

ALUISIO PINTO DA SILVA

DETERMINAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE  
ATAQUE QUÍMICO SELETIVO PARA  
ALTERAÇÃO DA COMPOSIÇÃO  
SUPERFICIAL DE LIGAS DE OURO.

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia  
do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual  
Paulista, para obtenção do título de Mestre em  
Engenharia Mecânica a área de Projetos e Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Tomaz Manabu Hashimoto

Guaratinguetá

2003



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA  
CAMPUS DE GUARATINGUETÁ

**“DETERMINAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE ATAQUE QUÍMICO SELETIVO  
PARA ALTERAÇÃO DA COMPOSIÇÃO SUPERFICIAL  
DE LIGAS DE OURO”**

*ALUISIO PINTO DA SILVA*

ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE  
“MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA”

ESPECIALIDADE: ENGENHARIA MECÂNICA  
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: PROJETOS E MATERIAIS

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO

Prof. Dr. José Luz Silveira  
Coordenador

**BANCA EXAMINADORA:**

Prof. Dr. TOMAZ MANABU HASHIMOTO  
Orientador / Unesp-Feg

Prof. Dr. MARCELO DOS SANTOS PEREIRA  
Unesp-Feg

Prof. Dr. ANTONIO JORGE ABDALLA  
IEAv/CTA

Março de 2003

S586d Silva, Aluísio Pinto da  
Determinação das condições de ataque químico seletivo para alteração  
de composição superficial de ligas de ouro / Aluísio Pinto da Silva.. -  
Guaratinguetá : [s.n.], 2003  
107 f. : il.

Bibliografia: f. 104-107  
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de  
Engenharia de Guaratinguetá, 2003  
Orientador: Prof. Dr. Tomaz Manabu Hashimoto

1. Ouro I. Título

CDU 546.59

## **DADOS CURRICULARES**

### **ALUÍSIO PINTO DA SILVA**

<b>NASCIMENTO</b>	20.06.46 – SÃO PAULO / SP.
<b>FILIAÇÃO</b>	Antonio Pinto da Silva. Maria Rodrigues Teixeira da Silva.
2001 / 2003	Curso de pós-graduação em Engenharia Mecânica na área de projetos e materiais, em nível de mestrado, no departamento Materiais e Tecnologia FEG – UNESP.
1983 / 1985	Curso de Graduação em Bacharel em Administração. Faculdade de Ciências Econômicas e Administrativas de Guaratinguetá.
1966 / 1970	Curso de graduação em Engenharia Mecânica. Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá.

À minha mãe (in memoriam) e ao meu pai, que plantaram a semente da busca do conhecimento e não mediram esforços para que eu realizasse meus sonhos.

Ao meu avô Teixeira, que me iniciou na arte dos ofícios.

Aos meus filhos, Maria Angélica, Maria Carolina e Antonio Augusto por terem compreendido os meus anseios.

Ao meu amigo, Paolo Zappoli (in memoriam), que despertou meu interesse pela engenharia, revelando-me seus projetos de foguetes interplanetários e máquinas do tempo.

## **AGRADECIMENTOS**

Ao Prof. e amigo Dr. Tomaz Manabu Hashimoto, pela orientação, dedicação e estímulo durante a execução desse trabalho.

Aos professores Dr. Carlos Kiyam, Dr. Aécio Zangrandi, Dr. Marcelo dos Santos Pereira, Dr. Eduardo Norberto Codaro, Dr. Luiz Rogério de O. Hein pelos conhecimentos que me transferiram.

Aos Professores do Departamento de Materiais e Tecnologia FEG / UNESP.

Ao amigo Eng. Kratus Ranieri, por ter me mostrado a possibilidade de novos e interessantes caminhos.

À Maria Amélia e aos meus filhos, que souberam compreender minha ausência.

À Maria Aparecida Alkmin.

Ao M.Sc. Dalcy Roberto dos Santos e a M.Sc. Elizabeth Godoy César Salgado CTA – AMR.

À todos os funcionários e técnicos do Departamento de Materiais e Tecnologia FEG / UNESP.

Este trabalho contou com apoio financeiro da:

Coordenação de aperfeiçoamento de pessoal de nível superior - CAPES.

Todo ato objetivo de conhecimento envolve uma intuição de Deus; pois, implica uma unidade do real e do ideal, do objetivo e do subjetivo...

JOHN DEWEY, 1859-1952

**SILVA, A. P. Determinação das condições de ataque químico seletivo para alteração da composição superficial de ligas de ouro.** 2003. 107 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia, do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá.

## **RESUMO**

O ataque químico seletivo para alteração da composição superficial de ligas de ouro, é um processo que permite retirar os elementos de liga, de uma camada superficial de uma peça confeccionada com liga de ouro, produzindo assim uma camada formada por uma liga mais resistente aos ataques químicos e de cor diferente da liga original. Reagentes e procedimentos para aplicação do processo, apresentando baixa toxicidade e fácil aquisição, foram aplicados em corpos de prova confeccionados com a liga de ouro ternária 75 Au, 12,5 Cu, 12,5 Ag, obtendo-se camadas com composição alterada com espessuras de até 50  $\mu\text{m}$ . Reagentes diferentes produziram camadas de composições diferentes. O reagente contendo Na Cl, K NO<sub>3</sub> e Fe<sub>2</sub> SO<sub>4</sub>, mostrou maior eficiência na remoção do cobre, não interferindo significativamente no percentual de prata, produzindo uma camada com percentual de cobre praticamente igual a zero e o percentual de prata em torno dos valores originais da liga. O reagente contendo Na Cl, K NO<sub>3</sub> e KAl (SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, apresentou remoção total da prata e do cobre, produzindo uma camada com 50  $\mu\text{m}$  de espessura, composta praticamente de 100% de ouro.

**PALAVRAS-CHAVE:** ouro, ataque químico seletivo, ligas de ouro, coloração do ouro.

**SILVA, A. P. Determination of the conditions of selective chemical attack for alteration of the superficial composition of gold alloys.** 2003. 107 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá.

## **ABSTRACT**

The selective chemical attack for alteration of the superficial layer of gold alloys is a process that allows the removal of base metals and silver from the surface layer, of one part made with gold alloy, thus producing a layer composed of a more resistant alloy to the chemical attacks and with different color from the original alloy. Reagents and procedures, composed of low toxicity and easy acquisition substances, had been applied in test specimens prepared with ternary gold alloy 75 Au, 12,5 Cu and 12,5 Ag, getting layers with composition modified with thicknesses up to 50  $\mu\text{m}$ . Different reagents had produced layers of different compositions. The reagent contend Na Cl, K NO<sub>3</sub> and Fe<sub>2</sub> SO<sub>4</sub> showed great efficiency removing copper and not intervening significantly with the silver percentage, producing a layer with practically no copper and the silver amount around the original values. The reagent contained, Na Cl, K NO<sub>3</sub> and KAl (SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> showed total removals of the silver and copper, producing a layer 50  $\mu\text{m}$  thick, composed basically of gold.

**KEYWORDS:** gold, selective chemical attack, gold alloys, depletion gilding, mise en couleur, coloring gold.

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

LISTA DE SÍMBOLOS

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....</b>	<b>23</b>
1.1	INTRODUÇÃO.....	23
1.2	RELEVÂNCIAS.....	27
1.3	JUSTIFICATIVA.....	28
1.4	OBJETIVOS.....	28
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>29</b>
2.1	OURO.....	29
<b>2.1.1</b>	<b>Características gerais.....</b>	<b>29</b>
<b>2.1.2</b>	<b>Propriedades químicas.....</b>	<b>30</b>
2.1.2.1	Resistência ao meio ambiente.....	30
2.1.2.2	Resistência aos ataques de produtos químicos.....	31
<b>2.1.3</b>	<b>Propriedades mecânicas.....</b>	<b>33</b>
<b>2.1.4</b>	<b>Outras Propriedades.....</b>	<b>34</b>
2.2	APLICAÇÕES DO OURO.....	34
<b>2.2.1</b>	<b>Aplicação em Joalheria.....</b>	<b>35</b>
<b>2.2.2</b>	<b>Aplicações em ligas para solda e brasagem.....</b>	<b>36</b>
<b>2.2.3</b>	<b>Aplicações na eletrônica.....</b>	<b>37</b>
<b>2.2.4</b>	<b>Aplicações como lastro monetário.....</b>	<b>38</b>
<b>2.2.5</b>	<b>Aplicações diversas.....</b>	<b>39</b>
2.2.5.1	Refletores.....	39
2.2.5.2	Próteses odontológicas.....	39
2.2.5.3	Catalisador.....	39
2.2.5.4	Remédios.....	40

2.3	INDÚSTRIA JOALHEIRA.....	40
<b>2.3.1</b>	<b>Confecção das ligas.....</b>	<b>40</b>
<b>2.3.2</b>	<b>Classificação das ligas.....</b>	<b>40</b>
2.3.2.1	Classificação das ligas pelo percentual de ouro.....	41
2.3.2.2	Classificação das ligas pela cor.....	42
<b>2.3.3</b>	<b>Processos de industrialização de jóias.....</b>	<b>44</b>
2.4	ATAQUE QUÍMICO SELETIVO PARA ALTERAÇÃO DA CAMADA SUPERFICIAL DE LIGAS DE OURO. (AQS).....	46
<b>2.4.1</b>	<b>Generalidades.....</b>	<b>46</b>
<b>2.4.2</b>	<b>Descrição do processo.....</b>	<b>47</b>
<b>2.4.3</b>	<b>Principais aplicações dos Ataques Químicos Seletivos.....</b>	<b>48</b>
<b>2.4.4</b>	<b>Classificação geral dos reagentes.....</b>	<b>49</b>
2.4.4.1	Meios úmidos.....	49
2.4.4.1.1	Reagentes orgânicos e vegetais.....	49
2.4.4.1.2	Reagentes minerais.....	50
2.4.4.2	Meios secos.....	52
2.4.4.2.1	Cementação.....	52
2.4.4.2.2	Copelação.....	53
2.4.4.2.3	Pasta à base de cera.....	54
2.4.4.2.4	Processo do enxofre.....	55
2.4.5	Processos seleccionados.....	55
2.4.5.1	Processos em meios secos.....	56
2.4.5.2	Processos em meios úmidos.....	59
2.4.6	Procedimentos.....	64
2.4.6.1	Para formulações secas.....	64
2.4.6.2	Para formulações úmidas.....	65
2.4.7	Ligas.....	66
<b>3</b>	<b>PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....</b>	<b>69</b>
3.1	PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA.....	69

<b>3.1.1</b>	<b>Equipamentos utilizados para preparar a liga.....</b>	<b>69</b>
3.1.1.1	Cadinho.....	69
3.1.1.2	Suporte para cadinho.....	69
3.1.1.3	Lingoteira.....	70
3.1.1.4	Maçarico de bancada.....	70
3.1.1.5	Maçarico de oxigênio.....	71
3.1.1.6	Balança.....	71
<b>3.1.2</b>	<b>Materiais utilizados.....</b>	<b>72</b>
<b>3.1.3</b>	<b>Preparação da liga .....</b>	<b>72</b>
3.1.3.1	Preparação dos metais.....	72
3.1.3.2	Preparação do cadinho.....	72
3.1.3.3	Fusão dos metais.....	73
3.1.4.	Equipamentos usados para conformar o corpo de provas.....	73
3.1.4.1	Laminador.....	73
3.1.4.2	Trefilador.....	74
3.1.4.2.1	Conjunto trefilador.....	74
3.1.4.2.2	Fieira.....	75
<b>3.1.5</b>	<b>Laminação e trefilação.....</b>	<b>75</b>
<b>3.1.6</b>	<b>Corte dos corpos de prova.....</b>	<b>76</b>
3.2	REAGENTES.....	76
<b>3.2.1</b>	<b>Seleção dos Reagentes.....</b>	<b>76</b>
<b>3.2.2</b>	<b>Preparação dos reagentes.....</b>	<b>78</b>
3.3.	EQUIPAMENTO PARA ENSAIOS.....	78
3.4	ENSAIOS.....	79
<b>3.4.1</b>	<b>Primeira Série.....</b>	<b>79</b>
<b>3.4.2</b>	<b>Segunda Série.....</b>	<b>79</b>
<b>3.4.3</b>	<b>Terceira Série.....</b>	<b>80</b>
<b>3.4.4</b>	<b>Quarta Série.....</b>	<b>80</b>
3.5	EXAME METALOGRÁFICO.....	80
<b>3.5.1</b>	<b>Embutimento.....</b>	<b>80</b>

3.5.2	Lixamento grosseiro.....	81
3.5.3	Lixamento fino.....	81
3.5.4	Polimento.....	81
3.5.5	Ataque.....	81
3.5.6	Micrografias.....	82
3.6	ANÁLISE POR EDS E MEV.....	82
3.6.1	Equipamentos.....	82
4	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>83</b>
4.1	CONSIDERAÇÕES INICIAIS.....	83
4.2	ANÁLISE.....	83
4.2.1	Primeira Série.....	83
4.2.2	Segunda Série.....	89
4.2.3	Terceira Série.....	91
4.2.4	Quarta Série.....	94
5	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>102</b>
6	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS..</b>	<b>103</b>
	REFERÊNCIAS.....	104

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - Foto de uma pulseira etrusca século 800 AC – 300 DC.....	23
FIGURA 2 - Foto ampliada, da Figura 1, para mostrar detalhes.....	24
FIGURA 3 - Detalhe de uma fíbula etrusca.....	24
FIGURA 4 - Foto de um broche grego do século III AC.....	25
FIGURA 5 - Peça de joalheria, submetida à processo de AQS, originária do Sítio Conte – Panamá.....	25
FIGURA 6 - Foto de um cristal de Calaverita Au Te <sub>2</sub> .....	30
FIGURA 7 - Fiação soldada com liga de baixa temperatura de fusão, em um amplificador de micro ondas.....	36
FIGURA 8 - Junta soldada com liga 90 Au – 7.9 Ge – 2.1 Si.....	36
FIGURA 9 - Circuito integrado de micro ondas com fiação de ouro.....	37
FIGURA 10 - Barra de contactos eléctricos banhados com ouro.....	37
FIGURA 11 - Vista interna de um circuito integrado vendo-se a fiação de ouro.....	38
FIGURA 12 - Janela de roupa espacial protegida por película de ouro refletor.....	39
FIGURA 13 - Gráfico mostrando a distribuição das cores na liga ternária Au, Ag, Cu.....	44

FIGURA 14 - Taboa Cuneiforme do Rei Burraburiash da Babilônia (1385 – 1361-AC) registrando ensaio de ouro recebido do Egito.....	53
FIGURA 15 - Hallmark de 1985 para ouro padrão 750 (com a marca do escritório de ensaios – London Assay Office – LAO).....	66
FIGURA 16 - Microestrutura da liga, 75 Au 12,5 Cu 12,5 Ag, como fundida. Aumento: 500 X.....	67
FIGURA 17 - Microestrutura da liga, 75 Au 12,5 Cu 12,5 Ag, trabalhada a frio 75% e recozida a 550 °C por 30 min. Aumento 500X.....	68
FIGURA 18 - Microestrutura da liga, 75 Au 12,5 Cu 12,5 Ag, trabalhada a frio 75% e recozida a 700 °C por 30 min. Aumento 500X.....	68
FIGURA 19 - Cadinho de cerâmica Cinza 80 x 80 x 30 mm.....	69
FIGURA 20 - Suporte para cadinho, mostrando o cadinho fixado em posição para uso.....	70
FIGURA 21 - Lingoteira de ferro fundido.....	70
FIGURA 22 - Maçarico de bancada.....	71
FIGURA 23 - Maçarico de Oxigênio.....	71
FIGURA 24 - Laminador de Bancada.....	74
FIGURA 25 - Fieira com furos revestidos de metal duro.....	75
FIGURA 26 - Corpo de prova C = 9 mm Ø = 1,70 mm.....	76
FIGURA 27 - Equipamento de banho-maria.....	79

FIGURA 28 - Corpo de prova fixado na base de cobre para embutimento...	80
FIGURA 29 - Microscópios Eletrônicos de Varredura, acoplado a analisador por Energia Dispersiva de Raios-X.....	82
FIGURA 30 - Corpos de prova após ataque com reagentes: <b>2u, 3u, 5u.</b> Aumento: 10X.....	84
FIGURA 31 - Corpos de prova atacados com os reagentes: <b>7u, 9u, 10u.....</b>	85
FIGURA 32 - Corpo de prova sem decapagem e sem AQS. Aumento: 1000X.....	85
FIGURA 33 - Corpo de prova após AQS <b>Primeira Série,</b> com reagente <b>7u.</b> Aumento: 1000X.....	86
FIGURA 34 - Corpo de prova após AQS <b>Primeira Série,</b> com reagente <b>9u.</b> Aumento: 1000 X.....	86
FIGURA 35 - Corpo de prova após AQS <b>Primeira Série,</b> com reagente <b>10u.</b> Aumento: 1000 X.....	87
FIGURA 36 - Corpo de prova após AQS <b>Segunda Série,</b> com reagente <b>7u.</b> Aumento: 1000 X.....	89
FIGURA 37 - Corpo de prova após AQS <b>Segunda Série,</b> com reagente <b>9u.</b> Aumento: 1000 X.....	90
FIGURA 38 - Corpo de prova após AQS <b>Segunda Série,</b> com reagente <b>10u.</b> Aumento: 500 X.....	90
FIGURA 39 - Corpo de prova após AQS <b>Terceira Série,</b> com reagente <b>7u.</b> Aumento: 100 X.....	91
FIGURA 40 - Corpo de prova após AQS <b>Terceira Série,</b> com reagente <b>9u.</b> Aumento: 500 X.....	92
FIGURA 41 - Corpo de prova após AQS <b>Terceira Série,</b> com reagente <b>10u.</b> Aumento: 1000 X.....	93

FIGURA 42 - Corpo de prova após AQS <b>Quarta Série</b> , com reagente <b>7u</b> . Aumento: 500 X.....	94
FIGURA 43 - Corpo de prova após AQS <b>Quarta Série</b> , com reagente - <b>9u</b> . Aumento: 500 X.....	95
FIGURA 44 - Corpo de prova após AQS <b>Quarta Série</b> , com reagente <b>9u</b> , micrografia obtida por MEV.....	96
FIGURA 45 - Corpo de prova após AQS <b>Quarta Série</b> , com reagente - <b>9u</b> , micrografia obtida por MEV.....	96
FIGURA 46 - Corpo de prova após AQS <b>Quarta Série</b> , com reagente - <b>10u</b> . Aumento: 500 X.....	98
FIGURA 47 - Corpo de prova após AQS <b>Quarta Série</b> , com reagente - <b>10u</b> . Aumento: 100 X.....	98
FIGURA 48 - Corpo de prova após AQS <b>Quarta Série</b> , com reagente - <b>10u</b> . Aumento: 500 X.....	99
FIGURA 49 - Corpo de prova após AQS <b>Quarta Série</b> , com reagente <b>10u</b> , micrografia obtida por MEV.....	100
FIGURA 50 - Corpo de prova após AQS <b>Quarta Série</b> , com reagente - <b>10u</b> , micrografia obtida por MEV.....	100

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - Valores comparativos de maleabilidade de alguns metais.....	33
TABELA 2 - Propriedades do ouro.....	34
TABELA 3 - Influência de alguns metais, na cor da liga de ouro.....	43
TABELA 4 - Propriedades mecânicas da liga: 75 Au – 12,5 Cu – 12,5Ag...	67
TABELA 5 - Reagentes selecionados, e suas composições.....	77
TABELA 6 - Resultado da análise por EDS da composição da liga do corpo de prova, atacado pelo reagente <b>7u</b> - <b>Primeira Série</b> , em função da distância da superfície.....	87
TABELA 7 - Resultado da análise por EDS da composição da liga do corpo de prova, atacado pelo reagente <b>9u</b> - <b>Primeira Série</b> , em função da distância da superfície.....	88
TABELA 8 - Resultado da análise por EDS da composição da liga do corpo de prova, atacado pelo reagente <b>10u</b> - <b>Primeira Série</b> , em função da distância da superfície.....	88
TABELA 9 - Resultado da análise por EDS da composição da liga do corpo de provas, atacado pelo reagente <b>7u</b> - <b>Terceira Série</b> , em função da distância da superfície.....	92
TABELA 10 - Resultado da análise por EDS da composição da liga do corpo de provas, atacado pelo reagente <b>9u</b> - <b>Terceira Série</b> , em função da distância da superfície.....	92

TABELA 11 - Resultado da análise por EDS da composição da liga do corpo de provas, atacado pelo reagente <b>10u</b> - <b>Terceira Série</b> , em função da distância da superfície.....	93
TABELA 12 - Resultado da análise por EDS da composição da liga do corpo de provas, atacado pelo reagente <b>7u</b> - <b>Quarta Série</b> , em função da distância da superfície.....	94
TABELA 13 - Resultado da análise por EDS da composição da liga do corpo de provas, atacado pelo reagente <b>9u</b> - <b>Quarta Série</b> , em função da distância da superfície.....	97
TABELA 14 - Resultado da análise por EDS da composição da liga do corpo de provas, atacado pelo reagente <b>10u</b> - <b>Quarta Série</b> , em função da distância da superfície.....	101

## **LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

AC	Antes de Cristo.
AMR	Departamento de Materiais (CTA).
AMS	Aerospace Material Specification.
AQS	Ataque químico seletivo para alteração da camada superficial.
ASME	American Society of Mechanical Engineers.
ASTM	The American Society for Testing and Materials.
AWS	American Welding Society.
CTA	Centro Técnico Aeroespacial.
DC	Depois de Cristo.
EDS	Espectroscopia por Energia Dispersiva de raios X.
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura.
MIL – SPEC	Especificação militar dos USA.
Ouro fino	Expressão usada para identificar o ouro purificado.
Reagente	Mistura de substâncias em porcentuais, de acordo com o descrito na literatura, com a finalidade de provocar um AQS.
UNS	Unify Numbering System.

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\mu\text{m}$	$10^{-6}$ m.
CFC	Cúbica de Face Centrada.
Ct ou ct	Carat $\rightarrow$ Quilates.
e	elétron.
E°	Potencial de eletrodo.
Hallmark	Carimbo oficial indicando o grau de pureza em artigos de ouro e prata, usados no Reino Unido.
Hv	Dureza Vickers.
Kt	Quilates.
°C	Graus Celsius.
°K	Graus Kelvin.
W	Watts.
O	Ohm.

# 1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

## 1.1 INTRODUÇÃO

A confecção artesanal de objetos de ligas de ouro e a sua industrialização acompanham o desenvolvimento da humanidade há milênios. É bem possível que o ouro tenha sido um dos primeiros metais a ser utilizado pelo homem visto ser encontrado, na natureza, na forma de ligas, pronto para uso.

Durante esses milhares de anos, muitos processos foram descobertos e desenvolvidos sendo que alguns ainda hoje são utilizados com aprimoramentos pelo uso de ferramentas mais precisas; outros sofreram evoluções maiores, acompanhando o desenvolvimento industrial e diferindo, hoje, grandemente dos processos originais ou foram totalmente substituídos por processos usando equipamentos mais sofisticados, disponíveis a partir do advento da eletricidade.

Muitas civilizações desenvolveram processos que desafiam a imaginação de pesquisadores até hoje, havendo desses processos somente o testemunho de jóias expostas em diversos museus. A Figura 1 ilustra uma pulseira de fabricação etrusca (povo que viveu na Itália antiga, na região compreendida entre os rios Arno e Tibre, durante aproximadamente os Séculos 800 AC e 300 DC). A Figura 2 mostra detalhes da Figura 1 onde podem ser vistos os relevos, representando leões.

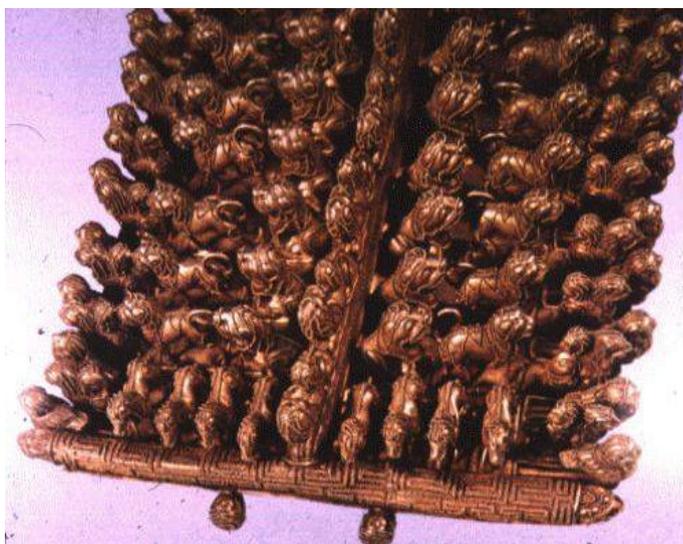


Figura 1 - Foto de uma pulseira etrusca século 800 AC – 300 DC (ETRUSCAN, 2002).



Figura 2 - Foto ampliada, da Figura 1, para mostrar detalhes.

A Figura 3 mostra parte de uma fíbula, também etrusca, onde se pode ver a perfeição de detalhes na confecção de pequenas aves.

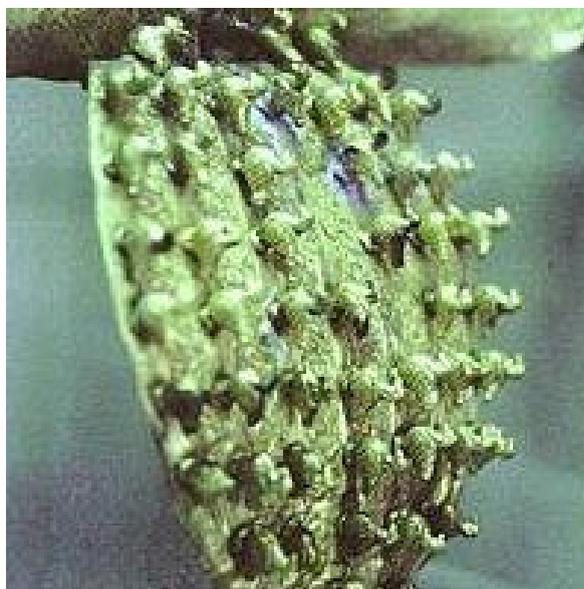


Figura 3 - Detalhe de uma fíbula etrusca (TOMB, 2002).

A Figura 4 mostra a foto de um broche grego confeccionado no século III AC, onde se pode apreciar também a precisão no acabamento dos detalhes.



Figura 4 - Foto de um broche grego do século III AC (BRITISH, 2002).

O ataque químico seletivo para alteração da composição da camada superficial de ligas de ouro (AQS), é um processo que foi muito utilizado na antiguidade por joalheiros de diversos povos. A Figura 5, mostra uma peça de joalheria encontrada no Sítio Conte, no Panamá, Séculos X – XII DC.



Figura 5 - Peça de joalheria, submetida à processo de AQS, originária do Sítio Conte no Panamá (MUSEUM, 2002).

A peça de joalheria mostrada na Figura 5, assim como os demais objetos confeccionados com ligas de ouro achados nesta região, foram tratados por um processo de AQS.

Grande quantidade de objetos, submetidos a este processo, podem ser encontrados em museus. A maioria das descrições deste processo é encontrada em citações milenares, em livros antigos ou em suas transcrições.

O “AQS” retira seletivamente alguns componentes da camada superficial de ligas metálicas, alterando, desta forma, a composição desta camada; foram encontradas descrições destes ataques para serem aplicados em ligas de ouro e em ligas de prata. Com a retirada de alguns elementos, remanesce um percentual maior do metal nobre em relação aos outros elementos da liga. Isto provoca uma mudança de coloração da liga, acompanhada de um aumento na resistência à corrosão, pelo aumento do percentual do metal nobre; industrialmente este processo foi substituído por processos de deposição eletrolítica.

A deposição eletrolítica, porém, apresenta para o joalheiro ou ourives, quando da utilização em sua própria oficina, uma série de dificuldades, como o alto custo de implantação, devido ao custo dos equipamentos e principalmente dos banhos eletrolíticos, que contêm o metal nobre na forma de sais dissolvidos (METAL...,1970).

Para cada cor de deposição, é necessário um banho específico (METAL...,1970), que, para se tornar mais operacional, requer conjuntos de equipamentos distintos.

A deposição eletrolítica apresenta ainda outras dificuldades, como o controle das composições dos banhos, das temperaturas e das concentrações, assim também como das tensões e das correntes elétricas, o que acaba requerendo do operador um conhecimento técnico específico e aprofundado, além de uma longa experiência.

Os banhos eletrolíticos, contendo cianetos, também requerem cuidados especiais no seu manuseio e operação. Tudo isto faz com que o uso destes processos só sejam viáveis em oficinas especializadas ou em indústrias.

As diversas descrições de “AQS” citadas na literatura apresentam uma gama muito grande de composições dos reagentes e de procedimentos. Em algumas formulações dos reagentes também se usam substâncias tóxicas como cianetos; em

outras, os procedimentos sugeridos apresentam relativa dificuldade para uso em oficinas de ourivesaria, por emanarem gases tóxicos como cloro ou outros vapores. Outros procedimentos são muito artesanais, com alguns controles muito subjetivos, tornando suas aplicações inconvenientes para uso industrial.

Existem, porém, formulações cujos reagentes apresentam pouca toxidez, baixo custo, fácil aquisição e cujos procedimentos não dependem de critérios subjetivos. Estes processos de AQS apresentam as seguintes vantagens sobre os processos eletrolíticos: não requerem equipamentos especiais, utilizam equipamentos de custos relativamente baixos, os equipamentos de controle são poucos e simples, não requerem muitos conhecimentos técnicos, utilizam produtos de baixa toxidez.

## 1.2 RELEVÂNCIAS

O AQS produz uma camada superficial de composição alterada, com interligação íntima com a liga metálica básica, diferenciando-se das camadas aplicadas por processos de eletrodeposição, que apresentam uma interface sujeita a defeitos de aderência, sendo isto uma vantagem sobre o processo de eletrodeposição.

A seleção de procedimentos de AQS que sejam viáveis de serem usados pelos joalheiros ou ourives, em suas próprias oficinas, permitirá agilizar e baratear os custos de produção de jóias, além de proporcionar maior facilidade ao joalheiro para aplicar as variações na coloração superficial das ligas, conforme sua criatividade. A indústria também poderá, em determinados casos, usar o processo com as mesmas vantagens descritas acima.

### 1.3 JUSTIFICATIVA

O AQS é um processo descrito por vários autores; entretanto, essas descrições diferem grandemente, tanto quanto às composições dos reagentes, como nos procedimentos de aplicação.

Como estes processos podem ser utilizados em várias ligas, são poucas as orientações que indiquem quais os melhores procedimentos para determinada liga. São poucas também as informações relatadas sobre as características das camadas obtidas, como espessura, composição, etc., talvez pela dificuldade de se obter estas informações na época em que o processo era mais intensamente usado.

Não foram encontradas referências que indicassem os resultados esperados com o emprego de uma determinada fórmula de reagente ou de como as variações nos procedimentos de aplicação alteram os resultados.

### 1.4 OBJETIVOS

Classificar e analisar várias formulações dos reagentes citadas pela literatura, ao longo da história, com critérios técnicos, e selecionar as mais pertinentes, com objetivo de:

- identificar composições de reagentes e procedimentos mais adequados para uso em uma oficina de joalheria;
- avaliar a eficácia destes procedimentos;
- identificar a camada enriquecida;
- avaliar a espessura da camada enriquecida;
- avaliar a composição química da camada.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRAFICA

### 2.1 OURO

#### 2.1.1 Características gerais

É um metal com brilho de cor amarela e que, juntamente com a prata e os metais do grupo da platina, composto de seis metais - platina, paládio, rutênio, ródio, ósmio e irídio, são chamados metais preciosos. (BRINGAS; WAYMAN, 1996).

Sua cor amarela pode ser substancialmente modificada em suas ligas pela adição de diversos metais, adquirindo as ligas assim formadas uma infinidade de cores diferentes.

Tem maleabilidade, condutividade térmica e elétrica muito alta, excelente resistência à corrosão, incluindo resistência à oxidação e sulfetação, não reagindo assim com o meio ambiente, mesmo com os mais agressivos. (BRINGAS; WAYMAN, 1996).

Esta combinação de propriedades deu ao ouro e suas ligas, tradicionais aplicações em joalheria, odontologia e, atualmente, nas indústrias elétrica, eletrônica e de telecomunicação.

Estas ligas são usadas formando componentes maciços ou como revestimentos superficiais, que podem ser aplicados por vários processos diferentes.

O ouro é encontrado na natureza principalmente na forma de ligas ou de compostos de Telúrio. Em combinação com o Telúrio forma uma série de compostos, que são seus principais minerais: Sylvanita, Calaverita, Petzita, Nagyatita, Kalgoorlita (CANSECO, 1974).

A Figura 6, mostra um cristal de Calaverita ( $Au Te_2$ ).

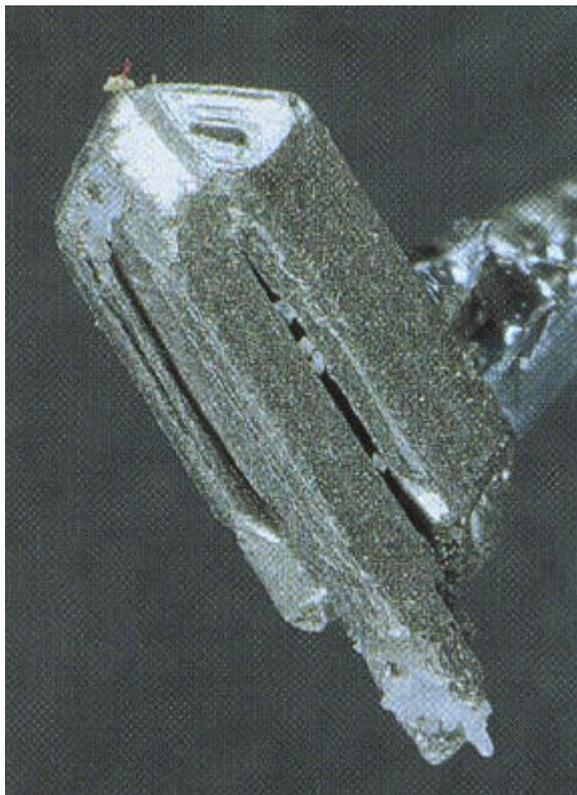


Figura 6 - Foto de um cristal de Calaverita  $\text{Au Te}_2$  (POUGH, 1996).

Na forma de ligas, em percentuais que variam geralmente entre 60 e 90% de ouro, encontra-se ligado à prata, aos metais da família da platina, ao cobre, ferro, mercúrio, chumbo, bismuto e a um pequeno percentual de outros metais. Apresenta-se então na forma de partículas, normalmente menores que 0,1 mm, misturadas a depósitos de aluviões ou aderida a rochas como quartzo.

Partículas maiores, chamadas pepitas, são relativamente raras, porém, de vez em quando são encontradas com vários quilogramas de peso.

O conteúdo de ouro nos minérios varia grandemente. A quantidade mais comum é de 5 a 15 g por tonelada.

## **2.1.2 Propriedades químicas**

### **2.1.2.1 Resistência ao meio ambiente**

As propriedades químicas do ouro foram percebidas pelo homem desde a antiguidade, por sua considerável resistência ao meio ambiente.

O ouro é resistente à exposição a todas as condições atmosféricas e não reage com o ar ou o oxigênio, mesmo em altas temperaturas. Comercialmente puro, mesmo quando aquecido até próximo à temperatura de fusão, ao esfriar, mantém o aspecto amarelo brilhante que possuía antes do aquecimento.

Por ter o ouro uma baixa reatividade química, as superfícies de suas ligas se mantêm sempre com aspecto brilhante e claro em diversos meios e sob várias condições ambientais.

As ligas de ouro normalmente empregadas em joalheria com percentuais de ouro de 75% (18kt), ou menos, após sofrerem aquecimento ao rubro e esfriarem novamente, apresentam um aspecto escuro sem brilho, proporcionado pelos óxidos dos elementos de liga.

#### 2.1.2.2 Resistência aos ataques de produtos químicos

O ouro é também insolúvel na maioria dos ácidos minerais, incluindo o ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), o ácido clorídrico ( $\text{HCl}$ ) e o ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ).

Deve sua estabilidade mesmo em presença de ácidos fortes aquecidos, devido ao seu alto potencial de eletrodo.



Esta propriedade permite sua separação, pela dissolução da prata, do cobre e outros metais, em determinados processos de refinamento.

Neste caso, quando uma liga de ouro possuir um percentual de ouro abaixo de uma quantidade determinada (em torno de 25%), pode ser atacada com ácido nítrico concentrado quente, que reage com os elementos de liga, deixando o ouro como resíduo (VITIELLO, 1988).

Entretanto, mesmo o ouro puro pode ser dissolvido por sob algumas condições.

Reações de dissolução do ouro:

A - Dissolução na água régia: o ouro dissolve-se na água régia formando uma solução de cloreto de ouro. (foram encontradas duas descrições para água régia: a - mistura de três porções de HCl concentrado e uma porção de HNO<sub>3</sub> concentrado; b - mistura de quatro partes em peso de HCl de densidade 1,2 e uma parte em peso do HNO<sub>3</sub> de densidade 1,42).



A presença de prata na liga retarda o processo de dissolução por formar um cloreto de prata insolúvel, que recobre o metal, e um excesso de prata pode paralisar a reação.

B – Dissolução em misturas que contenham Cloro, Bromo ou Iodo. A reação do ouro com o bromo é mais lenta do que do ouro com cloro, mas pode ser acelerada com aquecimento.

C – Dissolução pelos cloretos, férrico e cúprico:



D – Dissolução em soluções de cianetos em presença de agentes oxidantes.

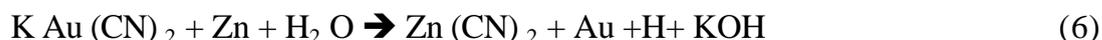


Esta propriedade é empregada pela indústria de mineração do ouro para extrair o ouro do minério, que é finamente moído, dissolvendo-o em uma solução diluída de cianeto de sódio, cálcio ou de potássio.

Conhecido como processo de cianetação, baseia-se no fato de que o ouro dissolvido por tais soluções, precipita-se de pela adição de zinco em pó:



Ou



E – Dissolução pelo mercúrio.

As soluções de mercúrio, chamadas amálgamas, são também utilizadas na exploração de ouro. As partículas de ouro soltas ou agregadas às rochas são dissolvidas pelo mercúrio, que desta forma consegue aglutinar uma grande quantidade de ouro, na forma de uma grande gota, que pode ser mantida sob controle adicionando-se mais mercúrio para mantê-la líquida enquanto vai havendo a dissolução do ouro.

Termina-se a operação aquecendo-se a solução, que, por evaporação do solvente (mercúrio), em torno de 356° C, deixa o soluto (Au) como resíduo.

### 2.1.3 Propriedades mecânicas

O ouro, na sua forma comercialmente pura, é relativamente mole, 110 HV, por isto, quando usado na confecção de objetos, geralmente sofre adição de outros metais para formar ligas com maior dureza e resistência mecânica.

Apresenta excelentes características de deformação plástica.

É de todos os metais o mais maleável, podendo por simples martelagem ser transformado em chapas finíssimas da ordem de 0,001 mm. Isto permitiu seu uso em revestimentos de grandes superfícies, em decorações de igrejas. Por laminação, pode ser transformado em lâminas translúcidas.

A Tabela 1 permite comparar-se a maleabilidade do ouro com outros metais.

Tabela 1 – Valores comparativos de maleabilidade de alguns metais.

Metal	Au	Ag	Al	Pt	Cu
Mínima espessura obtenível, $\mu\text{m}$ .	0,08	0,2	0,2	0,25	0,34

Também é o mais dúctil, podendo-se confeccionar com ouro fios finíssimos. Com 1 g de ouro pode-se obter um fio com 3,2 km de comprimento (CANSECO, 1974)

### 2.1.4 Outras Propriedades

Na Tabela 2 estão relacionadas algumas das mais importantes propriedades do ouro.

Tabela 2 - Propriedades do ouro.

<b>Propriedade</b>	<b>Valor</b>	<b>Condições</b>
Condutividade térmica	3,144 W/cm x K	0° C
Densidade	19,32 g/cm <sup>3</sup>	a 20 ° C
Estrutura cristalina	CFC	
Modulo de Young	8420 Kgf/mm <sup>2</sup>	
Número atômico	79	
Peso atômico	196,9665 g/atm.	
Ponto de ebulição	2.808 ° C.	
Ponto de fusão	1.064,59 ° C.	
Raio atômico	1,442 x 10 <sup>-8</sup> cm.	
Resistência à tração	77 Kgf/mm <sup>2</sup>	
Resistividade elétrica	2,05 x 10 <sup>-6</sup> Ω x cm	a 0 ° C

## 2.2 APLICAÇÕES DO OURO

Mesmo há milhares de anos, nos primórdios de sua utilização, devido às suas propriedades mecânicas, era relativamente fácil, com os poucos recursos disponíveis na época, transformá-lo em chapas ou fios, por simples martelagem, que depois podiam ser dobrados, cortados em pedaços, que eram furados e ligados uns aos outros através de argolas de fios, compondo ornamentos.

Por sua alta maleabilidade, foi usado, na forma de película, para revestimento dos mais variados objetos, como acabamento decorativo ou como protetor, em cabos de diversos objetos, instrumentos e armas.

Com o descobrimento de técnicas de fundição e forjamento, moedas de ouro começaram a ser confeccionadas e depois medalhas e outros objetos.

Diversas técnicas foram desenvolvidas, há milhares de anos, permitindo que as peças confeccionadas naquela época apresentassem riquíssimos detalhes de acabamento e que, graças à perenidade do ouro, podem ser apreciadas até os dias de hoje.

### **2.2.1 Aplicação em Joalheria**

A confecção de adornos talvez seja uma das primeiras utilizações do ouro; várias civilizações utilizaram ouro para fabricar jóias e ornamentos fúnebres.

Empregaram para esses trabalhos o ouro na forma de ligas, com várias composições, geralmente ligas de ouro e prata, ouro cobre, e ainda ligas ternárias de ouro, prata e cobre.

Hoje o ouro, além de ser usado como material constituinte das jóias, é também usado como revestimento de outras ligas, aplicado por deposição eletrolítica.<sup>1</sup>

As ligas de ouro mais utilizadas pela indústria joalheira são principalmente aquelas formadas com Ag, Cu, Zn, Ni, Pd, Pt, geralmente com percentuais de ouro menores ou iguais a 75% (que corresponde a liga de ouro de 18 Kt).

Mais recentemente se pesquisam ligas com percentuais de ouro na faixa de 90 a 99%, que apresentem possibilidade de endurecimento. Para isto estão sendo pesquisadas microligas com elementos como: Ti, Li, Na, K, Ca, Mg, Be, Rh, Ru, Zr, Tb, Dy, Ho, Er, e terras raras (CORTI, 2001).

---

<sup>1</sup> Oficialmente o processo galvânico foi inventado no século 19, porém há alguns indícios sendo estudados, sob a possibilidade de terem sido usados processos de eletrodeposição há 2000 anos – **Gold Bulletin**, v. 28, n. 1, 1995.

### 2.2.2 Aplicações em ligas para solda e brasagem

Ligas binárias ricas em ouro, como Au 12 Ge ou Au 3 Si (wt%), com temperatura de fusão na faixa de 361 a 363° C, são largamente empregadas como solda na indústria eletrônica, Figuras 7 e 8.

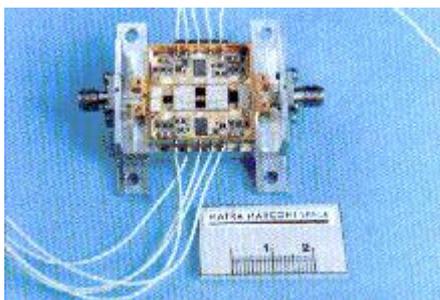


Figura 7 - Fiação soldada com liga de baixa temperatura de fusão em um amplificador de microondas (SANGHA; HARISSON; JACOBSON, 1996).

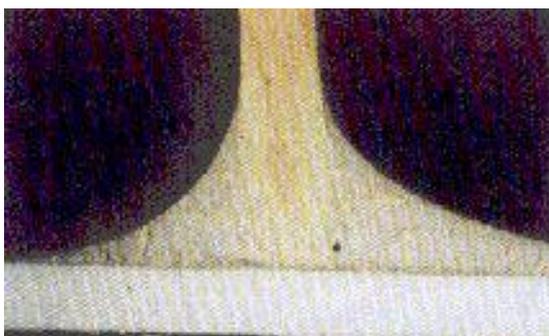


Figura 8 - Junta soldada com liga 90 Au – 7.9 Ge – 2.1 Si (SANGHA; HARISSON; JACOBSON, 1996).

Usam-se ligas de ouro, com temperatura de fusão na faixa de 700 a 900° C, em processos de brasagem, para unir componentes de turbinas de aviões e foguetes, feitos de superligas com base de cobalto, níquel ou aço inox. Nestes casos, obtêm-se juntas de alta ductilidade com ligas confeccionadas com o mínimo de material base. São usadas também para fechar hermeticamente válvulas eletrônicas onde se utiliza baixa pressão de vapor. (BRINGAS; WAYMAN, 1996).

### 2.2.3 Aplicações na eletrônica

O ouro tem várias aplicações na indústria eletrônica. Além de entrar na composição de ligas para solda, é também usado em: fiação de circuitos impressos, mostrada na Figura 9, conectores, contatos de barra de terminais visto na Figura 10, fiação de circuitos integrados visíveis na Figura 11, e em demais aplicações onde se requer alta condutividade, juntamente com estabilidade química e metalúrgica.

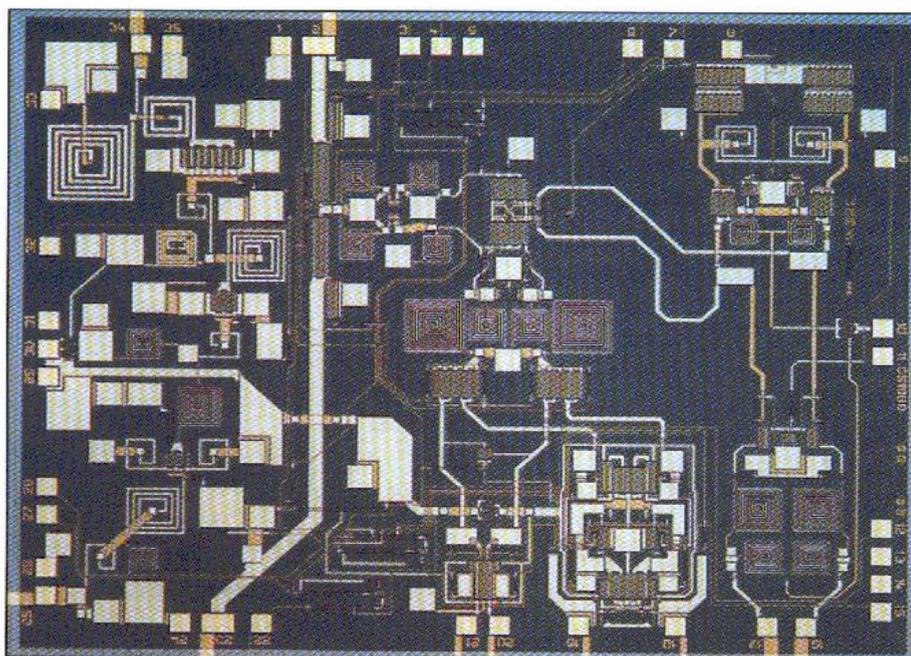


Figura 9 - Circuito integrado de microondas, com fiação de ouro (HUMPSTON, 1999).

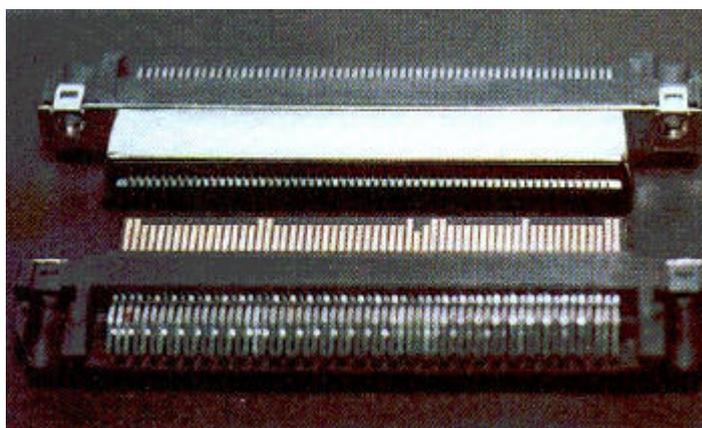


Figura 10 - Barra de contactos elétricos banhados com ouro (OKINAKA, HOSHINO 1998).

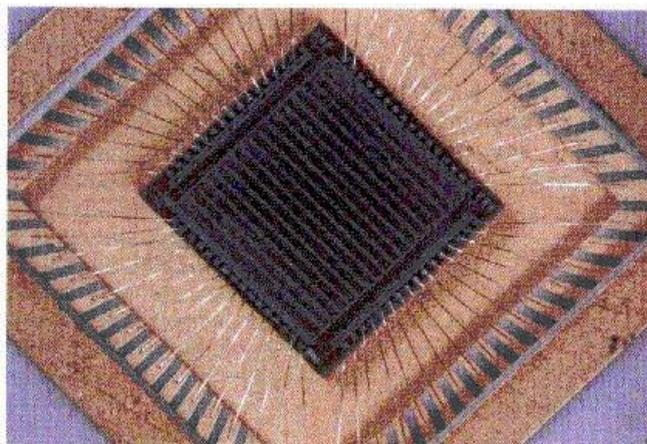


Figura 11 - Vista interna de um circuito integrado, vendo-se a fiação de ouro (HUMPSTON, JACOBSOM, 1992).

O ouro e as ligas de ouro são usados em contatos elétricos deslizantes onde se trabalha com baixas correntes. Ouro em forma de depósito, sobre superfícies, encontra uso na eletrônica, recobrindo conectores elétricos tipo plug e condutores de alta frequência, onde o meio corroeria a prata (BRINGAS; WAYMAN, 1996).

Encontra-se revestindo também componentes metálicos confeccionados com ligas leves de alumínio, magnésio e titânio, usados em satélites e sondas espaciais, onde se necessita aumentar a condutividade elétrica superficial, a resistência à corrosão e aos desgastes (RAJAGOPAL; RAJAN; RAJAGOPALAN, 1992).

#### **2.2.4 Aplicações como lastro monetário**

Embora, quando usado como lastro monetário, não exija muita tecnologia para seu emprego, é de se salientar que um grande porcentual do estoque de ouro da humanidade está em forma de lingotes, armazenados em cofres.

Fato interessante de se mencionar é que, ainda hoje, em alguns países orientais, o ouro é usado como dote, na forma de jóias, que, na verdade, é uma forma de lastro patrimonial, fazendo da Índia o país que mais industrializa ouro no mundo, tendo industrializado 424 toneladas em 1993, seguida pelos USA com 279 toneladas, pela Arábia Saudita, China, Japão com industrialização na ordem de 220 toneladas. No

Brasil, industrializaram-se, oficialmente<sup>2</sup>, em 1993, 52 toneladas. (GRIMWADE, 1995).

## 2.2.5 Aplicações diversas

### 2.2.5.1 Refletores

O ouro é um bom refletor de irradiações nas faixas do vermelho e parte do espectro infravermelho. Assim ele tem aplicação em revestimento de refletores de infravermelho, em equipamentos de aquecimento e secagem, incluindo barreiras térmicas em janelas, empregadas em veículos e roupas espaciais (BRINGAS; WAYMAN, 1996). A Figura 12 mostra a janela de uma roupa espacial revestida com película de ouro.



Figura 12 - Janela de roupa espacial protegida por película de ouro refletor (NASA, 2002).

### 2.2.5.2 Próteses odontológicas

Ligas de ouro são também usadas extensivamente em odontologia, na confecção de próteses, coroas, pontes, incrustações e ligas fundidas com porcelana. (BRINGAS; WAYMAN, 1996)

### 2.2.5.3 Catalisador

Sob muitos aspectos científicos e tecnológicos, o ouro como catalisador apresenta características exclusivas, incluindo reações de hidrogenação e hidrocloração, tanto seletivas como completas. Como exemplo, pode-se citar o uso do

---

<sup>2</sup> A maior parte do ouro comercializada no Brasil é de forma não oficial, sem nenhuma espécie de controle.

ouro como catalisador nas reações de hidrocloração do etileno e na oxidação do monóxido de carbono em baixas temperaturas. (THOMPSON, 1998).

#### 2.2.5.4 Remédios

O ouro, sob várias formas, foi usado como remédio através da história da civilização. No século XX, introduziram compostos de ouro no tratamento de artrite reumatóide, culminando com o desenvolvimento da droga Auranofin, em 1985 (FRICKER, 1996).

## 2.3 INDÚSTRIA JOALHEIRA

### 2.3.1 Confeção das ligas

As indústrias de joalheria industrializam o ouro sob a forma de ligas, as quais são normalmente confeccionadas dentro de suas próprias instalações.

Para isto empregam metais comprados no mercado ou usam misturas de metais, chamadas pré-ligas, fornecidos por fabricantes especializados, as quais, adicionadas ao ouro, produzem ligas com as propriedades específicas para as aplicações a que se destinam.

### 2.3.2 Classificação das ligas

Foram encontradas referências de normalizações de ligas de ouro feitas por associações como ASME, AMS, UNS, AWS, ASTM, MIL-SPEC. (BRINGAS; WAYMAN, 1996).

Na indústria joalheira brasileira, porém, não foi encontrada nenhuma referência a normas, mesmo em catálogos de fornecedores de pré-ligas. Encontra-se mais difundida a nomenclatura antiga e tradicional que identifica as ligas somente por duas de suas características: pelo percentual de ouro e por suas cores, não sendo mencionados quais os metais e quais suas quantidades na composição destas ligas.

Em função do percentual de ouro, as ligas mais usadas são as de 18Kt (75% de ouro, em peso), 14 Kt (58% de ouro, em peso), e 10 Kt (42% de ouro, em peso). Os elementos que compõem estas ligas, juntamente com ouro, são principalmente prata, cobre, zinco, níquel, paládio, ferro, tendo estes elementos influência não só nas características mecânicas das ligas como também nas características estéticas dos objetos com elas confeccionados, pois alteram também a cor e as características do acabamento obtido, após polimento.

Além da cor, que será visto de uma forma um pouco mais detalhada adiante, é interessante observar que alguns elementos de liga, embora produzam ligas de cores semelhantes, têm influências diversas nas características destas ligas, fazendo com que elas apresentem diferentes aspectos depois de acabadas. Por exemplo, tanto o paládio como o níquel, depois de determinado percentual, produzem ligas de cor branca, mas elas têm, depois de polidas, aspectos diferentes. As ligas com níquel são de um branco brilhante espelhado, já as ligas de paládio apresentam um brilho menos intenso e de um aspecto ligeiramente acetinado.

#### 2.3.2.1 Classificação das ligas pelo percentual de ouro

No mercado joalheiro são usadas duas formas de se identificar os percentuais de ouro, de uma liga, em uma jóia:

**1<sup>a</sup>** A mais antiga e tradicional é a utilização de uma escala numérica que varia de 0 a 24 e tendo como unidade o Kt, quilate.

A liga com 0% de ouro corresponde a 0Kt, e o ouro corresponde a 24 Kt.

Sabendo-se o percentual de ouro da liga, através de uma regra de 3, calcula-se o número que indica os quilates da liga.

Esses números são seguidos das letras: Kt ou ct. e são chamados de **quilates** (distinguir da unidade de peso para pedras preciosas, onde 1 quilate = 0,2 g).

Normalmente se utilizam ligas identificadas com os números inteiros pares entre 8 e 22 Kt (não se usam números fracionados). Geralmente as ligas são

confeccionadas com percentuais que produzam ligas próximas de números inteiros pares, os quais são arredondados: 8, 10, 12, 14, 16, 18 Kt, etc..

**2ª** Utiliza-se uma escala numérica que varia de 0 a 1000 que indica, em peso, quantas partes de ouro em mil compõem a liga.

Esta nomenclatura sugere uma precisão maior na indicação dos percentuais dos componentes da liga. É utilizada pelas indústrias joalheiras maiores e pelas indústrias de fabricantes de ligas, havendo uma tendência em se generalizar o uso deste sistema .

Diz-se que o ouro é 1000 quando obtido por um processo de refino e não foi ainda ligado. O grau de pureza depende da fonte fornecedora; neste caso então, é especificado pelo número de noves.

No Brasil, um grande percentual de ouro comercializado como 1000 é refinado em oficinas que não fornecem certificados e que não têm preocupação em avaliar com maior rigor a composição de seus produtos. Através da experiência na avaliação da ductilidade, maleabilidade e cor, os técnicos estimam o resultado do refino, conseguindo determinar com aproximação suficiente a qualidade do ouro para uso em joalheria. Como grande parte deste metal é usada na fabricação de jóias, a maioria das contaminações, que normalmente participam com percentuais muito pequenos, não comprometem a utilização do metal.

Os lingotes comercializados pelo sistema bancário são refinados por empresas de maior porte, usando tecnologias mais avançadas, e são fornecidos dentro de padrões específicos.

#### 2.3.2.2 Classificação das ligas pela cor

As ligas, citadas na literatura técnica de joalheria, são identificadas também pela cor. Suas utilizações acompanham tendências subjetivas da moda que variam em função do tempo.

Alguns elementos são adicionados ao ouro com a intenção de aumentar sua dureza e resistência mecânica e outros principalmente com a intenção de alterar a cor da liga produzida.

Em função disto, já se experimentou adicionar ao ouro praticamente todos os metais. Algumas restrições são feitas somente aos metais como: manganês, chumbo, bismuto, estanho, telúrio por interferirem negativamente nas propriedades mecânicas, tornando as ligas frágeis, dificultando a laminação.

Assim os principais elementos de adição são a prata, que muda a cor do ouro do amarelo para amarelo esverdeado, clareando até o branco; o cobre produz ligas de cor vermelha; o níquel, o paládio e o zinco ligas de cor branca. Na Tabela 3, estão relacionados os principais metais usados nas ligas de ouro e a influência na sua cor.

Tabela 3 - Influência de alguns metais, na cor da liga de ouro.

<b>Metal:</b>	<b>Cor:</b>
Níquel	Branco
Paládio	Branco
Cromo	Branco
Prata	Amarelo, verde
Cobre	Vermelho
Ferro	Cinza, azul
Zinco	Branco
Alumínio	Púrpura

FISCHER-BÜHNER e OTT<sup>3</sup> (apud GRIMWADE, 2001) apresentaram, no “15th Santa Fe Symposium on Jewellery Manufacturing Technology”, a possibilidade de se branquear ligas de ouro com adição de cromo.

Em função das cores, as ligas de ouro são então batizadas com nomes fantasias, de uma forma um tanto subjetiva: Ouro água do mar, Ouro inglês amarelo, Ouro amarelo, Ouro inglês branco, Ouro amarelo pálido, Ouro púrpura, Ouro azul, Ouro rosa, Ouro branco, Ouro Standard Inglês, Ouro cinza, Ouro verde, Ouro folhas mortas, Ouro verde água, Ouro gris, Ouro vermelho, Ouro inglês, Ouro violeta, etc..

<sup>3</sup> FISCHER-BÜHNER, J.; OTT, D. Development of new nickel-free chromium-based white gold alloys: results of a research project apud GRIMWADE, M. The 15 th Santa Fe symposium on jewellery manufacturing technology. **Gold Technology**, London, n. 33 p.18 – 25, winter 2001.

A liga ternária Au – Ag – Cu pode apresentar uma gama enorme de cores e tons conforme a proporção de cada metal. A Figura 13 mostra como estas cores se distribuem. Deve-se observar também que, dentro de cada área definida por uma cor, existem variações de tons, diferenciando-se ainda diversas ligas.

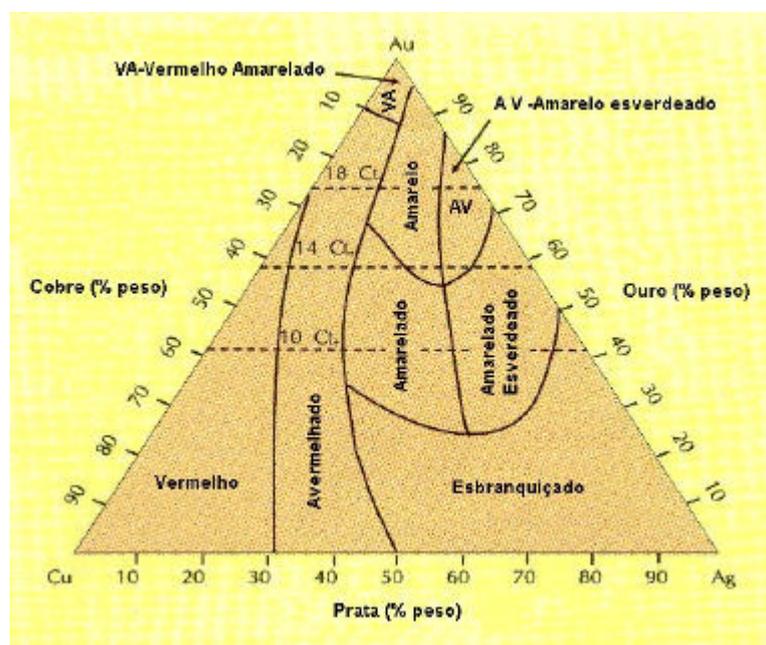


Figura 13 - Gráfico mostrando a distribuição das cores na liga ternária Au, Ag, Cu.

### 2.3.3 Processos de industrialização de jóias

Na confecção de jóias, o ouro além de entrar na composição da liga que constitui a estrutura básica da peça, entra na composição das ligas para confecção de componentes acessórios como cliques, tarraças, molas, na composição de diversas ligas que são usadas para soldas, e ainda na composição de banhos eletrolíticos usados para revestimentos.

A indústria joalheira apresenta uma característica interessante que a diferencia das demais indústrias.

Dentro da indústria joalheira, mesmo as de pequeno porte, o metal ouro, passa geralmente por todas as fases de processamento à semelhança de outros metais, porém todas as fases do processamento são feitas dentro de uma mesma planta.

Começando pela preparação das ligas, que é feita partindo-se do metal puro e a ele adicionando-se os metais-liga nas proporções determinadas, os metais são então fundidos em cadinhos que podem variar de tamanho, com capacidades variando de aproximadamente 10 g até alguns quilos. Depois de fundidas, as ligas são resfriadas em lingoteira formando lingotes com perfis transversais quadrados ou retangulares, para depois serem laminadas sob forma de fios quadrados ou chapas. Durante a laminação, os fios quadrados evoluem de lingotes com secções quadradas de 7mm a 10 mm até fios de  $\pm 1$  mm de lado. Esses fios podem ser usados com essas secções quadradas ou sofrerem trefilação para serem transformados em fios redondos ou em outros diversos perfis. As chapas laminadas sob várias espessuras podem ser então posteriormente estampadas, recortadas, dobradas, furadas, soldadas, repuxadas, para formar os componentes das jóias. Esses componentes poderão ser soldados, rosqueados, encaixados ou parafusados uns nos outros.

Outras peças poderão ser confeccionadas por fundição. Usa-se comumente o processo de cera perdida, que consiste em executar-se inicialmente um protótipo em cera, que poderá servir de modelo único e seguir direto para fundição ou ter uma reprodução intermediária de metal, que servirá de modelo para a confecção posterior de um molde de borracha, que servirá depois para confecção de vários modelos de cera.

Duas técnicas de fundição por cera perdida são normalmente usadas:

“por centrifugação” e “assistido por vácuo”.

O processo de centrifugação é usado para peças pequenas e para pouca quantidade. O equipamento, em princípio, compõe-se de uma barra horizontal, presa no centro de seu comprimento, em um mancal acionado por uma mola, que permite ao ser liberada, que ela gire em alta velocidade. Em uma das extremidades da barra, vai o molde com a abertura de entrada voltada para o centro, e, na sua frente, um cadinho de formato especial, onde o metal é aquecido com maçarico, e canaliza o metal fundido para a abertura do molde quando o equipamento é acionado. A força centrífuga impele o metal fundido para dentro do molde.

O processo assistido a vácuo é mais indicado para grandes quantidades ou peças maiores. Neste processo, a liga, depois de preparada e homogeneizada, é vazada

dentro de moldes. Estes moldes são confeccionados com materiais porosos, montados em dispositivos, de tal forma que, aplicando-se “vácuo”, na parte oposta   entrada do metal, cria-se um fluxo de ar, através do molde, que arrasta o metal para dentro do mesmo. Por este processo, obt m-se peças ou parte de peças que serão posteriormente montadas e fixadas geralmente por soldas.

Depois de as peças terem sido montadas, elas sofrem opera es de acabamento como lixamento, polimento e, em alguns casos, usam-se banhos eletrolíticos de ligas de ouro para homogeneizar o acabamento e as cores.

Para se fazer esta homogeneiza o superficial,   que, antes dos processos eletrolíticos, se usavam processos conhecidos como “depletion gilding” e “mise en couleur” e que basicamente, trata-se de um AQS.

## 2.4 ATAQUE QUÍMICO SELETIVO PARA ALTERA O DA CAMADA SUPERFICIAL DE LIGAS DE OURO (AQS).

### 2.4.1 Generalidades

O “Ataque químico seletivo para altera o da composi o superficial de ligas de ouro”, que neste trabalho está sendo designado por AQS,   um processo conhecido por vários nomes.

Por ser um processo muito antigo,   estudado pelos arqueólogos, tendo recebido no meio arqueológico os nomes de “depletion gilding” e “mise en couleur” conforme descreve Grimwade (1999).

Na joalheria italiana,   chamado “coloritura” que poderia ser traduzido por “colorimento” “colorir” (VITIELLO,1988). Na indústria joalheria dos Estados Unidos, também   conhecido como o processo de “colorir o ouro” (VON NEUMANN, 1982). Em um manual de oficina francês, traduzido para o português, do começo do século XX ,   denominado como processo de “colora o de jóias de ouro” (BOURDAIS, [191-]).

Estes nomes se justificam porque o processo, alterando a composição da liga, altera também a sua cor.

No Brasil é um processo pouco difundido. Algumas variações do processo são utilizadas por algumas oficinas de joalheria de uma forma pouco intensa ou por um tempo relativamente pequeno, somente com a intenção de limpar a superfície da jóia.

#### **2.4.2 Descrição do processo**

O processo consiste basicamente em se retirar, por ataque químico, da camada superficial de uma peça pronta, confeccionada com uma liga metálica, alguns dos metais adicionados para formar a liga. Desenvolve-se então, na superfície, uma liga de composição diferente do núcleo da peça e conseqüentemente com características também diferentes.

As descrições encontradas desse processo são indicadas somente para ligas de ouro e ligas de prata; não foram encontradas descrições de processos para aplicações em ligas de outros metais.

Essas descrições sugerem diversas misturas de substâncias, que passarão a ser chamadas neste trabalho de **reagentes**. Os reagentes oxidam ou formam sais com os elementos que se deseja retirar da liga. Os sais ou óxidos, formados, são então liquefeitos por aquecimento ou dissolvidos por líquidos e então removidos.

#### **Reciclagem ou refinamento.**

Como o ouro é um metal de custo elevado, é normalmente submetido à reciclagem através de processos de purificação.

Esses processos são denominados de **refinamento** (transformar em ouro fino) **ou purificação** e são aplicados em limalhas, restos de jóias danificadas, pedaços e retalhos de ligas metálicas que contenham ouro.

Geralmente fundem-se todos esses pedaços de ligas, de forma a se obter uma liga que é a mistura de toda essa sucata de ligas de ouro.

Aplica-se o processo de refinamento, a fim de se retirar os metais que compõem essa liga, voltando-se a ter novamente “ouro fino” ou “ouro mil”.

As descrições de alguns processos de “**refinamento**” são semelhantes aos processos de AQS, variando somente no grau de intensidade em que são aplicados. Devido a este fato, alguns autores citam os dois procedimentos juntos.

### 2.4.3 Principais aplicações do uso dos Ataques Químicos Seletivos

1) Como o ouro puro tem baixa dureza e tem limite de escoamento muito baixo, desde a antiguidade se adicionavam ao ouro elementos de liga para aumentar a dureza, a resistência mecânica e a resistência à abrasão, mas isto tornava as ligas menos resistentes aos ataques químicos, fazendo com que perdessem o brilho facilmente.

Assim, para aumentar o percentual de ouro na superfície dos objetos confeccionados com estas ligas e com isto aumentar a resistência a ataques químicos e a durabilidade do brilho, desenvolveram-se processos de AQS.

2) As cores das ligas de ouro variam grandemente em função dos metais usados em suas composições e dos percentuais dos mesmos (veja Tabela 3). A liga ternária Au – Ag - Cu é uma das mais usadas, na joalheria, e, por isto, uma das mais estudadas. A Figura 13 mostra as variações das cores em função da composição desta liga. Então se pode avaliar como o processo pode ser usado para mudar as cores da liga, através de ataques seletivos. Alguns reagentes retiram o cobre com maior intensidade remanescendo na liga um percentual maior de prata, tornado a liga mais amarelada; outros retiram a prata deixando a liga mais avermelhada devido ao cobre remanescente. O processo permite que se aplique reagentes diferentes em partes escolhidas, isolando-se seqüencialmente partes da peça, resultando assim uma mesma peça com colorações diferentes.

3) Usa-se também este processo para uniformizar a cor de peças de joalheria onde várias ligas de cores diferentes entraram na confecção das mesmas.

4) O processo pode ser aplicado até que o percentual de ouro na superfície seja bastante alto, deixando a peça externamente com as características e propriedades do ouro puro.

#### 2.4.4 Classificação geral dos reagentes

O processo de AQS pode ser entendido como a aplicação de um **reagente** sobre a superfície da jóia e as condições desta aplicação, para sua atividade, sobre a mesma, que será chamada de **procedimento**.

A fim de facilitar o estudo, este processo foi dividido inicialmente em dois grandes grupos: reagentes de **Meios úmidos** e reagentes de **Meios secos**, e posteriormente cada grupo foi subdividido em função de características comuns dos reagentes.

##### 2.4.4.1 Meios úmidos

São reagentes líquidos, na temperatura ambiente, e são aplicados neste estado. Entram na composição dos “meios úmidos”: ácidos, cloretos, nitratos, sulfatos, etc., dissolvidos em água.

São utilizados na temperatura ambiente ou aquecidos e, às vezes, na temperatura de ebulição.

Foram divididos ainda em: reagentes orgânicos e vegetais, e reagentes minerais.

##### 2.4.4.1.1 Reagentes orgânicos e vegetais

As mais antigas citações de reagentes para AQS, denominadas nos meios arqueológicos de “depletion gilding”, descrevem reagentes orgânicos compostos de substâncias como urina, segundo Emmerich<sup>4</sup> (apud LEWTON-BRAIN,1990), vinagre

---

<sup>4</sup> EMMERICH, A. **Sweat of the Sun and Tears of the Moon**. Seattle: University of Washington Press, 1965, apud LEWTON-BRAIN, C. **Some notes on depletion gilding**. 1990. 17 f. Monografia. Disponível em: <<http://www.ganoksin.com/borisat/nenam/depletio.htm>>. Acesso em: 16 nov. 2001.

segundo Tushingam<sup>5</sup> (1976 apud LEWTON-BRAIN, 1990) e ácido oxálico, proveniente do sumo resultante de plantas mastigadas, da família das oxalídeas, conforme descreve Root<sup>6</sup> (1961 apud LEWTON-BRAIN, 1990).

No caso destas plantas, elas eram mascadas, e o produto era colocado em potes de barro juntamente com as peças de ouro que sofreriam AQS. As peças permaneciam dentro desses potes por um determinado tempo, sendo posteriormente retiradas lavadas e polidas.

#### 2.4.4.1.2 Reagentes minerais

O uso de reagentes, compostos de ácidos minerais, não é tão antigo, visto que alguns ácidos só ficaram disponíveis mais recentemente, em termos históricos.

O ácido nítrico é usado em alguns processos de purificação para retirar os elementos de liga, mas é necessário que a porcentagem de ouro seja da ordem de 25% ou menor (por isso esse processo também é chamado de “enquarto”). Como o percentual de ouro é maior que 25% na maioria das ligas comumente usadas, para se processar esse refinamento, deve-se acrescentar cobre ou prata à liga, até que a quantidade de ouro na liga fique em torno desse percentual (VITIELLO, 1988).

O ácido sulfúrico concentrado também é usado em processos de refinamento e AQS, mas sempre quando o percentual de ouro da liga não ultrapasse 30%.

O ácido clorídrico também é usado de forma análoga.

Os processos de AQS unicamente por ácidos, geralmente são descritos para ligas com teores de ouro menores que 75%.

Um procedimento simples de AQS, que pode ser aplicado usando-se indiferentemente vários ácidos, é o de aquecer as peças com maçarico, para oxidar os metais de uma fina camada superficial, e depois remover esses óxidos com um ácido.

---

<sup>5</sup> TUSHINGHAM, A. D. **Gold for the gods**. Toronto: Royal Ontario Museum, 1976, apud LEWTON-BRAIN, C. **Some notes on depletion gilding**. 1990. 17 f. Monografia. Disponível em: <<http://www.ganoksin.com/borisat/nenam/depletio.htm>>. Acesso em: 16 nov. 2001.

<sup>6</sup> ROOT, W. **Pre-columbian metalwork of colombia and it's Neighbors: essays in pre-columbian art and archeology**. Cambridge: Harvard University Press, 1961. apud LEWTON-BRAIN, C. **Some notes on depletion gilding**. 1990. 17 f. Monografia. Disponível em: <<http://www.ganoksin.com/borisat/nenam/depletio.htm>>. Acesso em: 16 nov. 2001.

Outros reagentes utilizam em sua composição sais dissolvidos geralmente em água e às vezes em ácidos.

Em trabalhos recentes foram encontradas as seguintes fórmulas aquosas:

Abbey<sup>7</sup> e Smith<sup>8</sup> (1968, 1978 apud GRIMWADE, 1999) mais recentemente descreveram duas formulas para AQS em meio líquido:

	<u>Nº1</u>	<u>Nº2</u>
Nitrato de potássio	100 g	100 g
Cloreto de sódio	50 g	50 g
Ácido clorídrico	91,3 ml	91,3 ml
Água	45,7 ml	55,3 ml

Apesar da semelhança entre as duas fórmulas, Smith<sup>9</sup> (apud GRIMWADE, 1999) declara que a Nº 2 é mais adequada para ligas de 14 e 18 Kt.

Grimwade (1999) descreve a seguinte fórmula :

Nitrato de potássio	100 g.
Cloreto de sódio	50 g.
Alúmen KAl (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .	50 g.
Água	40 ml.
Ácido clorídrico	7 ml.

Procedimento: triturar os sais, adicionar 40ml de H<sub>2</sub>O e aquecer lentamente até a total dissolução dos sais; acrescentar os 7 ml de ácido clorídrico, aquecer novamente e então imergir as peças a serem tratadas por 4 minutos; remover e lavar em água

---

<sup>7</sup> ABBEY, S. **The Goldsmiths and silversmiths handbook**. 2nd ed. London: The Technical Press, 1968 apud GRIMWADE, M. The surface enrichment of carat gold alloys: depletion gilding. **Gold Technology**, London, n. 26, p. 16 – 23, July 1999.

<sup>8</sup> SMITH, E.A. **Working in precious metals**. Colchester: N.A.G. Press, 1978 apud GRIMWADE, M. The surface enrichment of carat gold alloys: depletion gilding. **Gold Technology**, London, n. 26, p. 16 – 23, July 1999.

<sup>9</sup> SMITH, E.A. **Working in precious metals**. Colchester: N.A.G. Press, 1978 apud GRIMWADE, M. The surface enrichment of carat gold alloys: depletion gilding. **Gold Technology**, London, n. 26, p. 16 – 23, July 1999.

fervente; adicionar 20 ml de água na solução e repetir os processos de imersão e lavagem, quantas vezes forem necessárias, adicionando água ao reagente, entre cada imersão.

#### 2.4.4.2 Meios secos

São os reagentes não-dissolvidos em água. São preparados e aquecidos até a fusão de seus componentes. São aplicados em temperaturas acima da temperatura de ebulição da água. Os reagentes secos foram classificados em:

**Cementação**

**Copelação**

**Pasta a base de cera**

**Processo do enxofre.**

##### 2.4.4.2.1 Cementação

É chamado de cementação o processo de AQS que foi muito usado para refinamento de ligas de ouro (não sendo encontrada nenhuma referência sobre seu emprego atualmente).

O processo é descrito como o aquecimento da liga de ouro na presença de pó de argila (tijolo) e sais, que reagem com o cobre e com a prata, formando sais de cobre e de prata. Os sais formados são absorvidos pelo cadinho, quando poroso, e/ou pelo pó de argila misturado aos sais. Este processo necessita oxigênio, por isso, para se obter um bom resultado, é indicado usar cadinhos porosos. A água resultante da combustão na chama do maçarico, usado para aquecimento, ajuda na decomposição dos sais segundo Ganzenmüller<sup>10</sup> (1950 apud LEWTON-BRAIN, 1990).

Este processo é mais adequado para ligas de ouro com porcentual de ouro maior que 50%, podendo-se obter camadas com percentuais de ouro entre 87 e 92%. Quando é usado para purificação, pode deixar o ouro quase puro, mas é difícil

---

<sup>10</sup> GANZENMÜLLER, W. **Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie**. Weinbaum: Verlag Chemie GMBH, 1950 apud LEWTON-BRAIN, C. **Some notes on depletion gilding**. 1990. 17 f. Monografia. Disponível em: <<http://www.ganoksin.com/borisat/nenam/depletio.htm>>. Acesso em: 16 nov. 2001.

recuperar a prata retirada da liga segundo Ganzenmüller<sup>11</sup> (1950 apud LEWTON-BRAIN, 1990)

Quando, no processo de cementação, há liberação de cloro, este reage inclusive com ouro formando sais que passam para solução líquida do reagente fundido, mas, enquanto os outros metais continuam na forma de sais, dissolvidos no meio líquido, o ouro volta a depositar-se sobre a superfície da peça.

O cloro é usado hoje no processo de refinamento do ouro nativo nas minas pelo processo Miller. O cloro injetado, na liga líquida, forma cloretos primeiramente de ferro, chumbo e zinco e depois de cobre e prata.

Esses cloretos se separam, indo para a escória. Este processo, da forma como é empregado comercialmente, produz ouro geralmente de pureza entre 99,50 e 99,80%.

Segundo Rapson e Groenwald<sup>12</sup> (1978 apud LEWTON-BRAIN, 1990) concentrações mais elevadas, na ordem de 99,99% conseguem-se usando-se métodos de refinamento eletrolíticos.

#### 2.4.4.2.2 Copelação

Também chamado ensaio do fogo, é uma técnica antiga e tem referências em escritas cuneiforme datada de aproximadamente 1360 AC, veja Figura 14, sendo um dos processos mais antigos descritos na literatura. Foi descrito por Plínio e Agatarchides conforme cita Ganzenmüller<sup>13</sup> (1950 apud LEWTON-BRAIN, 1990).

É um método ainda hoje muito usado como ensaio de laboratório, para se determinar o percentual de ouro de uma liga. Sendo considerada uma das mais acuradas técnicas de ensaio de ouro, serve como padrão de referência para as demais

---

<sup>11</sup> GANZENMÜLLER, W. **Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie**. Weinbaum: Verlag Chemie GMBH, 1950 apud LEWTON-BRAIN, C. **Some notes on depletion gilding**. 1990. 17 f. Monografia. Disponível em: <<http://www.ganoksin.com/borisat/nenam/depletio.htm>>. Acesso em: 16 nov. 2001.

<sup>12</sup> RAPSON, W. S; GROENWALD, T. **Gold usage**. London: Academic Press, 1978 apud LEWTON-BRAIN, C. **Some notes on depletion gilding**. 1990. 17 f. Monografia. Disponível em: <<http://www.ganoksin.com/borisat/nenam/depletio.htm>>. Acesso em: 16 nov. 2001.

<sup>13</sup> GANZENMÜLLER, W. **Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie**. Weinbaum: Verlag Chemie GMBH, 1950 apud LEWTON-BRAIN, C. **Some notes on depletion gilding**. 1990. 17 f. Monografia. Disponível em: <<http://www.ganoksin.com/borisat/nenam/depletio.htm>>. Acesso em: 16 nov. 2001.

técnicas. É também um processo de refinamento que alguns autores sugerem que seja usado, de uma forma moderada, como processo de AQS.



Figura 14 - Tábua Cuneiforme do Rei Burrauriash da Babilônia (1385 – 1361-AC) registrando ensaio de ouro recebido do Egito.(CORTI, 2001).

Na copelação, o ouro é envolvido com uma folha de chumbo e aquecido em um cadinho poroso de argila e cinzas, recoberto com bórax fundido. O chumbo dissolve o cobre e outros metais participantes da liga, os quais se transformam em óxidos, que são absorvidos pelo cadinho poroso, remanescendo o ouro puro.

#### 2.4.4.2.3 Pasta a base de cera

Os processos à base de cera são mencionados em textos antigos de alquimia.

De uma forma genérica, o processo consta de se triturar os componentes químicos, juntamente com cera, até formar uma pasta homogênea. Espalha-se essa pasta sobre o objeto, ligeiramente aquecido para facilitar a aderência da pasta. Após o objeto estar totalmente recoberto é aquecido até a queima de toda a pasta.

Os textos antigos não são muito claros em relação à composição dessas pastas. Supõe-se que a cera utilizada fosse cera de abelha; as outras substâncias citadas são hematita, óxidos de cobre, acetato de cobre, óxido de ferro, sulfato de zinco, sulfato ferroso e bórax.

Após a queima total da pasta, o objeto era então esfriado em água e o processo repetido algumas vezes, para se aumentar a espessura da camada obtida.

Atingida a espessura desejada, o objeto era escovado com uma escova de fios de bronze, embebida em ácido acético diluído, posteriormente, secado e polido.

#### 2.4.4.2.4 Processo do enxofre

O processo AQS usando enxofre é citado em alguns relatos como tendo sido usado pela civilização Egípcia. Um dicionário Árabe do século X descreve que, o cobre, e a prata, podiam ser retirados da liga de ouro, adicionando-se marcassita (sulfeto de ferro,  $\text{FeS}_2$ ) à liga fundida, conforme cita Lewton-Brain (1990).

É um processo indicado principalmente para ligas com alto teor de prata.

O processo descrito é simples: envolve-se o objeto em enxofre e se aquece; o enxofre reage com a prata da liga, formando sulfeto de prata de cor escura, que depois é retirado da superfície do objeto. Esse processo, aplicado com maior intensidade, era usado na antiguidade para separar ouro de alguns minérios encontrados em minas de prata na região da Sérvia.

#### 2.3.4.5 Processos selecionados

Após os processos terem sido classificados dentro dos principais grupos, foram selecionados os que apresentavam descrições mais claras. As descrições de alguns processos, por serem muito antigos, possuíam sistemas para controle de tempos não muito precisos, mas interessantes por serem originais e universais. Usava-se como unidade de tempo o tempo decorrido em se rezar uma Ave Maria ou um Padre Nosso. Apesar de parecerem pouco científicos, foram utilizados na descrição de processos por eminentes artesões, como Benevenuto Cellini<sup>14</sup>, a quem se atribui a primeira peça confeccionada pelo processo de fundição por cera perdida.

Alguns processos foram desprezados por usarem na composição do reagente uma ou mais substâncias, cujas denominações não foram suficientes para identificá-las. Entre os processos que tinham composições semelhantes, foram escolhidos os

---

<sup>14</sup> Gravador, ourives, escultor, italiano (Florença 1500 – idem 1571), de suas obras destacam-se: “A ninfa de Fontainebleu” (alto relevo em bronze, Louvre), “Perseu” (bronze, Loggia dei Lanzi, Florença), feita em fundição pelo processo de cera perdida.

mais representativos de cada grupo e reunidos em dois conjuntos: o dos processos em meios secos, (identificados com números seguidos da letra “s”) e os processos em meios úmidos, (identificados com números seguidos da letra “u”).

#### 2.4.5.1 Processos em meios secos:

1s) Processo descrito por Ganzenmüller<sup>15</sup> (1950 apud LEWTON-BRAIN, 1990):

24 partes de Pó de tijolo.

8 partes de cloreto de sódio, NaCl.

3 partes de sulfato ferroso, Fe SO<sub>4</sub>.

Procedimento: Não-citado.

2s) Processo descrito por Ganzenmüller<sup>16</sup> (1950 apud LEWTON-BRAIN, 1990):

8 partes de nitrato de potássio, KNO<sub>3</sub>.

7 partes de cloreto de sódio, NaCl.

5 partes de alúmen, KAl (SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

Procedimento: Cobrir a peça com a mistura. Aquecer até a fusão, retirar e lavar. Para ligas acima de 14 Kt, pode-se aquecer a mistura até entrar em ebulição. Esse ataque não deixa a superfície áspera. Não é indicado para ligas abaixo de 12 Kt, pois poderá corroer e danificar as superfícies.

3s) Processo descrito por Maryon<sup>17</sup> (1984 apud LEWTON-BRAIN, 1990):

2 partes de nitrato de potássio, KNO<sub>3</sub>.

1 parte de cloreto de sódio, NaCl.

1 parte de alúmen, KAl (SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

---

<sup>15</sup> <sup>16</sup> GANZENMÜLLER, W. **Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie**. Weinbaum: Verlag Chemie GMBH, 1950 apud LEWTON-BRAIN, C. **Some notes on depletion gilding**. 1990. 17 f. Monografia. Disponível em: <<http://www.ganoksin.com/borisat/nenam/depletio.htm>>. Acesso em: 16 nov. 2001.

<sup>17</sup> MARYON, H. **Metalwork and enamelling**. 5th ed. New York: Dover, 1984. 335 p. apud LEWTON-BRAIN, C. **Some notes on depletion gilding**. 1990. 17 f. Monografia. Disponível em: <<http://www.ganoksin.com/borisat/nenam/depletio.htm>>. Acesso em: 16 nov. 2001.

Procedimento: Misturar os componentes em um cadinho e aquecer até a mistura se tornar fluida. A peça deverá ser mergulhada numa solução 1:10 de ácido nítrico em água, enxaguada em água fervente, depois agitada no cadinho com os sais derretidos. Posteriormente, removida e enxaguada, repetindo-se a operação, até se obter a cor desejada.

4s) Processo descrito por Morton<sup>18</sup> (1976 apud LEWTON-BRAIN, 1990):

1 parte de nitrato de potássio,  $\text{KNO}_3$ .

1 parte de cloreto de sódio,  $\text{NaCl}$ .

1 parte de alúmen,  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ .

Procedimento: Não citado.

5s) Processo descrito por Ganzenmüller<sup>19</sup> (1950 apud LEWTON-BRAIN, 1990):

1 parte enxofre, S.

1 parte de bitartarato de potássio,  $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ .

2 partes de cloreto de sódio,  $\text{NaCl}$ .

Procedimento: É indicado para se aplicar como uma pasta. Possivelmente deve-se aquecer a mistura até a fusão.

6s) Processo descrito por Cellini<sup>20</sup> (1974 apud LEWTON-BRAIN, 1990):

1,5 parte de hematita, ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )

1 parte acetato de cobre,  $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ .

1 parte de nitrato de potássio,  $\text{KNO}_3$ .

1 parte de sulfato ferroso,  $\text{FeSO}_4$ .

1 parte de cloreto de amônia,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

---

<sup>18</sup> MORTON, P. *Contemporary jewelry*. 2nd ed. New York: Holt, Rinehart and Winston, 1976. 348 p. apud LEWTON-BRAIN, C. *Some notes on depletion gilding*. 1990. 17 f. Monografia. Disponível em: <<http://www.ganoksin.com/borisat/nenam/depletio.htm>>. Acesso em: 16 nov. 2001.

<sup>19</sup> GANZENMÜLLER, W. *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie*. Weinbaum: Verlag Chemie GMBH, 1950 apud LEWTON-BRAIN, C. *Some notes on depletion gilding*. 1990. 17 f. Monografia. Disponível em: <<http://www.ganoksin.com/borisat/nenam/depletio.htm>>. Acesso em: 16 nov. 2001.

<sup>20</sup> CELLINI, B. *Abhandlungen über die goldschmiedkunst und die bildhauerei*. Basel: Gewerbemuseum Basel. 1974 apud LEWTON-BRAIN, C. *Some notes on depletion gilding*. 1990. 17 f. Monografia. Disponível em: <<http://www.ganoksin.com/borisat/nenam/depletio.htm>>. Acesso em: 16 nov. 2001.

Procedimento: Moer finamente e misturar todos os sais. Colocar em um recipiente de vidro e adicionar com agitação água suficiente para fazer uma mistura espessa. Cobrir as peças de ouro com essa pasta. Aquecer até secar e começar a fumar fortemente; então esfriar, mergulhando em água.

7s) Processo descrito por Cellini<sup>21</sup> (1974 apud LEWTON-BRAIN, 1990):

- 1,0 g de sulfato ferroso, Fe SO<sub>4</sub>.
- 1,0 g de nitrato de potássio, KNO<sub>3</sub>.
- 0,5 g de cloreto de amônia, NH<sub>4</sub>Cl.
- 1,0 g de acetato de cobre, Cu (C H<sub>3</sub>C O O)<sub>2</sub>.

Procedimento: Moer os sais, começando pelo cloreto de amônia. Misturar com água para formar uma solução espessa. Aquecer e agitar por 30 segundos. Lavar e secar a peça a ser tratada, cobrir com a mistura. Aquecer até o reagente começar a fumar, então esfriar em água. Limpar e colocar em solução de bitartarato de potássio fervente por 14 segundos. Lavar a peça em água, secar e polir.

8s) Processo descrito por Ganzenmüller<sup>22</sup> (1950 apud LEWTON-BRAIN, 1990):

- 6 partes de nitrato de potássio, KNO<sub>3</sub>.
- 2 partes de sulfato ferroso, Fe SO<sub>4</sub>.
- 1 parte de sulfato de zinco, ZnSO<sub>4</sub>.

Procedimento: Não há descrição do procedimento. Mas é indicado para obter-se a cor amarela, portanto deve atacar preferencialmente o cobre.

9s) Processo descrito por GRIMWADE (1999):

- 10 g de nitrato de potássio, KNO<sub>3</sub>.

---

<sup>21</sup>CELLINI, B. *Abhandlungen über die goldschmiedkunst und die bildhauerei*. Basel: Gewerbemuseum Basel. 1974 apud LEWTON-BRAIN, C. *Some notes on depletion gilding*. 1990. 17 f. Monografia. Disponível em: <<http://www.ganoksin.com/borisat/nenam/depletio.htm>>. Acesso em: 16 nov. 2001.

<sup>22</sup>GANZENMÜLLER, W. *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie*. Weinbaum: Verlag Chemie GMBH, 1950 apud LEWTON-BRAIN, C. *Some notes on depletion gilding*. 1990. 17 f. Monografia. Disponível em: <<http://www.ganoksin.com/borisat/nenam/depletio.htm>>. Acesso em: 16 nov. 2001.

9 g de cloreto de sódio, NaCl.

5 g de alúmen  $KAl(SO_4)_2$ .

24 g de pó de tijolo.

Procedimento: Misturar os componentes e adicionar água destilada suficiente para formar uma pasta espessa, aplicar a pasta na superfície da peça. Aquecer até fundir os sais e depois lavar.

10s) Processo descrito por GRIMWADE (1999):

5 g de nitrato de potássio,  $KNO_3$ .

5 g de cloreto de sódio, NaCl.

10 g de sulfato ferroso,  $FeSO_4$ .

20 g de pó de tijolo.

Procedimento: Misturar os componentes e adicionar água destilada suficiente para formar uma pasta espessa, aplicar a pasta na superfície da peça. Aquecer até fundir os sais e depois lavar.

11s) Processo descrito por VON NEUMANN (1982):

2 partes de nitrato de potássio,  $KNO_3$ .

1 parte de cloreto de sódio, NaCl.

1 parte de alúmen,  $KAl(SO_4)_2$ .

Procedimento: Limpar a peça a ser tratada primeiramente em uma solução de 1 parte de ácido nítrico para 10 de água, enxaguar em água fervente, então mergulhar nos sais aquecidos até a fusão. Lavar e repetir quantas vezes forem necessárias.

#### 2.4.5.2 Processos em meios úmidos:

1u) Processo descrito por Maryon<sup>23</sup> (1984 apud LEWTON-BRAIN, 1990):

4 partes de nitrato de potássio,  $\text{KNO}_3$ .

2 partes de cloreto de sódio,  $\text{NaCl}$ .

1 parte de ácido clorídrico,  $\text{HCl}$ .

Procedimento: Moer os sais juntos, adicionar um pouco de água e aquecer. Adicionar então o ácido clorídrico, o que fará a mistura entrar em ebulição. A peça de ouro que foi previamente lavada em uma solução de lixívia é suspensa e imersa na mistura por um fio de platina por mais ou menos um minuto. Retira-se e lava-se em água. Repete-se o processo, adicionando-se água a solução, até que se obtenha a cor desejada.

2u) Processo descrito por Herbing<sup>24</sup> (1985 apud LEWTON-BRAIN, 1990):

2 partes de cloreto de sódio,  $\text{NaCl}$ .

4 partes de nitrato de sódio,  $\text{NaNO}_3$ .

3 partes de ácido clorídrico,  $\text{HCl}$ .

Procedimento: Essa formulação é indicada para ligas de ouro com teores acima de 14 Kt. Dissolver os sais em água depois aquecer até secar. Adicionar as 3 partes de ácido clorídrico, aquecer até ferver. A peça é suspensa e imersa na mistura fervente, agitada e conferida até que a cor desejada seja alcançada. É então lavada em água quente e em água fria.

3u) Processo descrito por Brepohl<sup>25</sup> (1978 apud LEWTON-BRAIN, 1990):

115 g cloreto de sódio,  $\text{NaCl}$ .

---

<sup>23</sup> MARYON, H. **Metalwork and enamelling**. 5th ed. New York: Dover. 1984. 335 p apud LEWTON-BRAIN, C. **Some notes on depletion gilding**. 1990. 17 f. Monografia. Disponível em: <<http://www.ganoksin.com/borisat/nenam/depletio.htm>>. Acesso em: 16 nov. 2001.

<sup>24</sup> HEBING, C. **Vergolden und bronzieren**. 14th ed. München: Verlag Georg D. W. Callwey, 1985 apud LEWTON-BRAIN, C. **Some notes on depletion gilding**. 1990. 17 f. Monografia. Disponível em: <<http://www.ganoksin.com/borisat/nenam/depletio.htm>>. Acesso em: 16 nov. 2001.

<sup>25</sup> BREPOHL, E. **Theorie und praxis des goldschmiedes**. 5th ed. Leipzig: VEB Fachbuchverlag, 1978. 560p. apud LEWTON-BRAIN, C. **Some notes on depletion gilding**. 1990. 17 f. Monografia. Disponível em: <<http://www.ganoksin.com/borisat/nenam/depletio.htm>>. Acesso em: 16 nov. 2001.

230 g de nitrato de potássio,  $\text{KNO}_3$ .

170 g de ácido clorídrico,  $\text{HCl}$ .

150 g de água.

Procedimento: Reagente indicado para ligas entre 50 e 80% de ouro. Misturar os sais, adicionar o ácido clorídrico, aquecer e agitar até total dissolução. Deixar a solução em ebulição por um minuto. A peça de ouro deverá ser limpa e aquecida um pouco, até formar uma camada de óxido preto na superfície, posteriormente é mergulhado na solução fervente e agitado dentro da mesma por aproximadamente três minutos.

4u) Processo descrito por Diebeners<sup>26</sup> (apud LEWTON-BRAIN, 1990):

115 g cloreto de sódio,  $\text{NaCl}$ .

230 g de nitrato de potássio,  $\text{KNO}_3$ .

170 g de ácido clorídrico,  $\text{HCl}$ .

Procedimento: Aquecer até que a mistura entre em ebulição. Imergir a peça na solução suspensa por um fio de platina por 3 – 5 minutos. Enxaguar e repetir quantas vezes forem necessárias.

5u) Processo descrito por Diebeners<sup>27</sup> (apud LEWTON-BRAIN, 1990):

100 g de nitrato de potássio,  $\text{KNO}_3$ .

65 g de cloreto de sódio,  $\text{NaCl}$ .

8 g de ácido clorídrico,  $\text{HCl}$ .

Procedimento: Misturar os sais com água até formar uma pasta, adicionar o ácido clorídrico. Aquecer até haver desprendimento de cloro. Pendurar a peça em um fio de platina fina, mergulhar na solução e movimentar por um minuto e meio, enxaguar, diluir a solução com um pouco de água, mergulhar novamente por dois minutos. Lavar numa solução de amônia diluída para neutralizar o ácido. Esse reagente é indicado para

---

<sup>26</sup> <sup>27</sup> DIEBENERS, W. *Werkstattrezepte für Graveure Gürtler, Galvaniseure und Stempelhersteller*.

Leipzig: Glas und Tuscher apud LEWTON-BRAIN, C. *Some notes on depletion gilding*. 1990. 17 f.

Monografia. Disponível em: <<http://www.ganoksin.com/borisat/nenam/depletio.htm>>. Acesso em: 16 nov. 2001.

ligas com mais de 50% de ouro, e cada solução deve ser usada somente uma vez.

6u) Processo descrito por Ganzenmüller<sup>28</sup> (1950 apud LEWTON-BRAIN, 1990):

3 partes de acetato de cobre,  $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ .

1 parte de sulfato ferroso,  $\text{FeSO}_4$ .

1 parte de nitrato de potássio,  $\text{KNO}_3$ .

1 parte de cloreto de amônia,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

10 partes de água

Procedimento: Não há descrição de procedimento. Mas é indicado para obter a cor verde avermelhada.

7u) Processo descrito por Ganzenmüller<sup>29</sup> (1950 apud LEWTON-BRAIN, 1990):

6 partes de nitrato de potássio,  $\text{KNO}_3$ .

2 partes de sulfato ferroso,  $\text{FeSO}_4$ .

1 parte de sulfato de zinco,  $\text{ZnSO}_4$ .

1 parte de alúmen,  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ .

10 partes de água

Procedimento: Não há descrição do procedimento. Mas é indicado para obter a cor verde.

8u) Processo descrito por Abbey<sup>30</sup> e Smith<sup>31</sup> (1968 e 1978 apud GRIMWADE, 1999)

100 g de nitrato de potássio,  $\text{KNO}_3$ .

50 g de cloreto de sódio,  $\text{NaCl}$ .

91,3 ml de ácido clorídrico,  $\text{HCl}$ .

45,7 ml água.

---

<sup>28</sup> <sup>29</sup> GANZENMÜLLER, W. *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie*. Weinbaum: Verlag Chemie GMBH, 1950 apud LEWTON-BRAIN, C. *Some notes on depletion gilding*. 1990. 17 f. Monografia. Disponível em <<http://www.ganoksin.com/borisat/nenam/depletio.htm>>. Acesso em: 16 nov. 2001.

<sup>30</sup> <sup>31</sup> ABBEY, S. *The Goldsmiths and silversmiths handbook*. 2nd ed. London: The Technical Press, 1968 e SMITH, E.A. *Working in precious metals*. Colchester: N.A.G. Press, 1978 apud GRIMWADE, M. The surface enrichment of carat gold alloys: depletion gilding. *Gold Technology*, London, n. 26, p. 16 – 23, July 1999.

Procedimento: Esse reagente é apresentado, na literatura, com duas diluições diferentes. Diluído com 45,7 ml e com 53.3 ml de água. A solução mais diluída é indicada para ligas de 14 e 18 Kt, a menos diluída para ligas com menor teor de ouro.

9u) Processo descrito por GRIMWADE (1999):

10 g de nitrato de potássio,  $\text{KNO}_3$ .

9 g de cloreto de sódio,  $\text{NaCl}$ .

5 g de alúmen, sulfato de alumínio e potássio,  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ .

Água

Procedimento: Misturar com água destilada para formar uma pasta espessa aplicada sobre as peças.

10u) Processo descrito por GRIMWADE (1999):

5 g de nitrato de potássio,  $\text{KNO}_3$ .

5 g de cloreto de sódio,  $\text{NaCl}$ .

10 g de sulfato ferroso,  $\text{Fe SO}_4$ .

Água destilada.

Procedimento: Misturar com água destilada para formar uma pasta espessa aplicada sobre as peças.

11u) Processo descrito por BOURDAIS [191-]:

3 partes de salitre, Nitrato de potássio,  $\text{KNO}_3$ .

1 parte de alúmen,  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ .

1 parte de sal marinho,  $\text{NaCl}$ .

Água .

Procedimento : Misturar todos os componentes. Aquecer até ferver. Mergulhar as peças a serem tratadas, mexendo-se constantemente durante 2 a 3 minutos. Lavar em uma solução de pedra ume e depois em água.

12u) Processo descrito por BOURDAIS (191-):

100 g Amoníaco líquido.

3 g Sal marinho, NaCl.

100 g Água.

Procedimento : Misturar todos os componentes. Aquecer até ferver. Mergulhar as peças a serem tratadas mexendo-se constantemente durante 2 a 3 minutos. Lavar em uma solução de pedra ume e depois em água.

13u) Processo descrito por VITIELLO (1988)

1 g Alúmen,  $KAl(SO_4)_2$ .

1 g Cloreto de Sódio, NaCl.

2 g Nitrato de Potássio,  $KNO_3$ .

8 g Água.

Procedimento : Preparar uma mistura dos produtos, reduzidos a pó, bem-misturados (que pode ser conservada em um vidro bem-fechado). Usar uma quantidade de pó correspondente a oito vezes o peso do objeto a ser tratado. O objeto deve ser limpo e desengraxado. Depois emergir o objeto suspenso por um fio de ouro puro ou platina, na solução em ebulição, à qual deve ser adicionada água para compensar o que se perde por evaporação. Para se acelerar o processo, pode-se aquecer o objeto ao rubro e depois mergulhá-lo na solução. Acréscimos de sal tendem a produzir um banho mais ativo. Retirar o objeto, lavar em água, imergir em álcool e enxugar com serragem.

#### 2.4.6 Procedimentos

Os procedimentos para aplicação dos reagentes encontram-se descritos, em algumas citações bibliográficas, de forma detalhada, em outras de forma muito simplificada, e, para alguns reagentes, não são citados.

As descrições encontradas foram então compiladas e sintetizadas em duas descrições de procedimentos, uma para reagentes secos e outra para reagentes úmidos.

#### 2.4.6.1 Procedimento para reagentes secos

Triturar e misturar os componentes.

Adicionar um pouco de água, até formar uma pasta.

Lavar e desengraxar as peças, a serem tratadas.

Envolver as peças a serem tratadas com a pasta preparada, ou mergulhar a peça na mistura, que, nesse caso, é preparada com consistência líquida.

Aquecer até secar e fundir a mistura ou deixar a peça na mistura fundida por um tempo que pode ser de alguns segundos até algumas horas.

Retirar do fogo e mergulhar em água ou em uma solução ácida, para retirar a camada de sais aderentes.

Pode-se repetir o processo até se atingir o resultado desejado.

Lavar com água.

Secar.

Polir.

#### 2.4.6.2 Procedimento para reagentes úmidos

Triturar os sais e dissolver no líquido, que pode ser água ou ácido.

Misturar os componentes que compõem a solução.

Aquecer a solução, às vezes até a ebulição.

Lavar e desengraxar as peças a serem tratadas.

Mergulhar as peças na solução, mantida aquecida ou não, por um espaço de tempo determinado, que pode variar de alguns segundos até várias horas.

Lavar com água.

Esse processo também pode ser repetido várias vezes.

Secar.

Polir.

### 2.4.7 Ligas

As jóias comercializadas no mercado mundial são confeccionadas com uma grande variedade de ligas. Em alguns países, como os integrantes do Reino Unido, comercializa-se o ouro, a prata, e a platina com controles de pureza, recebendo esses artigos, por punção, marcas características chamadas “hallmarks” feitas em escritórios credenciados, sendo também ilegal a comercialização de objetos de ouro, prata e platina que não possuam “hallmark”. A Figura 15 é a foto de um hallmark.



Figura 15 - Hallmark de 1985 para ouro padrão 750 (com a marca do escritório de ensaios – London Assay Office – LAO) (EVANS, 1991).

No Brasil, não existe órgão controlador da qualidade das peças confeccionadas com ligas de ouro. O mercado trabalha com uma relação de confiança entre fabricantes, comerciantes e o cliente final.

Para que esse trabalho tivesse uma maior abrangência, foi escolhida a liga reconhecidamente mais utilizada na indústria joalheira brasileira, comercialmente conhecida como “ouro amarelo”, da qual as principais características estão descritas abaixo (TAIMSALU, 1990).

- Descrição geral:** Liga ternária, ouro-prata-cobre, de 18 Kt.  
**Nome comercial:** “ouro amarelo”  
**Composição da liga:** 75 Au, 12,5 Ag, 12,5 Cu em peso.

<b>Propriedades físicas:</b> Cor:	amarela
Densidade:	15,45 g/cm <sup>3</sup>
Temperatura de fusão:	885 – 896°C

Tabela 4 - Propriedades mecânicas da liga: 75 Au – 12,5 Cu – 12,5 Ag:

Condições da liga	Conf. Fundido	Trab. Frio 20%	Trab. Frio 75%	Recozido 550°C-30min	Endurecido 280°C-60 mim
Dureza vickers Hv	170	190	225	150	230
Resistência a tração N/mm <sup>2</sup>		68	90	52	75
Limite de elasticidade N/mm <sup>2</sup>		50	85	35	60
Alongamento %		4	1,5	40	15

As Figuras 16, 17 e 18, mostram algumas características da microestrutura da liga conforme submetida a diversas condições de tratamento térmico e deformação mecânica.

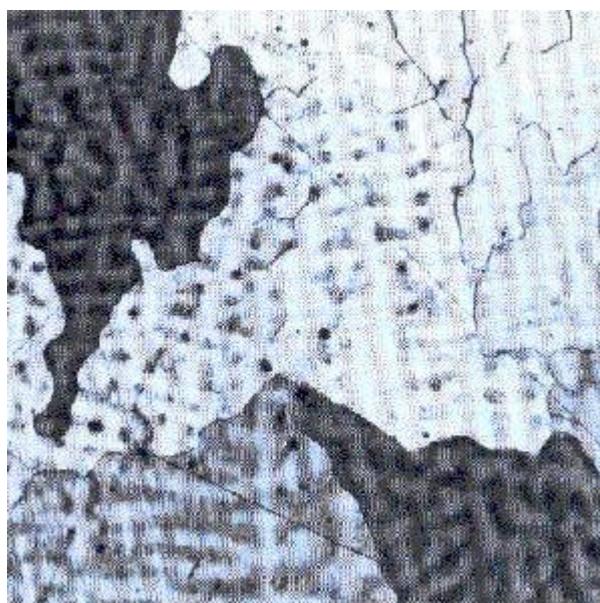


Figura 16 – Microestrutura da liga, 75 Au, 12,5 Ag, 12,5 Cu, como fundida. Aumento: 500 X

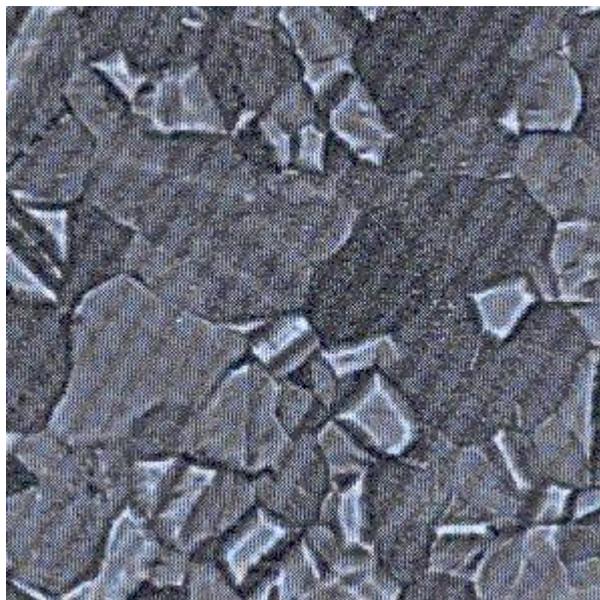


Figura 17 – Microestrutura da liga, 75 Au, 12,5 Ag, 12,5 Cu, trabalhada a frio 75% e recozida a 550° C por 30 min. Aumento 500X

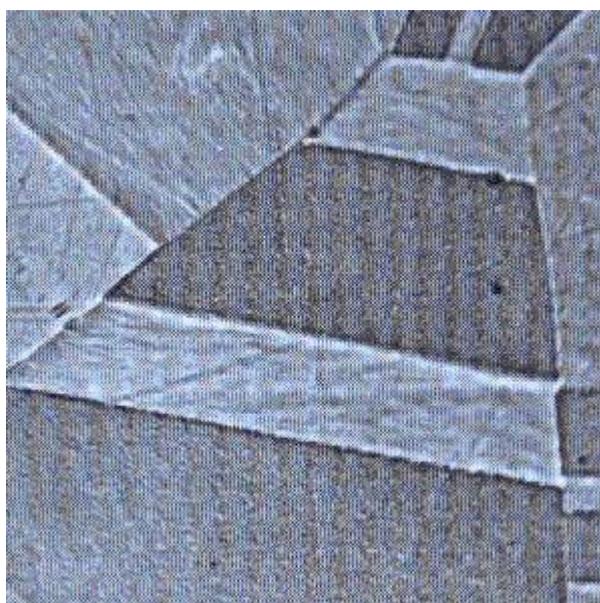


Figura 18 – Microestrutura da liga, 75 Au, 12,5 Ag, 12,5 Cu, trabalhada a frio 75% e recozida a 700° C por 30 min. Aumento 500X

### 3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

#### 3.1 PREPARAÇÃO DOS CORPOS-DE-PROVA

##### 3.1.1 Equipamentos utilizados para preparar a liga

###### 3.1.1.1 Cadinho

O cadinho utilizado, Figura 19, é de uso corrente em oficinas joalheria, denominado cadinho de cerâmica cinza. Com as seguintes dimensões externas: 80 X 80 X 30 mm com um poço de diâmetro  $\varnothing = 65$  mm e com profundidade 12 mm.



Figura 19 – Cadinho de cerâmica cinza, 80 x 80 x 30 mm.

###### 3.1.1.2 Suporte para cadinho

O cadinho é fixado em um suporte de aço, Figura 20, provido de um cabo em uma extremidade, e um dispositivo de fixação movido por uma mola, que se ajusta ao cadinho na outra, permitindo assim a manipulação do mesmo. A mola tende a fechar o dispositivo de fixação, ajustando-o ao cadinho, mantendo o mesmo fixo ao conjunto, e permitindo utilizar-se vários tamanhos de cadinho.



Figura 20 - Suporte para cadinho, mostrando o cadinho fixado em posição para uso.

### 3.1.1.3 Lingoteira

Lingoteira de ferro fundido, Figura 21, pesando 995 g, contendo três rasgos para formação de lingotes:

De um lado: um rasgo para formação de lingotes para chapa tendo 18mm de largura, 5mm de altura, 148mm de comprimento.

Do outro lado: dois rasgos para formação de lingotes para fio de seções de 5 X 6,7 mm e 5 X 5,5 mm. Os dois com comprimento de 143 mm.



Figura 21 - Lingoteira de ferro fundido.

### 3.1.1.4 Maçarico de bancada

Mostrado na Figura 22, é um maçarico leve, usado normalmente por joalheiros, ourives e protéticos para realizar soldas por brazagem. Projetado para trabalhar com GLP e ar atmosférico. Possui três queimadores intercambiáveis que, quando trocados, permitem variar sua capacidade térmica, através do tamanho da chama (dependendo da qualidade do GLP utilizado, estima-se atingir aproximadamente 1100° C).

Marca: Orca



Figura 22 - Maçarico de bancada (ORCA, 2002).

### 3.1.1.5 Maçarico de oxigênio

Mostrado na Figura 23, é um maçarico com maior volume de queima de gases e que desenvolve maior potência térmica e com maior temperatura de chama. Dispõe de vários queimadores de tamanhos diferentes, que trocados também permitem a variação do tamanho da chama, variando assim a capacidade térmica. Trabalhando com GLP e Oxigênio, (dependendo da qualidade do GLP) estima-se poder atingir aproximadamente 1400° C.

Marca: Record.

Modelo: MA

Bico queimador: Tamanho No 4



Figura 23 - Maçarico de Oxigênio (RECORD, 2002)

### 3.1.1.6 Balança

Balança analítica.

Marca: E.Mettler.

Modelo: B5.

### 3.1.2 Materiais utilizados

**Bórax:** Foi utilizado bórax comercial vendido em casa de fornitureiras.

**Álcool Etílico:** Álcool comercial.

**Ouro:** Foi adquirido em fornecedor tradicional de metais para o mercado de joalheria. É vendido como ouro mil sem certificado.

**Prata:** Foi adquirida em fornecedor tradicional de metais para o mercado de joalheria. É vendida como prata mil, sem certificado.

**Cobre:** Adquirido em barras redondas, de revendedor de metais, sob a especificação de “cobre eletrolítico”.

### 3.1.3 Preparação da liga

#### 3.1.3.1 Preparação dos metais

O cobre e a prata foram inicialmente laminados e cortado em pedaços, para facilitar a pesagem. O ouro, como foi fornecido em vários pedaços, foi todo fundido junto para possibilitar a homogeneização do metal, sendo posteriormente laminado e cortado em pedaços para possibilitar a pesagem.

A liga foi preparada com as seguintes quantidades de metal:

$$\text{Au} = 9,674 \text{ g}$$

$$\text{Ag} = 1,612 \text{ g}$$

$$\text{Cu} = 1,612 \text{ g}$$

Obtendo-se assim 12,898 g de liga.

#### 3.1.3.2 Preparação do cadinho

O cadinho foi aquecido em forno lentamente até 800°C, para eliminação de água e evitar que, com aquecimento provocado pelo maçarico, ocorressem trincas.

Depois de aquecido, foi retirado ainda quente, através de pinça e colocado no suporte. No cadinho ainda quente, foi colocado bórax (com cuidado, pois o bórax sofre uma reação de desidratação com expansão muito rápida) e distribuído por toda superfície do poço de fundição. Com auxílio do maçarico, continuou-se a aquecer para liquefazer o bórax e fazê-lo escorrer, recobrando toda superfície do poço de fundição.

Dessa forma, toda a superfície do cadinho, onde serão fundidos os metais para preparação da liga, foi revestida com uma película vítrea de bórax.

### 3.1.3.3 Fusão dos metais

Com o cadinho já frio, foram colocados os pedaços maiores de metal, no interior do poço do cadinho, e, por cima deles, os pedaços menores, utilizados para acertar o peso de cada componente da liga.

Com o maçarico de bancada, promoveu-se um leve aquecimento, de forma a fundir suavemente esses pequenos pedaços, para que ficassem aderidos aos pedaços maiores, evitando-se, assim, que fossem impelidos para fora do cadinho pelo maçarico de oxigênio.

Depois que todos os pedaços pequenos fundiram-se aos maiores, então foram levados ao aquecimento, com o maçarico de oxigênio, liquefazendo a mistura, que foi agitada movendo-se o cadinho, para homogeneização da liga.

Após a homogeneização, vazou-se a liga na lingoteira, obtendo-se assim um lingote, de dimensões: de 5,5 mm X 5 mm X 39,7 mm e peso: 12,89 g

## 3.1.4 Equipamentos usados para conformar os corpos-de-prova

### 3.1.4.1 Laminador

**Tipo:** Laminador de bancada, Figura 24.

**Marca:** “Coelho”.

**Modelo:** Manual.

**Rolos:** Com diâmetros de 55 mm, tendo uma superfície plana para laminação de chapas com largura de 59 mm de largura, e uma seqüência de canaletas para laminação de seções quadradas de lados, variando de aproximadamente 5 mm até 1mm.

**Avanço dos rolos:** Para cada volta do parafuso de regulagem, os rolos se aproximam: 1mm (podendo então se controlar facilmente avanços de 0,125 mm, ou menos).

Obs.: Esse laminador, foi modificado pelo autor do trabalho, tendo sido acrescentado um redutor e um motor elétrico para melhorar a capacidade operacional do mesmo.



Figura 24 - Laminador de Bancada (COELHO, 2002).

### 3.1.4.2 Trefilador

#### 3.1.4.2.1 Conjunto trefilador<sup>14</sup>

O sistema de trefila consta de um conjunto formado por uma estrutura de suporte, conjunto de tração, estrutura suporte da fieira e fieira.

O conjunto é ajustado em função do material a ser trefilado e da fieira a ser usada.

---

<sup>14</sup> O conjunto trefilador foi projetado pelo autor do trabalho não tendo por isso marca comercial.

### 3.1.4.2.2 Fieira

No mercado encontram-se disponíveis “placas fieiras” com vários desenhos de seção transversal do material a ser trefilado e fabricadas com diferentes materiais, como, aços ferramentas, aços rápidos, e as que têm somente as paredes dos furos confeccionadas com materiais especiais como metal duro (Widia) e diamante. O material da superfície do furo influi diretamente no acabamento dos fios obtidos,

A fieira utilizada, por possuir as paredes dos furos de trabalho, metal duro, proporciona um acabamento quase polido ao fio produzido, Figura 25.



Figura 25 - Fieira com furos revestidos de metal duro.

**Secção do material trefilado:** circular.

**Material da fieira:** aço com pastilhas de metal duro.

**Faixa de trabalho da fieira:** 2,8 mm à 1,00 mm, em passos de: 0,1 mm; de 1,00 à 0,50 mm, passo de 0,05 mm e de 0,50 à 0,030 mm passo de 0,025 mm.

### 3.1.5 Laminação e trefilação

O lingote obtido por fundição foi então laminado em secção quadrada até a obtenção de um fio quadrado de dimensão aproximada de 2,3 mm de aresta, sofrendo alívio de tensões (por 3 a 4 minutos em temperatura de 550° C), inicialmente entre avanços de rolos de 0,25 mm e posteriormente entre avanços de 0,5 mm.

Este fio foi preparado, para iniciar a passagem pela fieira, afinando-se, com uma lima, uma das suas pontas. Entre cada passagem foi feito, alívio de tensões, e nova ponta, e sendo também revestido com cera derretida com a função de lubrificar; até atingir o diâmetro de 1,70mm, obtendo-se assim um fio com 1,70mm de diâmetro.

Os recozimentos intermediários foram executados aquecendo-se com o maçarico de bancada até aproximadamente 500° C e depois resfriado em álcool etílico, o que produz uma superfície sem óxidos.

### 3.1.6 Corte dos corpos-de-prova

Desse fio foram cortados pedaços com 9mm de comprimento, obtendo-se corpos-de-prova cilíndricos de 1,70 mm de diâmetro por 9 mm de comprimento.

Depois de cortados, deu-se acabamento nas extremidades com lima agulha fina, obtendo-se assim os corpos-de-prova acabados, Figura 26.

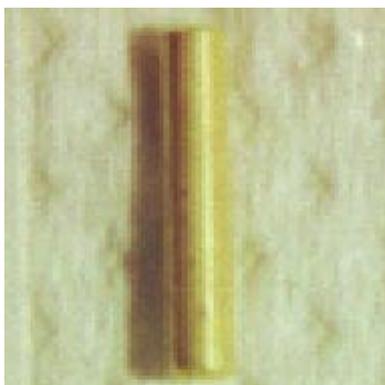


Figura 26 – Corpo-de-prova  $C = 9 \text{ mm}$   $\varnothing = 1,70 \text{ mm}$ .

## 3.2 REAGENTES

### 3.2.1 Seleção dos Reagentes

Inicialmente, após a coleta das descrições de processos de AQS, fez-se uma triagem, eliminando-se os reagentes que continham substâncias com nomes não-reconhecidos ou substâncias de origem vegetal ou animal.

Depois foram separados os AQS com reagentes úmidos (reagentes cujas substâncias são dissolvidas em água e são utilizados na forma líquida em temperaturas abaixo de 100°C) e os AQS com reagentes secos (reagentes que são utilizados em temperaturas acima de 100°C). Dentro desses grupos foram reunidos os reagentes com

composições semelhantes, escolhidos os mais representativos, e descartados os demais.

Finalmente foram escolhidos procedimentos de AQS que atenderam os seguintes requisitos:

- 1- Usassem compostos químicos de fácil aquisição e baixo custo.
- 2- Usassem procedimentos relativamente simples de serem executados e controlados.
- 3- Não necessitassem de equipamentos especiais.
- 4- Que pudessem ser usados de uma forma segura. (que com cuidados e equipamentos relativamente simples pudesse o operador estar preservado de intoxicação ou contaminação por produtos químicos).

O trabalho então se concentrou nos procedimentos com reagentes úmidos, visto que os procedimentos com reagentes secos são mais difíceis de se controlar, dependem muito da habilidade do operador, de substâncias químicas e de equipamentos não-padronizados como pó de tijolo ou cadinhos porosos.

Entre os procedimentos com reagentes úmidos, foram selecionados os que possuíam reagentes com composição que abrangessem o maior espectro possível das substâncias selecionadas.

Obtiveram-se assim, os reagentes relacionados na Tabela 5, onde cada linha representa uma formulação. O símbolo ¥ foi usado onde não havia a especificação exata da quantidade, nos dois casos ,reagente **9u** e **10u**, usou-se 10 ml de água..

Tabela 5 - Reagentes selecionados e composições.

Reagentes	Composição							
	H Cl	Na Cl	K NO <sub>3</sub>	Na NO <sub>3</sub>	KAl (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Zn SO <sub>4</sub>	Fe SO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O
<b>2u</b>	3 partes	2 partes	-	4 partes	-	-	-	-
<b>3u</b>	170 g	115 g	230 g	-	-	-	-	150 g
<b>5u</b>	8 g	65 g	100 g	-	-	-	-	-
<b>7u</b>	-	-	6 partes	-	1 parte	1 parte	2 partes	10 partes
<b>9u</b>	-	9 g	10 g	0	5 g	-	-	¥
<b>10u</b>	-	5 g	5 g	-	-	-	10 g	¥

### 3.2.2 Preparação dos reagentes

As substâncias que compõem os reagentes selecionados, por serem sais usados como fertilizantes, são facilmente encontrados no comércio.

Os reagentes foram preparados conforme as formulações ou nas mesmas proporções com quantidades menores, como no caso dos reagentes **3u** e **5u**.

Os componentes químicos, após serem pesados em balanças de pratos comuns para laboratório, foram triturados finamente e colocados em copos Becker, onde foram depois solubilizados com o componente líquido. No caso dos reagentes **2u** e **5u**, um pouco mais de água foi adicionada para garantir a solubilização dos sais e, para acelerar a dissolução, os reagentes foram aquecidos.

### 3.3 EQUIPAMENTO PARA ENSAIOS

Os ataques foram feitos em tubos de ensaios imersos em banho-maria com controle de temperatura. O recipiente de banho-maria foi mantido aquecido por meio de um aquecedor elétrico, e a temperatura foi controlada por intermédio de um controlador “Robertshaw” e detectada por um termopar imerso no banho.

Esse recipiente foi mantido cheio de água onde permaneceram os tubos de ensaio com os corpos-de-prova.

O equipamento de banho-maria, desenvolvido para os ensaios foi executado usando-se uma base de aquecimento elétrico sobre o qual foi colocado, em contacto térmico, um recipiente de alumínio com as paredes laterais isoladas termicamente do meio ambiente.

O recipiente de alumínio foi preenchido com água, na qual foi imerso o termopar “J” (Fe Co) do controlador de temperatura 0 a 300° C “Robertshaw”.

Nesse recipiente foram colocados então os tubos de ensaio de aproximadamente 15 cm<sup>3</sup>, com os corpos-de-prova, e preenchidos com reagentes, Figura 27.

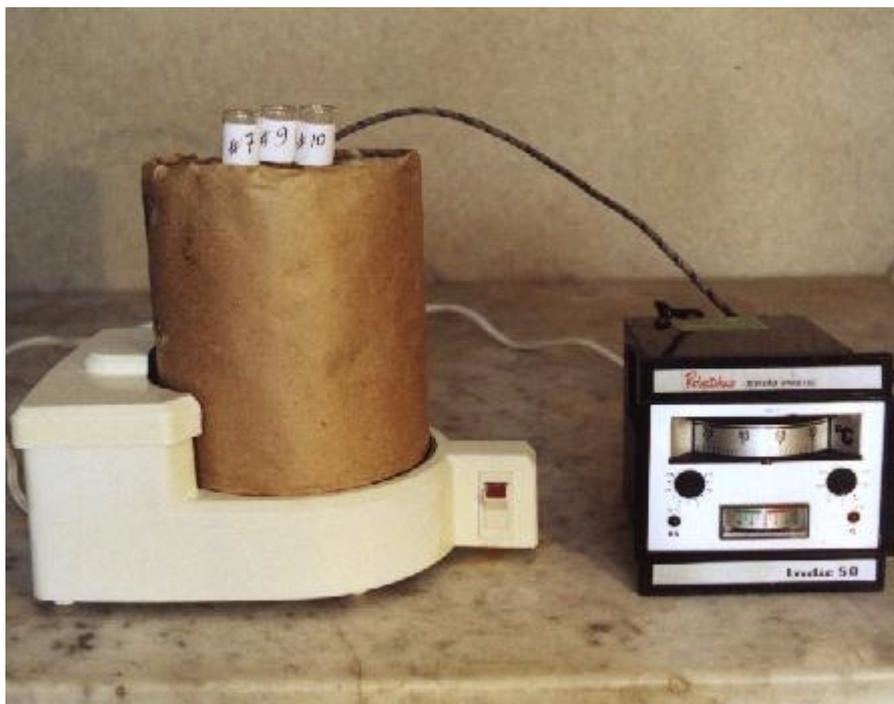


Figura 27 - Equipamento de banho-maria.

Para diminuir as perdas por evaporação, os vãos entre os tubos de ensaio foram preenchidos com espuma de poliuretano.

### 3.4 ENSAIOS

Foram feitas quatro séries de ensaios:

#### 3.4.1 Primeira Série

Os corpos-de-prova foram atacados por imersão nos reagentes de composições **2u, 3u, 5u, 7u, 9u, 10u** da Tabela 5, durante 3 horas, na temperatura ambiente.

#### 3.4.2 Segunda Série

Os corpos-de-prova foram atacados por imersão nos reagentes de composições **7u, 9u, 10u** da Tabela 5, durante 6 horas, sob temperatura de 80 - 95 ° C.

### 3.4.3 Terceira Série

Os corpos-de-prova foram atacados por imersão nos reagentes de composição **7u, 9u, 10u** da Tabela 5, durante 50 horas, sob temperatura de 55 – 60°C.

### 3.4.4 Quarta Série

Os corpos-de-prova foram atacados por imersão nos reagentes de composição **7u, 9u, 10u** da Tabela 5, durante 400 horas, sob temperatura de 55 – 60°C.

## 3.5 EXAME METALOGRÁFICO

### 3.5.1 Embutimento

O embutimento foi feito com resina baquelita. Devido às pequenas dimensões dos corpos-de-prova, os mesmos foram fixados através de cola rápida sobre pequenas bases de cobre para facilitar mantê-los na posição correta durante o embutimento, Figura 28.

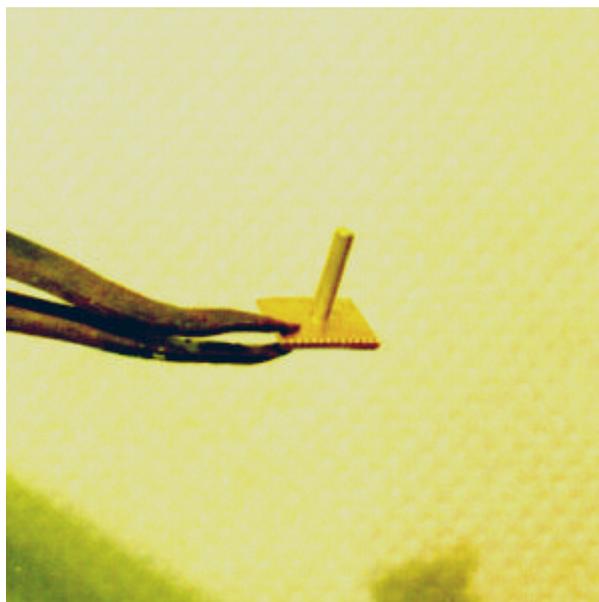


Figura 28 – Corpo-de-prova fixado na base de cobre para embutimento.

### **3.5.2 Lixamento grosseiro**

Após o embutimento, aplicou-se lixamento com lixa grossa -100- na lixadeira elétrica, de discos, “Struers –Knuth Rotor” lubrificada com água em abundância, a fim de removermos a base de cobre do corpo-de-prova.

### **3.5.3 Lixamento fino**

O lixamento fino foi feito na lixadeira manual “Struers” com lixas de carbetto de silício na seguinte seqüência 320, 400, 600, 1000, 1500, também com água em abundância para facilitar a remoção dos resíduos do lixamento.

O lixamento fino foi feito com movimentos lentos e com pressão relativamente baixa sobre a lixa. Entre as trocas de lixas, foi tomado o cuidado especial de se fazer uma lavagem muito boa do corpo-de-provas, para se eliminar as partículas deixadas pela lixa anterior. Por fim, quando terminado o lixamento, foi feita limpeza com ultrassom usando-se acetona como solvente.

A limpeza é muito importante em todo o processo, pois, como a liga estudada é de baixa dureza, com muita facilidade, partículas residuais de lixamento penetram na superfície que está sendo trabalhada.

### **3.5.4 Polimento**

O polimento foi feito na politriz “Struers DP-100” de disco com rotação de 300 RPM (como essa rotação estava um pouco acima da recomendada, 150 RPM foi utilizada a parte mais central do disco, onde a velocidade tangencial era menor). Foram usados panos para polimento de fabricação AROTEC, modelo – DBM, - próprios para uso com alumina, impregnados com pasta de alumina de 1  $\mu\text{m}$ .

### **3.5.5 Ataque**

O ataque nas, amostras polidas, foram feitos com água régia aquecida (aprox 80° C), durante um tempo de 10 a 15 segundos.

### 3.5.6 Micrografias

As micrografias, com objetivo de se constatar a presença da camada modificada, foram tiradas com equipamentos do Laboratório de análise de Imagens do departamento de materiais da FEG. Foi usado o microscópio NIKON modelo EPI PHOT-200, com câmara digital fabricada pela Diagnostic Instruments Inc. Model #: 4.2. No microcomputador foram usados os seguintes softwares: para salvar a foto da câmara: SPOT- Version 3.5 for Windows da Diagnostic Instruments, Inc; para dimensionar e colocar as escalas, Image-Pro Plus Version 4.5.1.22 for Windows da Media Cybernetic, Inc.

## 3.6 ANÁLISE POR EDS E MEV

### 3.6.1 Equipamentos

Foram utilizados os equipamentos do CTA/IAE/AMR/LEF, constando de Microscópios Eletrônicos de Varredura - Marca LEO, modelo 435 VPi, com operação em pressão variável, acoplado a analisador por Energia Dispersiva de Raios-X; Marca ZEISS, modelo DSM 950, com operação em vácuo normal Marca Leica, modelo S 430 I, Figura 29.



Figura 29 - Microscópios Eletrônicos de Varredura acoplado a analisador por Energia Dispersiva de Raios-X.(CTA/AMR, 2002)

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

Comparando-se as descrições de AQS encontradas na literatura, observou-se que alguns reagentes de composições semelhantes possuíam processos de aplicação diferentes e, por outro lado, reagentes de composições diferentes apresentavam processos de aplicação semelhantes. Disto concluiu-se que não havia um vínculo muito forte entre reagentes e procedimentos e que poderiam ser adotados reagentes e procedimentos mais convenientes para atender as condições de trabalho desejadas.

Em função disto, selecionaram-se os reagentes compostos de substâncias de custo mais baixos, mais fáceis de serem adquiridas e menos tóxicas e os processos mais fáceis de serem executados e controlados. Assim, depois dos reagentes terem sido selecionados, escolheu-se como procedimento, aplicá-los na forma de soluções líquidas aquosas, ao invés de pós, pastas, sais fundidos, etc., em faixas de temperatura controladas, já que na forma líquida é mais fácil de homogeneizarem-se os reagentes, manter um bom contacto entre a peça a ser submetida ao AQS e o reagente e também de manter-se a temperatura dentro de intervalos especificados.

Com os cuidados observados na preparação, obtiveram-se reagentes perfeitamente homogeneizados.

Os corpos-de-prova, após sofrerem o processo de AQS, foram examinados inicialmente por exame metalográfico, no qual pode-se identificar a camada de composição alterada e posteriormente por MEV e EDS para então se avaliar melhor a espessura e composição destas camadas.

### 4.2 ANÁLISES

#### 4.2.1 Primeira Série

Durante a **Primeira Série**, os corpos-de-prova foram atacados pelos reagentes **2u, 3u, 5u, 7u, 9u, e 10u**, por 3 horas na temperatura ambiente. Os corpos-de-prova

imersos nos reagentes **2u**, **3u** e **5u** sofreram ataque intenso e aparentemente muito rápido o que provocou a formação de uma camada superficial irregular e aparentemente porosa, mas principalmente escura, perdendo o aspecto amarelado metálico da liga, como pode ser visto na Figura 30.

Como o fenômeno ocorreu com os reagentes **2u**, **3u** e **5u**, que possuíam HCl nas suas composições, supõe-se que a presença do HCl é responsável pelo ocorrido.

Foram encontrados alguns processos da AQS que descrevem esta ocorrência, sugerindo que a peça deva ser aquecida para haver a fusão desta camada superficial a fim de se restaurar a homogeneidade da liga. Como, para se fazer este aquecimento, é necessário conhecimento de técnicas específicas e experiência do operador, os reagentes **2u**, **3u** e **5u** foram descartados, pois estes ataques foram considerados inadequados para os propósitos deste trabalho.



Figura 30 – Corpos-de-prova após ataque com reagentes: **2u**, **3u** e **5u**. Aumento: 10X.

As superfícies dos corpos-de-prova atacadas pelos reagentes **7u**, **9u**, e **10u** ficaram mais uniformes, de aspecto mais homogêneo e mantiveram a cor amarela metálica na superfície dos corpos-de-prova, visto na Figura 31.

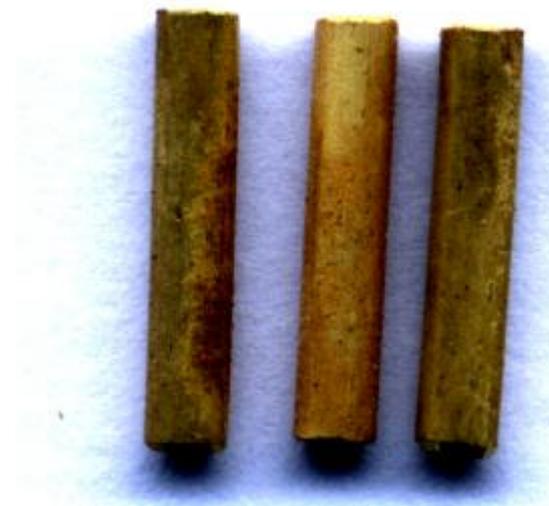


Figura 31 – Corpos-de-prova atacados com os reagentes **7u**, **9u** e **10u**.

A Figura 32 é uma micrografia obtida de um corpo-de-prova sem “AQS” para servir de referência.

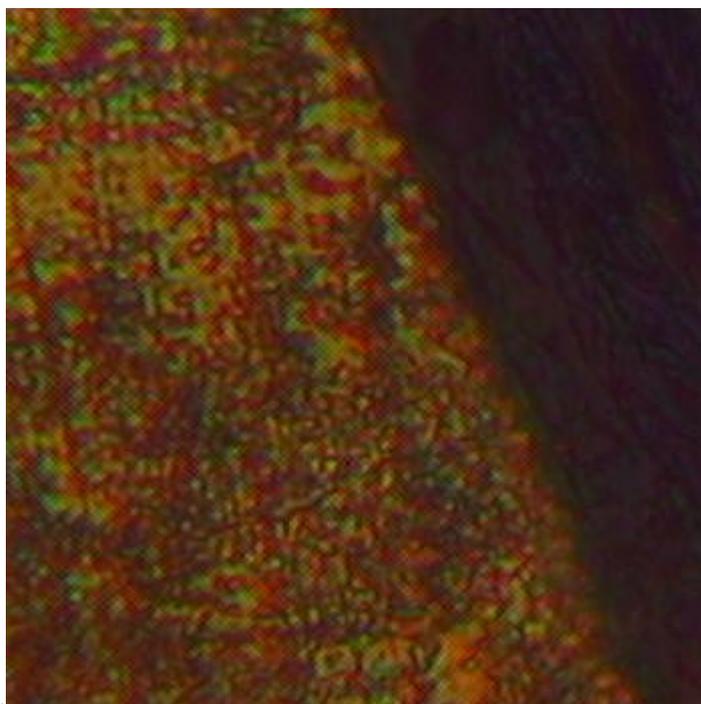


Figura 32 - Corpo-de-prova sem decapagem e sem AQS. Aumento: 1000X.

Os corpos-de-prova atacados com os reagentes **7u**, **9u** e **10u** apresentaram uma camada de composição alterada entre 1 e 3  $\mu\text{m}$ . O reagente **7u** produziu uma camada

de aproximadamente  $1\ \mu\text{m}$ , como pode ser observado na Figura 33, o reagente **9u**,  $3\ \mu\text{m}$ , veja Figura 34, e o reagente **10u**,  $2\ \mu\text{m}$ , veja Figura 35.

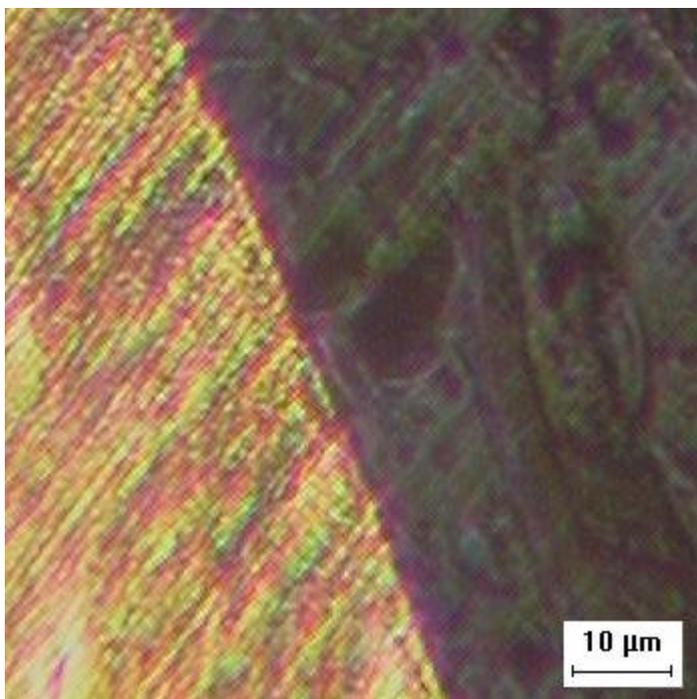


Figura 33 - Corpo-de-prova após AQS **Primeira Série**, atacado pelo reagente **7u** por 3 horas, temp. ambiente. Aumento: 1000X.

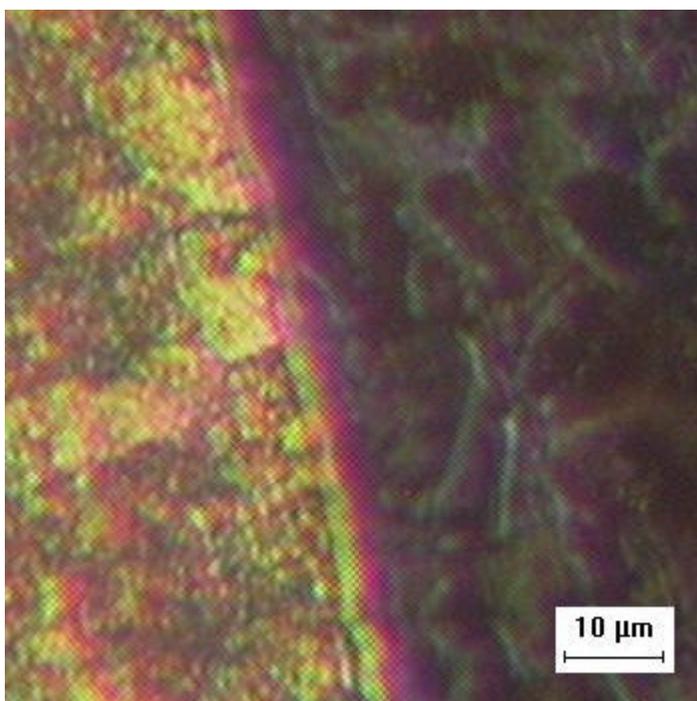


Figura 34 - Corpo-de-prova após AQS **Primeira Série**, atacado pelo reagente **9u** por 3 horas, temp. ambiente Aumento: 1000 X.

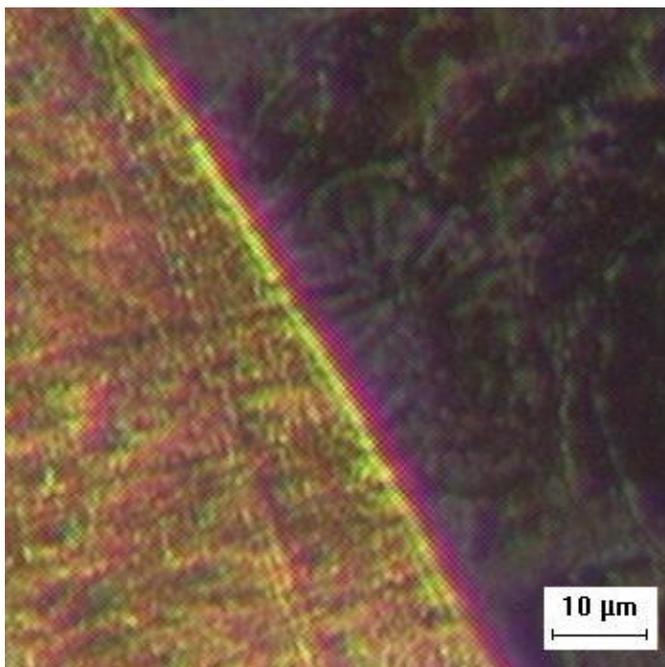


Figura 35 - Corpo-de-prova após AQS **Primeira Série**, atacado pelo reagente **10u** por 3 horas, temp. ambiente. Aumento: 1000 X.

Estes corpos-de-prova submetidos a exames por EDS revelaram, na superfície, alterações na composição da liga, apresentando uma redução significativa do percentual de cobre, e conseqüentemente o aumento do teor de ouro e prata conforme Tabelas 6, 7, 8.

Tabela 6 – Resultado da análise por EDS da composição da liga do corpo-de-prova, atacado pelo reagente **7u - Primeira Série**, em função da distância da superfície.

Reagente <b>7u-Primeira Série</b>			
DISTANCIA DA BORDA μm	Cu	Ag	Au
800	12,34	13,58	74,08
400	12,34	13,58	74,08
200	12,34	13,58	74,08
100	10,95	14,00	75,05
50	11,71	14,41	73,87
20	10,89	13,96	75,15
Superfície	2,23 – 2,58	19,35 - 19,18	78,43 - 78,24

Tabela 7 – Resultado da análise por EDS da composição da liga do corpo-de-prova, atacado pelo reagente **9u- Primeira Série**, em função da distância da superfície.

<b>Reagente 9u-Primeira Série</b>			
DISTANCIA DA BORDA $\mu\text{m}$	Cu	Ag	Au
800	12,20	13,20	74,53
400	10,50	13,69	75,81
200	11,47	14,25	74,28
100	10,38	13,71	75,91
50	11,07	13,31	75,61
20	10,97	14,57	74,46
Superfície	2,02 – 2,50	17,50 - 17,52	80,48 - 79,99

Tabela 8 – Resultado da análise por EDS da composição da liga do corpo-de-prova, atacado pelo reagente **10u - Primeira Série**, em função da distância da superfície.

<b>Reagente 10u - Primeira Série</b>			
DISTANCIA DA BORDA $\mu\text{m}$	Cu	Ag	Au
800	11,57	13,68	74,76
400	11,60	13,97	74,43
200	11,44	14,61	73,96
100	11,33	13,69	74,98
50	11,71	13,95	74,34
20	9,43	14,96	75,61
Superfície	2,23 – 2,24	20,02 - 18,78	77,75 - 78,98

Com a retirada significativa do cobre, estes reagentes sinalizaram convergir para os resultados esperados, porém as espessuras avaliadas por microscopia óptica, entre 1 e 3  $\mu\text{m}$ , foram consideradas ainda muito finas, comparando-se com a espessura de um revestimento feito por eletrodeposição, que tem entre 15 e 20  $\mu\text{m}$ , em objetos considerados de boa qualidade. Portanto se objetivou atingir uma camada modificada por AQS com espessura aproximada de 20  $\mu\text{m}$ .

#### 4.2.2 Segunda Série

Na **Segunda Série**, foram aplicados novamente os reagentes **7u**, **9u**, e **10u**, com elevação da temperatura para faixa entre 80 e 95 ° C e do tempo de ataque para 6 horas. Era esperado obterem-se camadas com espessura maior, devido à maior atividade do reagente, decorrente do aumento da temperatura, e também do aumento do tempo de exposição, mas o que se observou foram resultados semelhantes aos obtidos pela **Primeira Série**, na qual as condições de ataques haviam sido menos severas. Aparentemente o aumento da temperatura não contribuiu para facilitar as reações assim como também provocou um efeito inibidor das reações.

No ataque com reagente **7u** formou-se uma camada de espessura aproximada de 2  $\mu\text{m}$ , mas de aspecto não muito distinto do resto da peça, aparentando que houve o AQS, mas que ele não removeu um percentual significativo dos elementos liga, Figura 36.

Com ataque do reagente **9u** obteve-se uma camada de espessura também em torno de 2  $\mu\text{m}$ , mas com uma tonalidade mais distinta do núcleo da peça, aparentando ter havido uma remoção mais acentuada dos elementos liga, Figura 37.

O ataque com reagente **10u** produziu também uma camada pouco espessa e descontínua, observando-se em alguns pontos uma penetração maior, Figura 38.

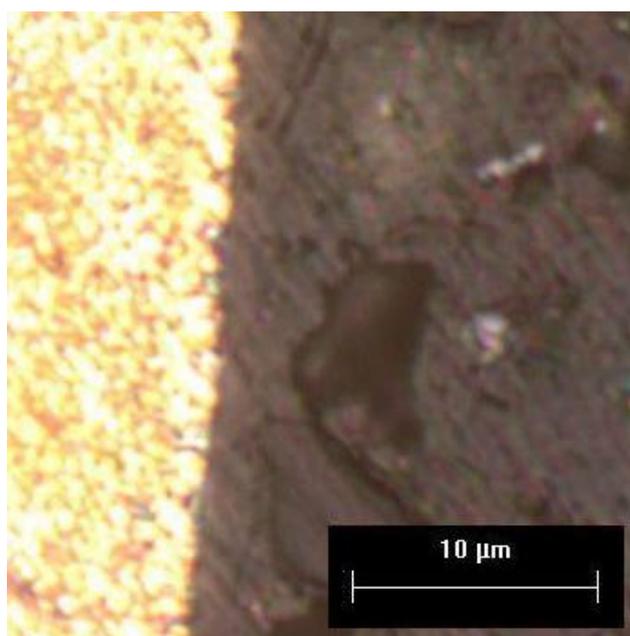


Figura 36 - Corpo-de-prova após AQS **Segunda Série**, atacado pelo reagente **7u**, por 6 horas, temp 80-90° C. Aumento: 1000 X.

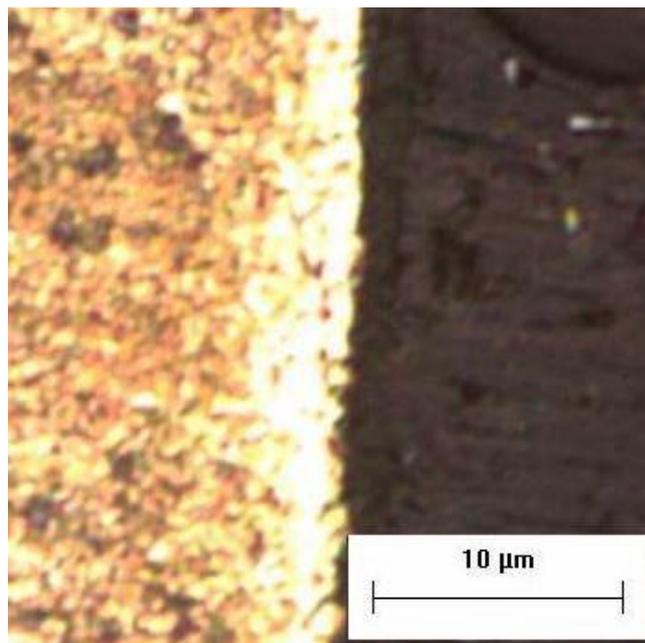


Figura 37 - Corpo-de-prova após AQS **Segunda Série**, atacado pelo reagente **9u**, por 6 horas, temp 80-90° C. Aumento: 1000 X.

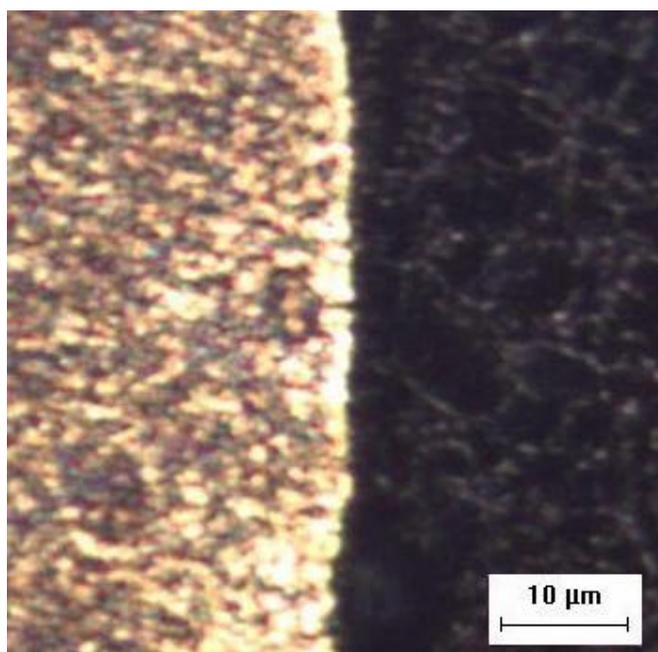


Figura 38 - Corpo-de-prova após AQS **Segunda Série**, atacado pelo reagente **10u** por 6 horas, temp 80-90° C. Aumento: 500 X.

Com os corpos-de-prova da **Segunda Série** não foram feitas análises no MEV, por se ter encontrado resultados muito semelhantes aos obtidos na **Primeira Série**.

### 4.2.3 Terceira Série

Como o aumento da temperatura não causou um aumento significativo nas espessuras das camadas obtidas, voltou-se a trabalhar novamente com temperaturas mais baixas, mas por intervalos de tempo maiores. Escolheu-se, então, trabalhar alguns graus C acima da temperatura ambiente, para se facilitar o controle, visto que os ensaios foram executados em uma época em que a temperatura ambiente apresentava uma variação muito grande, durante as 24 horas do dia, passando de 32° C, durante o dia, para 12° C, durante a madrugada. Na **Terceira Série**, os corpos-de-prova foram então atacados pelos reagentes de composições **7u**, **9u**, **10u**, da Tabela 5, durante 50 horas, sob temperatura entre 55° e 60° C.

Decorridas as 50 horas, cada corpo-de-prova foi cortado em duas partes aproximadamente iguais, sendo que uma das partes foi levada para análise, e a outra voltou a ser imersa nos respectivos reagentes para prosseguir o AQS.

Os resultados dos ataques nos três corpos-de-prova foram muito semelhantes, provocando a formação de uma camada muito fina, difícil de ser detectada por meios ópticos. Somente a fina camada obtida pelo ataque do reagente **10u** pode ser visualizada, Figura 41.

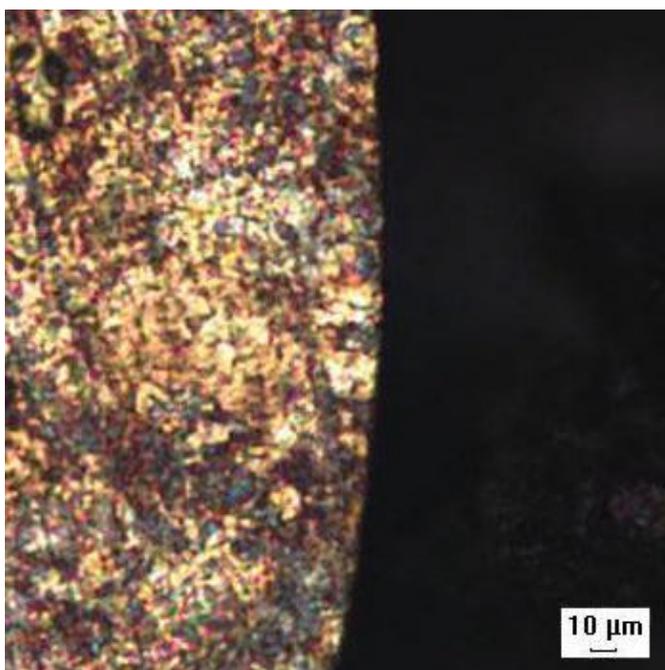


Figura 39 - Corpo-de-prova após AQS **Terceira Série**, atacado pelo reagente **7u** por 50 horas, temp. 55-60° C. Aumento: 100 X.

Tabela 9 – Resultado da análise por EDS da composição da liga do corpo-de-prova, atacado pelo reagente **7u- Terceira Série**, em função da distância da superfície.

Reagente <b>7u- Terceira Série</b>			
DISTANCIA DA BORDA $\mu\text{m}$	Cu	Ag	Au
80	10,69	13,70	75,61
65	10,38	14,45	75,17
50	10,48	13,84	79,68
35	10,25	14,84	74,91
20	8,32	30,02	61,66
5	9,97	15,06	74,97

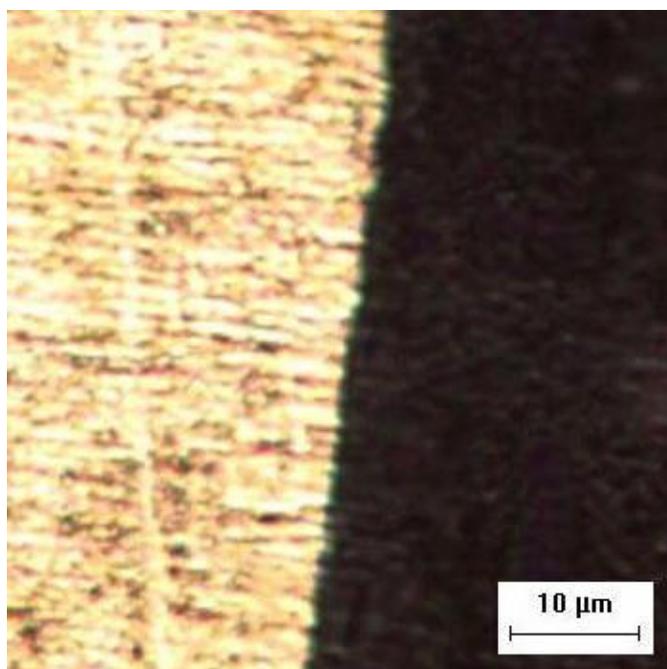


Figura 40 - Corpo-de-prova após AQS **Terceira Série**, atacado pelo reagente **9u** por 50 horas, temp. 55-60° C. Aumento: 500 X.

Tabela 10 – Resultado da análise por EDS da composição da liga do corpo-de-prova, atacado pelo reagente **9u - Terceira Série**, em função da distância da superfície.

Reagente <b>9u - Terceira Série</b>			
DISTANCIA DA BORDA $\mu\text{m}$	Cu	Ag	Au
80	11,22	13,94	74,84
65	11,61	13,52	74,87
50	13,09	13,17	73,80
35	12,07	13,15	74,78
20	10,66	14,07	75,27
5	10,04	13,50	76,46

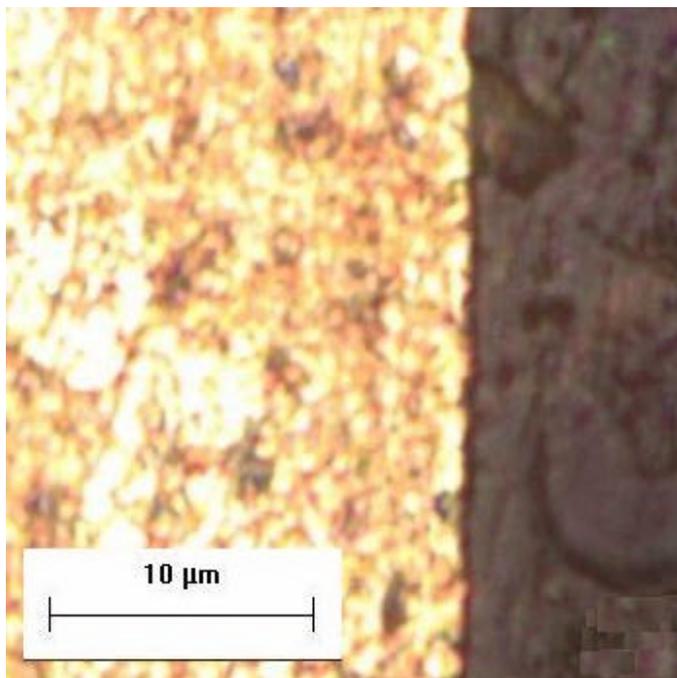


Figura 41 - Corpo-de-prova após AQS **Terceira Série**, atacado pelo reagente **10u** por 50 horas, temp. 55-60° C. Aumento: 1000 X.

Tabela 11 – Resultado da análise por EDS da composição da liga do corpo-de-prova, atacado pelo reagente **10u - Terceira Série**, em função da distância da superfície.

Reagente <b>10u - Terceira Série</b>			
DISTANCIA DA BORDA $\mu\text{m}$	Cu	Ag	Au
80	11,63	13,93	74,44
65	12,46	12,49	75,05
50	11,36	14,26	79,39
35	11,01	13,42	75,57
20	10,28	14,69	75,3u
5	11,17	12,90	75,95

Pode-se verificar pelos dados das Tabelas 9, 10 e 11 que as possíveis alterações das camadas superficiais não foram detectadas pelo exame EDS, pois o primeiro ponto analisado foi a 5  $\mu\text{m}$  da borda, local não atingido pelo ataque na **Terceira Série**.

#### 4.2.4 Quarta Série

A **Quarta Série** foi continuação da **Terceira Série**, pois, após as 50 horas de exposição, que constituía o tempo de exposição estabelecido para a **Terceira Série**, foram retiradas as amostras para análise, voltando os corpos-de-prova a serem imersos em seus respectivos reagentes, mantendo-se a temperatura no intervalo entre 55 e 60 ° C, até totalizarem 400 horas de exposição.

Nesta Série, o reagente **7u** produziu uma camada de AQS de aproximadamente 2 µm também não muito definida, veja Figura 42; e, por não atingir a profundidade de 5 µm, que foi a distância da borda em que foi feita a primeira leitura, também não foi detectada pela análise de EDS, como se pode verificar na Tabela 12.

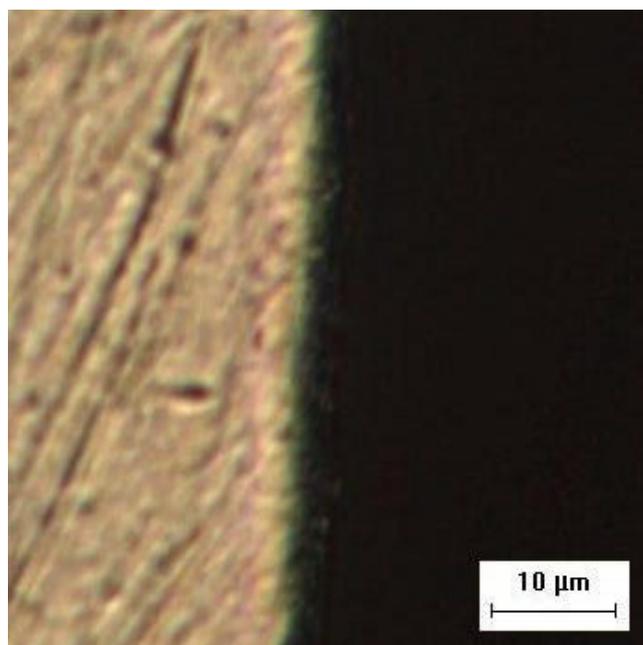


Figura 42 - Corpo-de-prova após AQS **Quarta Série**, atacado pelo reagente **7u** por 400 horas, temp. 55-60° C. Aumento: 500 X.

Tabela 12 – Resultado análise por EDS da composição da liga do corpo-de-prova, atacado pelo reagente **7u - Quarta Série**, em função da distância da superfície.

Reagente <b>7u - Quarta Série</b>			
DISTANCIA DA BORDA µm	Cu	Ag	Au
80	10,40	15,06	74,54
65	11,82	13,64	74,54
65	11,15	14,53	74,32
35	11,34	13,37	75,29
20	10,38	19,54	70,43
5	11,55	13,50	75,95

Já o reagente **9u** produziu uma camada bastante pronunciada, que não aparece de forma muito clara na micrografia mostrada na Figura 43, mas que aparece de forma muita bem definida nas fotos obtidas por MEV, Figuras 44 e 45.

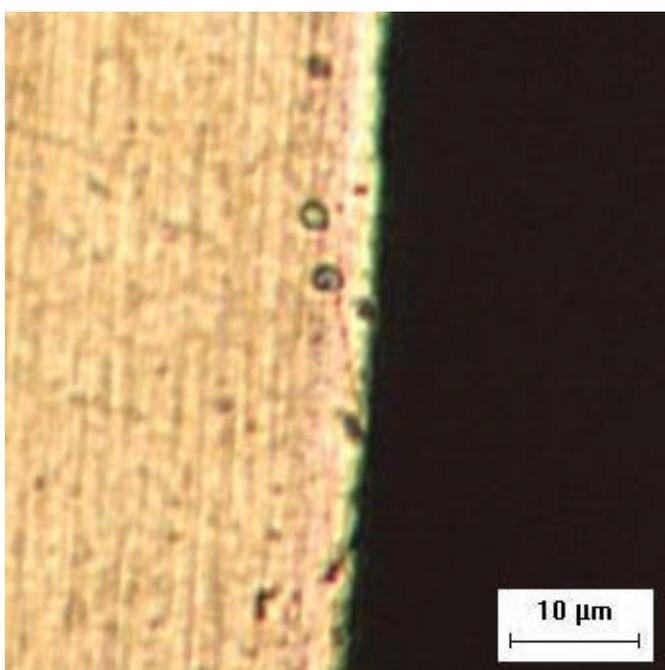


Figura 43 - Corpo-de-prova após AQS **Quarta Série**, atacado pelo reagente - **9u** por 400 horas, temp. 55-60° C. Aumento: 500 X.

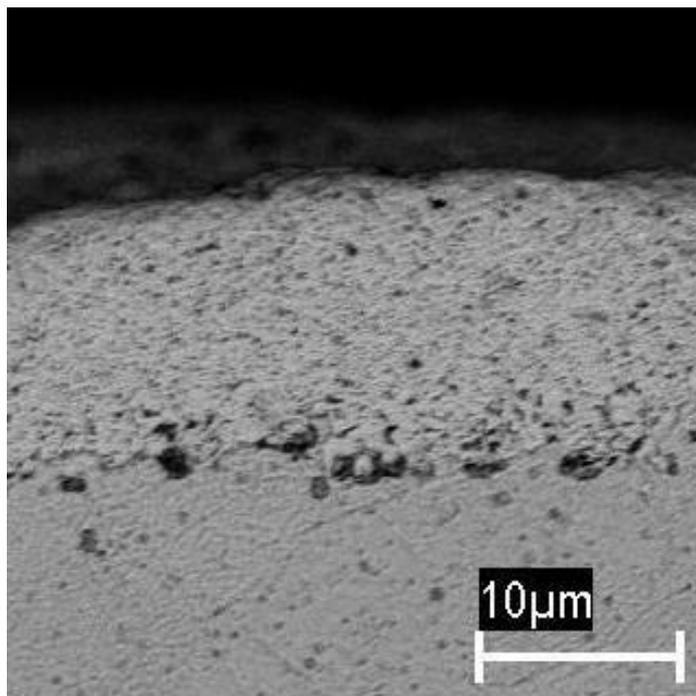


Figura 44 – Corpo-de-prova após AQS **Quarta Série**, atacado pelo reagente **9u** por 400 horas, temp. 55-60° C. Micrografia obtida por MEV.

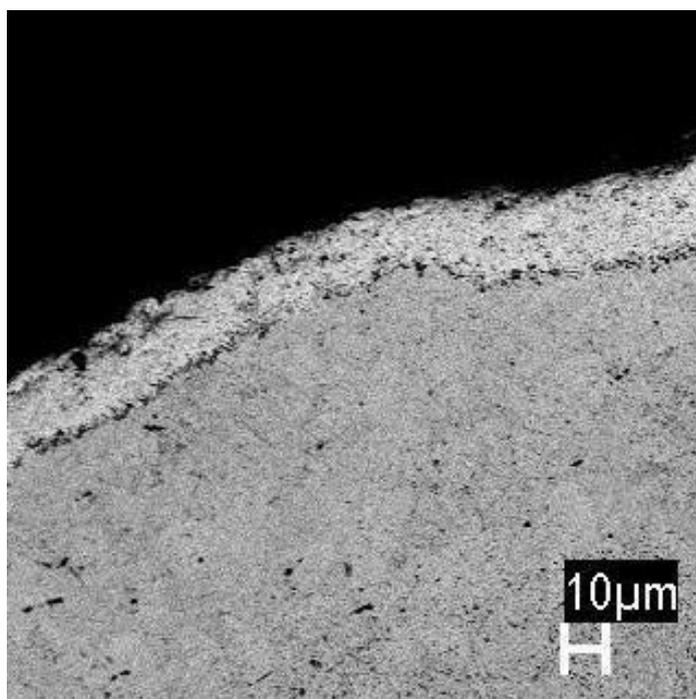


Figura 45 - Corpo-de-prova após AQS **Quarta Série**, atacado pelo reagente - **9u**, por 400 horas, temp. 55-60° C. Micrografia obtida por MEV.

Esta camada obtida ultrapassou a espessura de 20 µm e é composta de praticamente só de ouro como mostra a análise de EDS, Tabela 13. As Figuras 44, 45 mostram também

irregularidades superficiais que podem ser indicativos de porosidades devido à retirada de átomos de cobre e prata.

Tabela 13 – Resultado da análise por EDS da composição da liga do corpo-de-prova, atacado pelo reagente **9u- Quarta Série**, em função da distância da superfície.

Reagente <b>9u - Quarta Série</b>			
DISTANCIA DA BORDA $\mu\text{m}$	Cu	Ag	Au
80	11,69	13,12	75,19
65	10,09	14,71	75,20
50	11,09	13,71	75,20
35	9,53	14,75	75,72
20	0	0	100,00
5	0	0	100,00

O reagente **10u** produziu uma camada de AQS também bastante pronunciada, sendo observável após lixamento e sem ataque químico, como pode ser visto na Figura 46; nesta micrografia pode-se claramente avaliar a espessura da camada como maior que 20  $\mu\text{m}$ , que foi o valor estabelecido como objetivo a ser atingido.

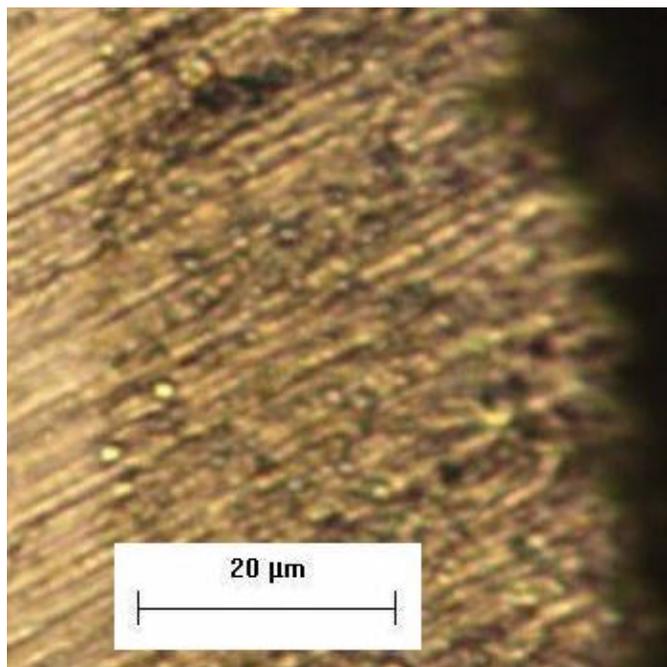


Figura 46 - Corpo-de-prova após AQS **Quarta Série**, atacado pelo reagente - **10u** por 400 horas, temp. 55-60° C. Aumento: 500 X.

As Figuras 47 e 48 mostram esta mesma região após ataque químico com água régia onde aparece claramente a camada que sofreu AQS. O fato de a camada ter composição diferente, como pode ser visto na Tabela 14, é o motivo da coloração diferente que se destaca na micrografia.

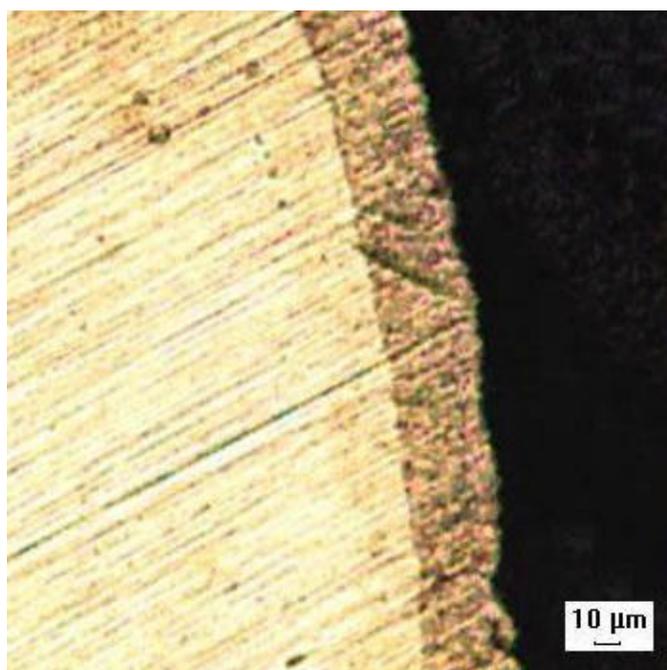


Figura 47 - Corpo-de-prova após AQS **Quarta Série**, atacado pelo reagente - **10u** por 400 horas, temp. 55-60° C. Aumento: 100 X.

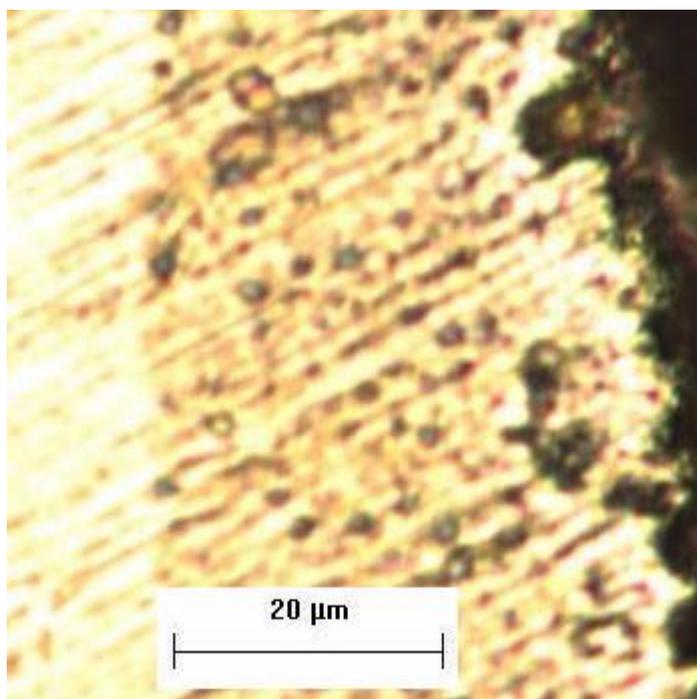


Figura 48 - Corpo-de-prova após AQS **Quarta Série**, atacado pelo reagente - **10u** por 400 horas, temp. 55-60° C. Aumento: 500 X.

As fotos obtidas por MEV, Figuras 49 e 50 mostram também claramente a camada que sofreu AQS, e, nestas fotos, pode-se identificar uma camada maior que 50  $\mu\text{m}$ , como pode ser visto na Figura 50. Na análise feita por EDS, Tabela 14, observa-se que até à distância de 35  $\mu\text{m}$  da borda foi removido todo cobre remanescendo porém uma quantidade significativa de prata.

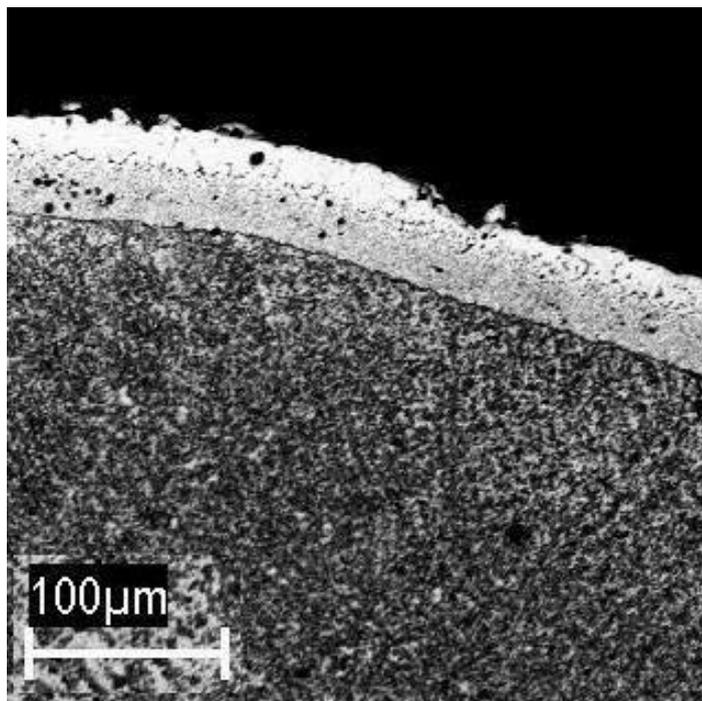


Figura 49 - Corpo-de-prova após AQS **Quarta Série**, atacado pelo reagente **10u** por 400 horas, temp. 55-60° C. Micrografia obtida por MEV.

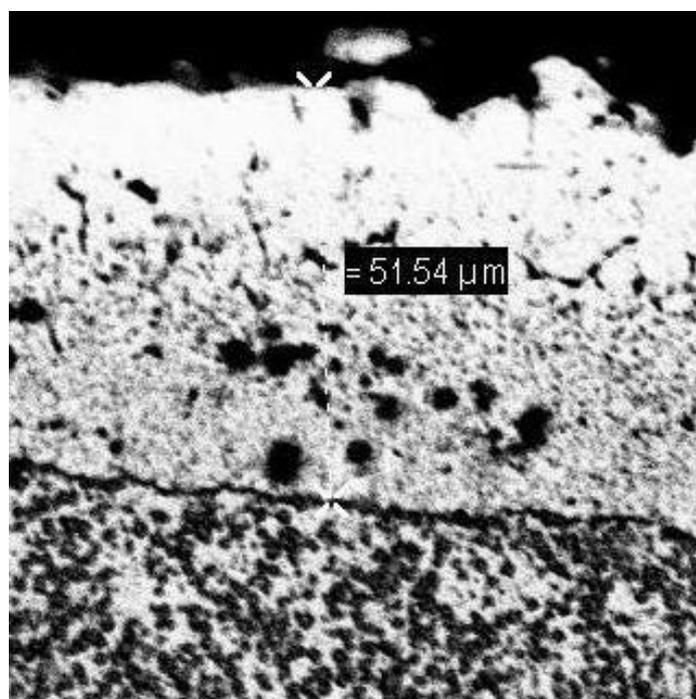


Figura 50 - Corpo-de-prova após AQS **Quarta Série**, atacado pelo reagente - **10u** por 400 horas, temp. 55-60° C. Micrografia obtida por MEV.

As Figuras 49 e 50 também mostram irregularidades na superfície que podem ser indicativas de porosidades provocadas pelos átomos removidas.

Tabela 14 – Resultado da análise por EDS da composição da liga do corpo-de-prova, atacado pelo reagente **10u - Quarta Série**, em função da distância da superfície.

Reagente <b>10u-Quarta Série</b>			
DISTANCIA DA BORDA $\mu\text{m}$	Cu	Ag	Au
80	11,72	13,74	74,53
65	12,88	13,69	73,43
50	9,54	16,26	74,19
35	0	9,81	90,19
20	0	14,07	84,98
5	0	9,47	90,53

É também interessante observar, nas Figuras 40 e 50, variações na aparência da camada AQS, existindo uma camada externa de aparência mais clara e uma camada interna mais escura sugerindo que a camada externa tenha uma composição mais homogênea e uma camada interna com uma composição menos homogênea, talvez menos densa e com porosidade.

O reagente **9u** difere do **10u** pela presença de  $\text{K Al (SO}_4)_2$  e pela ausência de  $\text{Fe SO}_4$ , sugerindo que o  $\text{K Al (SO}_4)_2$  seja o responsável pela remoção da prata.

O reagente **10u** mostrou-se pouco eficiente na remoção dos átomos de prata, sendo por isto indicado para ligas Au-Cu quando se desejar uma superfície de coloração amarela, com alto teor de ouro, ou quando se quiser retirar somente o cobre de uma liga ternária Au – Ag – Cu, deixando na superfície uma camada formada por uma liga amarela esverdeada composta de Au e Ag.

## 5 CONCLUSÕES

Em função dos resultados obtidos para ataques químicos seletivos, aplicados em uma liga de 75% Au, 12,5% Ag, 12,5% Cu pode-se concluir:

1) Os reagentes **2u**, **3u**, **5u**, contendo ácido clorídrico, são muito agressivos, ou seja, atacam com uma velocidade muito alta, o que provoca a formação de uma camada heterogênea de aspecto escuro.

2) Os reagentes **7u**, **9u**, **10u**, compostos somente de sais, reagem de forma mais lenta.

3) As reações mais lentas produzem camadas com aspectos mais homogêneos, compatíveis com acabamentos polidos.

4) Controlando-se a composição e concentração dos reagentes e o tempo de ataque pode-se controlar a composição das camadas obtíveis.

5) O processo AQS pode produzir uma camada com espessura comparável aos processos de eletrodeposição.

6) O reagente **7u** (solução aquosa contendo  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{Zn SO}_4$ ,  $\text{Fe SO}_4$  não produziu resultados satisfatórios com o procedimento utilizado.

7) O reagente **10u** (solução aquosa contendo  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ ) foi eficiente para remover o cobre tendo pouca atuação na remoção da prata.

8) O reagente **9u** (solução aquosa contendo  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{Fe SO}_4$ ) foi tão eficiente na remoção do cobre como na remoção da prata.

9) Nenhum dos reagentes experimentados se mostrou eficiente na remoção somente da prata.

10) O tempo deixado para a camada atingir a espessura desejada foi muito longo (400 horas), tendo inclusive a espessura da camada ultrapassado a dimensão esperada. Certamente em tempos entre 50 e 400 h sejam obtidas espessuras intermediárias.

11) O processo AQS permite obterem-se peças com custo e qualidade intermediária entre peças maciças e as obtidas por eletrodeposição.

## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Dos resultados obtidos neste estudo, sugere-se:

- 1) Otimizar a composição dos reagentes **9u** e **10u**.
- 2) Identificar outros reagentes de composições diferentes que removam principalmente a prata, da liga Au Cu Ag.
- 3) Utilizar reagente **10u** com ligas Au-Cu (várias composições) e otimizar espessura em função do tempo e da temperatura.
- 4) Utilizar reagente **9u** com ligas Au – Cu – Ag e otimizar espessura em função do tempo e da temperatura.
- 5) Utilizar reagente **10u** com ligas Au – Cu – Ag e otimizar espessura em função do tempo e da temperatura.
- 6) Avaliar a contribuição dos outros sais, Na Cl, K NO<sub>3</sub>, na remoção dos metais promovida pelos reagentes **10u** e **9u**.
- 7) Identificar o mecanismo químico que se desenvolve neste processo e trabalhar na identificação de ligas de outros metais que possam ser submetidas ao mesmo tratamento.

## REFERÊNCIAS

BOURDAIS, M. **Mil e um segredos de oficinas**. Tradução de Carlos Calheiros 15 ed. Lisboa: Livraria Bertrand. 287p. [191-].

BRINGAS, J.E.; WAYMAN, M.L. **Metals Red Book: Nonferrous Metals**. Edmonton: CASTI Publishing Inc, 1996. 760p.

BRITISH MUSEUM. Disponível em: <http://www.thebritishmuseum.ac.uk/gr/grnoacq.html>. Acesso em: 18 dez. 2002.

CANSECO, E. D. **Metalurgia del oro y de la plata**. Lima: Universidad Nacional de Ingeniería, 1974. 178p.

COELHO, MÁQUINAS. Disponível em: <http://www.maquinascoelho.com.br/>. Acesso em: 03 jan. 2003.

CORTI, C. W. Assaying of gold jewellery: Choice of technique. **Gold Technology**, London, n. 32, p. 20 – 30, Summer 2001.

CORTI, C. W. Strong 24 carat golds: The metallurgy of micro alloying. **Gold Technology**, London, n. 33, p. 27 – 36, Winter 2001.

CTA/AMR. Disponível em: <http://www.sismetra.cta.br/LabVarred.html>. Acesso em: 04 de dez. 2002.

ETRUSCAN JEWELLERY. Disponível em: <http://www.mysteriousetruscans.com/art/jewels.html> Acesso em: 18 dez. 2002.

EVANS, D.W. Assaying and hallmarking in London. **Gold Technology**, London, n. 3, p. 2 – 8, Jan. 1991.

FRICKER, S. P. Medical uses of gold compounds: past, present, and future. **Gold Bulletin**, London, v. 29, n. 2, p.53 – 60, 1996.

GRIMWADE, M. Technology needs in the developing markets. **Gold Technology**, London, n. 17, p. 2 – 10, Oct. 1995.

GRIMWADE, M. The 15th Santa Fe Symposium on jewellery manufacturing technology. **Gold Technology**, London, n. 33, p. 18 – 25, winter 2001.

GRIMWADE, M. The surface enrichment of carat gold alloys: depletion gilding. **Gold Technology**, London, n. 26, p. 16 – 23, July 1999.

HUMPSTON, G. The essential role of gold in the fabrication of microwave electronics systems. **Gold Bulletin**, London, v.32 n.3, p. 75 – 79, 1999.

HUMPSTON, G.; JACOBSON, D. M. A new high strength gold bond wire. . **Gold Bulletin**, London, v. 25, n 4, p. 132 - 145, 1992.

LEWTON-BRAIN, C. **Some notes on depletion gilding**. 1990. 17 f. Monografia. Disponível em: <http://www.ganoksin.com/borisat/nenam/depletio.htm>. Acesso em: 16 nov. 2001.

METAL finishing for guidebook directory. 38th ed. Westwood: Metals and Plastics Publ. 1970.

MUSEUM UNIVERSITY OF PENNSYLVANIA. Disponível em: <http://www.museum.upenn.edu/SitioConte/Container/default.htm>. Acesso em: 16 dez. 2002.

NASA. Disponível em: <http://www.thespaceplace.com/nasa/spinoffs.html> Acesso em: 18 dez. 2002.

OKINAKA, Y.; HOSHINO, M. Some recent topics in gold plating for electronics applications. **Gold Bulletin**, London, v.31 n.1, p. 03 – 13, 1998.

ORCA LTDA, METALURGICA. Disponível em: <http://www.metalorca.com.br/>. Acesso em: 03 jan. 2003.

POUGH, F. H. **A field guide to rocks and minerals**. 5th ed. Boston: Houghton Mifflin Company, 1996. 396 p.

RAJAGOPAL, I.; RAJAN, K.S.; RAJAGOPALAN, S.R. Gold plating of critical components for space applications: challenges and solutions. **Gold Bulletin**, London, v. 25, n 2, p. 55 - 66, 1992.

RECORD S.A., FABRICA DE MANOMETROS. Disponível em : <http://www.recordsa.com.br/macsa.htm>. Acesso em: 03 jan. 2003.

SANGHA, S P. S.; HARISSON, M. R.; JACOBSON, D. M. New low temperature high carat gold solders and their application. **Gold Technology**, London, v. 19, p.7 – 10, 1996.

TAIMSALU, P. An introduction to data on gold alloys. **Gold Technology**, London, v.1, p.2 – 18, 1990.

THOMPSON, D. New advances in gold catalysis Part I **Gold Bulletin**, London, v.31 n. 4, p.111 – 118, 1998.

TOMB, THE RIGOLINI-GALASSI. Disponível em: <http://www.ou.edu/class/ahi4163/files/reg5>. Acesso em: 16 dez. 2002.

VATICANO MUSEO. Disponível em: <http://1982.75.1/www1/vaticano/ET1-Etrusco.html>> Acesso em: 18 dez. 2002.

VITIELLO, L. **Oreficeria moderna: técnica pratica**. 4 ed. Milão: Editore Ulrico Hoepli, 1988. 705 p.

VON NEUMANN, R. **The design and creation of Jewelry**. 3rd ed. Iola: Krause Publication, 1982. 321 p.