriores (1863-1949) podría mostrar también este tipo de cambios. La idea también se sustenta en los distintos acontecimientos históricos que marcaron dicha época tanto en el Perú como a nivel mundial, tales como la guerra del Pacífico (1879-1883), la fiebre del caucho (1879-1912), la primera guerra mundial (1914-1918), la gran depresión en EE.UU (iniciada con el crack de 1929) y la segunda guerra mundial (1939-1945). La evidencia o no de dichos cambios no reportados permitirá obtener información histórica relevante, puesto que permitirá explorar la influencia de los acontecimientos históricos mencionados en la composición elemental de las monedas acuñadas en dichos años.

1.1 La moneda

La moneda es la forma de dinero más importante de la historia debido a las propiedades que derivan de su naturaleza metálica como su estabilidad, la cual le permite ser un depósito de valor de larga duración, y su capacidad de ser reciclable.

A lo largo del tiempo, se han utilizado numerosas aleaciones para la acuñación de monedas. Antiguamente, las monedas tenían un valor nominal igual al valor de mercado de la aleación de la que estaban hechas, por tanto, se utilizaban aleaciones de plata y oro para las monedas más valiosas y aleaciones de cobre para las menos valiosas. Sin embargo, hoy en día las monedas tienen un valor nominal determinado por el estado que las acuña y aceptado por un consenso social (monedas fiduciarias). Por tanto, hoy en día la gran mayoría de monedas son o bien aleaciones de cobre y zinc o aleaciones de acero, debido a sus bajos costos y sus excelentes propiedades.

1.2 La moneda en los sistemas monetarios del Perú

Aunque en el Perú prehispánico existieron formas rudimentarias de moneda (como el ají, conchas de mar y ciertas piezas de cobre), estas no tenían el mismo uso que en el Viejo Mundo puesto que eran usadas como "*moneda-mercancia*".⁹ Por tanto, la moneda como tal fue introducida al sistema económico peruano por los primeros colonizadores españoles. El sistema económico del Imperio Español, que se utilizó

durante todo el virreinato, utilizaba piezas de oro y plata en un sistema octal. Asimismo, el rey Felipe II fundó la ceca de Lima por Real Cédula del 21 de marzo de 1565, la cual acuñó piezas desde 1568 hasta 1824 con periodos de inactividad de hasta 71 años (1588-1659).¹⁰

En la Era Republicana, el Perú no tuvo un sistema monetario propio hasta 1863, año en el que se promulgó la ley que crea el “Sol” como unidad monetaria del Perú.¹¹⁻¹³ Cabe resaltar que previamente se había intentado implementar un sistema monetario propio en 1857 pero este intento fracasó por diversos motivos.¹³

1.2.1 Sol de plata (1863-1922)

Debido a la intensa actividad minera, las monedas peruanas solían tener una gran cantidad de metal noble. Por ejemplo, las monedas de sol de plata poseían 90% de plata por ley entre 1863 y 1917, mientras que el contenido de cobre de las monedas de 1 y 2 centavos de cobre nunca fue menor al 88% entre 1863 y 1949.⁵ Esto generó que la población se acostumbrara a un alto contenido de metal noble y las reducciones del mismo fueran mal vistas. Esto provocó que el sol de plata se dejara de acuñar en 1935, puesto que el gobierno no vio con buenos ojos el tener que reducir el contenido de plata y las dimensiones del sol de plata debido a lo antes mencionado.¹⁴

1.2.2 Centavos de sol de plata

Las monedas de plata se usaban para transacciones de montos elevados mientras que para montos pequeños se usaron monedas de cobre de 1 y 2 centavos (figura 1.1., las cuales fueron acuñadas por primera vez en 1863, luego de la promulgación de la “Ley sobre amonedación conforme al sistema métrico decimal”.¹⁵ Sin embargo, a diferencia de lo que ocurre con las monedas de plata, esa ley no fue clara en cuanto a las características que las monedas de 1 y 2 centavos debían tener, y solo indicaba lo siguiente:

*“Habrá dos monedas de cobre del valor de dos centavos de sol, la una; y del de un centavo la otra, correspondientes al valor de la materia y costo de fabricación”.*¹⁵

Por este motivo las características quedaron a disposición de la casa de la moneda donde se acuñaron, y eso provocó que, además, existiera una gran variedad de tipos de monedas de 1 y de 2 centavos. Un resumen de todos los tipos de monedas de cobre de 1 y de 2 centavos reportados en la literatura se encuentra en la tabla 1.1.

Asimismo, debe tenerse en cuenta que la acuñación de estas monedas fue un tanto errática, tal como se muestra en la tabla 1.2 donde se observan las cantidades de monedas mandadas a acuñar en cada año (esta información se muestra también en la Figura 1.2).⁵

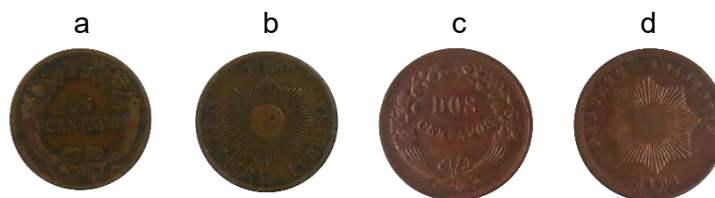


Figura 1.1. Monedas de 1 ((a) cara (b) sello) y 2 ((c) cara (d) sello) centavos de cobre acuñadas entre 1863 y 1949.

Tabla 1.1. Tipos de moneda y sus características según denominación.⁵

1 centavo		2 centavos	
Tipo (año) y masa	Composición	Tipo (año) y masa	Composición
I (1863-1864) Masa=4,5 g	Cu (88%), Ni (12%) en 1863-1864 y Cu (95%), Sn (4%), Zn (1%) en algunas monedas de 1864	I (1863-1864) Masa=9 g	Cu (88%), Ni (12%) en 1863-1864 y Cu (95%), Sn (4%), Zn (1%) en algunas monedas de 1864
II (1875-1878) Masa=4,5 g	Cu (93,75%), Sn (4%), Ag (1,25%), Zn (1%) en 1876-1877 y Cu (90%), Sn (5%), Zn (5%) en 1877-1878	II (1876-1879) Masa=9 g	Cu (93,75%), Ni (4%), Ag (1,25%), Zn (1%) en 1875-1877; Cu (90%), Ni (5%), Zn (5%) en 1877-1879 y Cu (95%), Sn (3%), Zn (2%) en 1979
III (1901-1904) Masa=5 g	Cu (95%), Sn (3%) y Zn (2%)	III (1895) Masa=9 g	Cu (95%), Sn (4%) y Zn (1%)
IV (1909-1940) Masa=5 g		IV (1919) Masa=5 g	Cu (90%), Sn (5%) y Zn (5%)
V (1933-1941) Masa=5 g		V (1917-1941) Masa=10 g	Cu (95%), Sn (3%) y Zn (2%)
VI (1919) Masa=5 g		La bibliografía no menciona el tipo VI para el caso de la moneda de 2 centavos.	-
VII (1941-1944) Masa=2,5 g		VII (1941-1949) Masa= 5 g	Cu (95%), Sn (3%), Zn (2%) en 1941-1944 y Cu (95%), Zn (5%) en 1944-1949
VIII (1941-1949) Masa=2,5 g	Cu (95%), Sn (3%), Zn (2%) en 1941-1944 y Cu (95%), Zn (5%) en 1944-1949	-	-

Tabla 1.2. Cantidad de monedas de cobre de 1 y 2 centavos acuñadas por año.⁵

Año	1 centavo	2 centavos
1863	-	-
1864	-	-
1865-1874	*	*
1875	1000000	*
1876	57000	-
1877	-	-
1878	-	-
1879	-	-
1880-1894	*	*
1895	*	-
1896-1900	*	*
1901	600000	*
1902-1903	-	*
1904	100000	*
1905-1908	*	*
1909	252000	*
1910-1914	-	*
1915	250000	*
1916	360000	*
1917	830000	73000
1918	1060000	580000
1919	4000000	4000000
1920	360000	328000
1921-1932	-	-
1933	295000	285000
1934	1185000	973000
1935	1105000	950000
1936	565000	763000
1937	735000	963000
1938	340000	428000
1939	1225000	783000
1940	1250000	565000
1941	2593000	870000
1942	2865000	4418000
1943	2490000	1829000
1944	2157000	2068000
1945	2880000	2288000
1946	3292000	2121000
1947	2976000	1280000
1948	3195000	1518000
1949	1104000	938000
(-) No se tienen datos de ese año		
(*) No se acuñó ese año		

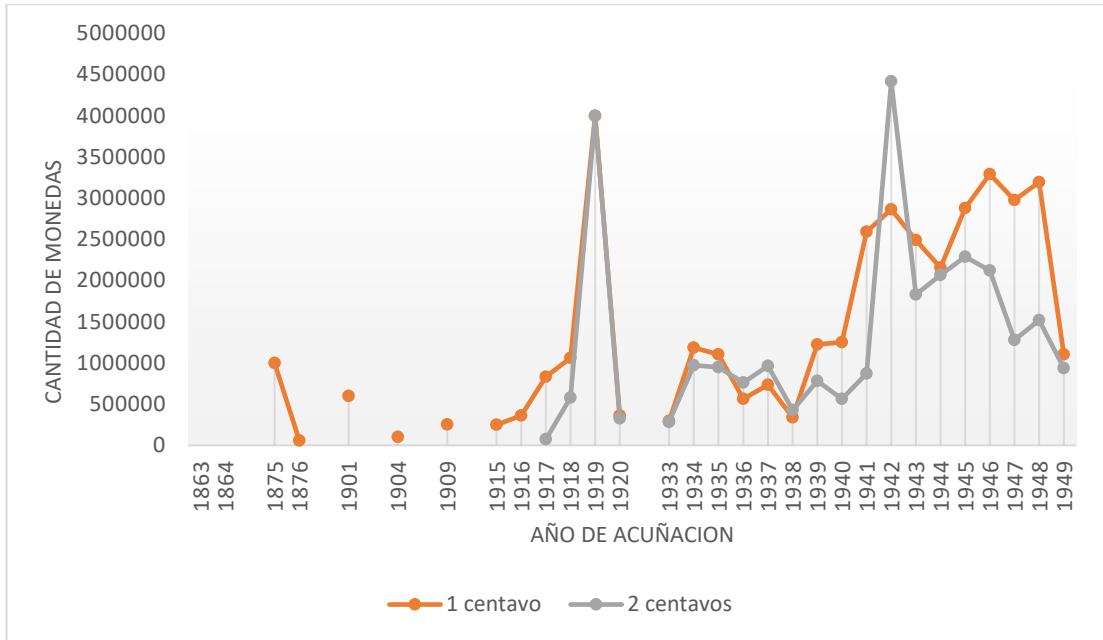


Figura 1.2. Cantidad de monedas de cobre de 1 y 2 centavos acuñadas entre 1863 y 1949.⁵

1.3 Metales y aleaciones usados en la acuñación de monedas

Históricamente, los primeros metales utilizados en la acuñación de monedas fueron los del grupo 11 de la tabla periódica (el cobre, la plata y el oro) debido a que son relativamente inertes y tienen un color característico. Sin embargo, estos metales puros no poseen la dureza y la durabilidad necesarias para acuñar monedas de calidad, por tanto, se alean con otros metales como el zinc y el estaño para mejorar dichas propiedades en el producto final. Las aleaciones más comunes utilizadas a lo largo de la historia se muestran en la tabla 1.3.

Tabla 1.3. Algunas de las aleaciones más utilizadas en la acuñación de monedas a lo largo de la historia.^{2,16}

Aleación	Composición	Ejemplos
Electro	Oro (45-90%) y Plata (10-55%)	Antigua Grecia (siglo VI-VII a.c.) y Reino antiguo en Egipto (III milenio a.c.)
Oro de ley	Oro (90-99.99%) y Plata (0.01-10%)	Sólido bizantino, Peseta española (altas denominaciones) y Soberano británico.
Plata de ley	Plata (5-99%) y Cu (1-95%)	Denarios romanos, Dracma griego, monedas de todo el mundo hasta mitad del siglo XX
Cobre de Ley	Cobre (90-99.99%) y otros (0.01-10%)	Centavos de dólar americano (1793-1857), Pfennige prusiano y Centavo de sol peruano (1863-1949)
Latón	Cobre (5-90%) y Zinc (95-10%)	Sol peruano, Kopeks rusos (denominaciones de 10 y 50) y Yenes japoneses (denominaciones de 5 y 500)
Acero recubierto	Acero (~99.99%) y otros (~0.01%)	Penique británico, Lira italiana, Peso argentino, céntimos de Euro, etc.
Aleaciones de níquel	Níquel y cobre en diferentes proporciones	Quarters de dólar estadounidense, 5, 25, 50 y 100 pesetas españolas (1949-1989), monedas de Rhodesia (pre 1960), etc.

1.4 Cambios en la composición química de monedas como herramienta de la política económica

Los cambios composicionales en las monedas debidos a diversos factores tanto económicos como políticos han sido ampliamente estudiados por historiadores y economistas.^{5,17,18} Estos estudios se enfocan principalmente en cambios composicionales oficiales. Sin embargo, las monedas han sufrido innumerables cambios porcentuales no declarados (siempre bajando la composición del metal más valioso) en tiempos de crisis como herramienta de la política económica a lo largo de historia, los cuales han sido descubiertos gracias a estudios con análisis químico. Un ejemplo bastante conocido de lo antes expuesto sería el caso de los denarios romanos de finales del siglo I a.C. y finales del siglo I d.C. Dos grupos de investigación de la universidad de Liverpool y de la universidad de Beirut trabajaron juntos para analizar los denarios por espectroscopía de emisión atómica por plasma acoplado inductivamente (ICP-AES) y hallaron que poseían un altísimo contenido de plata (mayor al 98%). Sin embargo, este contenido en plata bajó bruscamente hasta cerca del 80% en el año 64 d.C., año en el que hubo el famoso gran incendio en Roma. Este contenido fue aumentando al pasar los años hasta alcanzar el 90% en el gobierno de Otho.³ Otro ejemplo sería el acontecido en las monedas portuguesas entre los años 1128 y 1383, en la dinastía borgoñesa. El contenido de plata se mantuvo cercano al valor legal (8,33%) entre los reinados de Alfonso III, Dinis, Alfonso IV y Pedro I. Con la llegada de Fernando I a la corona, Portugal se embarcó en una serie de guerras contra el Reino de Castilla y las perdió todas, por lo que el valor legal de contenido de plata en sus monedas se redujo al 2,78%. Sin embargo, el contenido real de las monedas emitidas, que fue determinado por técnicas analíticas, era mucho menor (cercano al 0,17%).⁴ Otros ejemplos se encuentran en la tabla 1.4.

Tabla 1.4. Casos de cambios en la composición química de monedas como herramienta de la política económica.

Tipo de moneda	Clase de moneda y Región	Tipo de análisis	Alteración	Razón	Ref.
Moneda de Oro	Dinares de la península ibérica.	PAA	Reducción drástica del contenido de oro (de cerca del 100% a cerca del 62%)	Crisis económica en la dinastía Taifa de Al-Andalus.	19
Moneda de latón	Centavo de sol peruano	pXRF	Reducción del contenido de cobre.	Crisis económicas por la guerra de Corea y por el precio del petróleo.	7
Moneda de plata	Dracma griego	PIXE	Reducción del contenido de plata del 97% al 79%	Guerra civil en Roma	20
Moneda de plata	Denario romano	LIBS y XRF	Aumento del contenido de cobre (de casi 0% hasta un máximo de 10%) que se traduce en una reducción del contenido de plata.	Los aumentos concuerdan con diversos hechos históricos como las guerras púnicas, rebeliones y guerras civiles.	21
Moneda de plata	Dracma egipcio	XRF	Aumento progresivo de la cantidad de cobre (de cerca de 0% hasta 1.2%)	Ocaso de la dinastía ptolemaica.	22
Moneda de plata	Shekels tirios	XRF y EPMA	Reducción del contenido de plata (de cerca del 98% hasta alrededor del 88%)	Inestabilidad en la región (Libano, Judea y Siria) debido a las guerras civiles romanas entre la república y el imperio.	23

1.5 Métodos analíticos para el estudio de la composición de las monedas

Existen diversas técnicas para el análisis composicional en monedas, las cuales se pueden dividir en dos grandes grupos: técnicas destructivas y técnicas no destructivas. Las técnicas destructivas más utilizadas son la espectroscopía de absorción atómica (AAS), la espectroscopía de emisión atómica (AES) y la volumetría. En los tres casos se disuelve la muestra en un ácido (según la norma ASTM E478-08), y para los tres casos se requiere determinar previamente qué elementos se van a analizar. En el caso de AAS, se analiza un elemento a la vez, y aunque existen equipos modernos que pueden analizar varios elementos a la vez, estos son escasos. Por otra parte, si bien la mayor parte de los equipos de AES pueden analizar varios elementos a la vez, aun es necesario determinar con anticipación qué elementos se van a analizar para la construcción de las curvas de calibración pertinentes. Finalmente, la metodología en una técnica volumétrica varía de acuerdo al analito de estudio y es más tediosa, lo cual la convierte en la menos interesante de las tres.²⁴

Debido al valor histórico que representan las monedas, las técnicas no destructivas utilizadas para este tipo de estudios son mucho más numerosas y se emplean con mayor frecuencia. Entre ellas se encuentran la fluorescencia de rayos X (XRF), la espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDX) mediante un microscopio electrónico de barrido (SEM), la difracción (y microdifracción) de rayos X (DRX), los métodos de activación neutrónica o protónica (NAA o PAA), y la emisión de rayos X inducidos por partículas (PIXE).^{24,25} Todas estas técnicas, a excepción de NAA/PAA, son superficiales (aunque poseen distintos niveles de profundidad), por lo que es importante el tratamiento previo de la muestra.²⁵⁻²⁷ El NAA/PAA es una de las técnicas más avanzadas puesto que no es superficial, es precisa y es no destructiva, pero es muy costosa. Existe un último grupo de técnicas que son conocidas como microdestructivas puesto que solo extraen una minúscula porción de muestra, por lo tanto, para efectos prácticos, son consideradas técnicas no destructivas. En este grupo se encuentra, por ejemplo, la espectroscopía de emisión atómica inducida por láser (LIBS) o la espectrometría de masas con fuente de plasma de acoplamiento inductivo con ablación láser (LA-ICP-MS).²⁷

En un estudio de monedas es recomendable utilizar las técnicas no destructivas, sin embargo ante la falta de dichas técnicas es posible que sea necesario el uso de alguna técnica destructiva, empero es recomendable planear la metodología tal que se conserven la mayor cantidad de monedas. Las técnicas no destructivas más

versátiles y fácilmente disponibles son las basadas en la fluorescencia de rayos X tales como EDX y XRF, las cuales se basan en la detección de los rayos X emitidos por la transición de electrones entre niveles energéticos internos (ver figura 1.3.).²⁸ Para esto se irradia al átomo con rayos X (XRF) o con electrones (EDX), los cuales arrancan un electrón de las capas internas del átomo, y generan un espacio disponible para electrones de capas superiores. Las transiciones de estos electrones de capas superiores para ocupar el espacio disponible en la capa inferior generan rayos X cuyas energías dependen del núcleo atómico del átomo en cuestión de acuerdo a la ley de Moseley.²⁵ Es en esta característica donde radica su principal ventaja, puesto que es posible detectar la presencia de todos los elementos detectables para un equipo determinado (la mayoría de equipos puede detectar todos los elementos no radiactivos a partir del sodio) en una sola medición.^{25,28} Otra ventaja importante respecto a técnicas que necesitan un tratamiento previo de la muestra, como la AAS, es que al trabajar con los electrones de capas internas, los cuales no se encuentran involucrados en los enlaces o fuerzas intermoleculares, no se necesita que los átomos estén en alguna condición especial, es decir, no se necesita que la muestra esté en un estado específico por lo que el tratamiento previo de la muestra es mucho más sencillo y, en ocasiones, se limita a una limpieza superficial.^{25,28}

Por otra parte, una de las desventajas de estas técnicas (EDX y XRF) es su superficialidad, por lo que las mediciones obtenidas podrían no ser representativas de la muestra debido a diversos factores, siendo el más importante el enriquecimiento superficial. El enriquecimiento superficial es el proceso mediante el que la superficie presenta una mayor concentración de un determinado elemento que la concentración global. Este enriquecimiento podría tener dos causas: por efectos del tiempo o por mano del hombre. El enriquecimiento por efectos del tiempo se observa principalmente en monedas de plata y se debe, mayormente, a la presencia de cobre en las mismas, ya que este es muy poco soluble en la plata y queda segregado de la aleación. Debido al uso y a las condiciones atmosféricas, el cobre presenta una disolución preferencial en la superficie de la moneda y es removido con el uso, por lo cual la superficie queda con un mayor contenido de plata que el correspondiente a la aleación global.²⁶ El enriquecimiento superficial por mano del hombre tiene por objetivo aparentar un contenido de metal precioso superior al real. Para realizar este enriquecimiento se suelen utilizar ácidos (que disuelven los metales menos nobles) o líquidos limpiadores (de cobre, de bronce o de plata, entre otros). Asimismo, se ha comprobado que para el caso de las monedas de plata se puede realizar, con

premeditación, un enriquecimiento superficial en el mismo proceso de acuñación.²⁷ Este último método suele ser usado por las casas de acuñación de monedas con un fin estético para dar mayor brillo a la moneda (la composición global de la misma no se altera) aunque no se descarta que pueda ser usado para aparentar que la moneda cumple con el contenido de plata establecido por ley cuando en realidad no lo hace.²⁷

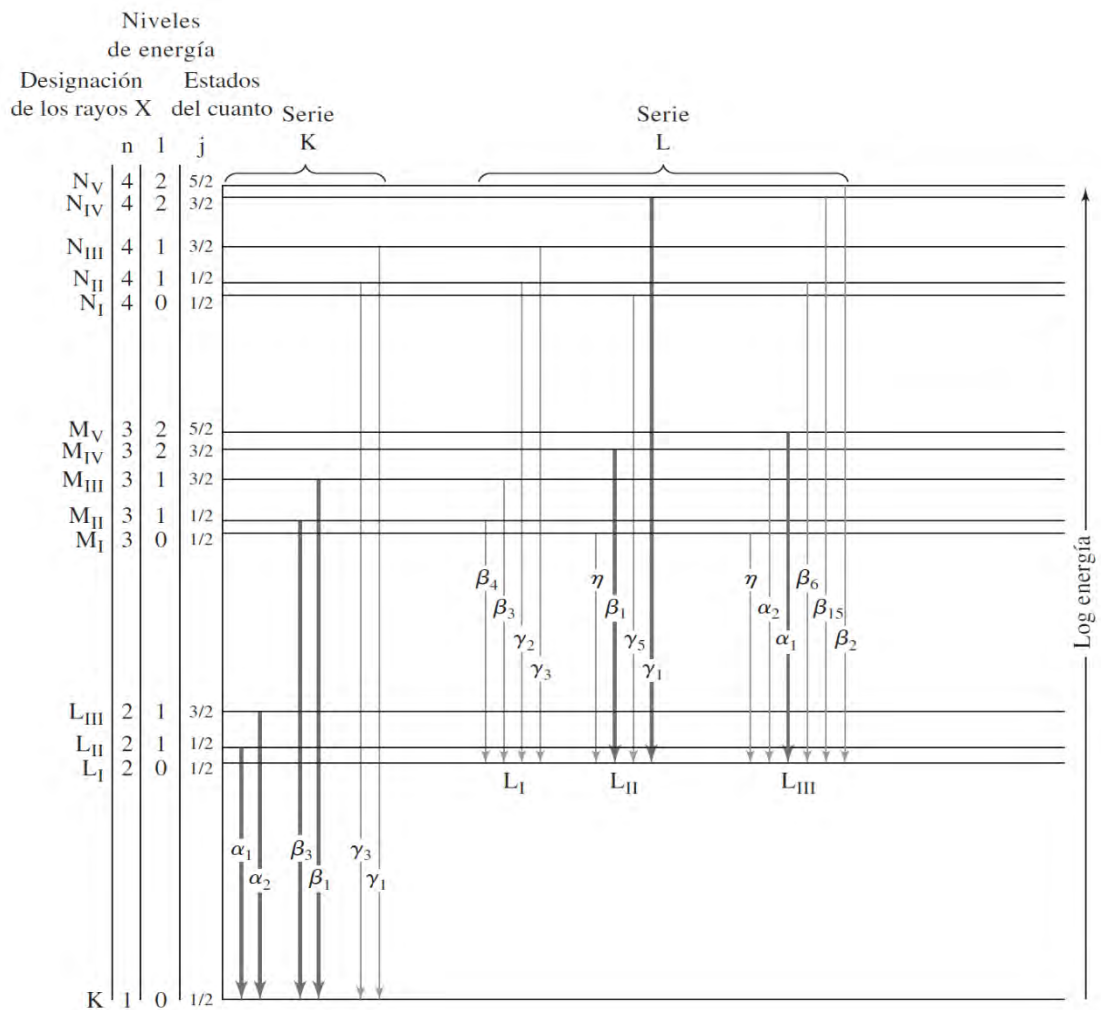


Figura 1.3. Diagrama parcial de niveles de energía en el que se pueden ver transiciones comunes que producen rayos X. Las líneas más intensas están señaladas mediante flechas más gruesas.²⁸

Por último, tanto el XRF como el EDX son técnicas semicuantitativas puesto que no brindan directamente la composición elemental ni la concentración específica de un elemento determinado, sino una intensidad por cada elemento detectado. Esta es proporcional a la concentración del elemento presente en la muestra, pero no puede

ser directamente convertida a una composición elemental debido al efecto matriz. Este efecto implica que la intensidad de un elemento en una muestra determinada depende, no solo de la concentración de dicho elemento en la muestra, sino también de la concentración e identidad de los demás elementos presentes en la muestra.²⁴ Debido a lo antes mencionado, se necesitan estándares certificados o muestras con composición conocida del(os) elemento(s) que se desean cuantificar, que a su vez tengan una composición elemental parecida a la de las muestras, con el objetivo de tener efectos matriz similares y se puedan comparar las intensidades obtenidas en las mediciones por XRF.

Al ser el XRF una técnica semicuantitativa existen diversos tratamientos y pretratamientos estadísticos de los datos obtenidos por XRF que se pueden hacer para poder obtener información composicional de toda la muestra de estudio. Los datos numéricos brindados por el XRF se conocen como cuentas, cuyo valor es el resultado de la integración del pico de un elemento determinado. Los dos pretratamientos más comunes son los siguientes: normalización de las cuentas obtenidas en base a algún elemento presente en todas las mediciones y la aplicación de los parámetros R. La normalización de las cuentas obtenidas en base a algún elemento presente en todas las mediciones se utiliza para poder compararlas. En estos casos, para la elección del elemento cuyo pico se utilizará para estandarizar se exceptúa al elemento principal, cobre en nuestro caso. Por otro lado, los parámetros R resultan de la división entre las cuentas obtenidas de un determinado elemento en una medición y las cuentas obtenidas en la medición de dicho elemento puro. Estos parámetros se utilizan para poder comparar mediciones sin importar las condiciones ni el equipo XRF utilizado. Idealmente, se utilizan muestras de cada elemento detectado puro para la aplicación de los parámetros R, sin embargo, ante la enorme dificultad de conseguir todos los elementos detectados puros es posible utilizar una muestra de referencia.²⁹⁻³²

Entre los tratamientos estadísticos más comunes se encuentran el análisis de componentes principales (PCA), el análisis discriminante lineal (LDA) y la regresión lineal multivariable (MLR). El PCA se utiliza principalmente para reducir el número de variables en un conjunto de datos complejos (muestras con una gran cantidad de elementos) pero también se puede utilizar para eliminar datos atípicos y, una vez determinados los grupos composicionales (grupos de muestras que presentan valores composicionales similares), predecir el grupo composicional de nuevas muestras. Por su parte, el LDA, que es similar al PCA, sirve para reducir variables empero, a diferencia de este último, es un método supervisado (es necesario realizar

una clasificación de las muestras previa al análisis). De todos modos, su principal uso es la descripción de las diferencias significativas entre dos grupos de muestras.³³ Ambos métodos descritos son ampliamente utilizados en estudios de procedencia puesto que permiten la identificación de grupos en las muestras analizadas.³³ Por otra parte, la regresión lineal multivariable (MLR) es un modelo matemático que aproxima la dependencia de una variable dependiente a múltiples variables independientes mediante un polinomio cuya forma se aprecia a continuación:

$$Y_t = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \dots + \beta_p X_p \quad \text{Ecuación 1}$$

Donde Y_t es la variable dependiente; $X_1, X_2, X_3, \dots, X_p$ son las variables independientes y $\beta_0, \beta_1, \beta_2, \dots, \beta_p$ son los coeficientes que miden la dependencia de la variable dependiente a su respectiva variable independiente. En el caso de las monedas de cobre por analizar, la variable dependiente sería el cobre y las variables independientes serían los demás elementos presentes en las monedas. Este método es adecuado para la determinación cuantitativa por XRF de algún elemento en particular puesto que permite considerar el efecto matriz.³⁴

1.6 Contexto económico del Perú entre 1863 y 1949

Las monedas de cobre de 1 y 2 centavos de sol fueron acuñadas entre 1863 y 1949 con interrupciones de hasta 16 años. En este periodo de tiempo ocurrieron diversos acontecimientos tanto a nivel local como mundial que no solo provocaron las interrupciones en la acuñación antes mencionada sino que podrían ser motivadores para cambios en la composición de las monedas estudiadas. A nivel local, este periodo de tiempo puede ser dividido en ocho partes: el ocaso de la prosperidad del guano (1863-1866), la consecuente crisis económica y hacendaria anterior a la guerra con Chile (1864-1878), la guerra con Chile (1879-1883), el comienzo de la reconstrucción (1884-1895), la república aristocrática (1895-1919), el oncenio de Leguía (1919-1930), el tercer militarismo (1930-1939) y las “*democracias endeblés*” (1939-1949).³⁵⁻⁴¹

El ocaso de la prosperidad del guano trajo consigo un fuerte endeudamiento del estado peruano por lo que el primer periodo de acuñación de monedas de 1 y 2 centavos solo abarca 2 años: 1863-1864. Este endeudamiento provocaría una crisis económica que se iría acrecentando con los años hasta el punto de que el estado peruano no tenía los recursos suficientes para acuñar monedas de plata. Es en ese momento cuando se retoma la acuñación de monedas de cobre, mucho más baratas

de acuñar. Este segundo periodo de acuñación (1875-1879) termina abruptamente por el estallido de la guerra con Chile (Guerra del Pacífico). Debido a la derrota en esta guerra y al desastre económico que esta trajo consigo, no se volvieron a acuñar monedas de 1 y 2 centavos en todo el periodo denominado como el comienzo de la reconstrucción. El inicio de la república aristocrática (1895) trajo consigo la reanudación de la acuñación de las monedas de 1 y 2 centavos. Sin embargo, en esta etapa también hubo interrupciones en la acuñación, aunque no tan largas como en etapas anteriores (siendo la más grande de 5 años entre 1910 y 1914). En el oncenio de Leguía solo se acuñaron monedas de 1 y 2 centavos en los dos primeros años, luego hubo una gran interrupción que duró el resto del oncenio así como los tres años del gobierno del general Sánchez Cerro.⁵ Con la llegada del presidente Oscar R. Benavides en su segunda etapa (1933) se reanuda la acuñación de monedas de 1 y 2 centavos, las cuales se acuñan ininterrumpidamente hasta 1949.

La república aristocrática y el oncenio de Leguía fueron una nueva época de prosperidad económica, aunque, en esta época se acentuó la dependencia de la economía peruana en el mercado internacional puesto que el Perú se convirtió en un país meramente exportador pese a los intentos de industrialización. Esto se vio reflejado luego del crack del 29, el cual generó una crisis económica que provocó la caída de Leguía y la instauración del tercer militarismo. En lo económico, este periodo estuvo marcado por el inicio de la recuperación luego del crack. Esta recuperación concluyó en el periodo de las “*democracias endeblés*”.⁴⁰

En cuanto al ámbito mundial, la segunda mitad del siglo XIX estuvo marcada por eventos como la guerra de secesión (1861-1865), la guerra de la triple alianza (1865-1870) y la guerra franco-prusiana (1870), aunque, ninguno de estos eventos tuvo gran repercusión económica en el Perú. Es en la primera mitad del siglo XX donde los acontecimientos mundiales empiezan a tener mucha más repercusión, tanto porque el Perú se reafirma como un país netamente exportador y, por tanto, sensible al mercado mundial, como por la escala de los acontecimientos mundiales que tendrían lugar en esa época. Entre los acontecimientos antes mencionados se encuentran: la revolución mexicana (1910), la primera guerra mundial (1914-1918), la revolución rusa (1917), el alzamiento del fascismo (1921-1933), el crack de la bolsa de valores de New York (1929), la guerra civil española (1936-1939) y la segunda guerra mundial (1939-1945). De todos, el crack del 29 y la segunda guerra mundial fueron los dos acontecimientos con mayor incidencia en la economía peruana.^{35,39,40}

1.7 Justificación del estudio

Tal como se ha podido observar, la etapa de acuñación de las monedas de 1 y 2 centavos (1863-1949) estuvo marcada por tiempos históricos con diversos impactos negativos en la economía peruana que resultaron, a su vez, en interrupciones en los procesos de acuñación de monedas, las cuales, además, cambiaron de peso en más de una ocasión. No existe una evidencia de que la composición de esas monedas cambiase en todo el periodo, pero los estudios analíticos realizados en otras regiones han mostrado que la no existencia de registros históricos no evita que se descubran cambios cuando las monedas son estudiadas por métodos propios de las ciencias químicas. Recientemente, por ejemplo, mediante este tipo de estudios se hallaron cambios composicionales no declarados en monedas peruanas de 1 y 2 centavos de inicios de la segunda mitad del siglo XX (1950-1965) que coinciden con crisis documentadas.⁷ Esa investigación ha motivado el presente estudio en la cual se pretende analizar un conjunto de monedas de 1 y 2 centavos emitidas previamente (desde 1863), considerando que existen potenciales razones históricas ya mencionadas que podrían haber influido y provocado cambios composicionales en las mismas.

En consecuencia, en este trabajo se desea estudiar la evolución del contenido del metal más abundante (cobre) de las monedas de 1 y 2 centavos de sol acuñadas entre 1863 y 1949. Para esto, será necesario establecer un método adecuado para cuantificar el contenido de cobre en las mismas el cual, según la bibliografía más reciente, deberá estar basado en la fluorescencia de rayos X, un método no destructivo.^{7,21,22,24} Para lograrlo son necesarios estándares de cobre con composición similar a las monedas. Sin embargo, ante la dificultad de conocer *a priori* las concentraciones de metales en las monedas seleccionadas, se plantea un método combinado basado en la fluorescencia de rayos X no destructiva y un número pequeño de análisis destructivos que será determinado con el fin de minimizar la destrucción de monedas. Con la información recogida, se buscará la manera de establecer una curva de calibración para determinar la cantidad de cobre de todas las muestras recopiladas. Finalmente, las variaciones composicionales que puedan observarse en las monedas serán contrastadas con los eventos históricos/económicos de la época para conocer si existe una correlación.

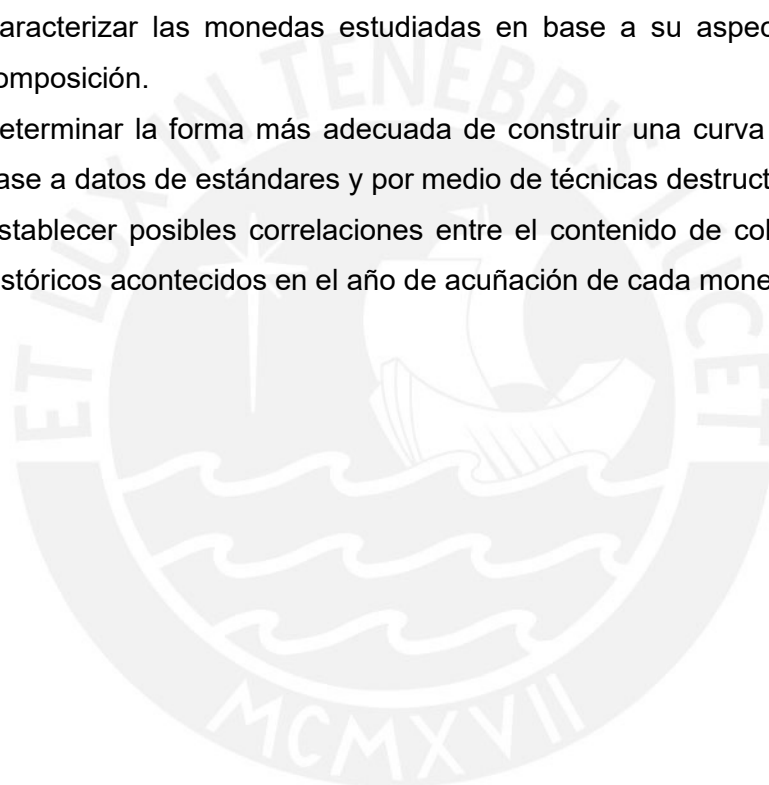
1.8 Objetivos

1.8.1 Objetivo general

Determinar el contenido de cobre de las monedas de 1 y 2 centavos de sol acuñadas entre 1863 y 1949 utilizando, principalmente, la fluorescencia de rayos X, y establecer si existe alguna correlación entre dicho contenido de cobre y los sucesos históricos más relevantes de la época en estudio.

1.8.2 Objetivos específicos

- a) Caracterizar las monedas estudiadas en base a su aspecto, su peso y su composición.
- b) Determinar la forma más adecuada de construir una curva de calibración en base a datos de estándares y por medio de técnicas destructivas.
- c) Establecer posibles correlaciones entre el contenido de cobre y los eventos históricos acontecidos en el año de acuñación de cada moneda.



2 Parte experimental

2.1 Materiales y reactivos

En la tabla 2.1. se listan los reactivos empleados durante el desarrollo de esta investigación.

Tabla 2.1. Reactivos empleados.

Reactivos	Características
HCl	Merck, grado PA, 37% en peso
HNO ₃	Merck, grado PA, 65% en peso
Etanol	JT Baker, grado PA, 99,75% en peso
Acetona	JT Baker, grado PA, 99,70% en peso
Jabón líquido	Química Industrial Moreno, pH 7
Estandar AAS Cu ⁺²	Merck, 1 g/L +/- 0.004 g/L, en HNO ₃ 0.5 mol/L

El equipo principal utilizado en esta investigación fue un espectrómetro de fluorescencia de rayos X portátil de la marca Bruker, modelo Tracer III-SD, que se describe a continuación. Este equipo posee un ánodo de Rodio (Rh) como fuente de rayos X y un detector de deriva de silicio (SDD) X-Flash® de 10 mm² y resolución de 145 eV a 100000 cuentas/s. El equipo puede operar con potenciales de 15 kV a 40 kV y corrientes desde 1,3 µA hasta 26 µA. Asimismo, permite la detección desde el magnesio hasta el cloro en vacío y del potasio en adelante sin la necesidad del mismo. El espectrómetro se opera con el software S1PXRF, y los datos se analizan en el software Spectra ARTAX v7.4.0.0. En adelante, a este equipo se le nombrará como “equipo portátil”.

Otro equipo importante utilizado en menor medida es un analizador de fluorescencia de rayos X Thermo Scientific™ ARLTM OPTIM´X WDXRF, que se describe a continuación. Al igual que el Tracer III-SD posee un ánodo de Rodio (Rh) como fuente de rayos X, el cual está inclinado 66° respecto a la muestra para una incidencia optima, pero con la diferencia de tener 2 detectores: un detector de centelleo con capacidad de hasta 1.5 Mcps y un contador proporcional de flujo (FPC) con capacidad de hasta 2 Mcps. El equipo tiene una potencia de 50 W y puede manejar potenciales de hasta 50 kV y una corriente máxima de 10 mA. El equipo trabaja siempre en vacío y detecta desde el oxígeno al uranio con los dos detectores combinados y del oxígeno al hierro con solo el detector FPC. El software utilizado

tanto para operar el espectrómetro como para analizar los datos es el UniQuant v5.57 Thermo Scientific™. Para hacer las mediciones en este equipo se utilizó un portamuestras especial (Ultracarry Rigaku), el cual consiste en un polímero especial en el que se deposita la solución a analizar. Asimismo, estos portamuestras especiales son secados en un secador a vacío UltraDry Rigaku especialmente diseñado para este propósito. En adelante, a este equipo de XRF se le denominará como “equipo fijo”.

Otros equipos menores empleados son un baño de ultrasonidos VWR Symphony, una balanza Ohaus Pioneer (con una sensibilidad de ± 1 mg), una placa agitadora-calentadora eléctrica ThermoScientific y una máquina Dremel® 3000 multipropósito, que fue usada para el corte de monedas. Finalmente, el tratamiento estadístico ha sido realizado usando el software Microsoft Office Excel 2013 con la extensión adicional XLSTAT.

2.2 Preparación de muestras

Inicialmente, se planificó el acopio de monedas con el objetivo de tener como mínimo 3 monedas de cada denominación por año y 5 monedas de cada tipo de moneda mencionado en la literatura disponible.⁵ Esto se hizo con el fin de que la media anual y por tipo de cada una de las mediciones posteriores pudiera ser significativa. En total, se adquirieron 155 monedas de 1 centavo y 179 monedas de 2 centavos. Todas fueron adquiridas en locales de venta de monedas de Lima (Jr. Camaná). La tabla 2.2 muestra el número de monedas por año que fueron obtenidas para el presente trabajo. Se puede observar que la cantidad de monedas que se han podido conseguir no es la misma para todos los años y denominaciones.

Debido a la ausencia de especificaciones claras en la ley que inició la acuñación de las monedas a estudiar, estas fueron acuñadas en distintos tipos, cada uno con una estética y composición distinta, tal como se indicó en el marco teórico. Por tanto se realizó una clasificación de las monedas previo a su análisis en base a los criterios estéticos observados en la literatura.⁵ En la figura 2.1. se pueden apreciar fotos de ejemplares de todos los tipos de ambas denominaciones en estudio. Por otra parte, en las tablas 2.3. y 2.4. se observan los tipos de monedas de todos los ejemplares estudiados en base a las descripciones estilísticas observadas en la literatura.⁵

Las monedas en estudio se codificaron de la siguiente manera: denominación-año de emisión-número de moneda. Se utilizaron los números romanos para codificar el número de moneda debido a su facilidad para escribirlos en el canto de las mismas durante su estudio.

Tabla 2.2. Número total de monedas analizadas según año de emisión y denominación.

Año de emisión	Denominación	
	1 centavo	2 centavo
1863	-	1
1864	2	2
1865-1874	*	*
1875	1	*
1876	1	4
1877	1	3
1878	1	5
1879	*	1
1880-1894	*	*
1895	*	6
1896-1900	*	*
1901	1	*
1902-1903	*	*
1904	1	*
1905-1908	*	*
1909	1	*
1910-1914	*	*
1915	2	*
1916	3	*
1917	4	1
1918	5	-
1919	3	11
1920	3	3
1921-1932	*	*
1933	7	9
1934	5	7
1935	7	7
1936	9	6
1937	7	7
1938	7	7
1939	7	5
1940	5	5
1941	5	8
1942	10	20
1943	6	7
1944	14	15
1945	7	13
1946	13	8
1947	8	4
1948	7	8
1949	2	3
Año ilegible	0	3
Total	155	179

- No se poseen ejemplares de estos años

* No se acuñó

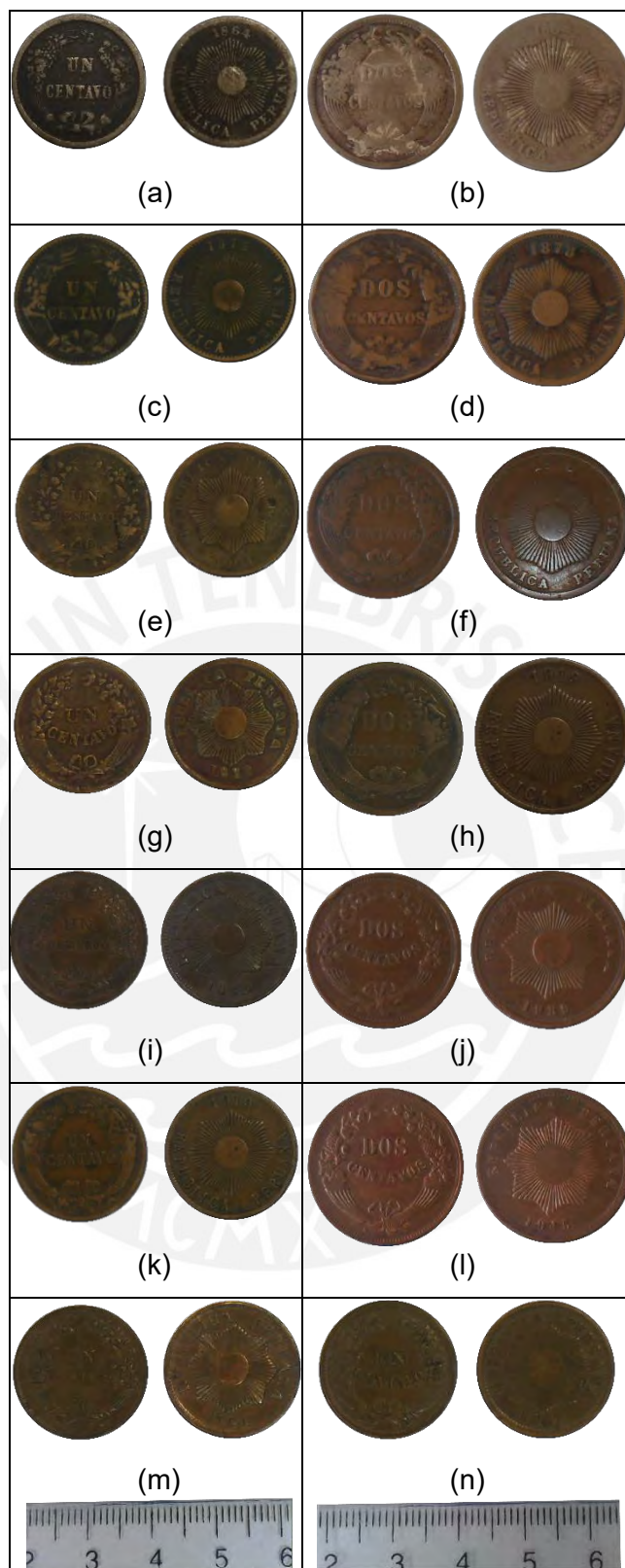


Figura 2.1. Monedas de 1 y 2 centavos acuñadas entre 1864 y 1949. (a) 1 centavo tipo I. (b) 2 centavos tipo I. (c) 1 centavo tipo II. (d) 2 centavos tipo II. (e) 1 centavo tipo III. (f) 2 centavos tipo III. (g) 1 centavo tipo IV. (h) 2 centavos tipo IV. (i) 1 centavo tipo V. (j) 2 centavos tipo V. (k) 1 centavo tipo VI. (l) 2 centavos tipo VII. (m) 1 centavo tipo VII. (n) 1 centavo tipo VIII.

Tabla 2.3 Clasificación de las monedas de 1 centavo acopiadas según el año y tipo.

Año de emisión	Numero de moneda						
	I	II	III	IV	V	VI	VII
1864	Tipo I	Tipo I					
1875	Tipo II						
1876	Tipo II						
1877	Tipo II						
1878	Tipo II						
1901	Tipo II						
1904	Tipo III						
1909	Tipo IV						
1915	Tipo IV	Tipo IV					
1916	Tipo IV	Tipo IV	Tipo IV				
1917	Tipo IV	Tipo IV	Tipo IV	Tipo IV			
1918	Tipo IV	Tipo IV	Tipo IV	Tipo IV	Tipo IV		
1919	Tipo VI	Tipo VI	Tipo VI				
1920	Tipo IV	Tipo IV	Tipo IV				
1933	Tipo IV	Tipo IV	Tipo V	Tipo V	Tipo V	Tipo V	Tipo V
1934	Tipo V	Tipo V	Tipo V	Tipo V	Tipo V		
1935	Tipo V	Tipo IV	Tipo V	Tipo V	Tipo IV	Tipo V	Tipo V
1936	Tipo IV	Tipo IV	Tipo V	Tipo V	Tipo IV	Tipo IV	Tipo IV
1937	Tipo IV	Tipo V	Tipo V	Tipo V	Tipo IV	Tipo V	Tipo IV
1938	Tipo V	Tipo V	Tipo V	Tipo V	Tipo V	Tipo V	Tipo V
1939	Tipo V	Tipo V	Tipo V	Tipo V	Tipo V	Tipo V	Tipo V
1940	Tipo V	Tipo V	Tipo V	Tipo V	Tipo V		
1941	Tipo VII	Tipo V	Tipo VII	Tipo V	Tipo VII		
1942	Tipo VIII	Tipo VIII	Tipo VIII	Tipo VII	Tipo VIII	Tipo VII	Tipo VIII
1943	Tipo VIII	Tipo VIII	Tipo VIII	Tipo VIII	Tipo VIII	Tipo VIII	
1944	Tipo VIII/VIII-2	Tipo VIII/VIII-2	Tipo VII	Tipo VIII/VIII-2	Tipo VIII/VIII-2	Tipo VIII/VIII-2	Tipo VIII/VIII-2
1945	Tipo VIII-2	Tipo VIII-2	Tipo VIII-2	Tipo VIII-2	Tipo VIII-2	Tipo VIII-2	Tipo VIII-2
1946	Tipo VIII-2	Tipo VIII-2	Tipo VIII-2	Tipo VIII-2	Tipo VIII-2	Tipo VIII-2	Tipo VIII-2
1947	Tipo VIII-2	Tipo VIII-2	Tipo VIII-2	Tipo VIII-2	Tipo VIII-2	Tipo VIII-2	Tipo VIII-2
1948	Tipo VIII-2	Tipo VIII-2	Tipo VIII-2	Tipo VIII-2	Tipo VIII-2	Tipo VIII-2	Tipo VIII-2
1949	Tipo VIII-2	Tipo VIII-2					
Año de emisión	Numero de moneda						
	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV
1936	Tipo V	Tipo V					
1942	Tipo VIII	Tipo VIII	Tipo VIII				
1944	Tipo VIII/VIII-2	Tipo VIII/VIII-2	Tipo VIII/VIII-2	Tipo VIII/VIII-2	Tipo VIII/VIII-2	Tipo VIII/VIII-2	Tipo VIII/VIII-2
1946	Tipo VIII-2	Tipo VIII-2	Tipo VIII-2	Tipo VIII-2	Tipo VIII-2	Tipo VIII-2	
1947	Tipo VIII-2						

Tabla 2.4 Clasificación de las monedas de 2 centavos acopiadas según el año y tipo.

Año de emisión	Numero de moneda									
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
1863	Tipo I									
1864	Tipo I	Tipo I								
1876	Tipo II	Tipo II	Tipo II	Tipo II						
1877	Tipo II-2	Tipo II-2	Tipo II-2							
1878	Tipo II-2	Tipo II-2	Tipo II-2	Tipo II-2	Tipo II-2					
1879	Tipo II-2									
1895	Tipo III	Tipo III	Tipo III	Tipo III	Tipo III	Tipo III				
1917	Tipo V									
1919	Tipo V	Tipo V	Tipo V	Tipo V	Tipo V	Tipo V	Tipo V	Tipo V	Tipo V	Tipo V
1920	Tipo V	Tipo V	Tipo V							
1933	Tipo V	Tipo V	Tipo V	Tipo V	Tipo V	Tipo V	Tipo V	Tipo V	Tipo V	
1934	Tipo V	Tipo V	Tipo V	Tipo V	Tipo V	Tipo V	Tipo V			
1935	Tipo V	Tipo V	Tipo V	Tipo V	Tipo V	Tipo V	Tipo V			
1936	Tipo V	Tipo V	Tipo V	Tipo V	Tipo V	Tipo V				
1937	Tipo V	Tipo V	Tipo V	Tipo V	Tipo V	Tipo V	Tipo V			
1938	Tipo V	Tipo V	Tipo V	Tipo V	Tipo V	Tipo V	Tipo V			
1939	Tipo V	Tipo V	Tipo V	Tipo V	Tipo V					
1940	Tipo V	Tipo V	Tipo V	Tipo V	Tipo V					
1941	Tipo VII	Tipo V	Tipo VII	Tipo VII	Tipo VII	Tipo V	Tipo VII	Tipo VII		
1942	Tipo VII	Tipo VII	Tipo VII	Tipo VII	Tipo VII	Tipo VII	Tipo VII	Tipo VII	Tipo VII	Tipo VII
1943	Tipo VII	Tipo VII	Tipo VII	Tipo VII	Tipo VII	Tipo VII	Tipo VII			
1944	Tipo VII/VII-2	Tipo VII/VII-2	Tipo VII/VII-2	Tipo VII/VII-2	Tipo VII/VII-2	Tipo VII/VII-2	Tipo VII/VII-2	Tipo VII/VII-2	Tipo VII/VII-2	Tipo VII/VII-2
1945	Tipo VII-2	Tipo VII-2	Tipo VII-2	Tipo VII-2	Tipo VII-2	Tipo VII-2	Tipo VII-2	Tipo VII-2	Tipo VII-2	Tipo VII/VII-2
1946	Tipo VII-2	Tipo VII-2	Tipo VII-2	Tipo VII-2	Tipo VII-2	Tipo VII/VII-2	Tipo VII/VII-2	Tipo VII/VII-2		
1947	Tipo VII-2	Tipo VII-2	Tipo VII-2	Tipo VII/VII-2						
1948	Tipo VII-2	Tipo VII-2	Tipo VII-2	Tipo VII-2	Tipo VII-2	Tipo VII-2	Tipo VII/VII-2	Tipo VII/VII-2		
1949	Tipo VII-2	Tipo VII-2	Tipo VII-2							
Año de emisión	Numero de moneda									
	XI	XII	XIII	XIV	XV	XVI	XVII	XVIII	XIX	XX
1919	Tipo V									
1942	Tipo VII	Tipo VII	Tipo VII	Tipo VII	Tipo VII	Tipo VII	Tipo VII	Tipo VII	Tipo VII	Tipo VII
1944	Tipo VII/VII-2	Tipo VII/VII-2	Tipo VII/VII-2	Tipo VII/VII-2	Tipo VII/VII-2					
1945	Tipo II-2	Tipo II-2	Tipo II-2							

Durante el proceso de clasificación se observó que el estado de conservación de las monedas variaba incluso en monedas del mismo año, sin embargo, al no encontrarse relación entre el mismo y la composición en cuentas dada por el XRF y dado que ninguna moneda presentaba un deterioro que interfiera en gran medida con las mediciones, se analizaron todas las monedas disponibles sin excepción.

Debido a que la XRF es una técnica superficial y necesita que la superficie sea lo más representativa posible de la muestra en su conjunto (exterior e interior) es recomendable realizar una limpieza de la suciedad superficial de las monedas antes de ser analizadas. En este caso, primero se hicieron las medidas sin limpieza, y luego con limpieza con la finalidad de determinar en qué elementos influye este proceso para las monedas en estudio. Para esta limpieza se utilizó un baño acuoso con un equipo de ultrasonido seguido de una limpieza con acetona. El proceso de limpieza utilizado consta de cuatro pasos detallados a continuación:

- a) Baño de ultrasonido y jabón líquido neutro por 20 minutos.
- b) Enjuague con agua desionizada.
- c) Secado con pistola de aire comprimido.
- d) Limpieza superficial con un hisopo humedecido con acetona

Una vez secas las monedas, se registró el peso y se guardaron las mismas en bolsas con cierre hermético hasta el día de su medición. El paso (d) se hizo el día en que cada moneda iba a ser medida, justo antes de la medición.

Este método de limpieza ya ha sido utilizado con anterioridad y no se han reportado efectos adversos.^{24,26} La limpieza electrolítica en una solución ácida también ha sido utilizada en trabajos anteriores, sin embargo, este método de limpieza es destructivo por lo que se emplea únicamente cuando se detecta enriquecimiento superficial y se desea analizar la composición interna de la moneda por técnicas superficiales.⁴²

2.3 Fluorescencia de rayos X

Las monedas medidas con el equipo portátil fueron, primero, colocadas sobre una lámina de Mylar™ para evitar el contacto directo con el punto de salida de los rayos X del equipo y se analizaron tanto el anverso como el reverso (figura 2.2.). Tal como se muestra en la figura, se realizaron mediciones en varios puntos de cada cara para obtener un promedio representativo de los datos; esto nos permite también observar si existe mucha variabilidad composicional en la superficie. Además, se realizaron mediciones antes y después del proceso de limpieza para estudiar el efecto del mismo.

Una vez extraídas las intensidades de los espectros, los datos obtenidos fueron estandarizados con el pico del rodio (ecuación 3), para luego obtener los parámetros R (ecuación 4).

$$r_x = \frac{I_x}{I_{Rh}} \quad \text{Ecuación 3}$$

$$R_x = \frac{r_x}{r_{x'}} \quad \text{Ecuación 4}$$

Donde r_x es la intensidad del elemento x normalizada en base al pico del Rh, I_x son las cuentas brutas del elemento x y I_{Rh} son las cuentas brutas del Rh. Asimismo, R_x es el parámetro R del elemento x, y $r_{x'}$ es el r_x de la moneda de referencia.

Los parámetros R fueron extraídos del método de parámetros fundamentales, el cual utiliza un algoritmo para realizar una determinación cuantitativa con los datos de XRF. Los parámetros R se utilizan para poder comparar mediciones entre días de trabajo y pueden, en teoría, ser utilizados para comparar mediciones entre equipos.²⁹⁻³² Con estos parámetros R se realizará la curva de calibración utilizando MLR. Estos pasos se detallarán más adelante.

Antes de cada día de medida se estableció un protocolo para comprobar que las medidas en distintos días eran consistentes. Para esto, se usaron de referencia las monedas 2centavos_1920_II y 1centavo_1909_I y se midieron cada vez que se encendía el equipo. También se siguió el mismo procedimiento con los estándares utilizados (los cuales se muestran en la tabla 2.5.) y sus parámetros R se encuentran en la tabla 2.6.

Tabla 2.5. Composición química de los estándares usados para determinar la curva de calibración y validar la misma.

Estándar	Composición Porcentual						
	Cu	Zn	Ni	Sn	Fe	Pb	Otros
CBH 31X 7835.5_A (MBH Analytical Ltd)	91,25	6,23	0,249	0,116	0,126	1,64	<0.34
CBH 31X B24_D3 (MBH Analytical Ltd)	95,65	1,99	0,134	1,93	0,0342	0,050	<0.22
CBH 31X B8_J2 (MBH Analytical Ltd)	89,37	10,23	0,04	0,03	0,13	0,08	<0.12
BNF C30.10_2 (Brammer Standard)	93,8	6,1	-	-	-	-	<0.1

Tabla 2.6. Parámetros R de los estándares usados para validación.

Estándar	Parámetros R					
	Cu	Zn	Ni	Sn	Fe	Pb
CBH 31X 7835.5_A	1,1979	1,6848	0,4043	0,0981	1,6861	2,0497
CBH 31X B24_D3	1,2441	0,5743	0,3231	0,9368	0,9720	0,2342
CBH 31X B8_J2	1,1949	2,7315	0,2291	0,0751	1,7584	0,2524
BNF C30.10_2	1,3245	1,6742	0,1832	0,0694	0,7909	0,1157

2.4 Elaboración de la curva de calibración para los análisis no destructivos

Para construir la curva de calibración principal se utilizó el método de calibración empírica de Lucas-Tooth and Price,³⁴ basado en la ecuación 5.

$$C_i = r_0 + I_i \left[r_i + \sum_n r_{in} I_n \right] \quad \text{Ecuación 5}$$

En esta ecuación C_i y I_i son la concentración (en nuestro caso porcentaje en masa) y la intensidad del analito principal, respectivamente, r_0 es la constante empírica (intercepto), r_i es el coeficiente empírico para la intensidad del analito principal, r_{in} es el coeficiente empírico para corregir el efecto matriz del analito n en la medición de i , y I_n es la intensidad del analito n .³⁴ Para obtener los coeficientes empíricos y el intercepto se utilizaron las intensidades obtenidas en las mediciones XRF (en la forma de parámetros R) y la concentración obtenida por técnicas complementarias. Asimismo, se realizó una regresión lineal multivariable entre los factores de la ecuación 5 desarrollada, a excepción de r_0 . Con la ecuación 5 ya definida, se obtuvo la concentración de cobre producto de la regresión a la que llamaremos CCuR. Esta concentración se graficó frente a la concentración de cobre obtenida por una técnica complementaria a la que llamaremos CCuX para obtener una representación gráfica de la calibración. Una vez validada esta calibración, el contenido de cobre de todas las monedas se calculará pretratando (estandarización con el pico de rodio y parámetros R) los datos obtenidos en una medición por XRF para posteriormente calcular el CCuR con los parámetros R obtenidos en el pretratamiento.

Como se observa, se necesitan estándares de cobre o, en su defecto, piezas de cobre cuyo contenido del mismo sea conocido. En el presente estudio se usaron cuatro estándares de cobre con concentraciones cercanas a las esperadas (tabla 2.5.). Sin embargo, como esta cantidad es insuficiente para realizar una buena curva de calibración,³⁴ se decidió aplicar un análisis destructivo de un grupo mínimo de monedas y usar los resultados como datos estándares para la curva de calibración principal.

2.5 Análisis destructivo de monedas seleccionadas

Ante la dificultad que representa adquirir aleaciones estandarizadas de cobre y los problemas observados en el análisis por absorción atómica reportados en un estudio anterior,⁷ se decidió utilizar XRF para el análisis destructivo usando el equipo fijo y las membranas Ultra Carry, que permiten la eliminación del efecto matriz. El número de monedas utilizadas para este análisis fue muy limitado debido a su naturaleza destructiva y el valor histórico que posee cada moneda en este estudio.

Las monedas que fueron destruidas se seleccionaron en base a los datos obtenidos por XRF y teniendo en cuenta que las cuentas y, por tanto, los parámetros R obtenidos luego del tratamiento de las cuentas, son proporcionales a la concentración del elemento en la moneda. En consecuencia, se determinaron estos datos para todas las monedas y se ordenaron de menor a mayor parámetro R del Cu. De este modo se tuvo una referencia de cuáles serían las monedas más apropiadas para su análisis destructivo y se seleccionó un número determinado de monedas tal que cubriesen todo el rango de parámetros R. Dado que, según la bibliografía, las monedas de 1 y 2 centavos tienen la misma matriz, el análisis destructivo solo se hizo para las monedas de una sola de las denominaciones y se tomó un número de monedas igual a la raíz cuadrada del número de muestras para que fuera representativo de la población: 11 monedas. Todas las monedas seleccionadas fueron cortadas en 3 pedazos como indica la figura 2.3 usando una herramienta Dremel® multipropósito con un disco de corte de 0,5 mm de espesor.



Figura 2.3. Ejes de corte de las monedas seleccionadas.

Cada pedazo fue pesado y en base a las masas obtenidas se eligió el pedazo con menor masa para disolución. Cada pedazo seleccionado de las monedas de 1 centavo fue disuelto en una mezcla de ácidos ($\text{HCl}:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}$ 1:1:2) a razón de 20 mL/g y con calor ($T_{\text{plato}} = 275\text{ }^\circ\text{C}$), luego se trasvasó la solución a una fiola de 100 mL. Esta solución resultante fue etiquetada como “solución madre-*codigodelamoneda*”.

Estas soluciones fueron, posteriormente, depositadas en membranas UltraCarry (UC) que fueron posteriormente secadas al vacío y, por último, medidas en el equipo de fluorescencia de rayos X fijo. Puesto que este método recién se estaba implementando en el Perú, se realizó una curva de calibración de 10 a 1000 ppm dividida en 2 partes: 10 a 100 ppm y 100 a 1000 ppm. Para cada curva se prepararon 6 soluciones a partir de un estándar AAS de 1000 ppm de cobre: para la primera curva se trabajó con concentraciones de 10, 20, 40, 60, 80 y 100 ppm y para la segunda curva con concentraciones de 100, 200, 400, 600 800 y 1000 ppm. Las condiciones analíticas utilizadas para la medición de las membranas UC se determinaron después de realizarse un barrido específico de la línea $K\alpha_{1,2}$ del cobre para observar si la intensidad de los picos era proporcional a la concentración. Las condiciones finales fueron: potencial de 40 kV, intensidad de corriente de 1.25 mA y un tiempo de 60 s por muestra.

3 Resultados y discusión

3.1 Peso de las piezas

En las tablas 3.1. y 3.2. se observan las masas de todas las monedas analizadas. *A priori*, no se puede determinar si las monedas cumplen con lo establecido por ley, puesto que la ley que regula su acuñación no especificaba un peso exacto.⁶ A pesar de la falta de especificaciones, la bibliografía especializada cita pesos teóricos establecidos entre el gobierno peruano y las distintas casas de la moneda donde se acuñaron las monedas (tabla 1.1).⁵

A partir de esa información se ha preparado la tabla 3.3, donde se muestran los pesos promedios y las desviaciones de cada tipo de moneda. Se observa que los tipos anteriores a 1940 (todos menos los tipos VII y VIII) poseen en su mayoría una alta desviación estándar en ambas denominaciones; asimismo, el promedio por tipo se va acercando al valor teórico conforme aumenta el número del tipo. Dado que los tipos han sido asignados en orden cronológico, esto nos dice que cuanto más modernas son las monedas, mejor cumplen con las especificaciones esperadas. El origen de esta tendencia puede tener varias explicaciones que no son excluyentes: por un lado, puede estar relacionado con el estado de conservación (mejor conservación y menos desgaste cuanto más modernas son las monedas) y, por otro lado, con el mayor cuidado y control en la elaboración de las monedas. Es de interés mencionar que los promedios de los tipos I, II y III de 2 centavos se acercan mucho más a 8.5 que al 9 teórico, sin embargo, siguen teniendo una alta desviación. Se necesitarían pesar monedas no circuladas para conocer el peso real de estas monedas.

Tabla 3.1. Peso de las monedas analizadas de 1 centavo en gramos.

Año de emisión	Numero de moneda						
	I	II	III	IV	V	VI	VII
1864	4.1500	4.2932					
1875	4.8782						
1876	4.9199						
1877	4.2848						
1878	4.7635						
1901	4.5959						
1904	4.8444						
1909	4.7143						
1915	4.6458	4.5541					
1916	4.9324	4.5380	4.7654				
1917	5.0680	4.9867	4.9333	4.9436			
1918	4.9942	4.7311	5.0455	4.8213	5.0372		
1919	4.7971	4.8935	5.0367				
1920	5.1488	4.7548	4.6019				
1933	4.7558	5.0838	4.7388	4.9407	4.9901	4.8512	4.9344
1934	4.9708	4.8670	4.8811	4.7527	4.9404		
1935	4.9001	4.9652	4.8156	5.0245	4.8586	5.0743	4.8352
1936	4.9316	4.9959	5.0216	4.9619	5.0139	5.0313	4.9855
1937	4.9690	4.9265	4.8824	5.0141	5.0218	5.0327	4.7410
1938	4.8702	5.0304	4.9106	4.9636	4.9358	4.9413	4.9217
1939	5.0440	5.0546	5.0465	4.8101	5.0797	4.9753	5.1096
1940	4.9492	4.9289	4.9028	4.8402	4.8732		
1941	2.5769	4.9645	2.3691	4.9770	2.5929		
1942	2.4805	2.5198	2.5461	2.5300	2.4768	2.4537	2.4962
1943	2.5193	2.5127	2.4350	2.5350	2.4666	2.6003	
1944	2.6866	2.4676	2.4242	2.5233	2.4554	2.5518	2.4822
1945	2.5276	2.5244	2.5405	2.4768	2.5612	2.4831	2.5077
1946	2.4943	2.6043	2.4241	2.5158	2.5231	2.5518	2.5073
1947	2.4346	2.4448	2.5677	2.6226	2.5011	2.5167	2.5221
1948	2.4621	2.4346	2.5315	2.4418	2.5118	2.4571	2.4490
1949	2.4648	2.5095					
Año de emisión	Numero de moneda						
	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV
1936	4.9538	5.0072					
1942	2.4896	2.5177	2.5322				
1944	2.4517	2.5864	2.5598	2.5026	2.4713	2.4482	2.4919
1946	2.5817	2.5446	2.5385	2.4312	2.4986	2.5342	
1947	2.5089						

Tabla 3.2. Peso de las monedas analizadas de 2 centavos en gramos.

Año de emisión	Numero de moneda									
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
1863	8.3227									
1864	8.3414	8.81641								
1876	8.7181	8.6852	8.6707	8.9423						
1877	8.1003	8.5043	8.7437							
1878	8.2374	8.5190	8.3228	8.6076	8.5067					
1879	7.8095									
1895	8.4451	8.5930	8.2291	8.8526	8.3784	8.6318				
1917	9.6706									
1919	9.9861	9.9550	9.9048	9.6509	9.5052	9.6014	9.8491	9.7247	9.8499	9.8125
1920	9.4766	9.5303	9.2333							
1933	10.1977	10.0829	9.8353	9.8002	9.6678	9.5325	10.0778	10.0533	9.9007	
1934	10.0727	9.8263	9.7445	9.6242	9.6044	9.9076	9.6613			
1935	9.7411	9.7014	9.9129	9.7324	9.8251	9.5854	9.8519			
1936	9.9524	9.7147	9.8202	9.9910	10.2348	9.7004				
1937	9.5776	9.7316	9.7469	10.0096	9.7504	9.8034	9.7149			
1938	9.9272	10.0744	9.9017	9.8443	9.7862	9.8056	9.9548			
1939	9.9035	9.9424	9.8807	9.8783						
1940	9.9699	9.8196	9.8423	9.8325						
1941	5.0357	9.9656	4.7547	4.9308	5.1143	9.9271	4.8819	4.9964		
1942	4.8971	5.0205	5.0035	4.9531	5.0508	4.9332	4.9037	4.8882	5.0096	5.0223
1943	4.8096	4.9571	5.0388	5.0237	4.8965	4.9891	4.8523			
1944	4.8355	4.9231	5.1121	5.0583	4.9846	4.9714	4.7464	4.8875	4.8029	4.9769
1945	4.8835	5.0021	4.9495	4.9516	5.0099	4.9438	5.0664	4.9901	4.8387	4.9294
1946	4.9251	4.9043	5.0015	4.9666	4.9503	4.9418	4.9878	4.9725		
1947	5.1019	4.8932	5.0155	4.9537						
1948	5.0670	4.9956	5.1119	5.0932	4.8577	5.0056	4.9075	4.9862		
1949	5.1466	5.1431	4.8360							
Año de emisión	Numero de moneda									
	XI	XII	XIII	XIV	XV	XVI	XVII	XVIII	XIX	XX
1919	9.7791									
1942	4.9938	4.9456	5.0127	4.9168	4.9549	5.0477	4.9896	5.0271	4.9616	5.0032
1944	4.9890	4.8912	4.9484	4.9903	4.9667					
1945	4.9965	4.9834	4.9786							

Tabla 3.3. Masa promedio experimental y teórica⁵ de cada tipo de moneda en ambas denominaciones estudiadas.

	Estadístico	Tipo I	Tipo II	Tipo III	Tipo IV	Tipo V	Tipo VI	Tipo VII	Tipo VIII
1 centavo	Promedio	4.22	4.69	4.84	4.89	4.94	4.91	2.49	2.51
	Desviación estándar	0.07	0.23	0	0.16	0.08	0.10	0.08	0.05
	Peso Teórico*	4.5	4.5	5	5	5	5	2.5	2.5
2 centavos	Promedio	8.49	8.49	8.52	#	9.81	-	4.97	-
	Desviación estándar	0.23	0.29	0.20	#	0.17	-	0.09	-
	Peso Teórico*	9	9	9	5	10	-	5	-

*El peso teórico se especifica con las cifras significativas de la referencia.

No se consiguieron monedas de este tipo

Además de la evolución temporal del peso promedio por tipo, también es de interés conocer la evolución del peso por año de acuñación. La figura 3.1. muestra la evolución temporal del peso promedio de todas las monedas analizadas según el año de acuñación. Se observa que, para ambas denominaciones, los promedios varían en gran medida hasta la década de 1930 cuando se estabilizan y se mantienen oscilando muy cerca al valor teórico, comportamiento que se mantiene en la década siguiente hasta el final de la acuñación de este tipo de monedas.

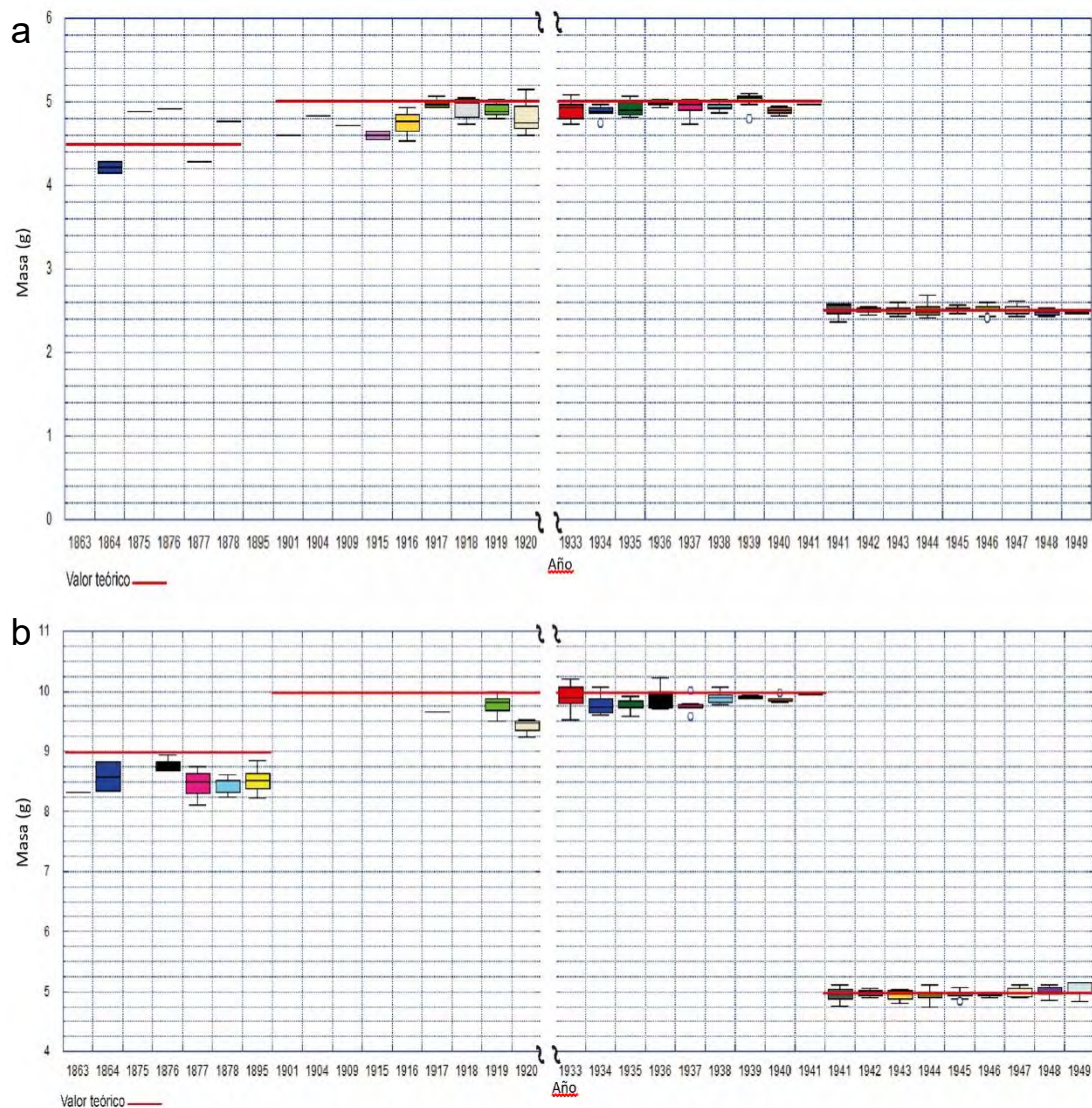


Figura 3.1. Diagrama de cajas (“box plot”) de la evolución de la masa de las monedas estudiadas por año (a) 1 centavo (b) 2 centavos. Las líneas rojas horizontales corresponden al peso promedio esperado. Donde solo hay líneas horizontales y no se observa la caja indica que solo hay un ejemplar disponible.

3.2 Caracterización general de las monedas por XRF

3.2.1 Optimización del tiempo de análisis por pXRF

Antes de proceder con el análisis de todas las monedas, se realizaron pruebas preliminares para optimizar el tiempo de medición usando las condiciones recomendadas por el fabricante para el análisis de metales descritos en el capítulo anterior. Se realizaron mediciones de una moneda a distintos tiempos para observar las diferencias entre los espectros obtenidos y determinar cuál sería el tiempo a utilizar tomando en cuenta la relación señal/ruido de los picos así como la

optimización del tiempo. Esta elección es importante puesto que el XRF suma las señales obtenidas, por lo que a mayor tiempo de análisis es posible obtener señales indetectables para tiempos menores. Estas pruebas se hicieron con las monedas de 2 centavos, y el resultado se utilizó en ambas denominaciones debido a su semejanza.

Se escogió una moneda bien conservada con código 1937_2centavos_VI. Asimismo, como es de interés obtener las mediciones de las monedas antes y después de su limpieza, no se realizó ningún tratamiento previo a la misma. Se tomaron las medidas en el centro de ambas caras (los espectros obtenidos al analizar el anverso se muestran en la figura 3.2. y el reverso en la figura 3.3.).

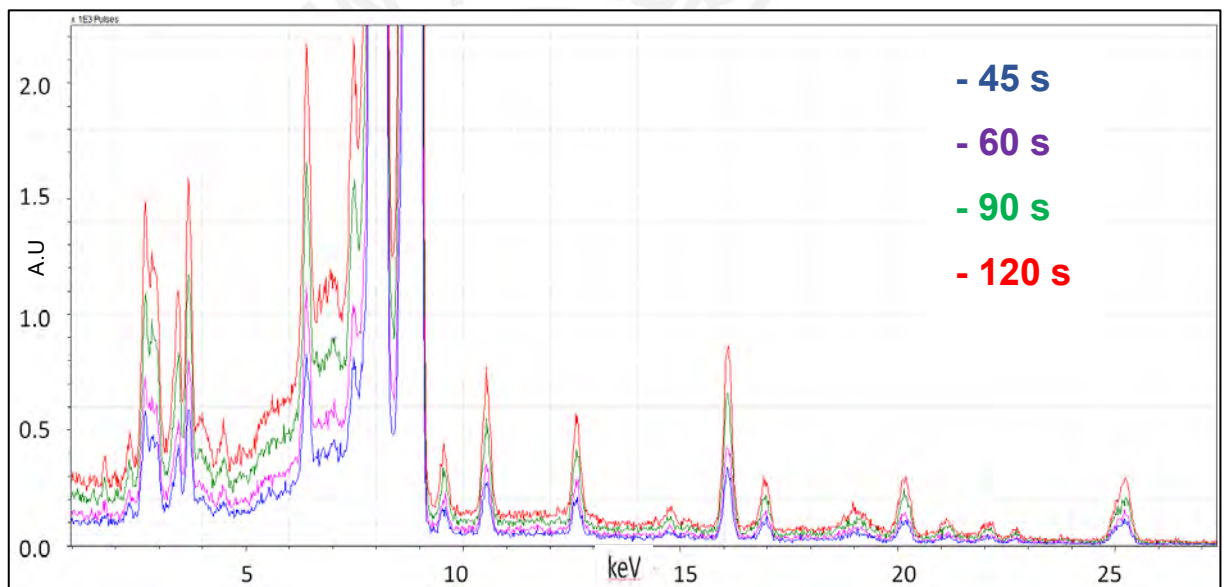


Figura 3.2. Espectros a diversos tiempos (45, 60, 90 y 120 s) de la moneda 2centavos_1937_VI_anverso

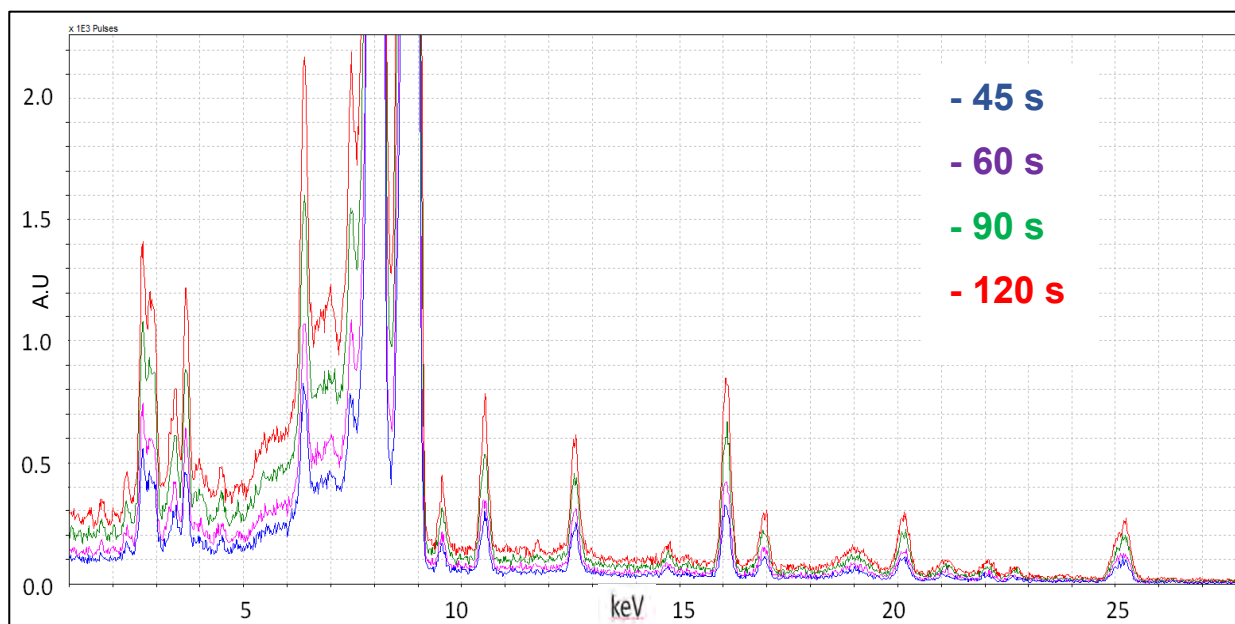


Figura 3.3. Espectros de fluorescencia de rayos X de la moneda 2centavos_1937_VI_reverso medidos a diversos tiempos (45, 60, 90 y 120 s)

Después de revisar los espectros obtenidos se escogió el tiempo de 60 s para realizar todas las mediciones puesto que es el menor tiempo al que no se observan cambios significativos en la relación señal/ruido de picos respecto a tiempos superiores por lo que las áreas y el cálculo porcentual de composición sería el mismo (figura 3.4.). Sin embargo, a 45 s los picos menos intensos no se distinguen del fondo (los parámetros R del Ni, Sn y, sobretodo, del Fe son considerablemente menores), lo que generaría un error en el cálculo de composición de los metales secundarios. Es la medición de estos lo que resulta crucial en esta investigación puesto que determina si la moneda estudiada cumple con lo establecido por ley.

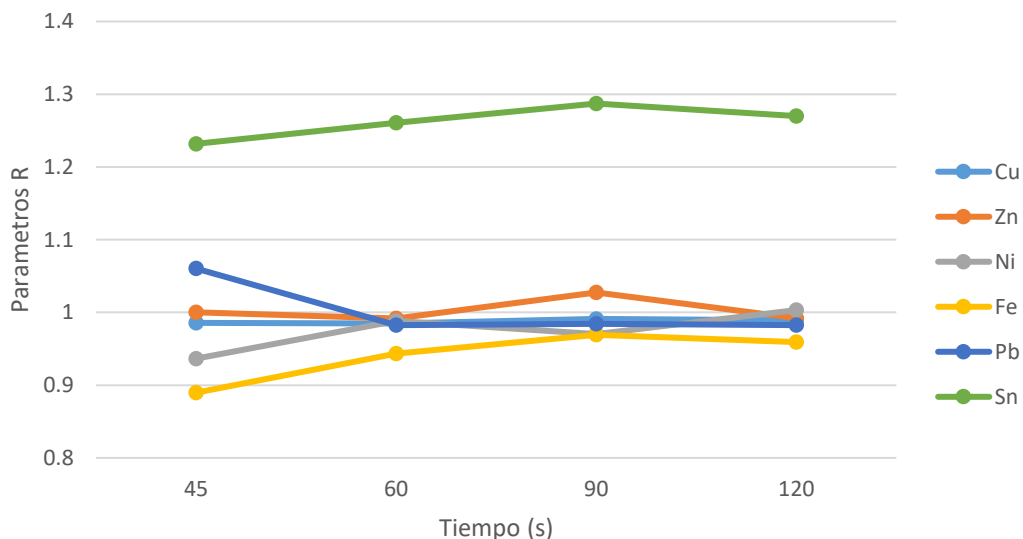


Figura 3.4. Evolución de los parámetros R de la moneda 2centavos_1937_VI_reverso a distintos tiempos.

3.2.2 Determinación de elementos presentes en las monedas analizadas

Para esta determinación se trabajó con dos grupos de monedas, las veintidós monedas de 2 centavos de 1937 a 1940 y seis monedas de 1 centavo de años aleatorios. En ambos casos se tomaron las medidas a 60 s en el centro de ambas caras (figura 3.5. y 3.6.). Asimismo, se comprobó que la medición de la moneda 2centavos_1937_VI fuera similar a la tomada cuando se escogió el tiempo para que las mediciones fueran comparables.

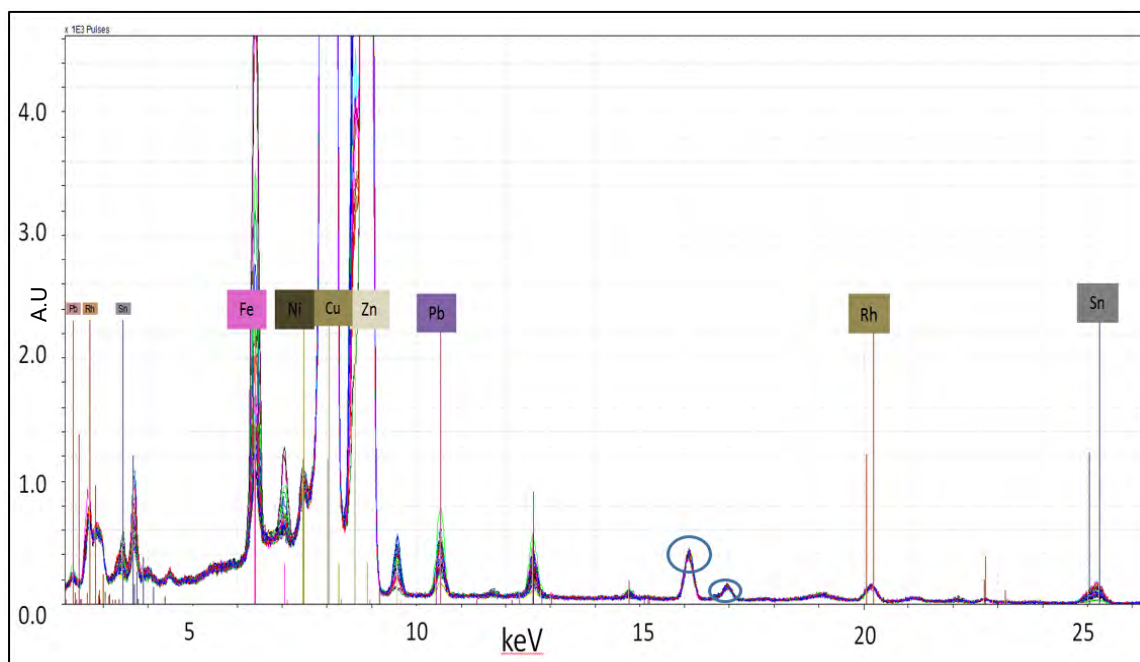


Figura 3.5. Espectros XRF de las monedas de 2 centavos (1937-1940). Los picos marcados con un círculo son artificios del detector y corresponden a picos suma del cobre y del zinc.

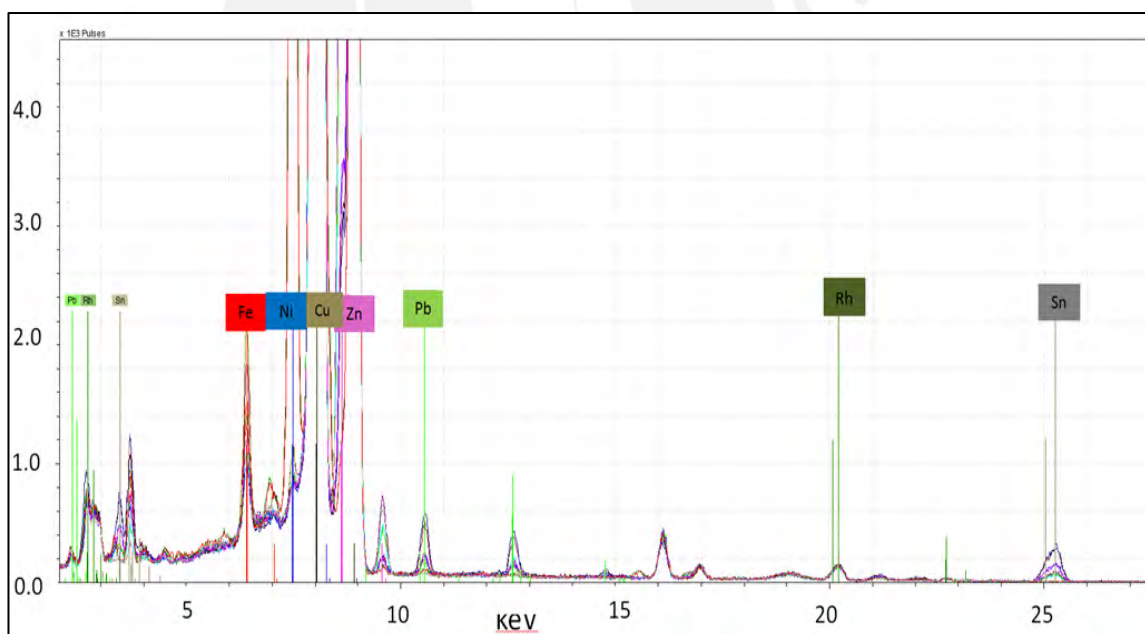


Figura 3.6. Espectros XRF de las monedas etiquetadas como número I de 1 centavo de los años 1864, 1915, 1920, 1934, 1940 y 1949.

Del análisis de los espectros se detectaron siete elementos: Cu, Zn, Fe, Sn, Pb, Ni y Rh. Debido a que el Rh siempre estará presente en las mediciones puesto que el tubo de rayos X utiliza un ánodo de Rh como fuente de los rayos X, podemos considerar que las monedas analizadas presentan 6 elementos: Cu, Zn, Fe, Sn, Pb y Ni. Para este análisis se tuvo en cuenta que cada elemento detectado presenta

todas sus líneas correspondientes en el rango de barrido. Asimismo, se detectaron picos que no correspondían a ningún elemento (entre 0-2 y 11-12 keV, indicadas con círculos en la figura 3.5.), correspondientes a picos sumas (picos que aparecen cuando el detector asigna erróneamente dos fotones de igual energía como un solo fotón del doble de energía) de algunos elementos presentes, en especial el del cobre (alrededor de los 16 keV) al ser el elemento más abundante en las monedas.²⁵

Se observó que los elementos presentes en las monedas de 2 centavos también lo están en las monedas de 1 centavo (como cabría esperar si ambas monedas eran acuñadas en la misma casa de la moneda con la misma materia prima y con un proceso parecido). Esto se muestra en la figura 3.6. que contiene los espectros de las monedas etiquetadas como nº I de años aleatorios de todo el periodo en estudio.

Por último, esta determinación de elementos sirvió para realizar el método de extracción de cuentas, sin embargo, es importante recalcar que se comprobó que todas las monedas tuvieran los elementos antes descritos al momento de extraer las cuentas usando el software Artax Spectra.

3.2.3 Efectos del proceso de limpieza en la toma de datos de fluorescencia de rayos X

Tal como se indicó en la parte experimental, las monedas fueron medidas antes y después de la limpieza con la finalidad de conocer los elementos propios de las sustancias que forman las partículas de suciedad y comprobar que su eliminación es beneficiosa para los análisis posteriores. Los resultados de las monedas que serían posteriormente destruidas y usadas como estándares se encuentran en la tabla 3.4. Se puede apreciar que, si bien no hay cambios significativos en los elementos mayoritarios esperados en las monedas (Cu, Zn y Ni), sí existen cambios significativos en los elementos minoritarios (Fe, Pb y Sn) con cambios porcentuales de hasta 49%. Estos elementos minoritarios tienen un efecto en la medición del cobre debido al efecto matriz, cuyo impacto principal se da al momento de hacer la regresión lineal multivariable por lo que un cambio porcentual tan grande podría afectar la correcta determinación del cobre. En los resultados mostrados en la tabla 3.4. se observa que no hay una tendencia marcada en cuanto a la diferencia porcentual de parámetros R: existen casos donde todos los elementos disminuyen sus parámetros R, otros donde algunos elementos aumentan mientras otros los disminuyen e incluso un caso donde todos los elementos aumentan sus parámetros R, debido probablemente, a la eliminación de suciedad que contiene elementos que

no pertenecen a la aleación de la moneda. De esta información se desprende que, de no haberse hecho la limpieza, los resultados finales serían diferentes.

Tabla 3.4. Parámetros R y variación porcentual de los mismos (Δ) luego de la limpieza superficial en las monedas que servirán como estándares.

Moneda	Condición de limpieza	R Cu	Δ Cu (%)	R Fe	Δ Fe	R Ni	Δ Ni (%)	R Pb	Δ Pb (%)	R Sn	Δ Sn (%)	R Zn	Δ Zn (%)
1916_I	Sin Lavar	0,696	-2,886	1,763	-7,380	0,091	-1,373	0,845	-3,193	0,225	-9,916	0,105	-7,037
	Lavadas	0,677		1,642		0,090		0,819		0,204		0,098	
1919_II	Sin Lavar	0,961	-2,447	0,741	-19,080	0,124	-4,883	0,224	-20,968	0,617	-1,934	0,999	-1,650
	Lavadas	0,938		0,622		0,118		0,185		0,605		0,983	
1937_II	Sin Lavar	1,016	-1,514	2,266	-18,229	0,159	-0,784	2,117	1,645	0,758	-5,707	0,386	-0,285
	Lavadas	1,001		1,916		0,158		2,152		0,717		0,385	
1945_I	Sin Lavar	1,059	-2,398	1,477	-15,711	0,118	-0,112	0,210	17,363	0,061	-49,377	1,775	-2,488
	Lavadas	1,034		1,276		0,118		0,254		0,041		1,732	
1940_IV	Sin Lavar	1,082	-2,372	2,081	-11,597	0,152	-2,021	1,688	0,474	0,353	-10,231	0,495	-2,504
	Lavadas	1,057		1,865		0,149		1,696		0,321		0,483	
1935_V	Sin Lavar	1,043	2,616	2,890	-34,068	0,171	7,420	0,951	8,978	0,363	-9,820	0,942	0,824
	Lavadas	1,071		2,155		0,185		1,045		0,331		0,950	
1938_I	Sin Lavar	1,047	4,491	1,817	2,614	0,155	8,786	1,588	15,004	0,471	1,436	0,899	4,510
	Lavadas	1,096		1,866		0,170		1,868		0,478		0,942	
1944_III	Sin Lavar	1,136	-1,615	1,043	-9,707	0,128	2,612	0,244	-10,997	0,034	-16,272	1,273	-1,366
	Lavadas	1,118		0,951		0,132		0,220		0,029		1,256	
1946_I	Sin Lavar	1,203	-5,728	1,067	-16,710	0,145	-8,431	0,177	3,606	0,028	-5,997	1,404	-5,811
	Lavadas	1,138		0,915		0,133		0,184		0,026		1,327	
1943_IV	Sin Lavar	1,220	-3,918	1,609	-7,195	0,397	1,915	0,372	18,385	0,166	-10,173	2,356	-3,987
	Lavadas	1,174		1,501		0,405		0,456		0,151		2,450	
1935_II	Sin Lavar	1,354	0,389	0,994	8,938	0,199	0,442	0,918	-3,383	0,167	-1,486	0,341	0,481
	Lavadas	1,360		1,092		0,199		0,888		0,165		0,343	

3.2.4 Efecto de la toma de datos de fluorescencia de rayos X en distintos días

Debido a la cantidad de monedas y la necesidad de repetir mediciones, por ejemplo, luego de lavar, fue necesario hacer mediciones en distintos días. Como se indica en la parte experimental se utilizó una moneda de referencia para poder comparar medidas tomadas en días distintos. Para comprobar que la medición de la moneda de referencia es constante a lo largo del tiempo, se calculó el cociente de cuentas entre Cu y Rh de las mediciones de las monedas de referencia en todos los días de medición. Los resultados se observan en la tabla 3.5. Como la desviación estándar es muy pequeña respecto a la media (0,24 % y 0,49 % para las monedas de 1 y 2

centavos, respectivamente), puede decirse que la estabilidad y reproducibilidad del equipo portátil es lo suficientemente alta como para no tener influencia en las medidas independientemente de la fecha en que sean tomadas.

Tabla 3.5. Cociente Cu/Rh de las monedas de referencia de 1 y 2 centavos en los distintos días de medición.

Moneda de referencia de 1 centavo		Moneda de referencia de 2 centavos	
Fecha	Cu/Rh	Fecha	Cu/Rh
30/01/2017	288,83	10/02/2017	359,68
31/01/2017	286,53	15/02/2017	359,95
03/02/2017	287,44	20/02/2017	361,33
05/02/2017	287,35	24/02/2017	358,97
08/02/2017	287,66	08/03/2017	359,25
06/03/2017	286,66	09/03/2017	357,73
07/03/2017	287,12	10/03/2017	355,10
15/01/2018	286,94	22/01/2018	357,94
Promedio	287,32	29/01/2018	356,00
Desviación Estándar	0,68	30/01/2018	357,79
Desviación Estándar (%)	0.24	Promedio	358,38
		Desviación Estándar	1,77
		Desviación Estándar (%)	0.49

3.2.5. Cálculo de los límites de detección

El único elemento que aparece en todas las monedas es el cobre, por lo tanto, se determinó el límite de detección de los demás elementos, los cuales no siempre aparecían en todas las monedas. Estos límites, calculados con la ecuación 2 y en términos de parámetros R, y las monedas usadas para dicho cálculo se muestran en la tabla 3.6.

Tabla 3.6. Límites de detección de los elementos detectados a excepción del Cu

Elemento	Ni	Sn	Fe	Pb	Zn
LD (R)	0,0752	0,0249	0,0631	0,1157	0,0876
Moneda	1916_I	1946_I	1919_II	1948_II	1916_I

3.3 Determinación cuantitativa del contenido de Cu en monedas seleccionadas.

Tal como se indicó en la parte experimental, debido a la dificultad de conseguir estándares suficientes con concentraciones similares a las esperadas en estas monedas, se decidió realizar un análisis destructivo de un conjunto de ellas y usar sus datos como estándares. Como ambas denominaciones presentan matriz similar, solo fue necesario trabajar con un grupo, que en este caso fueron 11 monedas de 1 centavo. Las monedas seleccionadas y las masas de los pedazos resultantes luego de cortarlas se pueden observar en la tabla 3.7.

Tabla 3.7. Masas de los pedazos obtenidos luego de cortar las monedas de 1 centavo seleccionadas y pedazo elegido para disolución.

Moneda	Numero de moneda	Masa de los pedazos obtenidos (g)			Pedazo a disolver (menor masa)
		1	2	3	
1916_I	1	2,3380	1,0953	1,1239	2
1919_II	2	2,3037	1,1753	1,0532	3
1937_II	3	2,2485	1,1111	1,1890	2
1945_I	4	1,3341	0,5611	0,4264	3
1940_IV	5	2,5222	0,9769	0,9882	2
1935_V	6	2,6289	0,7800	1,1090	2
1938_I	7	2,3565	1,0324	1,1324	2
1944_III	8	1,1525	0,6121	0,4786	3
1946_I	9	1,4439	0,4737	0,4048	3
1943_IV	10	1,3085	0,5101	0,5952	2
1935_II	11	3,0486	0,8060	0,7596	3

3.3.1 Curvas de calibración de XRF para los análisis destructivos

La determinación del contenido de cobre en las monedas disueltas fue realizada mediante fluorescencia de rayos X usando el equipo de XRF fijo después de depositar las muestras en la membrana del UC. Para poder hacerlo, se preparó una curva de calibración en dos partes a partir de soluciones estándar. Se decidió dividir dicha curva en 2 rangos (10-100 ppm y 100-1000 ppm) para tener mayor precisión y exactitud en cada uno de los mismos. Al ser esta una técnica novedosa en el Perú, fue necesario un proceso de implementación y validación.

3.3.1.1 Determinación de Cu, rango 10 – 100 ppm

En la figura 3.7 se muestra un barrido específico de la línea $K\alpha_{1,2}$ del Cu que fue realizado para establecer si la intensidad de los picos era proporcional a la concentración (véase apartado experimental). El resultado de dicho barrido muestra que, efectivamente, la intensidad de picos es proporcional a la concentración. Una vez comprobado que existe relación lineal entre la lectura del equipo y la concentración del estándar depositado en el UC se pasó a realizar la calibración del método en el rango de 10 a 100 ppm. Los resultados se muestran en la tabla 3.8. y en la figura 3.8.

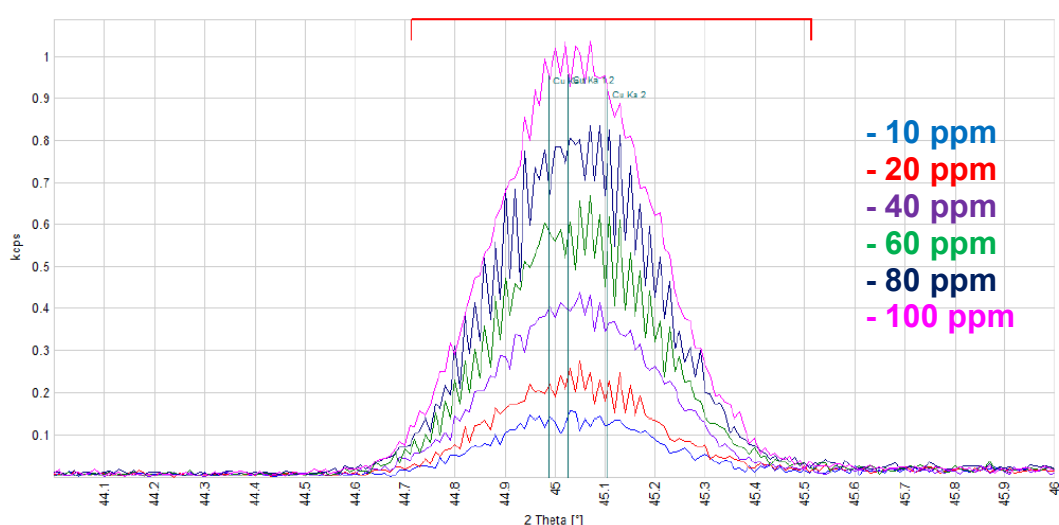


Figura 3.7. Resultados del barrido cualitativo de Cu entre 10 a 100 ppm

Tabla 3.8. Resultados de la calibración del Cu en el rango de 10 a 100 ppm

Código muestra	Elemento	Intensidad, kcps	Conc. Estándar, ppm	Conc. Calculada, ppm	Dif., ppm	% variación
Cu_10ppm	Cu	0.141	10	11.43	1.43	14.27
Cu_20ppm	Cu	0.226	20	20.16	0.16	0.77
Cu_40ppm	Cu	0.410	40	39.11	0.89	2.23
Cu_60ppm	Cu	0.593	60	57.80	2.20	3.66
Cu_80ppm	Cu	0.814	80	80.48	0.48	0.60
Cu_100ppm	Cu	1.014	100	101.03	1.03	1.03

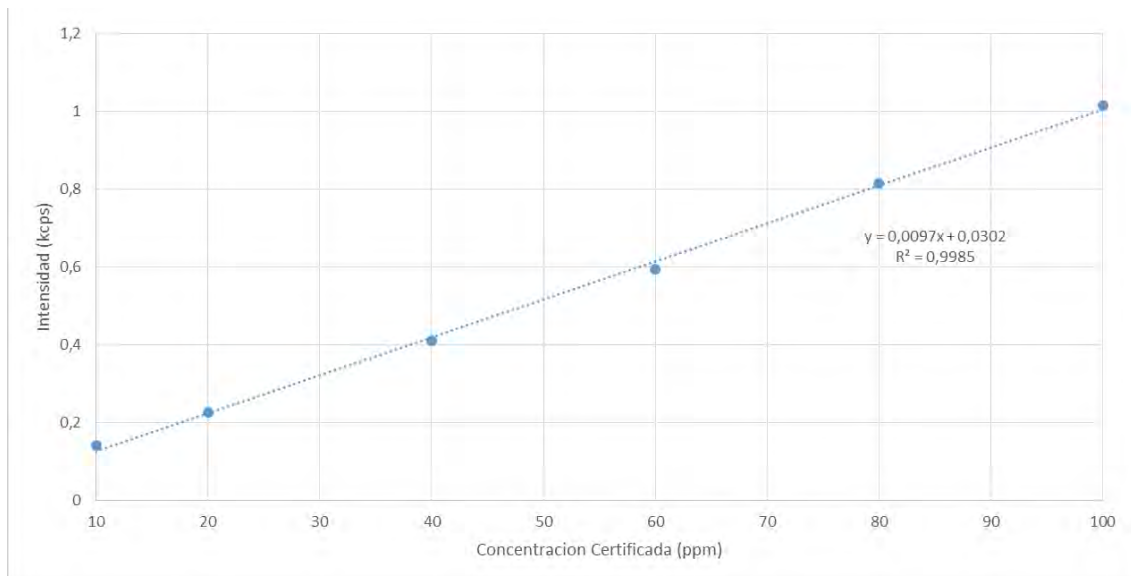


Figura 3.8. Curva de calibración de Cu en el rango de 10 a 100 ppm.

En la figura 3.8. se puede observar que la relación entre la lectura del equipo y la concentración es lineal con un r^2 suficiente ($r^2 > 0.995$)⁴⁴ como para ser usado con éxito en la determinación del contenido de cobre de las monedas disueltas en una dilución apropiada (que alcance el rango de 10 a 100 ppm). Asimismo, con esta aproximación se calcularon los valores de los estándares y se comprobó que la diferencia porcentual respecto a su valor real es menor al 5 % excepto en el límite inferior.

3.3.1.2 Determinación de Cu, rango 100 – 1000 ppm

Al igual que en el caso anterior, para realizar esta curva de calibración se realizó un barrido específico del pico $K\alpha_{1,2}$ del cobre para observar si la intensidad de los picos era proporcional a la concentración, lo cual se comprobó. Una vez comprobado que existe relación entre la intensidad de la señal y la concentración del estándar depositado en el UC se pasó a realizar la calibración del método en el rango de 100 a 1000 ppm. Los resultados se muestran en la tabla 3.9. y la figura 3.9.

Tabla 3.9. Resultados de la calibración del Cu en el rango de 100 a 1000 ppm

Código muestra	Elemento	Intensidad, kcps	Conc. Estándar, ppm	Conc. Calculada, ppm	Dif., ppm	% variación
Cu_100ppm	Cu	1.014	100	96.19	3.81	3.82
Cu_200ppm	Cu	1.859	200	188.68	11.32	5.66
Cu_400ppm	Cu	3.837	400	405.16	5.16	1.29
Cu_600ppm	Cu	5.804	600	620.43	20.43	3.41
Cu_800ppm	Cu	7.559	800	812.44	12.44	1.55
Cu_1000ppm	Cu	9.063	1000	977.10	22.90	2.29

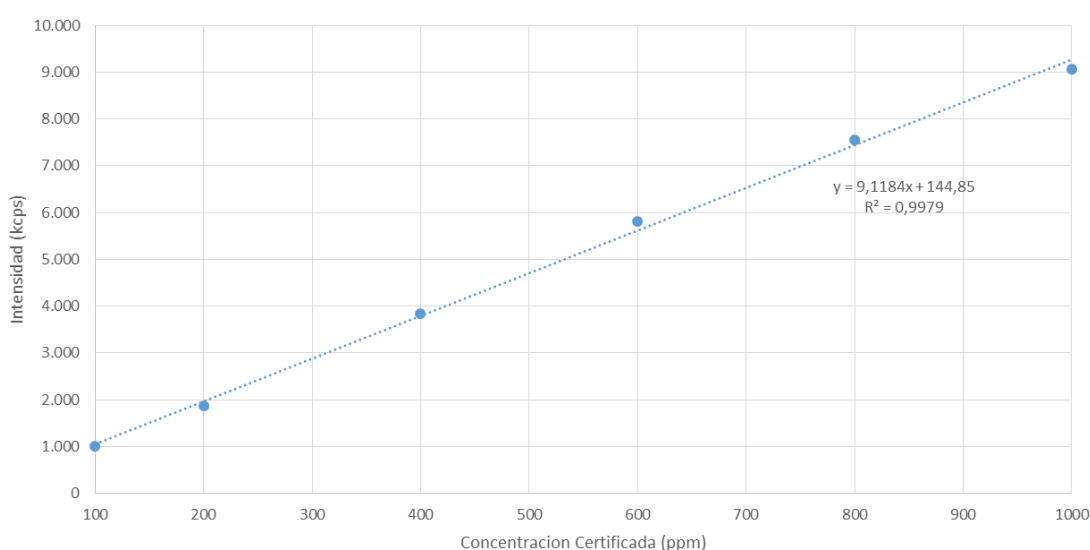


Figura 3.9. Curva de calibración del Cu en el rango de 100 a 1000 ppm

Al igual que en el caso anterior, se observa que la relación entre la lectura del equipo y la concentración es lineal y con un r^2 suficiente como para ser usado con éxito en la determinación del contenido de cobre de las monedas disueltas en una dilución apropiada (que alcance el rango de 100 a 1000 ppm). Asimismo, con esta aproximación se calcularon los valores de los estándares y se comprobó que la diferencia porcentual respecto a su valor real es menor al 6 % en todos los casos.

3.3.2 Contenido de Cu de las monedas disueltas

Una vez construidas las curvas de calibración usando el equipo XRF fijo se procedió a realizar la determinación del contenido de cobre de las monedas disueltas. Se utilizó un factor de dilución x25 y la curva del rango 100-1000 ppm puesto que las soluciones caerían en ese rango si consideramos que las monedas tienen el

contenido legal, asimismo se tomaron dos muestras por cada moneda y se realizaron tres medidas por cada muestra. Los resultados se muestran en las tablas 3.10. y 3.11.

Tabla 3.10. Concentración de cobre en ppm en las soluciones analizadas por UC.

Moneda	Muestra	Medición			Promedio Deposición	Desviación Estándar Deposición	Promedio Total	Desviación Estándar Total
		1	2	3				
1	1	408	408	409	408,33	0,47	406,50	2,06
	2	405	403	406	404,67	1,25		
2	1	398	401	399	399,33	1,25	400,00	1,41
	2	402	399	401	400,67	1,25		
3	1	429	432	431	430,67	1,25	431,00	1,00
	2	432	431	431	431,33	0,47		
4	1	157	158	157	157,33	0,47	157,17	0,37
	2	157	157	157	157,00	0,00		
5	1	368	375	374	372,33	3,09	373,33	3,14
	2	371	378	374	374,33	2,87		
6	1	289	289	291	289,67	0,94	290,17	3,08
	2	285	292	295	290,67	4,19		
7	1	395	398	397	396,67	1,25	394,67	2,21
	2	392	393	393	392,67	0,47		
8	1	178	177	178	177,67	0,47	178,00	0,58
	2	178	179	178	178,33	0,47		
9	1	150	151	152	151,00	0,82	151,17	0,69
	2	151	151	152	151,33	0,47		
10	1	176	179	180	178,33	1,70	179,50	1,71
	2	180	181	181	180,67	0,47		
11	1	292	295	294	293,67	1,25	294,00	1,00
	2	294	294	295	294,33	0,47		

Tabla 3.11. Contenido de cobre en las monedas disueltas. Las dos últimas columnas están expresadas en porcentaje en masa.

Moneda	Masa Pedazo (g)	[Cu]UC (ppm)	Masa Cobre en Pedazo (g)	%Cu	Desviación Estándar
1	1,0953	406,50	1,0163	92,78	0,47
2	1,0532	400,00	1,0000	94,95	0,33
3	1,1111	431,00	1,0775	96,98	0,23
4	0,4264	157,17	0,3929	92,15	0,22
5	0,9769	373,33	0,9333	95,54	0,80
6	0,78	290,17	0,7254	93,00	0,99
7	1,0324	394,67	0,9867	95,57	0,54
8	0,4786	178,00	0,4450	92,98	0,30
9	0,4048	151,17	0,3780	93,36	0,43
10	0,5101	179,50	0,4488	87,97	0,84
11	0,7596	294,00	0,7350	96,76	0,33

Se observa que los contenidos de cobre de las monedas disueltas varían entre 88% y 97%, lo cual indica que algunas de estas monedas están por debajo del contenido teórico (Tabla 1.1). Asimismo, las desviaciones estándar no pasan de un 1%, por lo que estos resultados son adecuados para la elaboración de la curva de calibración para los análisis no destructivos.

3.4 Elaboración de las curvas de calibración para los análisis no destructivos

Con los contenidos de cobre de las monedas disueltas y el de los 4 estándares sólidos disponibles (ver tabla 2.5.) así como sus respectivos parámetros R (ver tabla 3.12) se construyó y validó la curva de calibración que será utilizada para determinar de forma no destructiva el contenido de cobre de las monedas bajo estudio en base a sus parámetros R. Para la construcción de la curva, se utilizó la regresión lineal multivariable entre los contenidos de cobre de 10 monedas disueltas más 3 estándares y sus respectivos parámetros R. La moneda restante y el estándar no fueron utilizados para la regresión, sino que fueron utilizados para validar la curva obtenida. Los resultados de la regresión se observan en la tabla 3.13., la ecuación para calcular el CCuR de una moneda en base a sus parámetros R es la ecuación 6, finalmente la curva de validación de la regresión lineal multivariable obtenida se encuentra en la figura 3.10.

Tabla 3.12. Contenido de cobre de monedas disueltas y estándares (los cuatro últimos) y sus respectivos parámetros R.

Pieza	%Cu	Parámetros R					
		Cu	Fe	Ni	Pb	Sn	Zn
1	92,78	0,6767	1,6422	0,0898	0,8186	0,2044	0,0982
2	94,95	0,9376	0,6221	0,1183	0,1854	0,6054	0,9826
3	96,98	1,0012	1,9164	0,1581	2,1519	0,7168	0,3851
4	92,15	1,0339	1,2764	0,1176	0,2544	0,0407	1,7320
5	95,54	1,0570	1,8648	0,1493	1,6963	0,3206	0,4832
6	93,00	1,0706	2,1553	0,1848	1,0451	0,3309	0,9495
7	95,57	1,0961	1,8659	0,1702	1,8679	0,4779	0,9419
8	92,98	1,1182	0,9510	0,1317	0,2196	0,0289	1,2557
9	93,36	1,1381	0,9145	0,1334	0,1836	0,0262	1,3271
10	87,97	1,1737	1,5013	0,4047	0,4559	0,1509	2,3558
11	96,76	1,3595	1,0918	0,1994	0,8875	0,1648	0,3429
CBH 31X 7835.5_A	91,25	1,1979	1,6861	0,4043	2,0497	0,0981	1,6848
CBH 31X B24_D3	95,65	1,2441	0,9720	0,3231	0,2342	0,9368	0,5743
CBH 31X B8_J2	89,37	1,1949	1,7584	0,2291	0,2524	0,0751	2,7315
BNF C30.10_2	93,8	1,3245	0,7909	0,1832	0,1157	0,0694	1,6742

Tabla 3.13. Estadísticas de la regresión multivariable

Coefficiente de correlación múltiple	0,9984272
Coefficiente de determinación R ²	0,99685687
R ² ajustado	0,99449952
Error típico	0,19168463
Observaciones	15

ANÁLISIS DE VARIANZA

	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Promedio de los cuadrados	F	Valor crítico de F
Regresión	6	93,2254821	15,5375804	422,87188	1,4567E-09
Residuos	8	0,29394398	0,036743		
Total	14	93,5194261			

	Coefficientes	Error típico	Estadístico t	Probabilidad	Inferior 95%	Superior 95%
Intercepción	89,6844962	0,4989097	179,760979	1,0263E-15	88,5340084	90,834984
Variable X 1 (Cu)	7,51395802	0,40573093	18,5195594	7,4493E-08	6,57834082	8,44957521
Variable X 2 (Fe)	-1,5089618	0,17718261	-8,5164218	2,7761E-05	-1,9175456	-1,100378
Variable X 3 (Ni)	-14,562758	0,7408709	-19,656269	4,6683E-08	-16,271209	-12,854306
Variable X 4 (Pb)	1,4629004	0,12163332	12,0271356	2,1073E-06	1,18241347	1,74338734
Variable X 5 (Sn)	3,39908823	0,2321114	14,6442106	4,641E-07	2,86383838	3,93433808
Variable X 6 (Zn)	-1,445699	0,11159071	-12,95537	1,1934E-06	-1,7030277	-1,1883704

$$CCuR = 89,6844962 + 7,51395802 \times R_{Cu} - 1,5089618 \times R_{Fe} - 14,562758 \times R_{Ni} + 1,4629004 \times R_{Pb} + 3,39908823 \times R_{Sn} - 1,445699 \times R_{Zn} \quad \text{Ecuación 6}$$

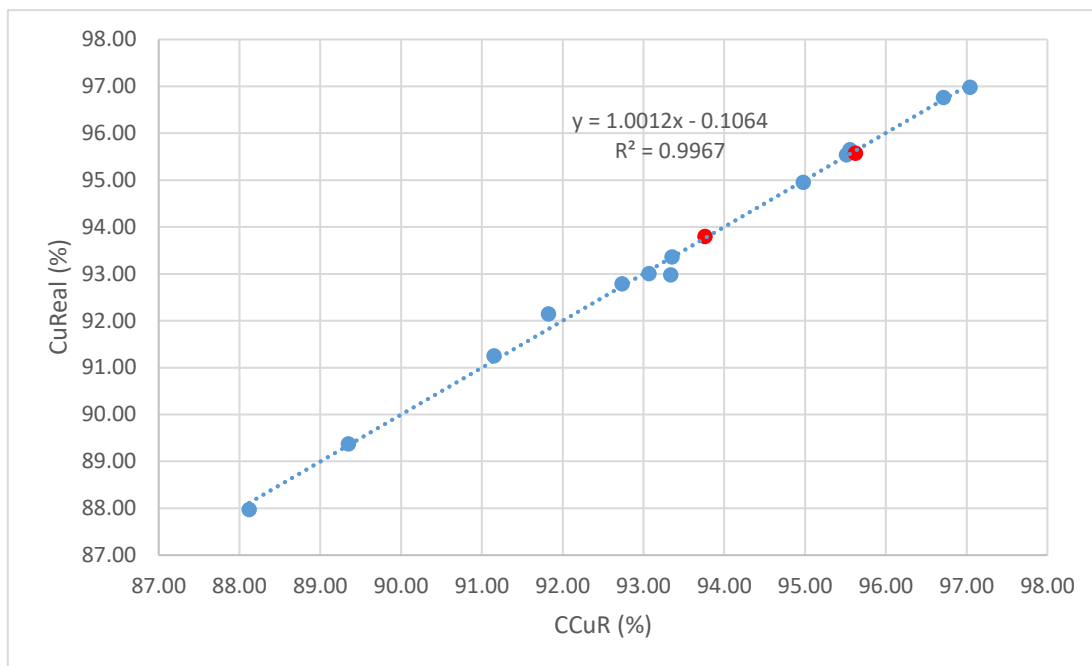


Figura 3.10. Curva de validación (n=6). Las dos muestras usadas para la validación se han superpuesto y se muestran en color rojo.

Para que una curva de calibración sea confiable debe obtenerse un valor de coeficiente de regresión cercano o superior a 0.995 según la norma ISO 17025.⁴⁴ En el caso de nuestro modelo, se observa un alto coeficiente de regresión el cual indica que los resultados predichos por la regresión serán muy cercanos al valor verdadero.⁴⁴ Además, los coeficientes de cada variable son congruentes con la matriz de las monedas, tal como se indica a continuación: el cobre, al ser el elemento mayoritario y el elemento que se quiere determinar, presenta el segundo coeficiente más grande solo superado por el Ni, el cual posee un elevado coeficiente negativo debido a que en los pocos años en los que se detecta una concentración de Ni importante también se detectan los puntos más bajos en contenido de Cu. Por otra parte, el Sn es el tercer elemento con mayor coeficiente, debido a su alto contenido teórico (tabla 1.1.). Por último, el resto de elementos tiene un coeficiente similar.

A pesar de los buenos indicadores estadísticos toda curva de calibración debe ser validada, para ello se guardaron 2 estándares de validación (1 moneda disuelta y 1 estándar certificado). Posteriormente, se calculó el contenido de cobre obtenido por regresión con la ecuación 6 y se compararon estos valores con el contenido de cobre real certificado o determinado por XRF (en el caso de la moneda disuelta). Los resultados se aprecian en la tabla 3.14.

Tabla 3.14. Comparación entre el contenido de cobre real certificado o determinado por XRF y el contenido de cobre real predicho por la curva no destructiva.

Pieza	CuReal Certificado/Determinado (%)	CCuR con la curva de calibración (%)	Diferencia (Δ)
7	95,57	95,63	0,06
BNFC30.102	93,80	93,77	0,03

Se observa que el modelo predice muy bien el contenido de la moneda disuelta y el estándar de validación lo cual queda evidente en la figura 3.10. donde se observa que los puntos de las muestras antes mencionadas caen dentro de la curva de validación. Por tanto, el modelo propuesto queda validado.

Por tanto, para la determinación del cobre en todas las monedas analizadas de manera no destructiva, se calculará el contenido de cobre en base a sus parámetros R usando la ecuación 6.

Adicionalmente se calcularon los valores de CCuR con el modelo validado de las monedas usadas como estándares antes de pasar por el proceso de limpieza. Los resultados se muestran en la tabla 3.15.

Tabla 3.15. Comparación entre el contenido de cobre calculado con el modelo usando los R antes y después del proceso de limpieza

Pieza	CCuRSucias (%)	CCuRLimpias (%)	Diferencia (Δ)
1	92,78	92,74	0,04
2	94,97	94,98	0,01
3	96,71	97,05	0,34
4	91,65	91,83	0,18
5	95,42	95,52	0,10
6	91,94	93,07	1,13
7	95,18	95,63	0,45
8	93,42	93,34	0,08
9	93,33	93,36	0,03
10	88,21	88,12	0,09
11	96,89	96,72	0,17

En la tabla 3.15. se puede observar que si bien hay monedas en las que la diferencia es mínima (la limpieza no afecta su determinación) existen monedas con una diferencia significativa, de hasta 1,13 % en masa, por lo que se concluye que la limpieza previa a la medición por fluorescencia es necesaria para la correcta determinación del contenido de cobre de todas las monedas en estudio.

3.5 Evolución del contenido de cobre en las monedas acuñadas entre 1863 y 1949

El contenido de cobre de todas las monedas disponibles representado frente al año de acuñación se muestra en la figura 3.11.

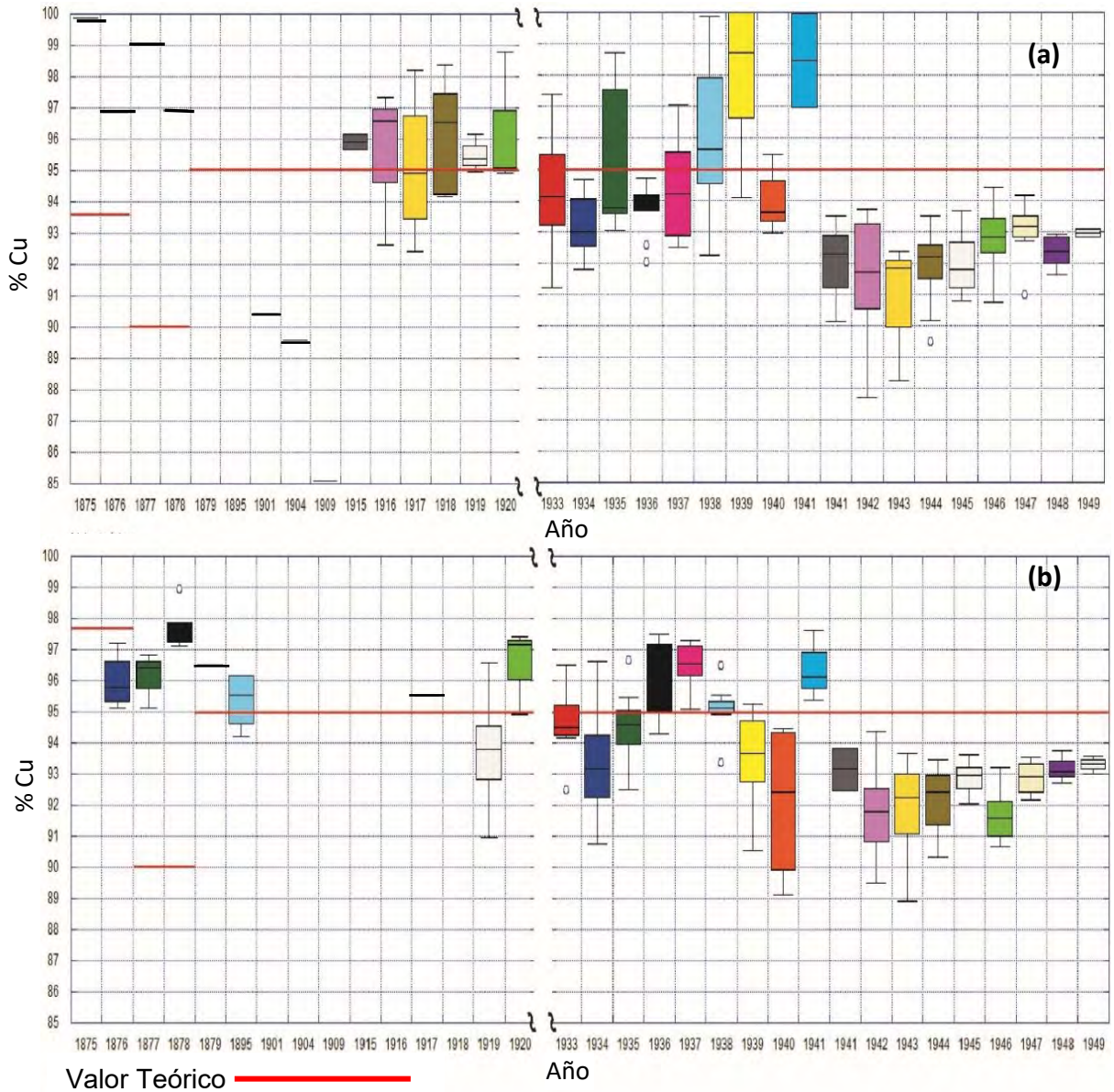


Figura 3.11. Gráfico de cajas del contenido de cobre en las monedas de cobre al largo de todo su periodo de acuñación. (a) 1 centavo (b) 2 centavos.

Para el caso de las monedas de 1 centavo se observa que, inicialmente (1875-1878), su contenido de cobre es bastante alto (superior al 95%), luego de un periodo en el que no se acuñaron monedas de 1 centavo (1879-1900), se observa que la acuñación fue esporádica y presenta un bajo contenido de cobre (1901, 1904, 1909). Sin

embargo, debido a la baja cantidad de monedas disponibles de esta primera etapa no se pueden realizar conclusiones significativas. La acuñación regresó a ser anual entre 1915 y 1920, años en los que se observa un contenido de cobre ligeramente superior a 95%. Luego de este periodo hay otra elipsis en la que no se acuñaron monedas de 1 centavo (1921-1932). En 1933 la acuñación vuelve a ser anual y no deja de serlo hasta el fin de la acuñación de las monedas en 1949 (recuérdese que en 1950 se acuñan monedas con 95% de zinc debido al alto coste del cobre). Se observa que entre 1933 y 1939 los contenidos de cobre oscilan muy cerca del 95% y existe un aumento paulatino del contenido de cobre entre 1937 y 1939 que cae abruptamente en 1940, parece recuperarse en 1941 pero vuelve a caer abruptamente en el segundo lote de 1941. Este bajo contenido de cobre se mantiene en 1942 y 1943. A pesar de que entre 1944 y 1947 se observa un pequeño aumento, este nunca llega a recuperarse del todo puesto que nunca vuelve a superar el 95% hasta el fin de su acuñación.

En el caso de las monedas de 2 centavos, las observaciones son similares que para el caso de la moneda de 1 centavo pero con algunas diferencias. La principal diferencia se encuentra en el periodo 1934 –1939. Mientras que en las monedas de 1 centavo se apreciaba mayor oscilación en la composición con numerosas monedas con altos contenidos de cobre hacia el final de ese periodo, en las monedas de 2 centavos se observa que el contenido de cobre cae paulatinamente y 1940 es parte de esta tendencia. Empero el último tramo presenta la misma tendencia en ambos casos: una esporádica recuperación en 1941 para luego una caída abrupta en 1942 que a pesar de tener un ligero aumento en lo que resta del periodo de acuñación nunca vuelve a superar el 95%.

3.6 Discusión de resultados en el contexto económico de la época

La poca cantidad de monedas recopiladas de años previos a la década de 1930 así como su acuñación intermitente y su composición razonablemente cerca de lo esperado, parecen indicar que el contexto económico apenas afectó al contenido de cobre de las mismas. Lo antes mencionado también fue hallado en las monedas de plata de la misma época en otro estudio anterior, en el cual se concluye que el estado peruano en lugar de cambiar la composición de las monedas, prefirió detener la acuñación de las mismas.⁴⁵

A partir de 1933, parece que existe una mayor correlación con la actividad económica del Perú. Este periodo inicia con la llegada del presidente Oscar R. Benavides, la cual

coincide también con la recuperación de muchas economías industrializadas después del crack de 1929 que permite, a su vez, la recuperación económica del Perú debido al aumento del precio y volumen de las exportaciones.³⁵ Es por esto que entre 1933 y 1938 se observan valores cercanos al 95% e incluso mayores (el aumento de contenido de cobre entre 1934 y 1937 en las monedas de 2 centavos concuerda con el auge económico de esa época). En cuanto a los años 1938 y 1939 se observan que ambas denominaciones tienen tendencias contrarias por lo que es poco probable que estas tendencias se deban a factores económicos o políticos.

En 1939 inicia la segunda guerra mundial, lo cual trae graves consecuencias a la economía peruana puesto que la gran mayoría de mercados europeos cierra sus puertas a las exportaciones peruanas (Alemania representaba el 10% de las exportaciones, mientras que Gran Bretaña y Francia representaban el 26%).³² A partir de este momento Estados Unidos ocupará el lugar dejado por los países europeos duplicando las exportaciones que tenía el Perú con dicho país antes de la guerra.³⁵ Lo antes mencionado se correlaciona con el desplome del contenido de cobre en ambas denominaciones en 1940 y lo que parecía una recuperación en 1941. El recrudecimiento de la guerra en ese año (Alemania invade la Unión Soviética y Japón ataca Pearl Harbor) provoca un aumento del precio del cobre en el mercado mundial así como una caída en las exportaciones. Esto provoca que el gobierno decida reducir el contenido de cobre en las monedas de 1 y 2 centavos, lo cual se hace mediante una reducción del peso de las mismas a la mitad en vez de reducir el contenido en la aleación metálica.⁵ Aun así se observa que las nuevas monedas estaban por debajo del 95% teórico. Conforme pasa la década de 1940 el contenido sube ligeramente pero nunca llega al 95% teórico, esto se debe principalmente a que el precio del cobre estuvo en constante aumento en toda esa década debido a la segunda guerra mundial y sus consecuencias económicas (en 1950 el precio del cobre es casi el doble que en 1940).^{5,35}

Para establecer una correlación más clara entre la composición de las monedas, la actividad económica y los precios de los metales, que suelen verse afectados en estos casos, se han realizado las tablas 3.16. y 3.17. y la figura 3.12. en las cuales se ha determinado el costo del cobre en las monedas de 1 y 2 centavos para cada año desde 1933 hasta el final de su acuñación. Para ello se tomó en cuenta el contenido de cobre obtenido en este estudio así como la masa teórica de las monedas en la década de 1940, el precio del cobre en el año de acuñación y el valor del sol en el mercado de divisas obtenidos en la literatura.^{5,46-48}

Tabla 3.16. Estimación del coste del cobre en una moneda de 1 centavo por año.

Año	Precio Cu (¢/g)	Tasa de cambio (S/ por \$)	Precio Cu (centavos de sol/g)	Masa (g)	Valores obtenidos en este estudio			Valor teórico		
					Contenido de cobre (%)	Masa cobre (g)	Precio del cobre en moneda (centavos de sol)	Contenido de cobre (%)	Masa cobre (g)	Precio del cobre en moneda (centavos de sol)
1933	0,0160	5,31	0,0850	5	94,30	4,71	0,4006	95	4,75	0,4036
1934	0,0191	4,34	0,0829	5	93,21	4,66	0,3863	95	4,75	0,3937
1935	0,0196	4,19	0,0821	5	95,39	4,77	0,3917	95	4,75	0,3901
1936	0,0214	4,02	0,0860	5	93,73	4,69	0,4032	95	4,75	0,4086
1937	0,0295	3,96	0,1168	5	94,38	4,72	0,5513	95	4,75	0,5549
1938	0,0225	4,47	0,1006	5	96,09	4,80	0,4832	95	4,75	0,4777
1939	0,0247	5,33	0,1317	5	98,30	4,92	0,6471	95	4,75	0,6253
1940	0,0254	6,17	0,1567	5	94,00	4,70	0,7366	95	4,75	0,7444
1941	0,0265	6,5	0,1723	2,5	94,58	2,36	0,4073	95	2,375	0,4091
1942	0,0265	6,5	0,1723	2,5	91,50	2,29	0,3940	95	2,375	0,4091
1943	0,0265	6,5	0,1723	2,5	91,06	2,28	0,3921	95	2,375	0,4091
1944	0,0265	6,5	0,1723	2,5	92,11	2,30	0,3967	95	2,375	0,4091
1945	0,0265	6,5	0,1723	2,5	91,99	2,30	0,3961	95	2,375	0,4091
1946	0,0310	6,5	0,2015	2,5	92,67	2,32	0,4668	95	2,375	0,4786
1947	0,0469	6,5	0,3049	2,5	93,02	2,33	0,7089	95	2,375	0,7240
1948	0,0492	6,5	0,3198	2,5	92,37	2,31	0,7385	95	2,375	0,7595
1949	0,0430	6,5	0,2795	2,5	92,97	2,32	0,6496	95	2,375	0,6638

Tabla 3.17. Estimación del coste del cobre en una moneda de 2 centavos por año.

Año	Precio Cu (¢/g)	Tasa de cambio (S/ por \$)	Precio Cu (centavos de sol/g)	Masa (g)	Valores obtenidos en este estudio			Valor teórico		
					Contenido de cobre (%)	Masa cobre (g)	Precio del cobre en moneda (centavos de sol)	Contenido de cobre (%)	Masa cobre (g)	Precio del cobre en moneda (centavos de sol)
1933	0,0160	5,31	0,0850	10	94,04	9,40	0,7990	95	9,5	0,8071
1934	0,0191	4,34	0,0829	10	93,38	9,34	0,7740	95	9,5	0,7875
1935	0,0196	4,19	0,0821	10	94,55	9,45	0,7765	95	9,5	0,7802
1936	0,0214	4,02	0,0860	10	95,74	9,57	0,8236	95	9,5	0,8173
1937	0,0295	3,96	0,1168	10	96,76	9,68	1,1303	95	9,5	1,1098
1938	0,0225	4,47	0,1006	10	95,09	9,51	0,9564	95	9,5	0,9555
1939	0,0247	5,33	0,1317	10	93,38	9,34	1,2293	95	9,5	1,2507
1940	0,0254	6,17	0,1567	10	92,12	9,21	1,4437	95	9,5	1,4888
1941	0,0265	6,5	0,1723	5	95,53	4,78	0,8227	95	4,75	0,8182
1942	0,0265	6,5	0,1723	5	91,79	4,59	0,7906	95	4,75	0,8182
1943	0,0265	6,5	0,1723	5	91,86	4,59	0,7911	95	4,75	0,8182
1944	0,0265	6,5	0,1723	5	92,13	4,61	0,7935	95	4,75	0,8182
1945	0,0265	6,5	0,1723	5	92,84	4,64	0,7996	95	4,75	0,8182
1946	0,0310	6,5	0,2015	5	91,66	4,58	0,9235	95	4,75	0,9571
1947	0,0469	6,5	0,3049	5	92,89	4,64	1,4158	95	4,75	1,4480
1948	0,0492	6,5	0,3198	5	93,17	4,66	1,4898	95	4,75	1,5191
1949	0,0430	6,5	0,2795	5	93,30	4,67	1,3039	95	4,75	1,3276

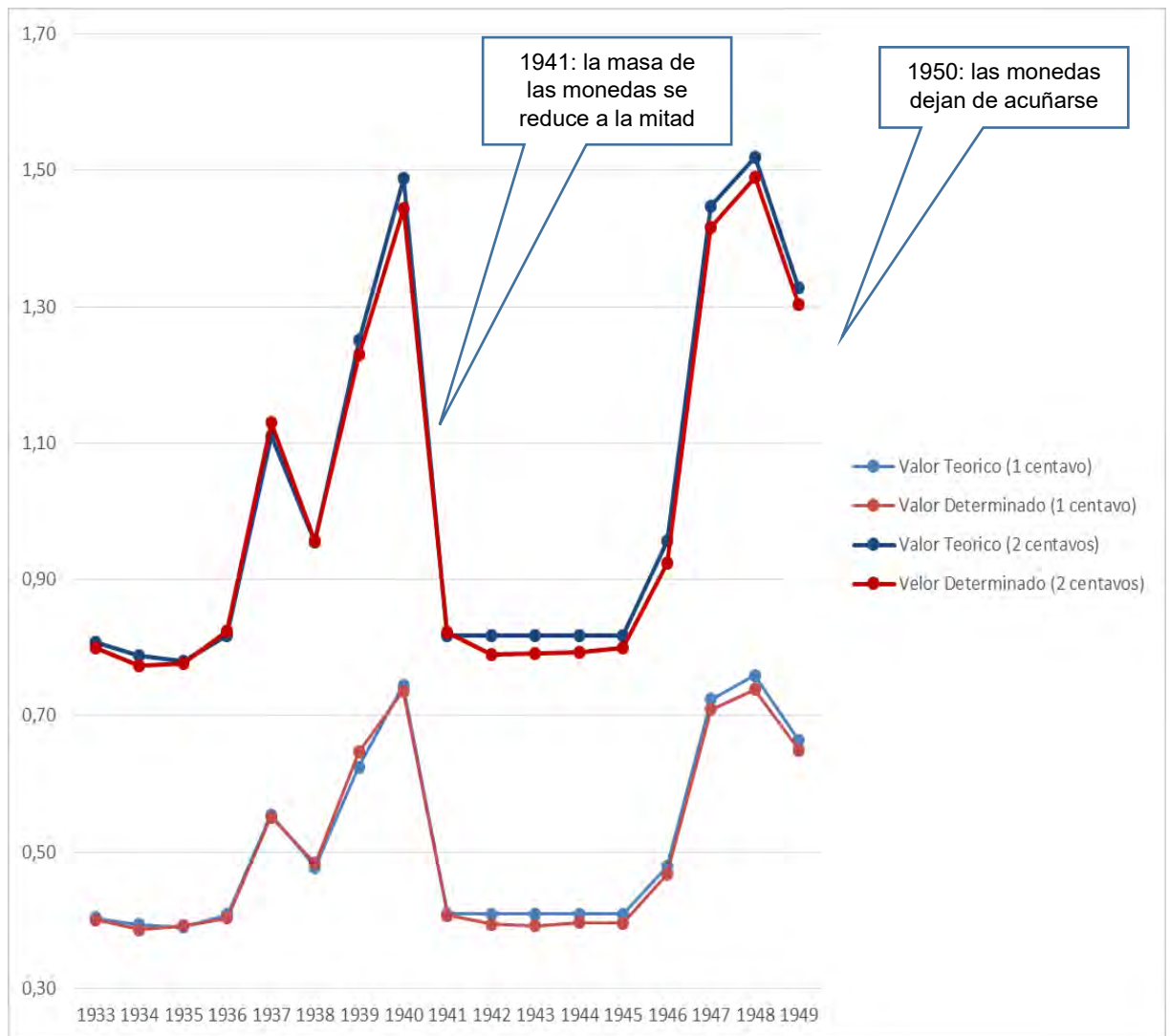


Figura 3.12. Variación del coste del cobre en las monedas de 1 y 2 centavos.

Se puede observar que la tendencia en la variación del precio del cobre en ambas denominaciones es muy similar y concuerda con los cambios en la economía peruana discutidos anteriormente. Se aprecia claramente una subida al final de la década de 1930, lo cual motiva al estado peruano a reducir la masa de ambas denominaciones a la mitad, y otra subida al final de la década de 1940, lo que provoca un cambio radical en la composición de las monedas de 1 y 2 centavos a partir de 1950 (pasan de ser 95% Cobre y 5% Zinc a 95% Zinc y 5% Cobre).⁵ Por otra parte, luego de la reducción de masa a la mitad en 1941 se observa que hasta 1945 el precio del cobre en ambas denominaciones es ligeramente superior a los valores obtenidos entre 1933 y 1936, sin embargo usando los valores determinados en este estudio los precios en ambos periodos son muy similares. Asumiendo que el precio del cobre en las monedas entre 1933 y 1936 es el ideal para que el precio nominal de las monedas sea igual al costo de acuñación, la reducción del contenido de cobre en la década de

1940 (siempre por debajo del 95% teórico) tendría la finalidad de mantener el precio ideal.

Por último, se ha estimado el posible ahorro del estado peruano si la reducción del contenido de cobre fue en efecto intencional. Para estas estimaciones se tomó en cuenta el contenido de cobre obtenido en este estudio así como la masa teórica de las monedas en la década de 1940 y el precio del cobre de cada año ajustado por inflación al año 1998 obtenidos en la literatura.^{5,46} Los resultados se muestran en la tabla 3.18.

Tabla 3.18. Estimación del ahorro anual ajustado por inflación.

Año	1 centavo				2 centavos				Masa de cobre ahorrado total (Kg)	Valor unitario (98 \$/t)*	Ahorro (98 \$)**	Ahorro total (\$)***
	Contenido de cobre (%)	Masa (g)	Cantidad de monedas	Masa de cobre ahorrado (Kg)	Contenido de cobre (%)	Masa (g)	Cantidad de monedas	Masa de cobre ahorrado (Kg)				
1940	94,00	2,5	1250000	31,14	92,12	9,88	565000	160,75	191,89	2960	568,00	884,69
1942	91,50	2,5	2865000	250,93	91,79	4,96	4418000	703,59	954,52	2650	2529,47	3939,78
1943	91,06	2,5	2490000	245,24	91,86	4,94	1829000	283,91	529,15	2500	1322,87	2060,45
1944	92,11	2,5	2157000	155,72	92,13	4,95	2068000	293,58	449,30	2450	1100,78	1714,53
1945	91,99	2,5	2880000	216,45	92,84	4,96	2288000	244,79	461,24	2410	1111,58	1731,35
1946	92,67	2,5	3292000	191,93	91,66	4,95	2121000	350,25	542,18	2580	1398,82	2178,75
1947	93,02	2,5	2976000	147,39	92,89	5,00	1280000	135,36	282,75	3420	966,99	1506,14
1948	92,37	2,5	3195000	210,09	93,17	5,07	1518000	140,93	351,02	3320	1165,39	1815,15
1949	92,97	2,5	1104000	56,09	93,30	5,38	938000	85,64	141,74	2940	416,71	649,05

* Precio de una tonelada de cobre ajustada al valor del dólar en 1998

**Ahorro en dólares americanos de 1998

***Ahorro ajustado por inflación a la actualidad

Se observa que el ahorro estimado no es muy elevado, lo cual refuerza la teoría de que la reducción del contenido de cobre en la década de 1940 tendría la única finalidad de mantener el precio nominal de las monedas igual al costo de acuñación de las mismas.

4 Conclusiones y recomendaciones

4.1 Conclusiones

- Se caracterizaron por medio del peso y contenido de cobre 334 monedas de 1 y 2 centavos de sol de plata acuñadas entre 1863 y 1949 y se han establecido las relaciones entre ese contenido y los eventos históricos de la época.
- En lo que concierne al peso de las monedas se ha observado que este se acerca más a los valores teóricos conforme las monedas son más modernas. Se concluye que es probable que las diferencias significativas encontradas al inicio se deban principalmente al desgaste de la moneda por uso y paso del tiempo. Asimismo también es posible que el acercamiento al valor teórico se deba al aumento de la tecnología de acuñación.
- Los parámetros R obtenidos por pXRF y el contenido de cobre determinado por UltraCarry presentan una correlación multivariable con un coeficiente de correlación múltiple excelente ($R=0.9984$). Esto permitió determinar el contenido de cobre de todas las monedas en estudio.
- Las monedas de cobre de 1 y 2 centavos de sol tuvieron un contenido de cobre por encima o muy cercano al valor teórico en la mayoría de su periodo de acuñación, sin embargo se ha detectado que en su última década (1940-1949) tuvieron una considerable reducción del contenido de cobre que probablemente sea producto tanto del aumento del precio del cobre como la coyuntura socioeconómica que vivía el Perú en dicha época.

4.2 Recomendaciones

- Se recomienda el uso de un equipo XRF con un área de irradiación del tamaño de la moneda, de forma que se pueda obtener un resultado promedio de toda la superficie sin necesidad de hacer medidas en distintos puntos de la superficie de una sola pieza. Sin embargo, esto no tendría importancia si hay variaciones de composición entre capas de la muestra, es decir, si la superficie no es representativa del conjunto de la aleación.

- Se recomienda la limpieza de las monedas para quitar posibles interferentes en las mediciones y posterior determinación, así como la medición por XRF de las monedas antes y después de la limpieza para un posible estudio de los interferentes que se generan en la superficie de la moneda por el uso y el paso del tiempo.
- Se recomienda hacer el análisis de masas con monedas no circuladas para evitar los errores que pueda causar la adición de capas de suciedad que no salgan con la limpieza propuesta o el desgaste propio del uso de las monedas a lo largo de los años.



5 Bibliografía

- (1) Mcleay, B. M.; Radia, A.; Thomas, R. Money in the Modern Economy : An Introduction. *Bank Engl. Q. Bull.* **2014**, *54* (1), 4–13.
- (2) Gozalbes, M. Guía de Sala: Historia Del Dinero. Museu de Prehistória de València: Valencia 2011, pp 1–75.
- (3) Butcher, K.; Ponting, M. The Roman Denarius under the Julio-Claudian Emperors: Mints, Metallurgy and Technology. *Oxford J. Archaeol.* **2005**, *24* (2), 163–197.
- (4) Barrandom, J. N.; Guerra, M. F.; Costa Magro, F. A. Chemical Composition of Portuguese Dinheiros. *Problems of medieval coinage in the Iberian area.* 1988, pp 343–372.
- (5) Yábar Acuña, F. *Monedas Fiduciarias Del Perú 1822 - 2000*, 1st ed.; Lima, 2001.
- (6) Junta Militar de Gobierno. Decreto Ley N° 11275 Autorizando La Acuñación y Emisión Por El Estado de Moneda Fraccionaria de Los Tipos de Un Centavo y Dos Centavos. Lima 1950.
- (7) Sarango, M. Caracterización de aleaciones empleadas en monedas peruanas “Sol de Oro” desde 1950 a 1965. Tesis de Licenciatura. PUCP. Lima, 2017.
- (8) Ortega-San-Martín, L.; Sarango-Ramírez, M. K.; Galarreta, B. C. Modern Coin Debasement Discovered by Combined Portable X-Ray Fluorescence and Atomic Absorption Spectroscopy in Peruvian Cent Coins (1950–1965). *X-Ray Spectrom.* **2019**, *48* (1), 21–28.
- (9) Banco Central de Reserva del Perú. Boletín Museo Numismático del Perú <http://www.bcrp.gob.pe/docs/Proyeccion-Institucional/Museo/Museo-Numismatico-del-Peru.pdf> (consultado el 08 de agosto de 2019).
- (10) Vilaplana, M. Génesis del real de a ocho. En *Historia del real de a ocho*; Universidad de Murcia: Murcia, 1997, pp 82-85.
- (11) Villa-García Noriega, M. La Transformación En 150 Años, Desde El “Sol” Al “Nuevo Sol.” *Moneda.* 2013, pp 43–49.
- (12) Dargent Chamot, E. El sesquicentenario del nuevo sol, *OMNI* 2013, 6(4): 233-247.
- (13) Bao, M. Sesquicentenario de la creación de nuestra moneda “El Sol”. *Numismática* 2013, 54: 28-33.
- (14) Alfageme, A.; Gálvez, J.; Ponce, L.; Troncoso, R.: “De la moneda de plata al papel moneda. Perú: 1879-1930”. Banco Central de la Reserva del Perú y Agencia para el Desarrollo Internacional de Estados Unidos de América. Lima, 1992.
- (15) San Román, M.; Santos Castañeda, J. Ley Sobre Amonedación Conforme Al Sistema Métrico Decimal. Congreso de la República: Lima 1863.
- (16) Noyes, B.; Hudson, L. *Standard Catalog of World Coins, 1901-2000*; Krause Publications, 2015.

- (17) Glassman, D.; Redish, A. Currency Depreciation in Early Modern England and France. *Explor. Econ. Hist.* **25** *1988*, *91*, 75–97.
- (18) HÜLSMANN, J. G. *The Ethics of Money Production*; Ludwig von Mises Institute: Auburn, Alabama, **2008**.
- (19) Guerra, M. F. The Study of the Characterisation and Provenance of Coins and Other Metal Work Using XRF, PIXE and Activation Analysis. In *Radiation in Art and Archeometry*; Elsevier, **2000**; pp 378–416.
- (20) Constantinescu, B.; Bugoi, R.; Oberländer-Târnoveanu, E.; Pârvan, K. Medieval Silver Coins Analyses by Pixe and ED-XRF Techniques. *Rom. Reports Phys.* **2009**, *54* (5–6), 481–490.
- (21) Pardini, L.; El Hassan, A.; Ferretti, M.; Foresta, A.; Legnaioli, S.; Lorenzetti, G.; Nebbia, E.; Catalli, F.; Harith, M. a.; Diaz Pace, D.; et al. X-Ray Fluorescence and Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Analysis of Roman Silver Denarii. *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* **2012**, *74–75*, 156–161.
- (22) Kantarelou, V.; Ager, F. J.; Eugenidou, D.; Chaves, F.; Andreou, A.; Kontou, E.; Katsikosta, N.; Respaldiza, M. A.; Serafin, P.; Sokaras, D.; et al. X-Ray Fluorescence Analytical Criteria to Assess the Fineness of Ancient Silver Coins: Application on Ptolemaic Coinage. *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* **2011**, *66* (9–10), 681–690.
- (23) Notis, M.; Shugar, A. N.; Herman, D.; Ariel, D. T. Chemical Composition of the Isfiya and Qumran Coin Hoards. *Archaeol. Chem. Anal. Tech. Archaeol. Interpret.* **2007**, 258–274.
- (24) Campaña Prieto, J. M. Técnicas Instrumentales Aplicadas a La Metalúrgia Numismática : Posibilidades y Limitaciones. *Introd. a la Hist. Monet. Galicia (s. II a.C. – s. XVII d.C.)* **2012**, No. 1995, 199–237.
- (25) Beckhoff, B.; Kanngießler, B.; Langhoff, N.; Wedell, R.; Wolff, H. *Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis*; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2006.
- (26) Linke, R.; Schreiner, M.; Demortier, G.; Alram, M. Determination of the Provenance of Medieval Silver Coins: Potential and Limitations of x-Ray Analysis Using Photons, Electrons or Protons. *X-Ray Spectrom.* **2003**, *32* (5), 373–380.
- (27) Beck, L.; Besonnet, S.; R??veillon, S.; Eliot, D.; Pilon, F. Silver Surface Enrichment of Silver-Copper Alloys: A Limitation for the Analysis of Ancient Silver Coins by Surface Techniques. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms* **2004**, *226* (1–2), 153–162.
- (28) Skoog, D.; Holler, J. H., Nieman, T. *Principios de Análisis Instrumental*, 6a Edición. McGraw Hill. Mexico, 2008. pp. 303-328.
- (29) Rousseau, R. M. Fundamental Algorithm between Concentration and Intensity in XRF Analysis 1—Theory. *X - Ray Spectrom.* **1984**, *13* (3), 115–120.
- (30) Rousseau, R. M. Fundamental Algorithm between Concentration and Intensity in XRF Analysis 3—Experimental Verification. *X - Ray Spectrom.* **1984**, *13* (3), 121–125. <https://doi.org/10.1002/xrs.1300130307>.

- (31) Rousseau, R. M. Fundamental Algorithm between Concentration and Intensity in XRF Analysis 2—Practical Application. *X - Ray Spectrom.* **1984**, 13 (3), 121–125.
- (32) Rousseau, R. M. How to Apply the Fundamental Parameters Method to the Quantitative X-Ray Fluorescence Analysis of Geological Materials. *J. Geosci. Geomatics* **2013**, 1 (November), 1–7.
- (33) Rácz, A.; Héberger, K.; Rajkó, R.; Elek, J. Classification of Hungarian Medieval Silver Coins Using X-Ray Fluorescent Spectroscopy and Multivariate Data Analysis. *Herit. Sci.* **2013**, 1 (1), 2.
- (34) *Portable X-Ray Fluorescence Spectrometry*; Potts, P. J., West, M., Eds.; Royal Society of Chemistry: Cambridge, **2008**.
- (35) Contreras, C. y Cueto, M. *Historia del Perú contemporáneo*, 4ª ed. IEP Instituto de Estudios Peruanos Lima **2007**. pp 111-131, 161-293.
- (36) Basadre, J. *Historia de la República del Perú, 1823-1933*, 6ª ed. Editorial Universitaria Lima, **1969**. Tomo V.
- (37) Basadre, J. *Historia de la República del Perú, 1823-1933*, 6ª ed. Editorial Universitaria Lima, **1969**. Tomo VIII.
- (38) Basadre, J. *Historia de la República del Perú, 1823-1933*, 6ª ed. Editorial Universitaria Lima, **1969**. Tomo XII.
- (39) Basadre, J. *Historia de la República del Perú, 1823-1933*, 6ª ed. Editorial Universitaria Lima, **1969**. Tomo XIV.
- (40) Basadre, J. *Historia de la República del Perú, 1823-1933*, 6ª ed. Editorial Universitaria Lima, **1969**. Tomo XVIII.
- (41) Contreras, C. y Cueto, M. *Historia del Perú contemporáneo*, 4ª ed. IEP Instituto de Estudios Peruanos Lima **2007**. pp 111-131, 161-293.
- (42) Carter, G. F. Preparation of Ancient Coins for Accurate X-Ray Fluorescence Analysis. *Archaeometry* **1964**, 7 (1), 106–113.
- (43) Manual de Uso Del Equipo XRF Tracer III-SD. Bruker.
- (44) ISO/IEC 17025. INTERNATIONAL STANDARD ISO / IEC Competence of Testing and Calibration. **2017**.
- (45) Sarango, M. Estudio Cronológico de la composición Química de monedas de Sol de Plata acuñadas entre 1863 y 1917 por medio de fluorescencia de rayos X portátil. Tesis de Maestría, PUCP. Lima, **2018**.
- (46) Thomas D. Kelly and Grecia R. Matos. *Historical Statistics for Mineral and Material Commodities in the United States*. <https://www.usgs.gov/centers/nmic/historical-statistics-mineral-and-material-commodities-united-states>. (consultado el 20 de octubre del 2018)
- (47) BCRP. *Memoria Del Banco Central de la Reserva del Peru 1937*. **1937**.
- (48) BCRP. *Memoria Del Banco Central de la Reserva del Peru 1949*. **1949**.