



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE RECURSOS
NATURAIS DA AMAZÔNIA

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE LIGAS DE OURO APLICADAS AO
SETOR JOALHEIRO NO ESTADO DO PARÁ

Raimunda Figueiredo da Silva Maia

2014



Programa de Pós-Graduação em Engenharia
de Recursos Naturais da Amazônia

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE LIGAS DE OURO APLICADAS AO SETOR JOALHEIRO NO ESTADO DO PARÁ

Raimunda Figueiredo da Silva Maia

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia, PRODERNA/ITEC, da Universidade Federal do Pará, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia de Recursos Naturais.

Orientadores: José Antônio Silva Souza
Fernando Antônio de Sá

Belém

Junho de 2014

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE LIGAS DE OURO APLICADAS AO
SETOR JOALHEIRO NO ESTADO DO PARÁ**

Raimunda Figueiredo da Silva Maia

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE RECURSOS NATURAIS DA AMAZÔNIA (PRODERNA/ITEC) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ COMO PARTE DOS REQUISITOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM ENGENHARIA DE RECURSOS NATURAIS.

Aprovada por:

Prof. Dr. José Antônio da Silva Souza
(PRODERNA /ITEC/UFPA-Orientador)

Prof. Dr. Fernando Antônio de Sa
(PRODERNA/ITEC/UFPA-Orientador)

Profa. Dra. Maria Clara Felippini Ierardi
(FEM/UNICAMP-Membro Externo)

Profa. Dra. Célia Marina de Alvarenga Freire
(FEM/UNICAMP-Membro Externo)

Prof. Dr. Eduardo Magalhães Braga
(FEM/ITEC/UFPA-Membro)

Prof. Dr. Roberto de Freitas Neves
(FEQ/ITEC/UFPA-Membro)

BELÉM, PA - BRASIL

JUNHO DE 2014

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

Maia, Raimunda Figueiredo da Silva, 1955-
Obtenção e caracterização de ligas de ouro
aplicadas ao setor joalheiro no estado do Pará
/ Raimunda Figueiredo da Silva Maia. - 2014.

Orientador: José Antonio da Silva Souza;
Coorientador: Fernando Antonio de Sa.
Tese (Doutorado) - Universidade Federal do
Pará, Instituto de Tecnologia, Programa de
Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais
da Amazônia, Belém, 2014.

1. Ligas de ouro. 2. Fundição. 3.
Colorimetria. 4. Recursos Naturais. I. Título.

CDD 22. ed. 669.9622

“Fé é acreditar e acreditar é que transforma”

AGRADECIMENTOS

A DEUS fonte de vida. A Virgem de Nazaré fonte de inspiração cotidiana para as mulheres paraenses.

Ao Prof. Dr. José Antônio da Silva Souza, pela forma competente com que orienta este trabalho.

Ao Prof. Dr. Fernando Antônio de Sá, pela constante disponibilidade e competência em repassar os conhecimentos metalúrgicos, eliminando minhas dúvidas, apoiando e incentivando.

Ao meu esposo, Roberto, por estar sempre ao meu lado compartilhando a superação das dificuldades e a vibração das vitórias.

Às amigas Rayssa Luana e Letícia Lira pela colaboração nos experimentos e na edição; e minha sobrinha Carolina Maués pela colaboração na edição.

À Prof^a. Augusta Maria Felipe pela presença constante em ouvir meus lamentos.

À Universidade Federal do Pará pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia

À FINEP, SEBRAE à FADESP, e pela concessão da matéria-prima através do projeto Tecnologia Aplicada à Produção de Joias.

As instituições de pesquisa que disponibilizaram equipamentos de análise.

Aos ourives Argemiro, Marcelo, José Raimundo e Camila por compartilharem comigo suas oficinas para a preparação da liga ouro – alumínio.

Aos amigos do PRODERNA e a todas as pessoas que contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho.

Resumo da Tese apresentada ao PRODERNA/UFPA como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Engenharia de Recursos Naturais (D. Eng.)

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE LIGAS DE OURO APLICADAS AO SETOR JOALHEIRO NO ESTADO DO PARÁ

Raimunda Figueiredo da Silva Maia

Junho/2014

Orientadores: José Antonio da Silva Souza e Fernando Antonio de Sá

Área de Concentração: Uso e Transformação de Recursos Naturais

O ouro e suas diversas ligas tem maior aplicação como adorno em peças de joalheria, mas o ouro puro não apresenta dureza necessária para essa utilização. Por essa razão é geralmente endurecido com outros metais. Foram obtidas quatro (4) ligas de ouro, sendo (1) um intermetálico Au-20%Al de cor violeta e três (3) de coloração usual na fabricação de joias (Au-25%Ag – verde claro, Au-12,5%Cu – vermelha Au-12,5%Ag-12,5%Cu – amarela). Propõe-se introduzir o uso do intermetálico e a melhoria na produção de ligas para setor joalheiro por meio da elaboração e caracterização das propriedades óticas, estruturais e mecânicas. Foram obtidas no Laboratório de Materiais da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal do Pará (UFPA) e a liga Au-20%Al foi produzida nas oficinas de microprodutores do estado do Pará. As propriedades estruturais foram analisadas por meio de microscopia ótica (MO) e eletrônica de varredura (MEV). A partir das análises foi revelada estrutura celular dendrítica para as ligas Au-25%Ag e Au-12,5%Cu, estrutura dendrítica para a liga Au-12,5%Ag-12,5%Cu e estrutura celular para a liga Au-20%Al. As propriedades mecânicas foram obtidas através de ensaios de microdureza Vickers, verificando-se a maior dureza na liga Au-20%Al, intermetálico do tipo AX₂. As propriedades óticas observadas por meio de ensaios de colorimetria, utilizando-se colorímetro, onde se evidenciaram espectros de luz visível dentro da faixa de cor violeta (Au-20%Al), amarelo esverdeada (Au-25%Ag), vermelho (Au-12,5%Cu), e amarelo (Au-12,5%Ag-12,5%Cu).

Abstract of Thesis presented to PRODERNA/UFPA as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Natural Resources Engineering (D.Eng.)

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF GOLD ALLOYS APPLIED TO
INDUSTRY JEWELERS IN THE STATE OF PARÁ

Raimunda Figueiredo da Silva Maia

June/2014

Advisors: José Antonio da Silva Souza and Fernando Antonio de Sá

Research Area: Use and Transformation of Natural Resources

Gold has main application as adornment in jewelry pieces but in its pure state doesn't have the hardness required for this use, being generally fused with other metals to form alloys. The aim of this research was to elaborate and characterize optical, structural and mechanical properties of gold alloys and introduce the use of intermetallic Au-20% Al, seeking to improve the production of jewelry industry. Four (4) gold alloys were prepared: one (1) intermetallic Au-20% Al violet colored and three (3) with usual coloration in jewelry manufacture (Au-25% Ag - light green, Au-12,5% Cu - red, Au-12,5% Ag-12,5% Cu - yellow). Au-20% Al alloy was produced in microproducers of the state of Pará workshops, while the others were fused in Materials Laboratory of Chemical Engineering School in Federal University of Pará (UFPA). The structural properties were analyzed by optical microscopy (OM) and scanning electron microscopy (SEM). The results revealed dendritic cell structure for Au-25% Ag and Au-12,5% Cu alloys, dendritic structure for Au-12,5% Ag-12,5% Cu alloy and cellular structure for Au-20% Al alloy. The mechanical properties were obtained through Vickers microhardness tests, evidencing the highest hardness for Au-20% Al alloy, intermetallic of AX_2 type. The optical properties evaluated by colorimetric tests showed visible light spectrum in the range from violet color (Au-20% Al), greenish yellow (Au-25% Ag), red (Au-12,5% Cu) and yellow (Au-12,5% Ag-12,5% Cu)

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO.....	17
1.1 MOTIVAÇÃO E OBJETIVO.....	17
1.2 ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO.....	22
CAPÍTULO 2 – REVISÃO DA LITERATURA E ESTADO DA ARTE.....	23
2.1 METAIS PUROS.....	23
2.1.1 Cobre.....	24
2.1.2 Prata.....	25
2.1.3 Ouro.....	26
2.1.4 Alumínio.....	27
2.2 MATERIAIS METÁLICOS.....	28
2.2.1 Microestruturas de solidificação.....	28
2.2.2 Ligas metálicas.....	29
2.2.3 Ligas de ouro para joalheria.....	30
2.2.4 Cor das ligas de ouro para joalheria tradicional.....	31
2.2.5 Compostos intermetálicos.....	33
2.3 DIAGRAMA DE FASES.....	37
2.3.1 Diagrama de fases ouro-prata.....	37
2.3.2 Diagrama de fases ouro-cobre.....	38
2.3.3 Diagrama de fases ouro-prata-cobre.....	41
2.3.3.1 Diagrama de fases prata-cobre.....	42
2.3.4 Diagrama de fases ouro-alumínio.....	44
2.4 COR.....	48
2.4.1 Tipos de cones.....	50
2.4.2 Modelo de cor CIELAB.....	55
2.4.3 Calculando a diferença de cor.....	57
2.5 MICRODUREZA.....	58
CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	60
3.1 MATÉRIAS-PRIMAS.....	60
3.2 EQUIPAMENTOS UTILIZADOS.....	61

3.3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	62
3.3.1 Preparação dos binários Au-Ag e Au-Cu.....	63
3.3.2 Preparação do binário Au-Al.....	64
3.3.3 Preparação do ternário Au-Ag-Cu.....	65
3.3.4 Caracterização química e microestrutural.....	66
3.3.5 Ensaio de dureza.....	67
3.3.6 Ensaio de colorimetria.....	67
CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	68
4.1 OBTENÇÃO DAS LIGAS.....	68
4.1.1 Sistema binário Au-Ag.....	68
4.1.2 Sistema binário Au-Cu.....	68
4.1.3 Sistema binário Al ₂ Au.....	69
4.1.4 Sistema ternário Au-Cu-Ag.....	72
4.2 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E MICROESTRUTURAL.....	73
4.2.1 Composição química dos metais.....	73
4.2.2 Composição química e microestrutura das ligas.....	73
4.2.2.1 Liga binária Au-Ag.....	74
4.2.2.2 Liga binária Au-Cu.....	76
4.2.2.3 Liga ternária Au-Cu-Ag.....	77
4.2.2.4 Liga binária Al ₂ Au.....	79
4.3 MICRODUREZA.....	83
4.4 COLORIMETRIA.....	86
CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES.....	91
REFERÊNCIAS	92

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1.1 -	Mapa Mineral do Pará.....	18
Figura 1.2 -	Projeção da produção do ouro no Pará.....	19
Figura 2.1 -	Esquema do diagrama binário com estequiométrica de fusão de forma congruente.....	34
Figura 2.2 -	Esquemas de diagramas binário a) nenhuma fase intermediária é formada (b) fase intermediária é formada.....	35
Figura 2.3 -	Diagrama de fases Ag-Au.....	38
Figura 2.4 -	Diagrama de fases Au-Cu.....	39
Figura 2.5 -	Célula unitária cfc (a) desordem Au-Cu (b) ordem Au-Cu I.....	40
Figura 2.6 -	Ocupação padrão características para átomos das estruturas cristalinas Au ₃ Cu (a), AuCu (b) AuCu ₃ (c).....	40
Figura 2.7 -	Células unitárias AuCu ₃ nos 4 (quatro) tipos de arranjos.....	41
Figura 2.8 -	Diagrama de fases Au-Ag-Cu.....	42
Figura 2.9 -	Diagrama de fases Ag-Cu.....	43
Figura 2.10	Diagrama de fases Al-Au.....	45
Figura 2.11	Modelo da estrutura cristalina do Al ₂ Au.....	45
Figura 2.12	Espectro eletromagnético.....	49
Figura 2.13	Espectro de luz visível com linhas espectrais.....	50
Figura 2.14	Curvas de Sensibilidade espectral relativa para os 3 (três) tipos de cones.....	50
Figura 2.15	Funções de reprodução de cor $\bar{r}(\lambda)$, $\bar{g}(\lambda)$ e $\bar{b}(\lambda)$ para o observador 2 ^o (CIE 1931).....	51
Figura 2.16	Funções de reprodução de cor $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$ e $\bar{z}(\lambda)$ para o observador 2 ^o CIE 1931.....	52
Figura 2.17	Funções de reprodução de cor para o observador 10 ^o CIE 1964.....	52
Figura 2.18	Diagrama cromático CIE 1931 (x, y).....	54

Figura 2.19	O sistema de coordenadas tridimensional L^* , a^* e b^*	56
Figura 2.20	Observador padrão CIE 1931 2° (a) e CIE 1964 10° (b).....	57
Figura 3.1 -	Matéria-prima ouro (a), prata (b), cobre (c) e alumínio (d).....	60
Figura 3.2 -	Esquema ilustrativo das atividades realizadas.....	62
Figura 3.3 -	Cadinho de cerâmica com metal cominuído (a), forno de resistência (b)	63
Figura 3.4 -	Lingoteira, lingote e cadinho de cerâmica	64
Figura 3.5 -	Maçarico e cadinhos de cerâmica (a) e de carbono (b).....	65
Figura 3.6 -	Projeções das superfícies: <i>liquidus</i> e <i>solidus</i> da liga Au-Cu-Ag.....	66
Figura 4.1 -	Lingote Au-Ag em seu estado bruto de fusão.....	68
Figura 4.2 -	Lingote Au-Cu no estado bruto de fusão e polido.....	69
Figura 4.3	Matéria prima submetida à temperatura de 1065°C (a), por 20 minutos, e de 1071°C (b), por 30 minutos.....	69
Figura 4.4	Material fundido sob ação direta de calor em cadinho de cerâmica.....	70
Figura 4.5	Foto da liga Al_2Au no estado bruto fusão(a) espessa camada de oxido (b) menor camada de óxido.....	70
Figura 4.6	Foto da fratura do Al_2Au no estado bruto fusão(a) espessa camada de oxido (b) menor camada de óxido.....	71
Figura 4.7	Pingentes: Al_2Au em estado bruto de fusão (a) fraturas do intermetálico Al_2Au .incrustados (b).....	72
Figura 4.8	Lingote Au-Cu-Ag no estado bruto de fusão.....	72
Figura 4. 9-	Microestrutura por MEV (BSE) e espectro da composição por BSE Au-Ag (liga 3).....	75
Figura 4.10	Microestrutura por MEV (BSE) e espectro da composição por EDS Au-Ag (liga 1).....	76
Figura 4.11	Microestrutura por MEV (BSE) e espectro da composição por EDS Au-Cu (liga 3).....	77
Figura 4.12	Microestrutura por MEV da liga Au-Cu-Ag. e espectro da composição por (EDS) Au-Cu-Ag (liga 3).....	78
Figura 4.13	Superfície de fratura da liga Al_2Au no estado bruto de fusão.....	79

Figura 4.14	Superfície vítrea da liga Al_2Au (A).....	80
Figura 4.15	Microestrutura da liga Al_2Au obtida por microscopia ótica (A).....	81
Figura 4.16	Microestrutura por MEV (BSE)) e espectro da composição por EDS da liga Al_2Au (A).....	82
Figura 4.17	Microestrutura por MEV (BSE) e espectro da composição por EDS da liga Al_2Au (D).....	83
Figura 4.18	Gráfico da média para as microdurezas das ligas em estudo.....	84
Figura 4.19	Indentações das microdurezas das ligas Au-Ag (a), Au-Cu (b) e Au-Ag-Cu (c) e Al_2Au (d).....	85
Figura 4.20	Corpos de prova para ensaio de colorimetria das ligas Au-Ag (a), Au-Cu (b), Al-Au (c) e Au-Ag-Cu (d).....	87

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 -	Propriedades dos metais do grupo 11.....	23
Tabela 2.2 -	Algumas propriedades dos elementos em estudo.....	24
Tabela 2.3 -	Propriedades do elemento Al do grupo 13.....	27
Tabela 2.4 -	Previsão de estruturas metálicas a partir do número de elétrons s e p envolvidos na ligação metálica.....	30
Tabela 2.5 -	Equivalência quilate / milésimos.....	31
Tabela 2.6 -	Ligas de ouro mais comuns.....	32
Tabela 2.7 -	Cores diferenciadas das ligas de ouro.....	36
Tabela 2.8 -	Pontos especiais do diagrama de fases Al-Au.....	47
Tabela 2.9 -	Regiões ultravioleta, infravermelho do espectro eletromagnético.....	49
Tabela 3.1 -	Temperatura de fusão das ligas.....	61
Tabela 4.1 -	Análise de composição química por EDS dos metais usados para preparação das ligas.....	73
Tabela 4.2 -	Composição química qualitativa e semi quantitativa liga Au-Ag.....	74
Tabela 4.3 -	Composição química qualitativa e semi quantitativa da liga Au-Cu.....	76
Tabela 4.4 -	Composição química qualitativa e semi quantitativa da liga Au-Ag-Cu.....	78
Tabela 4.5 -	Composição química da fratura e material vítreo formado sobre a liga Al ₂ Au.....	79
Tabela 4.6 -	Composição química qualitativa e semi quantitativa da liga binária Au-Al	80
Tabela 4.7 -	Composição química qualitativa e semi quantitativa da liga binária Au-Al	82
Tabela 4.8 -	Microdureza Vickers das ligas.....	84
Tabela 4.9 -	Coordenadas CIELAB para as ligas Au-Ag.....	87
Tabela 4.10 -	Coordenadas CIELAB para as ligas Au-Cu.....	88
Tabela 4.11 -	Coordenadas CIELAB para as ligas Au-Ag-Au.....	89

Tabela 4.12 - Coordenadas CIELAB para as ligas AuAl ₂	89
--	----

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Massa atômica
Ag	Prata
Al	Alumínio
Ar	Argônio
Au	Ouro
Au-Ag	Ouro-prata
Au-Ag-Cu	Ouro-prata-cobre
Au-Al	Ouro-alumínio
Au-Cu	Ouro-cobre
Bi	Bismuto
c	Calor específico [$\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$]
Co	Cobalto
Cu	Cobre
Fe	Ferro
Ga	Gálio
g/cm^3	Grama por centímetro cúbico
Hg	Mercúrio
HF	Ácido fluorídrico
HNO_3	Ácido nítrico
In	Índio
Kr	Criptônio
K_s	Condutividade térmica do sólido [$\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$]
K	Quilate

L	Líquido
L*	Luminosidade
Na ₂ B ₄ O ₇	Boráx
Pb	Chumbo
Pd	Paládio
Pt	Platina
S	Sólido
Sb	Antimônio
Sn	estanho
T _F	Temperatura de fusão [°C]
Xe	Xenônio
Z	Número atômico
°C	Grau Celsius
Å	Angstrom
α	Fase alfa
β	Fase beta
γ	Fase intermediária
ρ	Densidade [kg.m ⁻³]

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1 MOTIVAÇÃO E OBJETIVOS

A região amazônica, da qual o estado do Pará faz parte, é considerada por especialistas como a fronteira mineral do mundo. Segundo Paulo Camillo Pena, presidente do Instituto Brasileiro de Mineração (IBRAM), o levantamento geológico no Brasil foi realizado em apenas 30% do território, portanto há grande expectativa em relação à descoberta de novas áreas minerais no Brasil e no Pará.

A mineração tem forte participação na economia do estado do Pará. Estima-se que a indústria extrativa e a de transformação mineral representem mais de 15% do Produto Interno Bruto (PIB) paraense. Segundo dados do Anuário Mineral do Pará (2013), na balança comercial, a indústria mineral responde com 90% das exportações do estado, sendo o principal setor a contribuir para o superávit paraense na relação comercial com outros países. Na geração de emprego e renda, a cadeia mineral responde por 192 mil postos de trabalho entre empregos diretos e indiretos. A indústria mineral é também a que mais investe no Pará.

As reservas inferidas, indicadas e medidas no estado apontam a possibilidade de desenvolvimento e continuidade da mineração. O Pará possui volume de reservas das principais substâncias exploradas na região amazônica que o colocam em destaque no cenário brasileiro e mundial (IBRAM, 2011). O estado paraense possui, segundo dados de 2007, 18% das reservas brasileiras de minério de ferro e 84% das reservas de cobre, correspondendo a 33,23Bt e 14,28Mt, respectivamente. No que diz respeito à bauxita, cuja produção é mais verticalizada no estado, a participação nas reservas é ainda mais expressiva, 95% das reservas totais brasileiras (3,6Bt) (IBRAM, 2011).

As reservas medidas e indicadas de ouro no Brasil correspondem a 1.950 toneladas ou 3,3% das reservas mundiais, as quais estão distribuídas nos estados do Pará (41,5%), Minas Gerais (37%), Goiás (6,5%), Bahia (6,3%) e outros (8,7%), (IBRAM, 2011).

No mapa mineral do estado do Pará (figura 1.1) estão listadas as indústrias de mineração e de transformação mineral e as pesquisas minerais.

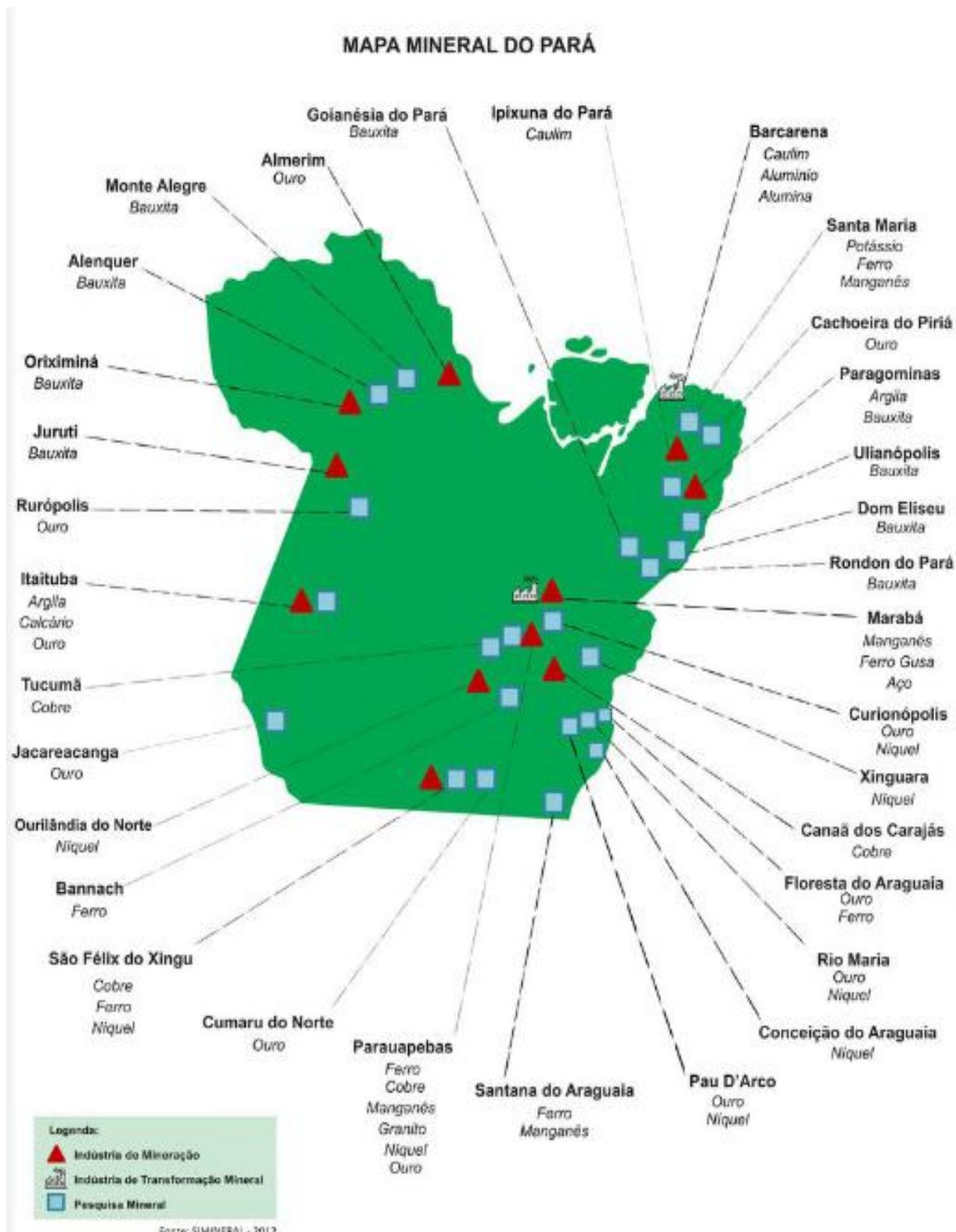


Figura 1.1 – Mapa Mineral do Pará (ANUÁRIO MINERAL DO PARÁ, 2012).

No Pará, há exploração industrial de ouro nas cidades de Floresta do Araguaia e Rio Maria, no sul do estado, e a reativação da extração de ouro em Serra Pelada, município de Curionópolis. Outros projetos estão sendo instalados na região como o da “Volta Grande do Xingu”, sob a responsabilidade da empresa Belo Sun Mineração Ltda, subsidiária brasileira da canadense Belo Sun Mining Corporation, pertencente ao grupo Forbes & Manhattan Inc. O referido projeto envolve os municípios de Senador José Porfírio, Vitória do Xingu e Altamira, no sudoeste paraense.

Em 2013, o minério de ferro permanece como o maior produto de exportação mineral paraense. Além do ferro, também foi destaque a produção de cobre, bauxita, caulim, manganês, silício e ouro. Como produto de transformação mineral, a alumina representou 52%, seguida do alumínio e do ferro gusa, na verdade os únicos produtos de transformação mineral.

Na literatura especializada, a mineração de ouro, geralmente, ocorre de 2 (duas) maneiras: garimpagem (setor informal) e mineração industrial. No estado do Pará, a maioria da extração ainda é realizada por garimpagem. Esta atividade extrativa está longe de se enquadrar na trilogia: ambientalmente correto, socialmente justo e economicamente viável. Os projetos em fase de pesquisa totalizam 11 (onze) para obtenção do ouro nas mesorregiões do estado. O Brasil é o décimo segundo maior produtor de ouro, com produção estimada de 61 toneladas (ANUÁRIO MINERAL DO PARÁ, 2013). A produção de ouro no Pará foi de 3,95 toneladas em 2010 (DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL – DNPM, 2012). A projeção para a produção no período de 2012 a 2015 é visualizada na figura 1.2.

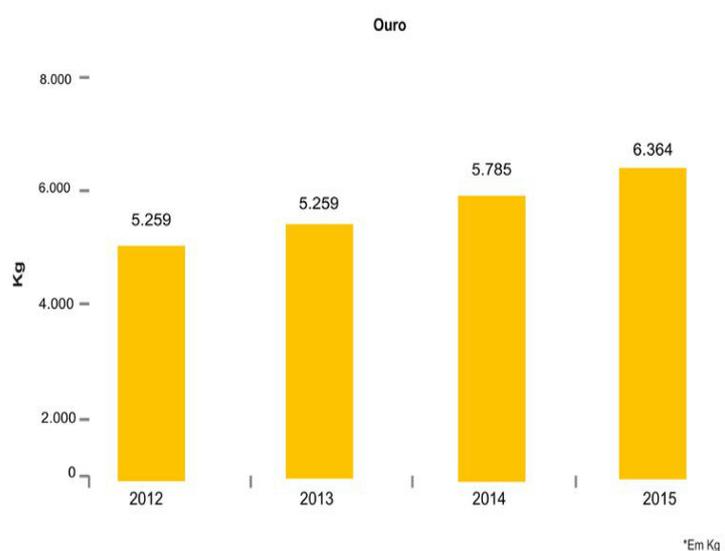


Figura 1.2 – Projeção da produção do ouro no Pará (DNPM, 2012).

Assim como o ferro, o níquel e o alumínio, o ouro sai do estado como matéria-prima. Entretanto, este minério possui um maior agravante, pois como este metal nobre é comercializado em pequenas quantidades, há dificuldade por parte do governo estadual em controlar a sua produção.

O Programa de Desenvolvimento do Setor de Gemas e Joias, conhecido como Pólo Joalheiro do Estado do Pará, surgiu em 1998, diante da demanda do setor de mineração, a Prefeitura de Itaituba, município do sudoeste paraense, procurou o governo do Estado para dar início a discussão sobre a produção de joias. Em 2000, foi realizado um diagnóstico para identificar a situação em que se encontravam os produtores de gemas e joias.

Uma iniciativa do governo paraense em verticalizar a cadeia produtiva do ouro foi iniciada em 2002, a partir da criação do Pólo Joalheiro do estado do Pará, instalado no prédio que abrigava o antigo presídio São José, totalmente reformado para abrigar as novas atividades. Nesse prédio foram instalados: o Museu de Gemas, o Setor Administrativo do Pólo Joalheiro, 6 (seis) lojas, um Laboratório de Lapidação, um Laboratório de Gemologia e um Laboratório para Pequenos Reparos de Joias. Esta estrutura interligou os pequenos reparos a classificação das gemas e lapidação, bem como possibilitou a demonstração de partes do processo de fabricação de uma joia para o público visitante (IBGM, 2005).

Em 2004, foi realizada uma pesquisa com os produtores de joias do estado do Pará. O resultado do levantamento do perfil sociodemográfico dos produtores de joias indicou que na Região Metropolitana de Belém (RMB) está concentrado o maior número de produtores - 130, sendo 82,3% homens e o restante mulheres, seguida por Itaituba onde foram entrevistados 29 produtores; Parauapebas 26 produtores; Floresta do Araguaia 16 produtores; Marabá 11 produtores e Abaetetuba 8 produtores. A maioria dos produtores em Belém, Itaituba, Parauapebas e Abaetetuba trabalha com indústria e comércio, isto é, produz e vende. Dos principais tipos de produtos industrializados, as joias de ouro representam quase a metade: 42,2% (ASSOCIAÇÃO SÃO JOSÉ LIBERTO, 2004).

Em novembro de 2006, um comitê de joias e gemas para a mesorregião do Sudeste Paraense foi instalado em Marabá, tendo como base o levantamento prévio do setor realizado pelo Pólo Joalheiro, envolvendo os produtores, as associações e as cooperativas existentes nas cidades de Marabá, Curionópolis, Parauapebas, Floresta do Araguaia e Canaã dos Carajás, consideradas atores do Arranjo Produtivo Local (APL) de Joias e Gemas.

Em outubro de 2009, o Ministério da Integração (MI), em parceria com a União

Europeia, levou 40 brasileiros para vivenciar um intercâmbio na Itália, no setor joalheiro. Entre os participantes constava um representante da Associação Comunitária de Artesãos e Lapidários de Floresta do Araguaia (ACOALFA) e um representante da Associação de Desenvolvimento Local Integrado e Sustentável de Parauapebas (ADELISP), como projeto visitante (Gemas e Joias).

Não há dúvida sobre a importância da mineração no passado e no futuro da economia do estado do Pará, seja em relação à potencialidade na geração de empregos, seja na produção de riquezas a serem apropriadas socialmente. Pela sua função estratégica, a atividade necessita da efetiva atenção por parte dos governantes, que detêm competências para criar mecanismos que possibilitem não apenas o legítimo exercício de sua função reguladora, mas também da proposição de políticas públicas de modo a garantir o funcionamento e a expansão do setor de forma eficiente e sustentável, econômica e socialmente.

O conhecimento e a informação são fatores propulsores de uma nova ordem econômica mundial e determinantes para o desenvolvimento nacional, regional e local. Nesta perspectiva, a principal motivação deste trabalho é a incorporação de processos de inovação tecnológica na produção de ligas de ouro pelos microprodutores do setor joalheiro paraense.

O objetivo geral da pesquisa é a obtenção e caracterização de 4 (quatro) ligas de ouro para utilização no setor joalheiro e a disseminação do conhecimento técnico-científico acumulado a partir do uso de parâmetros metalúrgicos vinculados à melhoria do processo produtivo adotado por ourives do estado do Pará.

Como objetivos específicos têm-se:

- obter de três (3) ligas de coloração usual na fabricação de joias: uma liga binária de ouro-cobre (Au-Cu) de cor vermelha, 2) uma liga binária ouro-prata (Au-Ag) de cor verde, 3) uma liga ternária ouro-prata-cobre (Au-Ag-Cu) de cor amarela; e uma (1) liga de coloração diferenciada e inovadora: liga binária ouro-alumínio (Au-Al) de cor violeta.
- desenvolver o processo de fundição para a liga binária Au-Al de cor violeta;
- caracterizar a microestrutura das ligas;
- caracterizar mecanicamente através de ensaios de dureza;
- caracterizar as propriedades óticas através da colorimetria.

1.2 ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO

No Capítulo 1 buscou-se enfatizar os fundamentos das motivações e da proposição dos objetivos que levaram à pesquisa sobre a produção da liga Au-Al como matéria-prima utilizada na fabricação de artefatos em joalheria.

O Capítulo 2 apresenta uma revisão da literatura e o estado da arte acerca da utilização das ligas no setor joalheiro. Para a indústria de joalheria, o interesse é nos 8 (oito) metais nobres, sendo os mais utilizados, ouro, prata, platina e paládio. O ouro é o metal base deste estudo. Os binários Au-25% Ag (18K) ouro verde claro e Au-12,5%Cu (21K) ligas utilizadas em joalheria (ZITO, 2001; CRETU, 1999; GERMAN, 1980) são referências para a cor. O binário Au-20%Al (19,2K) é a liga em estudo para a obtenção da cor violeta. A cor padrão de ligas de ouro amarelo para joalheria foi desenvolvida como uma extensão da norma alemã DIN 8238 utilizada na indústria suíça de relógios, a qual define códigos de cores fixando a composição da liga Au-12,5% Cu -12,5% Ag.

O Capítulo 3 aborda os materiais e as metodologias experimentais utilizadas. As interpretações analíticas dos resultados são apresentadas no Capítulo 4. No Capítulo 5 são formuladas conclusões obtidas no decorrer do processo experimental desenvolvido.

CAPÍTULO 2

REVISÃO DA LITERATURA E O ESTADO DA ARTE

2.1 METAIS PUROS

Metais puros são fabricados para aplicações especiais, pois os processos de refino são complexos e caros. Teoricamente, é possível a obtenção de metais puros com a utilização de processos de fundição e refino, como exemplo o ouro, o qual consegue-se alcançar um teor de pureza máximo da ordem de 999,95 partes de ouro.

Na tabela periódica, cobre (Cu), prata (Ag) e ouro (Au), são encontrados nos períodos 4, 5 e 6, respectivamente, são metais do grupo 11 e apresentam as maiores condutividades térmicas e elétricas conhecidas. Os três metais possuem a mesma estrutura cristalina cúbica de faces centradas (CFC). Os átomos de Cu, Ag e Au (Tabela 2.1) têm um elétron *s* no seu orbital mais externo e o penúltimo nível *d* completo. Podem ser encontrados nos estados de oxidação (+I), (+II) e (+III). Os estados de oxidação mais comuns são Cu (+II), Ag (+I) e Au (+III) (SCHMIDBAUR, 1990) e as propriedades químicas dos três elementos diferem muito entre si. Os elementos apresentam forte tendência a formarem compostos de coordenação e seus compostos são geralmente coloridos (BUTTERMAN; AMEY, 2005).

As propriedades semelhantes dos membros desse grupo originam-se da estrutura comum. Todos apresentam dureza relativamente baixa (2,5 a 5,0 MOHS), são excelentes condutores de calor e eletricidade e possuem densidades elevadas (10,5 a 21,40 g/cm³).

Tabela 2.1 – Propriedades dos metais do grupo 11.

Elemento	Símbolo	Número atômico (Z)	Massa atômica (A)	Configuração eletrônica	Estados de oxidação
Cobre	Cu	29	63,546	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ¹	I II (III)
Prata	Ag	47	107,870	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ¹	I II (III)
Ouro	Au	79	196,967	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ¹	I III V

Fonte: ASM, 1962.

A fraca blindagem propiciada pelos elétrons d faz com que o tamanho dos átomos dos elementos desse grupo seja bem menor. Em consequência, esses metais são mais densos. Suas energias de ionização são maiores (Tabela 2.2), e seus componentes mais covalentes. No grupo do cobre, os elétrons d participam da ligação metálica, isso propicia o aumento no ponto de fusão e nas entalpias de sublimação. As maiores entalpias de sublimação e maiores energias de ionização são responsáveis pela baixa reatividade do Cu, da Ag e do Au, isto é, pelo seu caráter “nobre”. Metais deste grupo têm potencial padrão de redução (valores de E°) positivo, se situam abaixo do hidrogênio na série eletroquímica. O caráter nobre aumenta do Cu para a Ag e deste para o Au. Quando não estão combinados com outros elementos, os átomos desse grupo estão unidos em estruturas cristalinas por ligações metálicas. A inércia do ouro lembra a dos metais do grupo da platina.

Tabela 2.2 – Algumas propriedades dos elementos em estudo.

	Cu	Ag	Au
Raio atômico (Å)	1,28	1,44	1,44
Raio covalente (Å)	1,17	1,34	1,34
	M⁺	1,15	1,37
Raio iônico (Å)	M²⁺	0,94	-
	M³⁺	0,75	0,85
Ponto de Fusão (°C)	1.083	961,93	1.064,43
Ponto de Ebulição (°C)	2570	2155	2808
Densidade (g/cm ⁻³)	8,95	10,49	19,32
Eletronegatividade de Pauling	1,9	1,9	2,4

Fonte: ASM, 1962.

2.1.1 Cobre

O cobre foi o primeiro metal a ser usado pelo homem como substituto da pedra na confecção de armas e ferramentas de trabalho. Estudos apontam que o cobre foi utilizado pelos povos da ilha de Chipre (Cyprum), daí a origem do nome Cuprum e do símbolo Cu.

A maior parte do cobre é extraído a partir de minérios que contém sulfuretos de cobre e ferro. Considera-se como cobre o metal que contenha 99,85 % ou mais do

elemento cobre, ou no mínimo 97,5 % em massa de cobre. O cobre em estado puro, denominado cobre nativo, raramente é encontrado na natureza. Normalmente, o metal está associado a outros elementos químicos em várias formas estruturais, proporções estequiométricas e combinações químicas, formando diversos minerais. Existem dois grupos de minerais: os primários ou sulfetados, ocorrentes em zonas mais profundas da crosta terrestre, com mais alto teor em cobre, e os oxidados ou secundários, de origem mais superficial, de menor teor em cobre (RIBEIRO, 2001).

A operação da metalurgia congrega as fases de fundição e de refino, os quais são interligados na cadeia produtiva. A extração do metal cobre é dada por dois tipos de processos: o pirometalúrgico e o hidrometalúrgico. Um terceiro tipo de processo de natureza biológica também é aplicado.

O cobre em sua forma metálica apresenta boa resistência à corrosão, boa maleabilidade ductilidade. Essas duas últimas propriedades fazem dele um metal diferenciado, pois, normalmente, os metais que apresentam resistência mecânica não são maleáveis. Já o cobre pode ser transformado em fios, lâminas e bastões (JIANG et al., 2010). O cobre faz parte do grupo IB na tabela periódica, algumas de suas propriedades estão listadas nas Tabelas 2.1 e 2.2.

2.1.2 Prata

Apenas 1/3 das reservas mundiais de prata estão relacionadas a depósitos onde a prata (Ag) ocorre como produto principal. Os 2/3 de recursos de prata são associados como subprodutos de minérios de ouro, de cobre, chumbo e zinco.

A prata é um metal de transição externa de alto potencial redutivo, isto é, difícil de oxidar, apresenta coloração esbranquiçada e brilhante, tem como símbolo químico Ag. É muito utilizada em confecções de joias e utensílios sofisticados (OLIVEIRA, 2009). A prata é totalmente solúvel no ouro (OKAMOTO; MASSALSKI, 1983). Apresenta menor densidade que o ouro o que facilita a confecção de peças com menor peso e com grande campo visual e baixo custo (TAJARA, 2010; AMERICAN SOCIETY FOR METALS - ASM, 1962). É altamente dúctil e suas principais propriedades são apresentadas nas Tabelas 2.1 e 2.2.

2.1.3 Ouro

O ouro, bem como a prata e os seis metais do grupo da platina, é conhecido como um metal nobre ou precioso. O primeiro adjetivo se refere à extrema relutância de ouro para combinar quimicamente com elementos não metálicos. O segundo adjetivo refere-se a uma combinação de raridade, durabilidade e beleza (BUTTERMAN; AMEY, 2005).

O ouro (Au) é encontrado basicamente associado a sulfetos e tem como para gênese ouro-cobre-ferro e livre nas aluviões (PORTAL DE APOIO AO PEQUENO PRODUTOR MINERAL – PORMIN, 2010). Ouro nativo é muitas vezes chamado de "*electro natural*", quase sempre ocorre como uma liga com a prata que pode atingir concentração de até 40% (GUERRA; CALLIGARO, 2003).

Sua pureza, bastante elevada, é medida em partes por mil, em média o ouro nativo contém 85 a 95% de ouro, sendo encontrado associado à prata, cobre, platina, bismuto, mercúrio, paládio, antimônio, rutênio, irídio e urânio o que permite obter as seguintes variedades: ouro argentífero, com 5 a 10% de Ag; ouro cuprífero, com 10 a 20% de Cu; ouro paladiado, com 5 a 10% de Pd, ouro platinífero com até 10% de Pt e ouro bismútico. Foi registrado que algumas variedades, as quais ocorrem em serra Pelada, apresentaram até 50% de paládio (PORMIN, 2010).

É encontrado em todos os continentes e é extraído de rochas antigas (arqueozóicas e proterozóicas) e terrenos terció-quaternários, esses depósitos são geralmente formados por eventos vulcânicos e alterações destas rochas. (PORMIN, 2010).

É relativamente raro (~ 1 ppb) no manto da Terra e crosta continental e é um constituinte traço (~ 1 ppm) em alguns meteoritos. Como um metal, o ouro tem um alto ponto de fusão, é macio, denso, altamente dúctil, e é um excelente condutor. Como um mineral, o ouro é uma fase isométrica (CFC), com grupo espacial $Fm\bar{3}m$, estrutura atômica de empacotamento denso, apresenta muitos hábitos cristalinos, incluindo cubos, octaedro, dodecaedro, triângulos e hexágonos, em função de sua formação geológica. O parâmetro de rede é 0,40786 nm e sua densidade que é função da massa atômica e estrutura cristalina é 19,32g.cm³ a 20⁰C. (GRIMWADE, 1992, HOUGH; BUTT; BÜHNER, 2009). É valorizado pela sua raridade, pelo seu suave brilho metálico e pela sua resistência a corrosão. Na sua forma pura, o ouro é um metal amarelo brilhante (ARAÚJO, 2009).

As unidades de peso utilizadas na comercialização do ouro são: o grama usado no mercado nacional e a onça-troy (31,103486g) no internacional. A pureza é medida em

quilates, medida que representa a relação do ouro em liga com outros metais e a proporção de 1/24 ou 4,1666% ou 41,66 milésimos, em peso de ouro, contido em uma liga.

2.1.4 Alumínio

O alumínio (Al), que é o elemento metálico mais abundante na crosta terrestre, aparece sempre combinado com outros elementos tais como: o ferro, o oxigênio e o silício. A bauxita, que consiste essencialmente em hidróxidos de Al, é o minério comercialmente mais importante na produção do alumínio. O Al apresenta estrutura cristalina CFC e possui combinação de propriedades que o torna um material de grande utilidade nas diversas áreas de engenharia.

O alumínio comercialmente puro caracteriza-se pela elevada condutividade térmica e elétrica e pela baixa resistência mecânica. Possui baixa densidade ($2,7 \text{ g/cm}^3$), boa resistência à corrosão para a maioria dos meios naturais devido à estabilidade do filme de óxido, o qual se forma na sua superfície. É usado na fabricação de recipientes para embalagens de alimentos e também muito usado na indústria elétrica em decorrência das suas propriedades elétricas.

Na Tabela 2.3 estão listadas algumas das propriedades do elemento que pertence ao grupo 13 da tabela periódica.

Tabela 2.3 – Propriedades do elemento Al do grupo 13.

Al	
Raio atômico (Å)	1,43
Raio covalente (Å)	1,25
Número atômico (Z)	13
Massa atômica (A)	26,987
Ponto de Fusão (°C)	660,37
Configuração eletrônica	[Ne] $3s^2 3p^1$
Estados de oxidação	(I) III
Ponto de Ebulição (°C)	2467
Densidade (g/cm^3)	2,75
Eletronegatividade de Pauling	1,61

Fonte: ASM, 1962.

2.2 MATERIAIS METÁLICOS

Os materiais metálicos são substâncias inorgânicas que contêm um ou mais elementos metálicos, os quais podem também ocorrer com alguns elementos não metálicos. Os metais apresentam uma estrutura cristalina, na qual os átomos se dispõem de modo ordenado. São geralmente bons condutores térmicos e elétricos. Muitos deles são relativamente resistentes e dúcteis à temperatura ambiente e, geralmente, mantêm uma boa resistência mecânica mesmo a temperaturas elevadas. A deformação plástica dos cristais metálicos ocorre pelo movimento de defeitos de estrutura, conhecidos como deslocamentos em determinados planos cristalinos preferenciais ao longo de certas direções preferenciais do cristal (os planos as direções de deslizamento).

As propriedades dos materiais são, em última análise, determinadas pelos tipos de átomos presentes, por suas orientações relativas e pela natureza das ligações entre eles. Embora seja conveniente apresentar os elétrons como partículas, eles possuem tanto propriedades de partículas quanto de ondas. Desse modo é mais conveniente pensar em um elétron como uma “nuvem eletrônica”, na qual o elétron estará presente em diferentes locais da nuvem, em diferentes momentos.

2.2.1 Microestruturas de solidificação

As microestruturas, que resultam do processo de solidificação, estão relacionadas com a forma da interface entre o sólido e o líquido (S/L). Em condições ideais, essa interface deveria permanecer plana, porém alterações nos parâmetros constitucionais e térmicos do sistema metal/molde, que ocorrem durante a solidificação, provocam a instabilidade dessa interface dando origem às microestruturas.

A instabilidade da frente de solidificação resulta da termodinâmica do processo que impõe rejeição de soluto ou solvente à frente da interface sólido-líquido. Dessa maneira, o soluto ou o solvente rejeitado propicia uma distribuição não uniforme da concentração do metal líquido segregado nessa interface e, por conseguinte, uma distribuição não uniforme da concentração do líquido a frente da interface.

A rejeição do soluto ocorrido à frente da fronteira sólido/líquido dá origem a um fenômeno que favorece a nucleação, conhecido na literatura como super-resfriamento

constitucional (SRC). O tipo de instabilidade que ocorre na frente de solidificação depende do valor do SRC e essas instabilidades, por ordem crescente do SRC, são denominadas: planar, celular e dendrítica (CHEUNG; GARCIA, 2004).

A morfologia microestrutural exerce elevada influência sobre as propriedades mecânicas de ligas metálicas em seu estado bruto de solidificação, já que espaçamentos menores permitem que a microestrutura seja caracterizada por uma distribuição mais uniforme da segregação microscópica, existentes entre as ramificações celulares ou dendríticas, o que favorece o comportamento mecânico.

2.2.2 Ligas metálicas

Uma liga é uma substância macroscopicamente homogênea que possui propriedades metálicas e é composta de duas ou mais espécies químicas. Qualquer espécie química pode servir como elemento de liga, embora apenas os elementos metálicos sejam adicionados como solvente. As ligas metálicas fazem parte de uma classe de materiais cujo corpo é constituído de misturas de metais preparados por meio de fusão dos componentes, seguido de uma etapa de resfriamento. São denominadas soluções sólidas estequiométricas ou não estequiométricas, e os metais componentes obedecem a uma relação percentual na estequiometria molar ou atômica (MASSALKI, 1990).

Um sistema de liga contém três níveis de estrutura: o nível fase das organizações, o nível atômico e o nível eletrônico de átomos (XIE, 2009). Quando a mistura de dois metais é aquecida ou quando um metal é misturado com um elemento não metálico, pode ocorrer uma das seguintes situações: formar-se uma solução sólida ou uma liga intersticial ou uma liga substitucional. Uma liga pode ser considerada como solução sólida, isto é, o segundo elemento é completamente solúvel no primeiro se incorporando na rede cristalina, ou uma mistura de fases, quando o segundo elemento se separa do primeiro formando cristais de diferente natureza, determinada pela estrutura eletrônica. Há duas regras sobre a energia de coesão e a estrutura dos metais (ou ligas): Regra 1: a energia de ligação num metal depende do número médio de elétrons desemparelhados disponíveis para formar as ligações em cada átomo. Regra 2: a estrutura cristalina adotada depende do número de orbitais s e p existente em cada átomo envolvido na ligação.

Elementos do grupo 13 apresentam no estado fundamental a configuração eletrônica $ns^2 np^1$, porém quando excitados, têm configuração $ns^1 np^2$ e podem usar os seus

três elétrons para formar a ligação metálica. A segunda regra tenta relacionar o número de elétrons s e p disponíveis para as ligações com a estrutura cristalina adotada, relacionada na Tabela 2.4.

Tabela 2.4 – Previsão de estruturas metálicas a partir do número de elétrons s e p envolvidos na ligação metálica.

Número de elétrons	Estrutura
Menos de 1,5	Cúbico de corpo centrado
1,7 – 2,1	Hexagonal de face centrada
2,5 – 3,2	Cúbica de face centrada
(Aproximadamente)	Estrutura do diamante – não metálica

Fonte: LEE, 2008 adaptado.

No Cu, na Ag e no Au, o estado eletrônico excitado envolvido na ligação é provavelmente, $d^8 s^1 p^2$ dando uma estrutura cúbica compacta e cinco ligações por átomo (dois elétrons d , um s e dois p). Os elétrons, particularmente os mais externos, determinam a maioria das propriedades elétricas, mecânicas, químicas e térmicas dos átomos.

2.2.3 Ligas de ouro para joalheria

O ouro puro não apresenta propriedades que possibilitem sua utilização na fabricação de peças de adorno. Com a dureza de apenas 20 a 30 HV, é macio para quase todas as finalidades da indústria joalheira (CORTI, 2001). Como produto final seria facilmente deformado, apresentando baixa resistência ao desgaste e a fratura, portanto, deve ser ligado para alcançar os valores de dureza necessários a um bom produto (MERRIMAN, 2005, STANKIEWICZ, BOLIBRZUCH, MARCZAK, 1998).

Alguns trabalhos, no âmbito nacional e internacional, têm sido realizados para melhorar o desempenho das ligas de ouro para a fabricação de joias. A avaliação microestrutural é uma importante ferramenta para avaliar o desempenho desses novos materiais, os quais têm por finalidade melhorar as propriedades.

O quilate das ligas de ouro é uma unidade de pureza representada pela letra K, que indica quanto de ouro e quanto do elemento de liga está presente no material. O ouro puro tem 24K, cada quilate indica 1/24 do todo. Da mesma forma, a denominação ouro 1000

para o ouro puro pressupõe um todo composto por mil partes. A equivalência quilate/milésimos encontra-se na Tabela 2.5 (CORTI, 1999, FACCENDA, 2003).

Tabela 2.5 – Equivalência quilate / milésimos.

Quilates	% Ouro	Milésimos	% Liga
24.0 K	100%	1000	0,0%
22.0 K	91,6%	916,6	8,4%
19.2 K	80,0%	800,0	20,0%
18.0 K	75,0%	750,0	25,0%
14.0 K	58,3%	583,0	41,7%
12.0 K	50,0%	500,0	50,0%
10.0 K	41,6%	416,0	58,4%
9.0 K	37,5%	375,0	62,5%
8.0 K	33,3%	333,0	66,7%

Fonte: CORTI, 1999.

Os diferentes tipos de ouro representam as várias ligas obtidas por meio da fundição do ouro (BUTTERMAN; AMEY, 2005). Em muitos países existem legislação restrita para ligas de ouro comerciáveis (CRETU; VAN DER LINGEN, 1999). A maioria das joias de alta qualidade é, portanto, feita de ouro 18 quilates, um padrão internacional de quilatagem, a qual combina alto valor com boa resistência a oxidação e ao desgaste.

2.2.4 Cor das ligas de ouro tradicionais para joalheria

O ouro (amarelo) e o cobre (vermelho) são os únicos metais puros que apresentam cor, todos os outros metais tem cor branca ou cinza. Uma queda profunda na refletividade da curva de ouro puro ocorre dentro da faixa de maior energia (verde e azul), parte do espectro de luz visível, resultando em cor amarela do ouro (SAEGER; RODIES, 1977).

A cor padrão de ligas de ouro amarelo para joalheria foi desenvolvida como uma extensão da norma alemã DIN 8238, norma utilizada na indústria suíça de relógios, a qual define códigos de cores fixando a composição da liga Au-12,5Cu-12,5Ag. A adição de elementos de liga como o cobre, a prata e outros metais, além de modificar as propriedades mecânicas, possibilita a formação de arranjos estruturais que modificam a cor amarela característica (ECCLES, 1998). Na Tabela 2.6 estão listados os elementos e as cores das ligas de ouro para joalheria (ZITO, 2001; CRETU, 1999; GERMAN, 1980).

Tabela 2.6 – Ligas de ouro mais comuns

Au (%/Kt)	Composição		Cor	Densidade g/cm ³	Intervalo de Solidificação °C	L	a	b
	Prata	Cobre						
1000/24	-	-	Amarelo	19,32	1064	81,9	4,5	38,5
917/22	55	28	Amarelo	17,9	1020-995	87,5	0,0	32,5
	32	51	Amarelo escuro	17,8	982-964	87,5	+2,5	30
875/21	45	80	Amarelo- rosa	16,8	964-940	87,5	+5	20
	17,5	107,5	Rosa	16,8	952-928	87,5	+6,0	25
	-	125	Vermelho	16,7	940-926	87,5	+7,5	25
750/18	250	-	Verde pálido	15,9	1038-1030	93	-5,5	30
	160	90	Amarelo pálido (italiano)	15,6	895-920	90,0	+2,2	27
	125	125	Amarelo (inglês)	15,45	885-895	87,5	+4,0	26
	90	160	Rosa	14,3	880-885	87,5	+6	20
	45	205	Vermelho	15,15	890-895	87,5	+7	20
	382,5	32,5	Verde pálido	13,7	990-970	95	-5	15
585/14	280	135	Amarelo	16,6	870-830	92	+0,5	18
	188	227	Amarelo escuro	15,5	850-810	87,5	+2,5	20
	90	325	Laranja	13,4	890-850	85,5	+7,5	16
417/10	-	415	Vermelho	13,2	970-930	85,5	+8	12
	283	300	Amarelo	13,7	795-824	90	+2,5	13
333/8	33	550	Vermelho	13,3	930-380	87,5	+7	15
	543	133	Amarelo pálido	11,0	870-790	95	-1	10
	445	222	Amarelo	10,9	820-800	93	+0,5	10
	333	334	Amarelo escuro	10,9	825-800	90	+3	12
	200	467	Laranja	10,8	900-800	88	+5,5	13
	95	572	Vermelho	10,7	950-860	87,5	+7,5	13

Adaptado: ZITO, 2001; CRETU, 1999; GERMAN, 1980. Adaptado.

L* é o valor de luminosidade
a* - intensidade da cor verde (negativo) vermelho (positivo)
b* - intensidade da cor azul (negativo) amarelo (positivo)

O ouro pode então adquirir cores como vermelho, amarelo, verde, azul, rosa, violeta, branco e preto, com diversos matizes, variando apenas os elementos de liga e os teores adicionados (DROST; HAUSSELT, 1992; CRETU; VAN DER LINGEN, 1999). As variações de cor entre o amarelo, vermelho e verde são obtidas com diferentes proporções entre tais elementos. Essas ligas em sua maioria são formadas por fases que são soluções sólidas, isto é, os elementos de ligas são dissolvidos no ouro, integrando sua estrutura cristalina. Existem elementos que quando adicionados ao ouro ultrapassam o limite de solubilidade e formam compostos intermetálicos e estes são coloridos. Ligas de metais nobres, experimentalmente, estão entre sistemas intermetálicos mais estudados (OZOLINŠ; WOLVERTON; ZUNGER, 1998). O ouro e o cobre quando avaliados em suas refletividades diante do espectro da luz visível se encontra na extremidade de baixa energia, o que lhes confere a propriedade específica de cor.

No Brasil há importantes estudos para a obtenção das ligas coloridas (vermelho, verde, violeta, azul e preto) utilizando a metalurgia do pó conhecida como moagem de alta energia (LEAL NETO; GUILHERME, 2012).

2.2.5 Compostos intermetálicos

Nem todas as combinações entre metais são denominadas de ligas. No campo da química do estado sólido um importante grupo de substâncias é representado pelos compostos intermetálicos. Estes compostos implicam normalmente uma relação estequiométrica entre os componentes da ordem de curto e longo alcance. Os compostos intermetálicos são fases formadas por dois ou mais elementos metálicos com características particulares e distintas daquelas dos metais que os constituem, na verdade, compostos intermetálico na maior parte dos casos, solidificam de forma congruente, a uma temperatura e composição fixa, e que têm um estreito domínio de existência (STEINEMANN; ANONGBA; PODLOUCKY. 1997. BHATIA; LEVEY; KEALLEY, 2009). Outrossim, resultam da difusão de um material em outro através de vazios no cristal disponibilizado pelos defeitos, impurezas, contaminação, limites de grãos e estresse mecânico (ARSHAD et al., 2008).

As transformações de fases podem ser classificadas de acordo com o fato de haver ou não alguma alteração da composição para as fases envolvidas. As transformações para as quais não existem alterações na composição são denominadas transformações

congruentes, de maneira contrária nas transformações incongruentes, pelo menos uma das fases irá apresentar uma alteração na composição. No sistema binário e multi-sistemas de componentes metálicos, várias fases cristalinas (terminal e intermediária, estáveis e metastáveis) podem ocorrer. Fases intermediárias são por vezes classificadas em função do fato de eles fundirem congruente ou incongruente.

A formação de fases sólidas podem ser observadas em esquemas simples de diagramas de fases de ligas binárias. No esquema da figura 2.1, observamos a estequiometria de fusão na forma congruente, o composto é formado na composição correspondente à fórmula AB_x com intervalo de homogeneidade desprezível. Termodinamicamente, a composição de qualquer fase é variável, contudo, é possível a variação na composição, a qual é muito pequena (fases de composição invariantes ou fases estequiométricas, ou "compostos" corretos, também chamados de "compostos de ponto" em ligas binárias).

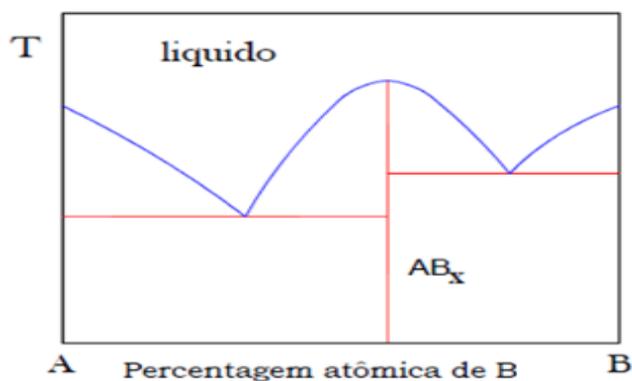


Figura 2.1 – Esquema do diagrama binário com estequiométrica de fusão de forma congruente (adaptado FERRO; SACCONI 1996)

Nos esquemas das figuras 2.2a e 2.2b, ao contrário, observa-se que as fases sólidas são formadas com uma composição variável (fases não estequiométricas). Os diagramas dos exemplos demonstram as fases terminais tanto em 2.2a como em 2.2b e as fases intermediárias em 2.2b. Estas fases são caracterizadas por intervalos de homogeneidade (faixa de solubilidade sólida) e nas fases terminais incluem os componentes puros, geralmente, têm dependência da temperatura. Nenhuma fase intermediária é formada na figura 2.2a. Os componentes apresentam certo limite mútuo de solubilidade sólida. Em

desordenados por um lado e a cerâmica, materiais ligados covalentemente, por outro. Estes compostos tendem a ter maior resistência que os metais e também, simultaneamente, propensão a menor ductilidade. Contudo, eles apresentam menor fragilidade do que a cerâmica. Na verdade, uma perda de ductilidade é, geralmente, a primeira indicação da ocorrência de frações de volume significativo de um composto intermetálico em uma liga.

A planaridade de deslocamento dos núcleos em compostos intermetálicos é um fator extremamente importante na determinação do comportamento plástico nos compostos intermetálicos, especialmente, a baixas temperaturas. Dissociações podem ocorrer em cristais de maior simetria em que a configuração de menor energia de discordância tem um núcleo não planar e portanto, essas discordâncias irão exigir uma alta tensão de cisalhamento, a fim de mover-se em baixas temperaturas.

Intermetálicos apresentam propriedades atrativas a elevadas temperaturas, resistência mecânica, rigidez, resistência a corrosão e sua estrutura ordenada reduz a mobilidade das discordâncias assim como os processos de difusão, promovendo uma elevada resistência à deformação nestas condições.

Alguns intermetálicos de ouro se formam apresentando cores diferentes da cor característica do ouro (Tabela 2.7). Elementos como o Al, Fe, In ou Ga, formam fases intermetálicas com a estequiometria AuX_2 . A cor violeta da liga de ouro é obtida observando-se o sistema ouro-alumínio $AuAl_2$, a 19,2 quilates (WOLFF; CORTIE, 1994; CRETU; VAN DER LINGEN, 1999; KLOTZ, 2010). O ouro com tonalidade azul forte é obtido com adição de índio formando $AuIn_2$ a 12 quilates (CRETU; VAN DER LINGEN, 1999; SUPANSOMBOON; MAAROOF; CORTIE, 2008; KLOTZ, 2010) ou com o gálio, formando $AuGa_2$ com tonalidade azul claro 14 quilates (KLOTZ, 2010).

Tabela 2.7 – Cores diferenciadas das ligas de ouro.

Liga	Au	Ag	Cu	Al	Fe	In	Co
Ouro vermelho	50,0	-	50,0	-	-	-	-
Ouro azul	75,0	-	-	-	25,0	-	-
Ouro azul	46,0	-	-	-	-	54,0	-
Ouro purpura	80,0	-	-	20,0	-	-	-
Ouro negro	75,0	-	-	-	-	-	25,0

Fonte: CRETU; VAN DER LINGEN, 1999.

2.3 DIAGRAMA DE FASES

As fases e as transformações de fases podem ser representadas em diagramas. As ligas metálicas são definidas como regiões que se diferenciam em outras em termo de estruturas e/ou composição. O estudo do sistema de um, dois ou mais componentes, sendo monofásico ou polifásico, pode ser realizado a partir de diagramas de fases. Os diagramas de fases são representações gráficas das fases presentes em um processo em função da temperatura, pressão e composição. A maioria dos diagramas de fases é obtida em condições de equilíbrio e são utilizadas para entender e prever o comportamento dos materiais.

2.3.1 Diagrama de fases ouro-prata

As ligas metálicas apresentam em geral limites de solubilidade, não sendo possível para os átomos do metal, considerado como soluto, substituir átomos do solvente além de determinada concentração. Entretanto, os raios atômicos quase idênticos do ouro e da prata com valência semelhante e parâmetros de rede essencialmente idênticos permitem formar uma liga isomorfa, (solução sólida em toda a extensão), obedecendo a regra de Hume Rothery, com átomos de prata e de ouro distribuídos aleatoriamente em toda rede cristalina (BREACH; WULFF, 2010, WATSON, 1971). A faixa de solidificação é estreita, o que minimiza a segregação durante a solidificação (CHIDAMBARAM; HATTEL; HALD, 2010).

O sistema apresenta a fase líquida e a solução sólida CFC, o qual é ilustrado na figura 2.3 (ASM, 1962). A diferença *liquidus-solidus* é muito estreita e foi prevista a partir de considerações termodinâmicas por Wagner e a primeira confirmação experimental por White in (OKAMOTO; MASSALSKI, 1983).

Ordem de curto alcance foi observada ao longo de uma ampla faixa de composições na fase sólida, mas a ordem de longo alcance não é observada, embora possa existir a baixas temperaturas. Nenhuma fase metaestável é relatada neste sistema (OKAMOTO; MASSALSKI, 1983). No entanto, apesar das tentativas recentes ainda não está claro se as ligas de metais nobres podem ser caracterizadas como sistemas essencialmente de interações de curto alcance ou não (OZOLINŠ; WOLVERTON;

ZUNGER, 1998). É a miscibilidade total a principal característica do sistema. (HOUGH; BUTT; BÜHNER, 2009).

A cor das ligas deste sistema muda do amarelo ouro para um tom esverdeado. Na prática essas ligas apresentam baixa resistência ao risco, o cobre é acrescentado para melhorar a resistência.

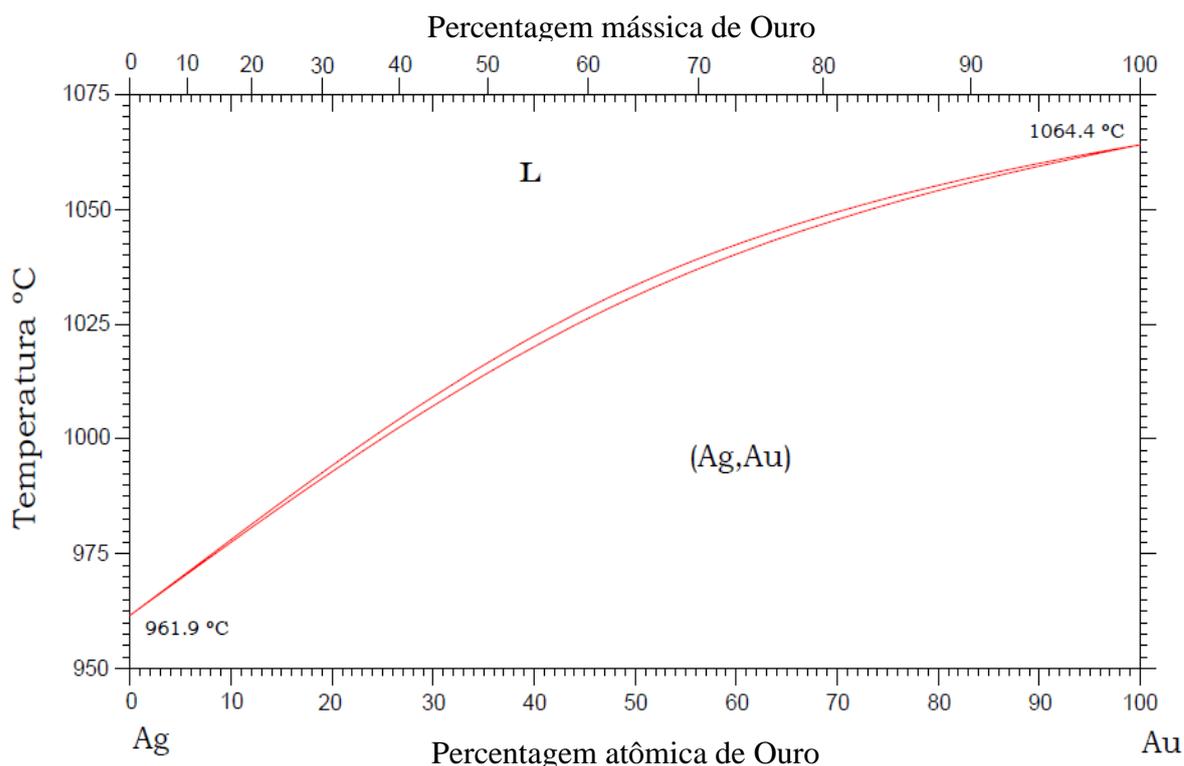


Figura 2.3 – Diagrama de fase Ag-Au (ASM, 1962).

2.3.2 Diagrama de fases ouro-cobre

O ouro e o cobre são miscíveis em todo o intervalo de composição. Existem diferenças entre as propriedades do cobre e do ouro, ambos apresentam estrutura CFC, mas os seus raios atômicos levam a diferenças nos parâmetros de rede que resultam em diferentes vetores de Búrguers e características de discordâncias (BREACH; WULFF, 2010; OKAMOTO 1987). Os metais de transição ouro e cobre tem respectivamente orbitais 5d e 3d completos e formam intermetálicos estáveis (WANG; ZUNGER 2003 PAUDYAL; MOOKERJEE, 2005).

O diagrama de fases desse sistema é ilustrado na figura 2.4. As curvas *solidus* e *liquidus* apresentam um ponto mínimo para Au-18%Cu à temperatura de 910° C. Os intervalos entre as linhas são pequenos não ultrapassando o limite de 50°C.

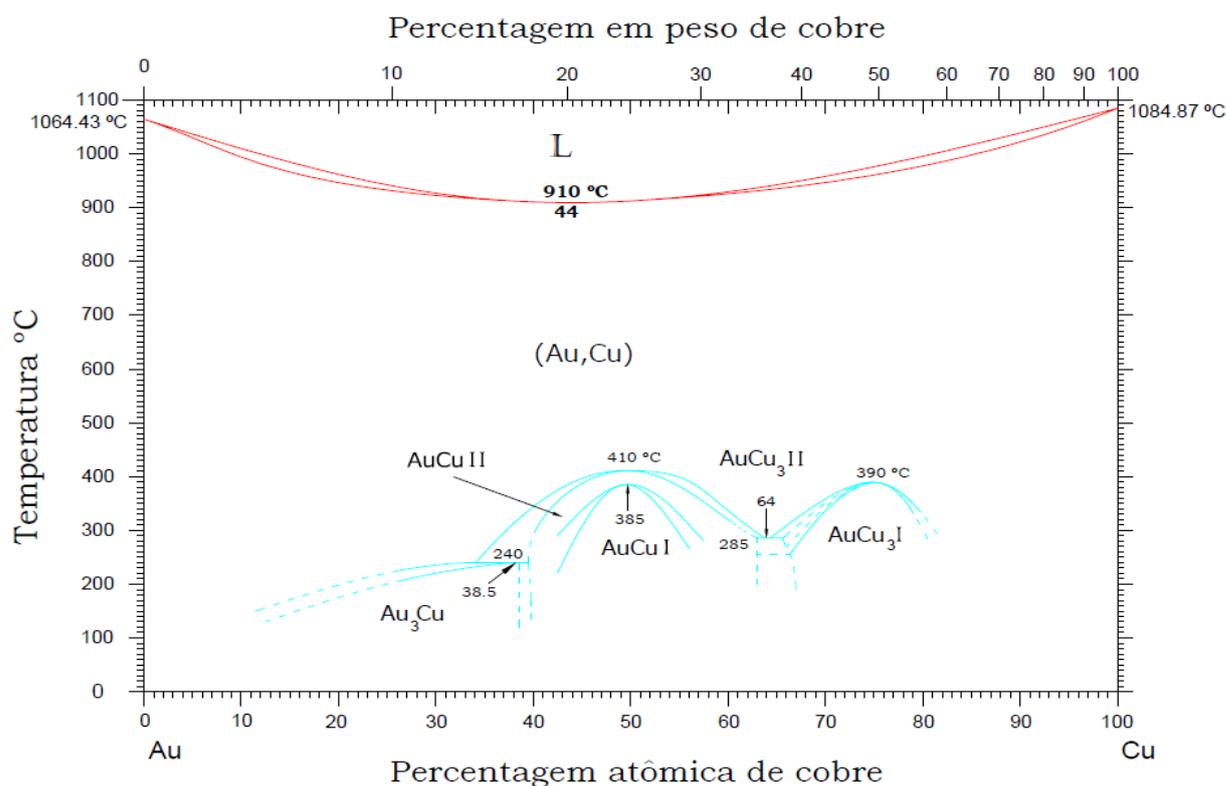


Figura 2.4 – Diagrama de fases Au-Cu (OKAMOTO; 1987).

A liga Au-Cu é uma solução desordenada com uma rede CFC em temperaturas elevadas. Átomos de cobre e ouro são localizados aleatoriamente na face e nos vértices figura 2.5a. Os átomos de cobre e ouro se atraem muito mais que seus iguais (XIE et al 2009; OKAMOTO et al., 1987). Quando a liga Au-Cu é resfriada e transforma-se na estrutura ordenada CuAu I, os átomos de ouro permanecem nas faces superior e inferior e nos vértices da célula unitária, enquanto os átomos de cobre estão localizados nas faces laterais, causando uma ligeira alteração no parâmetro da rede cristalina (figura 2.5b).

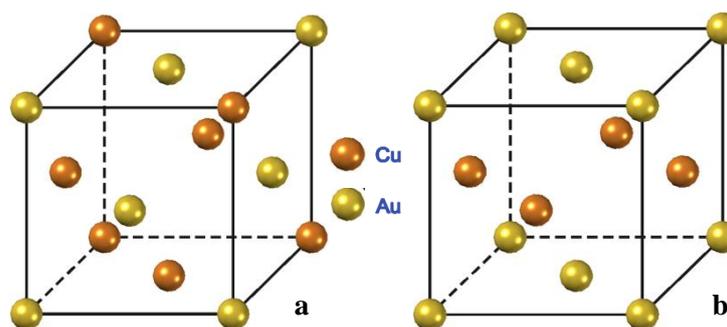


Figura 2.5 – Célula unitária fcc (a) desordem AuCu (b) ordem AuCu I (REGINA, 2004).

As ligas do sistema Au-Cu tem uma diversidade de fases que incluem compostos intermetálicos com vários grupos espaciais, com ordenação do tipo Au_3Cu , AuCu, e $AuCu_3$. As estruturas cristalinas dos compostos são descritos pela ocupação característica dos átomos, nos locais da rede, demonstrado no esquema da figura 2.6 (XIE et al 2009, ŠACHL, 2004).

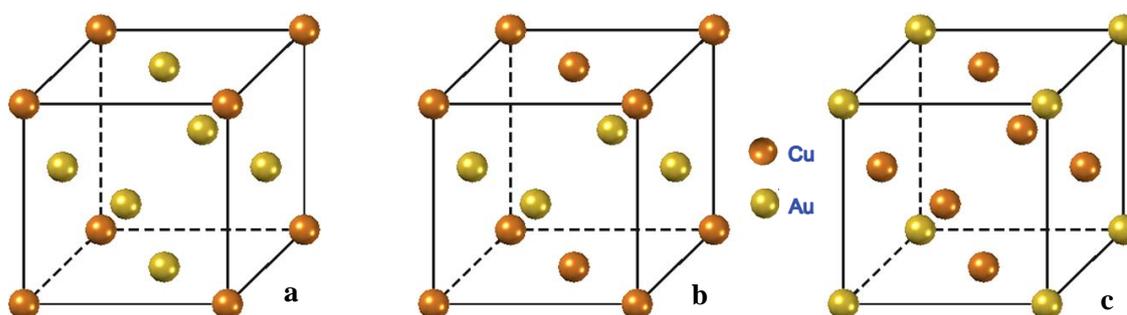


Figura 2.6 – Ocupação padrão características para átomos das estruturas cristalinas Au_3Cu (a), AuCu (b) $AuCu_3$ (c) (XIE. 2009).

A fase Cu_3Au tem a mesma estrutura que a fase desordenada CuAu a temperaturas elevadas, a exceção é que os átomos de ouro têm uma probabilidade de 25% de estar em um sítio da estrutura, em vez da probabilidade de 50% para o liga CuAu. Durante o resfriamento até a estrutura ordenada Cu_3Au , átomos de ouro mudam para as posições de vértice, enquanto átomos de cobre organizam-se nas faces (figura 2.7a). Três outros arranjos atômicos são possíveis para a estrutura ordenada Cu_3Au e são semelhantes em

aparência (figura 2.7 b, c, d). Os átomos de ouro se colocam em duas faces, enquanto os de cobre assumem os vértices e quatro faces (REGINA, 2004).

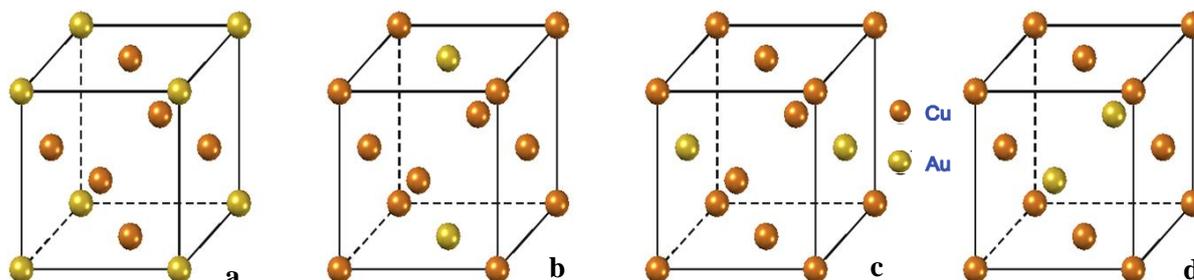


Figura 2.7 – Células unitárias AuCu_3 nos quatro tipos de arranjos (REGINA, 2004).

Três outros arranjos atômicos são possíveis para a estrutura ordenada Cu_3Au e são semelhantes em aparência (figura 2.7 b, c, d). Os átomos de ouro se colocam em duas faces, enquanto os de cobre assumem os vértices e quatro faces (REGINA, 2004).

As fases ordenadas no estado sólido deste sistema (AuCu e AuCu_3) ocorrem em temperaturas abaixo de 400°C e se formam durante o resfriamento lento ou durante tratamentos térmicos, facilitando o endurecimento e aumentando a resistência mecânica (HENNIG; MARI; SCHALLER, 2009).

2.3.3 Diagrama de fases ouro-prata-cobre

O sistema metalúrgico de ouro-prata-cobre figura 2.8 é construído a partir de dois binários de soluções sólidas completa, ouro-prata e ouro-cobre, e um sistema eutético prata-cobre, o último com restrita solubilidade nas soluções sólidas terminais, especialmente a temperatura ambiente (ERROL; CLARKE; CLARKE, 1979). Apresenta lacuna de miscibilidade como herança do sistema cobre – prata, a 18 quilates de ouro (75%) com a temperatura em torno 316°C (HENNIG; MARI; SCHALLER, 2009; GRIMWADE, 2000). A qualquer temperatura no intervalo sólido, o sistema ternário mostra uma região de duas fases, a partir das fases presentes no eutético do sistema prata-cobre ou uma solução sólida, ternário monofásico. A região de equilíbrio de duas fases se

estende em direção ao vértice do sistema ternário (Au-Ag-Cu) rico em ouro e a temperatura de equilíbrio cai (McDONALD; SISTARE, 1978).

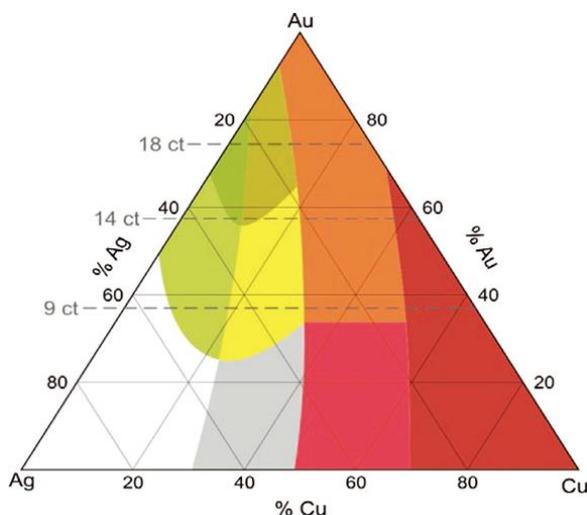


Figura 2.8 – Diagrama de fases Au-Ag-Cu (HOUGH; BUTT; BÜHNER, 2009).

Ligas de ouro amarelo são comuns na joalheria na maioria dos adornos, é fabricada com liga 18 quilates, isto é liga Au-12,5% Cu-12,5% Ag em peso que imita a cor do ouro puro. Ligas de ouro ternárias de 18 quilates na cor rosa ou vermelho são mais difíceis do que as amarelas ou verde, tendo como parâmetro a relação de raios Cu e Ag (SÜSS, VAN DER LINGEN; GLANER 2004).

Uma avaliação detalhada na literatura tem sido feita com respeito às superfícies *líquidus* e *solidus*, e nas superfícies *solvus*, decorrente da lacuna de miscibilidade no estado sólido para o sistema Ag-Cu, e os equilíbrios ternários a baixas temperaturas resultantes das fases ordenadas do sistema Au-Cu (PRINCE; RAYNOR; EVANS, 1990). O diagrama de fases ternário das ligas ouro-cobre-prata herda a lacuna de imiscibilidade do sistema binário cobre-prata, bem como a tendência de formar fases ordenadas de ouro e cobre. Ambos os mecanismos, separação de fases (em uma fase rica de prata e uma fase rica de cobre) e ordenação atômica (dentro da fase rica em cobre) pode levar a propriedades desejadas (RAPSON, 1990).

2.3.4 Diagrama de fases prata-cobre

A prata e o cobre apresentam solubilidade limitada um no outro. A diferença de tamanho para os raios atômicos de 12% (Ag 1,44Å e Cu 1,28Å) induz a uma diferença considerável na miscibilidade que abrange praticamente toda faixa de composição (CHEN; ZUO; 2007). Assim, o cobre e a prata se repelem na solução sólida e tem uma forte tendência para formar fases (KRAUT, STERN,2000; WANG; ZUNGER; 2003).

No equilíbrio, a máxima solubilidade do cobre na prata é 14,1% at. Cu na temperatura eutética de 779° C, e de 4,9 % at Ag no cobre. Outra característica desta liga é a presença do eutético com composição de 39,9% at de cobre e temperatura de 779° C. Abaixo desta temperatura a solubilidade diminui gradativamente, como pode ser observado no diagrama da figura 2.9, uma região de duas fases. A solidificação ocorre com patamar de temperatura, formando duas fases: a fase α rica em cobre e a fase β rica em prata (SUBRAMANIAN; PEREPEZKO, 1993).

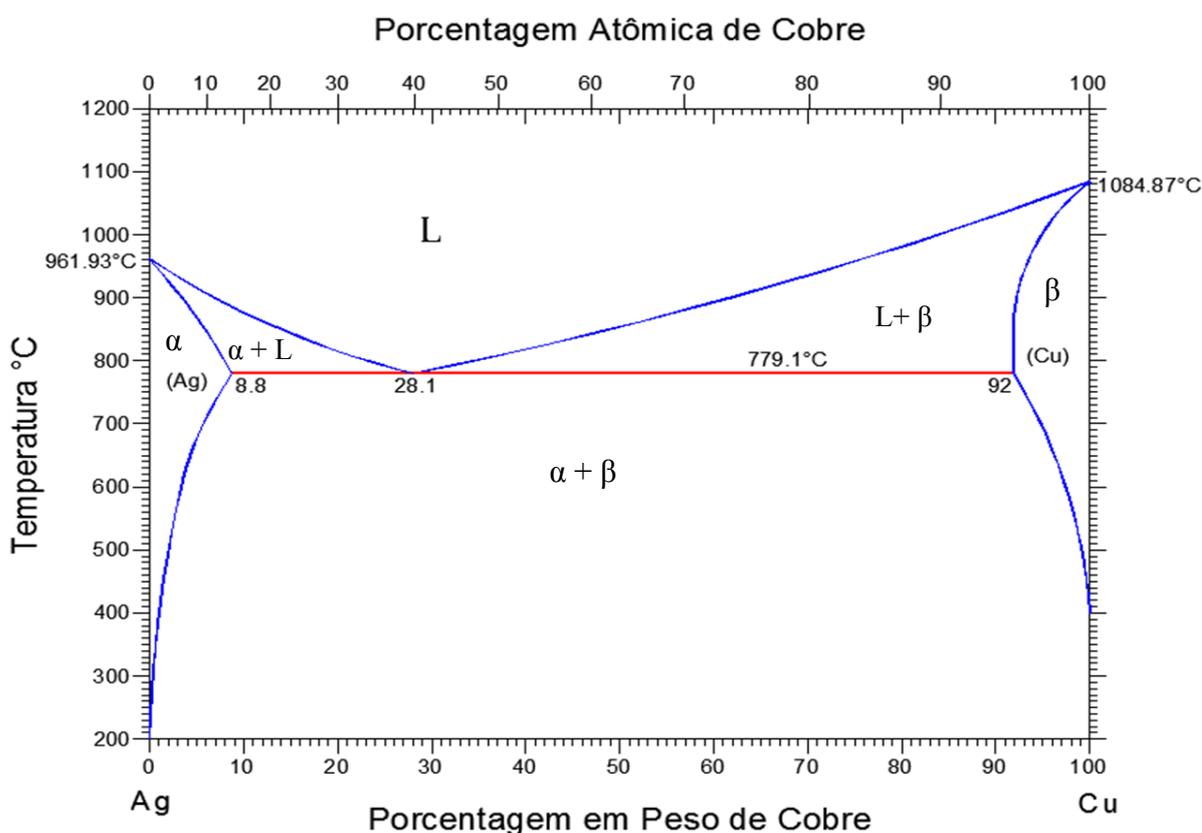


Figura 2.9 – Diagrama de fases Ag-Cu (Adaptado SUBRAMANIAN; PEREPEZKO, 1993).

O cobre e a prata têm uma entalpia de mistura positiva, cerca 104 MeV por átomo de acordo com cálculos teóricos (DELOGU; COCCO, 2005). Isto significa que estas duas espécies atômicas não podem reduzir a sua energia interna na presença uma da outra. Apenas a temperaturas muito elevadas, perto da linha de solidificação, é que a entropia térmica supera a entalpia da mistura, suficiente para dissolver um componente no outro em alguma extensão. Ag e Cu são mutuamente imiscíveis no estado sólido devido a entalpia positiva de mistura em ambos estados sólido e líquido [DELOGU 2009, NAG, 2009].

2.3.5 Diagrama de fases ouro-alumínio

O ouro e o alumínio têm estrutura cristalina FCC e apresenta aproximadamente o mesmo parâmetro de rede $a_0=0,40782$ e $a_0=0,40496$, respectivamente (PALADE et al., 2003; JIANG et al., 2010). Seus raios atômicos são 0,143, e 0.144 nm, respectivamente, de modo que o raio atômico de Au é 0,7% maior que o do Al. Estudos das ligações dos átomos de Au e Al mostraram que a ligação ocorre covalentemente. A redução relativista e fortalecimento das ligações foram estudadas, as mudanças de nível de núcleo na camada superficial foram atribuídas a hibridização s-d (PYYKKÖ, 2004).

Segundo a regra de Hume-Rothery, para a substituição parcial de um ou mais elementos em um composto existe um limite de solubilidade relacionado ao tamanho dos átomos do soluto e do solvente. A diferença entre os raios atômicos não deve ultrapassar 15% para evitar a instabilidade na estrutura. A semelhança de raios atômicos facilita a difusão inter-atômica por solução sólida substitucional, sem tensões da rede cristalina.

A grande diferença de electronegatividade dos dois elementos, 1,5 para o Al e 2,4 para o Au conduz a formação de compostos intermetálicos (PALADE et al., 2003; JIANG et al., 2010). Devido à difusão de Au em Al, a fase intermetálica mais favorecida nucleia primeiro. Como observado no diagrama de fases Al-Au da figura 2.10, cinco fases podem ser formadas entre o Au e Al, Al_2Au , AuAl, Au_2Al , Au_8Al_3 and Au_4Al (MURRAY; OKAMOTO; MASSALSKI, 1987, PALADE et al., 2003; JIANG et al., 2010; NOOLU et al., 2004; XU et al., 2011; PHILOFISKY, 1970) dos quais Al_2Au é o mais estável, com um ponto de fusão de 1060°C.

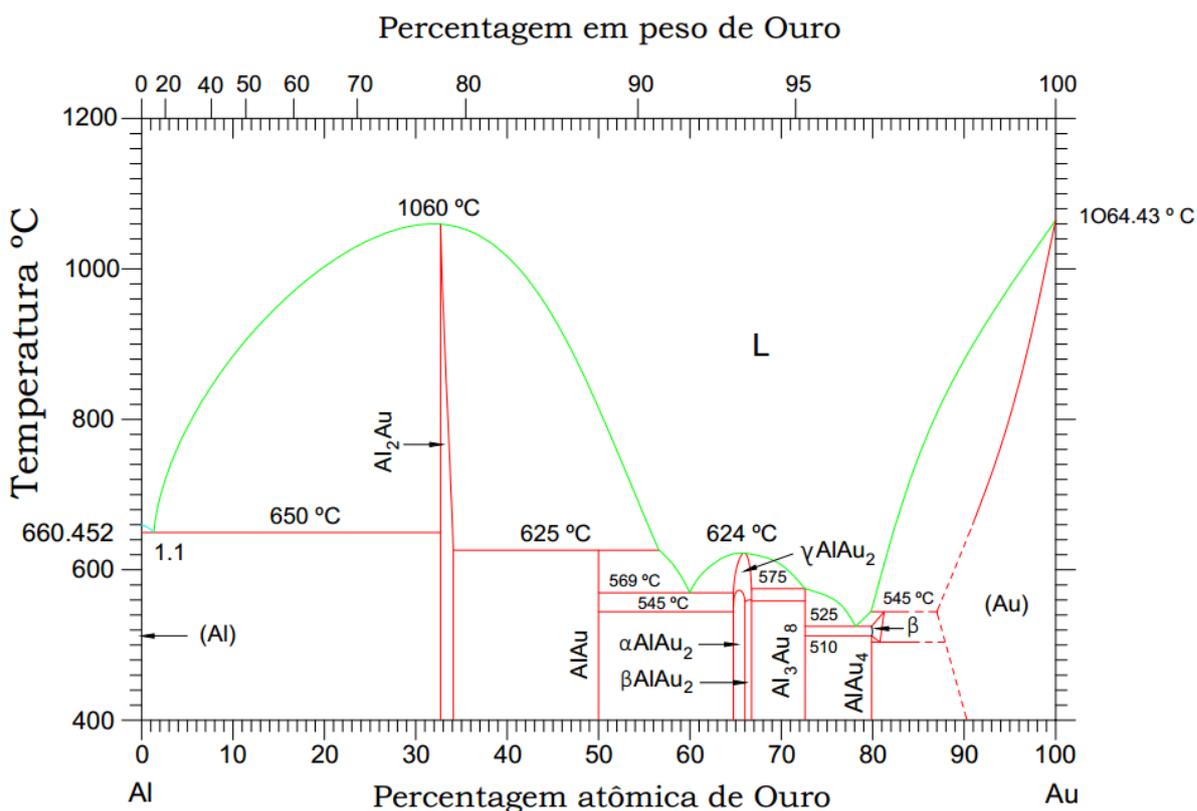
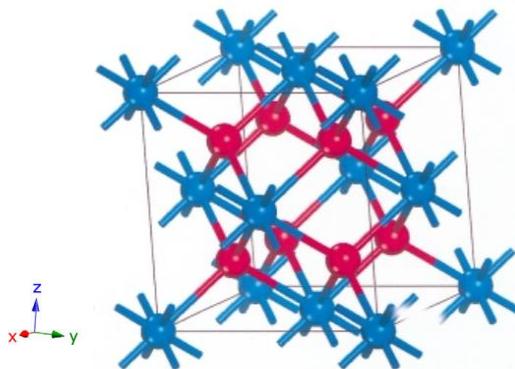


Figura 2.10 – Diagrama Al-Au (MURRAY; OKAMOTO; MASSALSKI, 1987)

A formação das ligações Al₂Au já foi discutida por Pauling, o qual postulou uma transferência de carga considerável de Al para Au em violação ao princípio da neutralidade de carga. O intermetálico AuAl₂ apresenta estrutura (CFC) do tipo CaF₂ (com grupo espacial $Fm\bar{3}m$) figura 2.11 onde átomos de Au ocupam todo os pontos da célula unitária CFC e os oito átomos de Al são aprisionados no interior da célula (BREACH; WULFF 2010; ZHANG et al., 2009; CAHN, 1998).



2.11 – Modelo da estrutura cristalina da Al₂Au (BREACH; WULFF, 2010 adaptada).

O modelo da estrutura cristalina mostra átomos de ouro (azul) e os de alumínio (vermelho). Cada elemento forma uma estrutura separada. O número de átomos de alumínio é o dobro do número de átomos de ouro e desse modo os quatro átomos de alumínio se dispõem tetraedricamente em torno de cada átomo de ouro ficando os números de coordenação 8 e 4 e o parametro de rede $a = b = c = 5,99\text{\AA}$ (HARE, 2010)

No diagrama de fases do sistema binário Al-Au (figura 2.10), as fases de equilíbrio são:

(1) a solução sólida terminal CFC (Al) com máxima solubilidade sólida de 0,06% em átomos de Au a 650°C

(2) a fase intermediária Al_2Au do tipo CaF_2 com homogeneidade de 32,92-33,92% em átomos de Au;

(3) a fase intermediária monoclinica AlAu sem intervalo de solubilidade apreciável;

(4) A fase intermediária γAlAu_2 do tipo MoSi_2 , com homogeneidade de 65-66,8% em Au, e com duas formas alotrópicas de baixa temperatura de estruturas tipo MoSi_2 distorcidas, βAlAu_2 αAlAu_2 ;

(5) a fase romboédrica Al_2Au_5 ;

(6) a fase β intermediária;

(7) a distorcida AlAu_4 , do tipo Mn tendo o intervalo de solubilidade entre 80 e 81,2% at de Au, e

(8) a fase terminal CFC solução sólida (Au), com a máxima solubilidade sólida de 16% em at de Al a 545°C .

Os pontos especiais do diagrama de equilíbrio (figura 2.10) estão resumidos na Tabela 2.8. (MURRAY; OKAMOTO; MASSALSKI, 1987). Todas as fases previstas pelo diagrama de fases Al-Au são considerados como núcleos e crescem entre a colisão com o Au e a metalização do Al. Com base nas informações de temperatura e percentuais atômicos encontrados em um diagrama de fases é possível reproduzir todas as fases nele existentes. A partir do diagrama Au-Al da figura 2.10, verifica-se no percentual atômico de valor 66,66% de Al e 33,33% de Au a existência de uma linha vertical que se encerra exatamente na temperatura de 1060°C . Esta linha é relativa a uma Fase Intermetálica Ordenada de estequiometria Al_2Au (MURRAY; OKAMOTO; MASSALSKI, 1987).

O deslocamento positivo do isómero AuAl_2 em relação ao ouro metálico significa que a densidade de elétrons no núcleo 6s do ouro é maior no ouro metálico do que em

AuAl_2 , concluindo-se desse modo a diferença correspondente a uma transferência de cerca de um elétron para o 6s de ouro (PALADE et al., 2003, XU, 2004).

Para conciliar a grande diferença de densidade de elétrons nos núcleos de ouro em ligas de ouro visto por espectroscopia Mossbauer com o princípio da neutralidade de carga e as pequenas mudanças das energias de ligação do nível 4f do Au observados em experimentos de XPS. Watson, Hudis, Perlman (1971) propuseram um modelo de compensação de carga o qual supõe que em liga com Al e outros metais, o ouro ganha carga do elétron de valência 6s, mas ao mesmo tempo em que perde a carga 5d (PALADE et al., 2003).

Tabela 2.8 – Pontos especiais do diagrama de fases Al-Au.

Reação	Composição das fases (%at Au)			Temperatura (° C)	Tipo de Reação
$L \leftrightarrow (Al) + Al_2Au$	1,1	0,06	32,92	650	Eutética
$L + AlAu_2 \leftrightarrow AlAu$	56,5	33,92	50	625	Peritética
$L \leftrightarrow AlAu + \gamma AlAu_2$	60	50	65	569	Eutética
$\gamma AlAu_2 \leftrightarrow AlAu + \beta AlAu_2$	65	50	65,1	545	Eutetóide
$\gamma AlAu_2 \leftrightarrow \alpha AlAu_2 + \beta AlAu_2$	66,2	66,3	66,1	560	Eutetóide
$\gamma AlAu_2 \leftrightarrow \beta AlAu_2 + AlAu_5$	66,8	66,7	71,43	560	Eutetóide
$L + \gamma AlAu_2 \leftrightarrow Al_2Au_5$	72,0	66,7	71,43	575	Peritética
$L \leftrightarrow Al_2Au_5 + \beta$	78,5	71,43	80	525	Eutética
$Al_2Au_5 + \beta \leftrightarrow AlAu_4$	71,43	80,2	80	510	Peritetóide
$\beta \leftrightarrow AlAu_4 + (Au)$	81,1	80	86,2	~500	Eutetóide
$L + (Au) \leftrightarrow \beta$	80	84	81,2	545	Peritética
$L \leftrightarrow \gamma AlAu_2$		66		624	Ponto Conguente
$\gamma AlAu_2 \leftrightarrow \alpha AlAu_2$		66,5		~565	Ponto Conguente
$\gamma AlAu_2 \leftrightarrow \beta AlAu_2$		65,6		~575	Ponto Conguente
$L \leftrightarrow Al_2Au$		33,3		1060	Ponto Conguente
$L \leftrightarrow (Al)$		0		660,45	Ponto de fusão
$L \leftrightarrow (Au)$		100		1064,43	Ponto de fusão

Fonte: MURRAY; OKAMOTO; MASSALSKI, 1987.

Ambas as cargas são esperadas para dar uma contribuição positiva na mudança da densidade de elétrons no núcleo de ouro e, conseqüentemente, o deslocamento de isómero, uma vez que, com a perda de carga de valência d se espera que resulte numa seleção reduzida do gradiente interno e dos elétrons de valência s (MASSALSKI, 1990).

2.4 COR

A necessidade de uma medição precisa de cor levou à criação de vários sistemas concebidos para avaliá-la (ERROL; CLARKE; CLARKE, 1979; CRETU; VAN DER LINGEN, 1999).

A caracterização por meio de métodos físicos da cor de ligas de ouro é de particular importância para as indústrias que utilizam a qualidade estética como referência, especialmente em joalheria e na área odontológica, a cor tem um papel importante. A indústria de joias requer um sistema de referência para a cor, a fim de ter parâmetro uniforme entre os vários fabricantes (POLIERO, 2001).

A formação de cor em elementos metálicos e suas ligas podem ser explicadas por meio da teoria das bandas. Quando o metal e a luz interagem, elétrons da superfície metálica situada abaixo ou no nível Fermi absorvem fótons entrando num estado animado (YONEMITSU, 1991, DZYUBENKO, 2010).). A eficiência da absorção e a reflexão da luz dependem dos orbitais atômicos da faixa de energia originada (NASSAU, 1998). Diferentes fontes de luz fazem com que a cor de um objeto seja diferente, isto por que a fração de luz refletida por um objeto é função da distribuição espectral do iluminante (WYSZECKI; STILES, 1982). No caso do ouro e do cobre, a eficiência diminui com o aumento de energia, resultando em amarelo e cores avermelhadas, devido à redução na reflectividade na extremidade azul do espectro (NASSAU, 2003; FOREST, 2008).).

No nível físico, a cor é definida pela distribuição espectral da radiação emitida, refletida ou transmitida. Verifica-se a composição da luz por comprimento de onda, seu efeito na cor do objeto e da forma com que o objeto modifica a luz que incide sobre ele (ERROL; CLARKE; CLARKE, 1979; MANCHADA; HENDERSON, 2009), não possui existência material. Seu aparecimento está condicionado à presença de três participantes: fonte de luz, objeto e observador (MELCHIADES; BOSCHI, 1999). O padrão de cores

para joalheria foi desenvolvido com a técnica simples de comparação de amostras. É derivada da indústria relojoeira suíça com base em uma série de ligas de ouro de 18 e 14 quilates, apresentando cores do vermelho ao branco.

As ondas eletromagnéticas podem ter vários comprimentos de onda e frequências diferentes num intervalo conhecido, como o espectro electromagnético, tal como ilustrado na figura 2.12.

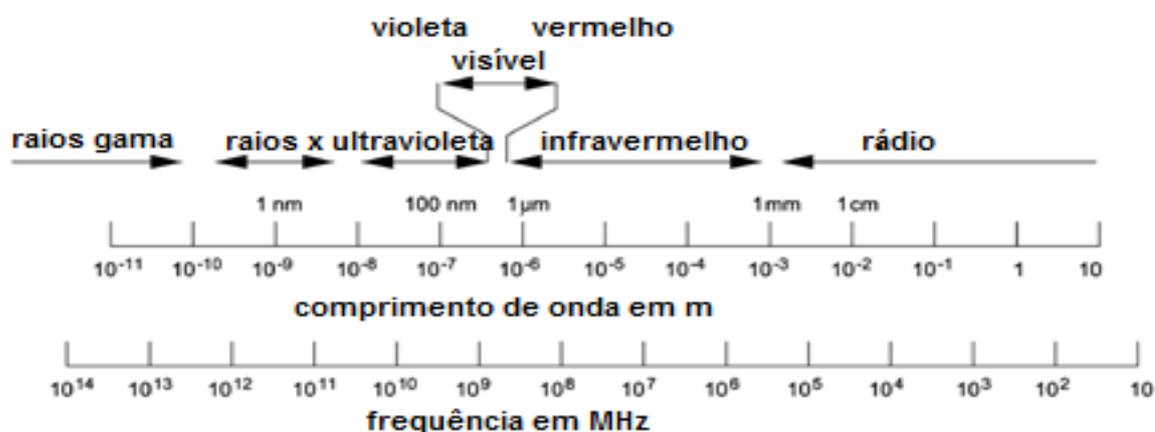


Figura 2.12 – Espectro eletromagnético (MALACARA, 2011).

A luz é uma estreita faixa de ondas eletromagnéticas que o olho pode detectar, sendo a sensação de cor produzida por estímulo de detectores físico da luz, conhecidos como cones na retina humana. Os mais longos comprimentos produzem a percepção do vermelho, enquanto os mais curtos produzem a da cor violeta (MALACARA, 2011, SCHANDA, 2007).

A porção visível do espectro, para o qual o olho humano é sensível é minúscula, na faixa de 380nm a 740nm quando comparada com outras regiões espectrais (CRETU; VAN DER LINGEN, 1999).

O espectro visível e as regiões ultravioleta e infravermelho estão classificados pela faixa de comprimento de onda na Tabela 2.9.

Tabela 2.9 – Regiões ultravioleta, infravermelho do espectro eletromagnético.

Reação Espectral	Faixa de comprimento de onda (nm)	Subregião
Ultravioleta	100 – 280	UV-C
	280 – 315	UV-B
	315 – 380	UV-A
Visível	380 – 430	Violeta
	430 – 500	Azul
	500 – 520	Ciano
	520 – 565	Verde
	565 – 580	Amarelo
	580 – 625	Laranja
	625 – 740	Vermelho
Infravermelho	740 – 1400	Near – IR
	1.400 – 10.000	Far – IR

Fonte: MALACARA, 2011.

O espectro de cores produzido por um prisma ideal ou uma rede de difração é formado pela exposição de todas as cores espectrais puras ou monocromáticas. Na figura 2.13 o espectro de luz visível com linhas espectrais de hidrogênio como referência, a luz visível é representado como uma dispersão cromática linear.

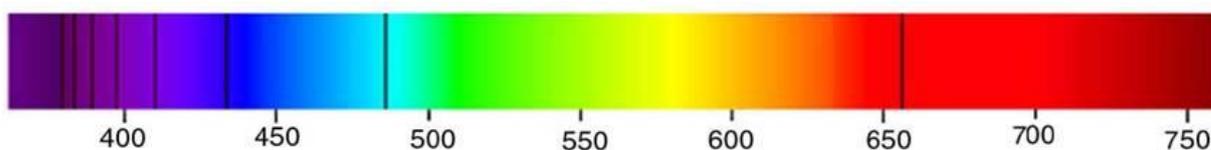


Figura 2.13 – Espectro de luz visível com linhas espectrais (MALACARA, 2011).

2.4.1 Tipos de cones

O sistema visual humano tem três tipos de cones L, M e S, os quais correspondem à sensibilidade para comprimentos de onda longos, médios e curtos, respectivamente, de acordo com a região do espectro visível em que estes são mais sensíveis (BERNS, 2001, NEUMANN, et. al 2011). Cada tipo de cone absorve a luz numa faixa de comprimentos de

onda (Figura 2.14), e tem apenas um máximo de sensibilidade num determinado comprimento de onda.

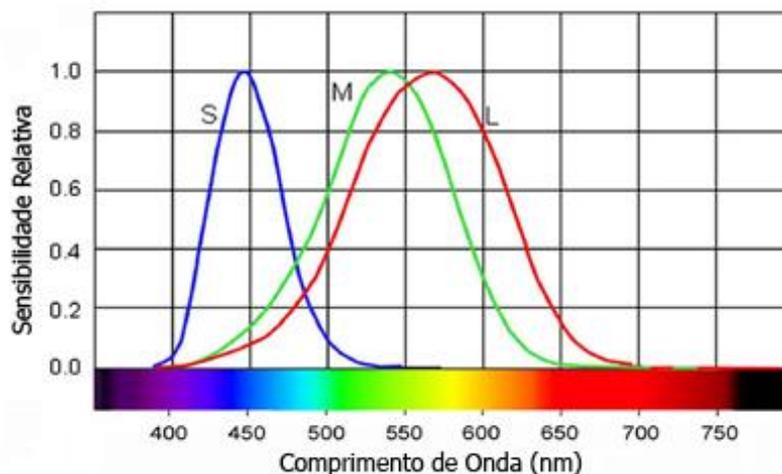


Figura 2.14 – Curvas de Sensibilidade espectral relativa para os (3) três tipos de cones (MALACARA, 2011).

A região de curto comprimento de onda produz geralmente a sensação de luz azul (B), em radiação com comprimentos de onda entre 520 nm e 550 nm é visto como a luz verde (G) e radiação, acima de cerca de 650 nm percebemos frequentemente, a luz de cor vermelha (R). A relação entre a luz incidente e a percepção de cores é não-linear (BERNS, 2001). Estes limites não são bem definidos, e a percepção real depende fortemente da adaptação do olho e dos estímulos luminosos em torno do objeto. (VIÉNOT, 2007, SCHANDA, 2007, MOLLON, 2003, PACKER, WILLIAMS, 2003)

As especificações de padrões de observação para o uso em colorimetria são fornecidas pelo CIE (*Commission Internationale de l'Eclairage* – Comissão Internacional de Iluminação), a qual desenvolveu um sistema quantitativo para medir, especificar e denotar as cores, classificando-as de acordo com suas propriedades perceptivas. Os dois métodos mais conhecidos são o espaço de cor Yxy definido em 1931 e o espaço de cor $L^*a^*b^*$ definido em 1976.

A norma definida pela CIE para as funções de reprodução para a cor, denominado Observador Padrão 1931 ou Observador 2^o em 1931, baseia-se no sistema de percepção das cores pelo olho humano (tristímulo). As funções de correspondências foram definidas para as três cores primárias, vermelho (R) verde (G) e azul (B), com comprimentos de onda de 700 nm, 546,1 nm e 435,8 nm, respectivamente (HUNT, 1965). As funções $\bar{r}(\lambda)$, $\bar{g}(\lambda)$ e $\bar{b}(\lambda)$ do sistema CIE 1931 estão representadas na figura 2.15

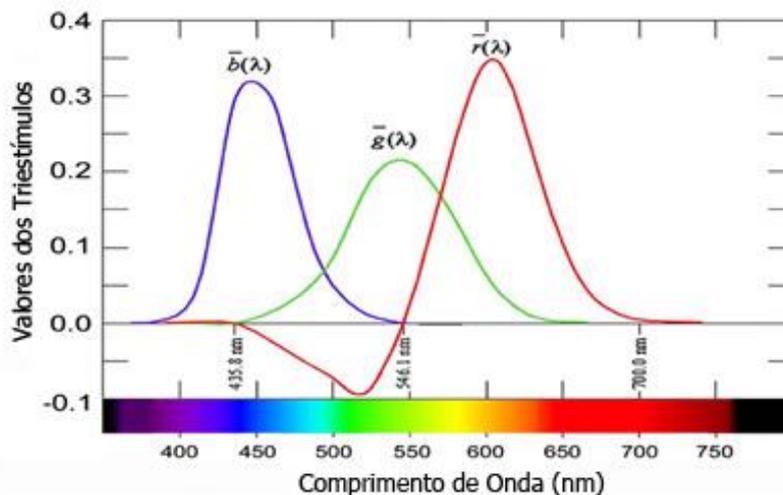


Figura 2.15 – Funções de reprodução de cor $\bar{r}(\lambda)$, $\bar{g}(\lambda)$ e $\bar{b}(\lambda)$ para o observador 2º CIE 1931 (MALACARA, 2011).

Para eliminar os coeficientes negativos das funções de reprodução de cor, $\bar{r}(\lambda)$, $\bar{g}(\lambda)$ e $\bar{b}(\lambda)$ a CIE transformou estas funções, por meio de transformação linear, em novas funções $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$ e $\bar{z}(\lambda)$ (SHEVELL 2003). Estas novas funções do Observador Padrão CIE 1931 estão no gráfico da figura 2.16.

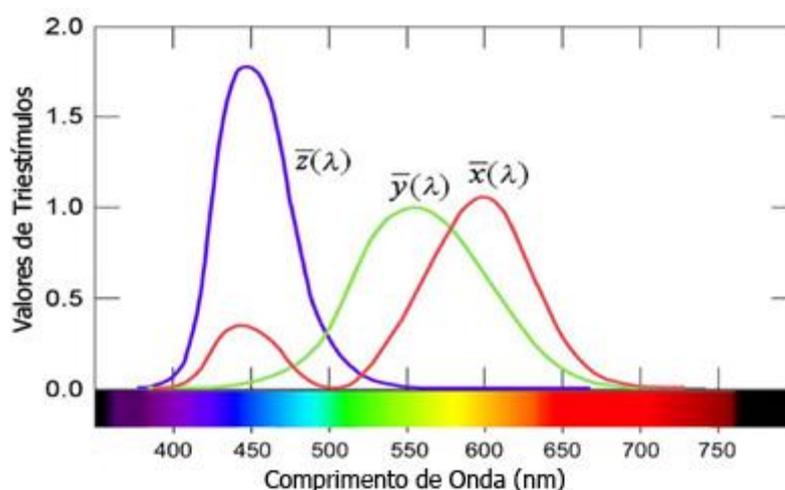


Figura 2.16 – Funções de reprodução de cor $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$ e $\bar{z}(\lambda)$ para o observador 2º CIE 1931 (MALACARA, 2011).

Sendo considerado inadequado o padrão para o observador de 2º por não atingir a visão periférica, uma nova especificação foi elaborada em 1964. O que aumentou o campo

de visão do observador para 10^0 , possibilitando que uma maior área da retina fosse alcançada, melhorando a acuidade visual. A figura 2.17 apresenta as funções de reprodução de cor para o observador 10^0 .

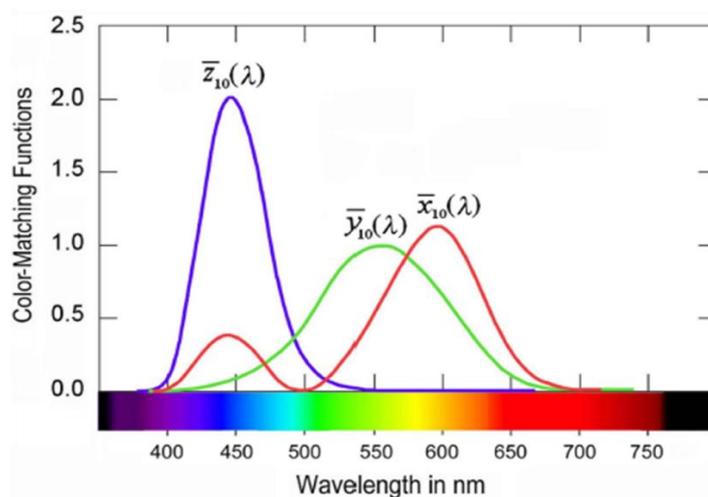


Figura 2.17 – Funções de reprodução de cor para o observador 10^0 CIE 1964.

No sistema CIE, as funções triestímulos são representadas com base nas cores primárias X (vermelho), Y (verde) e Z (azul). Para chegar ao cálculo dos valores triestímulos, a medida da refletância $R(\lambda)$ do objeto sob um determinado iluminante $S(\lambda)$ CIE é necessária, uma vez que a percepção de cor envolve o objeto, o iluminante e o observador. Desse modo qualquer cor pode ser definida pelos valores triestímulos (XYZ), os quais podem ser calculados pelas Equações 1, 2, 3 e 4 quantificando a cor e a luz de cada primário (LOVELL, 2013; SCHANDA, 2007).

$$X = K \sum_{380}^{780} S(\lambda) \bar{x}(\lambda) R(\lambda) d\lambda \quad \text{Eq. (1)}$$

$$Y = K \sum_{380}^{780} S(\lambda) \bar{y}(\lambda) R(\lambda) d\lambda \quad \text{Eq. (2)}$$

$$Z = K \sum_{380}^{780} S(\lambda) \bar{z}(\lambda) R(\lambda) d\lambda \quad \text{Eq. (3)}$$

$$K = \frac{100}{\sum_{380}^{780} S(\lambda) \bar{y}(\lambda) d\lambda} \quad \text{Eq. (4)}$$

onde $S(\lambda)$ é a distribuição espectral de energia do iluminante. Os valores $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$ e $\bar{z}(\lambda)$, são as funções de matização de cores para observador padrão do sistema CIE 1931 (2°) ou CIE 1964 (10°). O $R(\lambda)$ é o valor da refletância espectral da amostra de cor e $d\lambda$ é o intervalo de onda. O fator K é uma constante determinada pelo sistema de unidades em uso (SCHANDA, 2007).

Por suas características de capacidade analítica e de objetividade, o sistema CIE é muito usado para o método de análise espectral da luz refletida, reemitida ou absorvida de um objeto, que é feita com a utilização de um espectrofotômetro.

Os espectrofotômetros não fazem um varrimento contínuo do comprimento de onda, mas sim em intervalos que podem variar de 1 a 20 nm. Assim as Equações 1, 2 e 3 podem ser escritas aproximadamente da seguinte forma (SMITH, POKORNY 2003):

$$X = k \sum_{\lambda} S(\lambda) R(\lambda) \bar{x}(\lambda) \Delta\lambda \quad \text{Eq. (5)}$$

$$Y = k \sum_{\lambda} S(\lambda) R(\lambda) \bar{y}(\lambda) \Delta\lambda \quad \text{Eq. (6)}$$

$$Z = k \sum_{\lambda} S(\lambda) R(\lambda) \bar{z}(\lambda) \Delta\lambda \quad \text{Eq. (7)}$$

Em 1931 a CIE elaborou o sistema colorimétrico xyY o qual representa as cores de acordo com a sua cromaticidade (eixos x e y) e a sua luminosidade eixo Y, ilustrado na Figura 2.18.

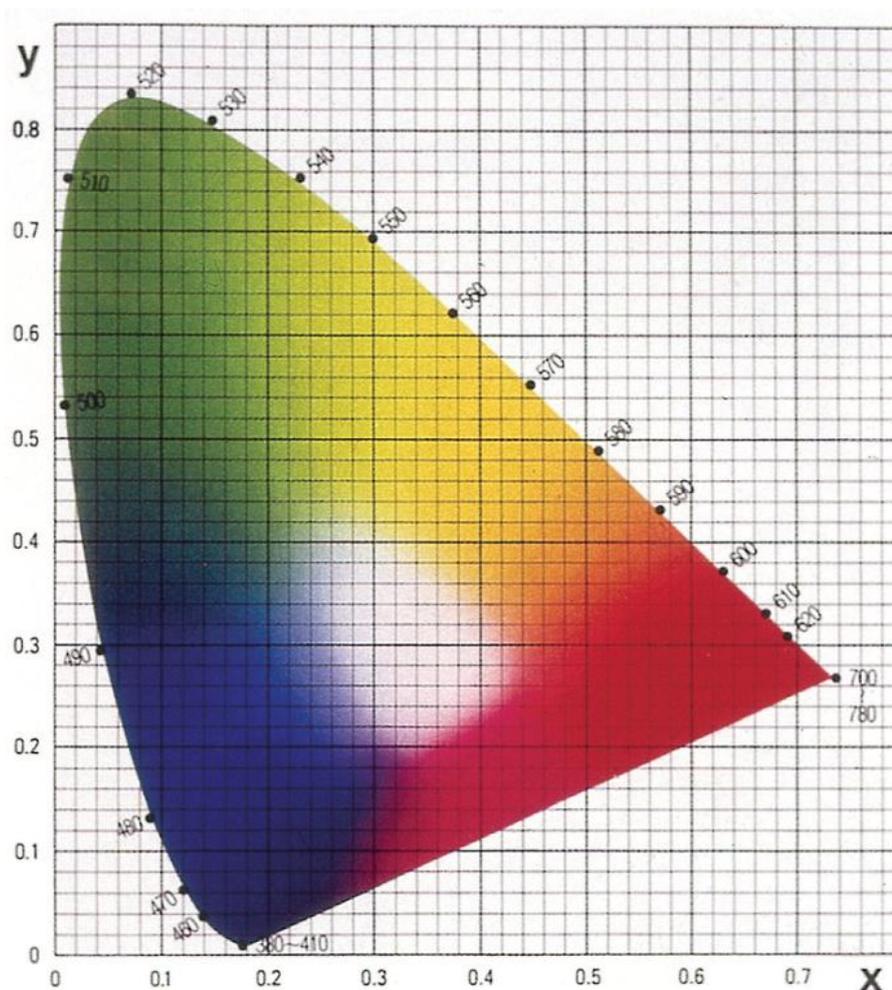


Figura 2.18 – Diagrama cromático CIE 1931 (x, y) (SHEVELL, 2003).

O diagrama de cromaticidade (ou diagrama cromático) mostra os limites de todas as cores que representam as combinações de cones monocromáticos do espectro. As coordenadas cromáticas são calculadas segundo as Equações 8 e 9.

$$X = \frac{x}{x+y+z} \quad \text{Eq. (8)}$$

$$Y = \frac{y}{x+y+z}, \quad \text{Eq. (9)}$$

A área de todas as cores perceptíveis é delimitada pela linha relacionada às cores espectrais monocromáticas puras com uma linha reta que une as coordenadas cromáticas

do vermelho e do azul, conhecida como linha púrpura (BRAINARD, 2003). No centro da figura 2.18 tem-se o encontro de todas as cores, representado pela cor branca. A saturação das cores caminha para a periferia. Neste diagrama um ponto que represente a mistura aditiva de duas cores é uma linha reta definida pelos pontos correspondentes às coordenadas cromáticas de duas cores (SHEVELL, 2003).

2.4.2 Modelo de cor CIE LAB

O modelo de cor CIE LAB foi criado pela CIE para aumentar a uniformidade das cores percebidas pelo sistema visual humano. Além disso, expressa a cor como sistema de coordenadas tridimensional: L^* , a^* , e b^* , em que L^* é o valor de luminosidade da cor (brilho). Um valor de 0 para L^* significa que nenhuma luz é refletida pela amostra (preto), e um valor de 100 para L^* significa que toda a luz incidente é refletida (branco). A coordenada a^* mede a intensidade da cor verde (negativo) ou componente vermelho (positivo) do espectro, enquanto que as coordenadas de b^* medem a intensidade do componente azul (negativo) ou amarelo positivo) (CRETU; VAN DER LINGEN, 1999, MALACARA, 2011, BRAINARD, 2003, BERNS, 2001). A cor de uma amostra pode ser definida através da representação gráfica destas coordenadas como um ponto no espaço tridimensional esquematizado na figura 2.19.

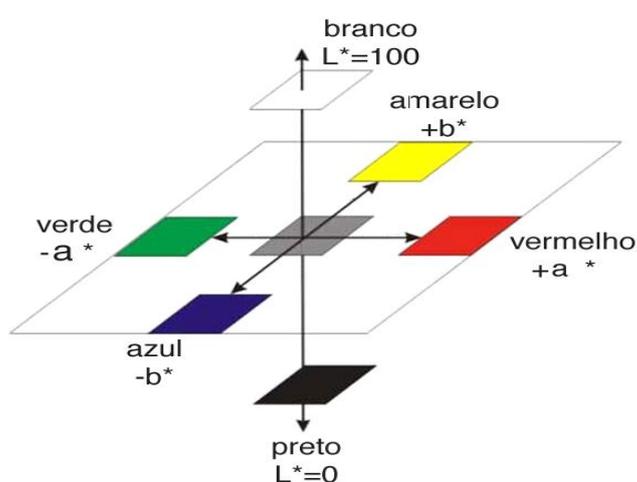


Figura 2.19 – O sistema de coordenadas tridimensional L^* , a^* e b^* (BERNS, 2001, adaptado).

Os valores de L^* , a^* e b^* de uma amostra são obtidos como leituras diretas de um espectrofotômetro, o qual está ligado a um computador. Espectrofotômetros medem a

quantidade de cada comprimento de onda da luz que uma superfície reflete ou transmite. Espectrofotometria é a ciência de medir a refletância espectral, ou seja, a relação entre a intensidade de cada comprimento de onda da luz que incide sobre uma superfície e a luz do mesmo comprimento de onda que reflete de volta para o detector de um instrumento, enquanto densidade é um único valor que representa o número. A medida da cor de uma amostra depende da iluminante, a própria amostra e o observador (MANCHADA; HENDERSON, 2009; CRETU; VAN DER LINGEN, 1999; BHATIA; LEVEY; KEALLEY, 2009), o espectrofotômetro utiliza uma fonte de luz artificial que simula a luz natural, uma matriz de fotodiodos e o computador como o observador.

Em função dos valores triestímulos a CIE determinou as coordenadas LAB (BRAINARD, 2003, WITT, 2007), as quais definem o espaço CIE LAB e são obtidas através das seguintes equações:

$$L^* = 116f(Y/Y_n) - 16 \quad (\text{luminosidade métrica}) \quad \text{Eq. (10)}$$

$$a^* = 500[f(X/X_n) - f(Y - Y_n)] \quad (\text{eixo vermelho (+) / verde (-)}) \quad \text{Eq. (11)}$$

$$b^* = 200[f(X/Y_n) - f(Z/Z_n)] \quad (\text{eixo amarelo (+) / azul (-)}) \quad \text{Eq. (12)}$$

$$\text{Onde } f(X/X_n) = (X/X_n)^{1/3} \text{ se } (X/X_n) > (24/116)^3 \quad \text{Eq. (13)}$$

$$f(X/X_n) = (841/108)(X/X_n) + (16/116) \text{ se } (X/X_n) \leq (24/116)^3 \quad \text{Eq. (14)}$$

$$\text{e } f(Y/Y_n) = (Y/Y_n)^{1/3} \text{ se } (Y/Y_n) > (24/116)^3 \quad \text{Eq. (15)}$$

$$f(Y/Y_n) = (841/108)(Y/Y_n) + (16/116) \text{ se } (Y/Y_n) \leq (24/116)^3 \quad \text{Eq. (16)}$$

$$\text{e } f(Z/Z_n) = (Z/Z_n)^{1/3} \text{ se } (Z/Z_n) > (24/116)^3 \quad \text{Eq. (17)}$$

$$f(Z/Z_n) = (841/108)(Z/Z_n) + (16/116) \text{ se } (Z/Z_n) \leq (24/116)^3 \quad \text{Eq. (18)}$$

Os valores X, Y e Z são os valores triestímulos do modelo CIE XYZ e os valores X_n , Y_n e Z_n são os valores de branco ideal padrão para um observador padrão CIE 1931 2° ou CIE 1964 10° do iluminante utilizado na medição (HUNT, 2002). Figura 2.20.

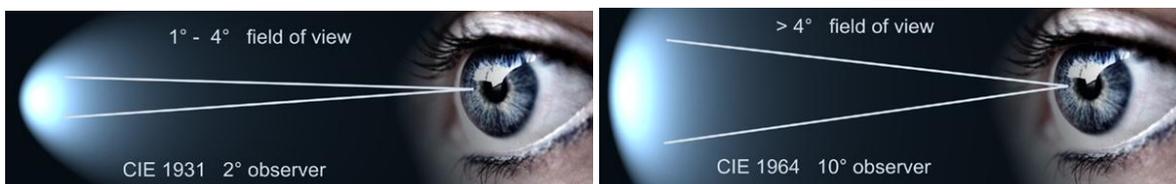


Figura 2.20 – Observador padrão CIE 1931 2° (a) e CIE 1964 10° (b) (ZEIS, acessado 12/2013).

2.4.3 Calculando a diferença de cor

O ser humano utiliza os olhos para determinar a diferença entre as cores dos diversos materiais existentes. O desenvolvimento de técnicas de medição ótica e os vários padrões definidos pela CIE foram possíveis utilizando sofisticados equipamentos associados a funções matemáticas para calcular as cores e as suas diferenças (WITT, 2007). Um dos modelos mais utilizados para o cálculo de diferenças de cor é ΔE (CIE 1976), o qual utiliza os valores numéricos do modelo CIELAB utilizando as fórmulas a seguir:

$$\Delta L^* = L_1^* - L_0^* \quad \text{Eq. (19)}$$

$$\Delta a^* = a_1^* - a_0^* \quad \text{Eq. (20)}$$

$$\Delta b^* = b_1^* - b_0^* \quad \text{Eq. (21)}$$

E assim pode-se determinar ΔE_{ab}^* , distância entre o padrão e a amostra pela equação:

$$\Delta E_{ab}^* = \sqrt{\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2}} \quad \text{Eq. (22)}$$

Os valores de L_x^* , a_x^* e b_x^* são os valores numéricos do modelo CIELAB de um padrão e uma amostra de cores medidas.

2.5 MICRODUREZA

O fato dos metais preciosos possuírem valor econômico intrínseco as propriedades mecânicas de produtos de joalheria, muito raramente, têm sido foco de estudos (NAG et al., 2009).

O ensaio de dureza Vickers consiste em aplicar, uma carga preestabelecida, um penetrador piramidal sobre a superfície polida do material em estudo. A impressão tem o aspecto de uma pirâmide, e o valor de dureza é calculado a partir da média das duas diagonais de sua base que forma um losango regular. Essas diagonais são medidas através de uma ocular presente na máquina de ensaio de dureza. A magnitude da carga a ser aplicada no ensaio é função da dureza do material em estudo, a qual gera uma impressão regular, sem deformação e com tamanho adequado para medição através da ocular do equipamento.

A seleção do valor de carga permite ainda a medição da dureza de fases discretas da microestrutura, denominada de microdureza Vickers que devem ser reveladas previamente através de polimento e ataque metalográfico. Neste caso, o valor da carga tem que ser pequeno.

A dureza assim medida representa um grande auxílio na identificação de fases ou dos mecanismos metalúrgicos que a geraram. O programa do equipamento requer os seguintes dados: carga utilizada e o tamanho das duas diagonais da impressão para cada ensaio.

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Inicialmente foram produzidas três (3) ligas de ouro de coloração usual na fabricação de joias, porém não produzidas rotineiramente pelos artesãos, ligas (Au-25%Ag – verde claro, Au-12,5%Cu – vermelha e Au-12,5%Ag-12,5%Cu – amarela). O intermetálico Au₂₀Al é conhecido na indústria eletrônica como a praga roxa, esse fato despertou o interesse em fabricar esse intermetálico para o uso na fabricação peças de adorno na tonalidade lilás, que é o objetivo principal desta pesquisa.

3.1 MATÉRIAS-PRIMAS

A (figura 3.1) apresenta, lâminas de ouro (pureza 99,56%) fornecidas pela empresa Ouro Minas, grãos de prata (pureza, 97,27%), lâminas de cobre (pureza 98,80%) e lingotes de alumínio comercial (pureza 99,59%) fornecidos pela Alumínio de Barcarena Metais S.A (ALUBAR).

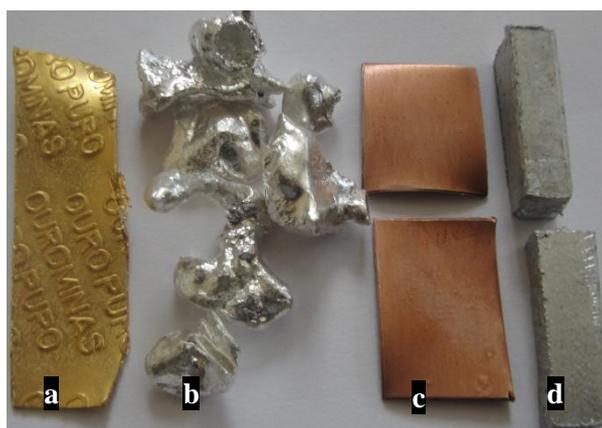


Figura 3.1 – Matérias-primas: ouro (a), prata (b), cobre (c) e alumínio (d).

As temperaturas de fusão mostradas na Tabela 3.1, foram estabelecidas tendo como parâmetro os respectivos diagramas de fase (figuras: 2.3, 2.4, 2.8 e 2.10) e o superaquecimento de 1,0% foi utilizado na preparação das ligas.

Tabela 3.1 – Temperatura de fusão das ligas (%).

	Au-20Al	Au-25Ag	Au-12,5Cu	Au-12,5Ag-12,5Cu
T_F [°C]	1060	1038	940	895
T_F [°C] +1,0%	1071	1049	950	904

Fonte: ASM, 1962.

3.2 EQUIPAMENTOS UTILIZADOS

Os ensaios experimentais foram conduzidos utilizando-se os equipamentos e instrumentos de bancada listados a seguir:

- Balança tipo digital marca Bioprecisa, modelo JA3003N de precisão até 0,001g.
- Elaboração das ligas: forno elétrico tipo mufla, da marca Brasimet com temperatura máxima de trabalho de 1050°C, interior revestido de placas refratárias e controle de processamento de temperatura e com maçarico ORCA modelo 81, cadinhos de cerâmica e de carbono.
- Politrizes metalográficas Arotec.
- Paquímetro Mitutoyo.
- Arco de serra e serras para o corte dos lingotes.
- Laminador duo elétrico Menac.
- Microscópio Ótico da marca Nikon LV-UEPI, com sistema de captura de imagem digital, associado a software interconectado ao microscópio.
- Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) da marca Leo, modelo 1450VP, equipado com sistema de obtenção e identificação de padrões de difração de elétrons retroespalhados BSE (Backscattering Electrons) e elétrons secundários EDS (Energy Dispersive Spectroscopy).
- Colorímetro triestímulo (marca MINOLTA modelo CR310 – sistema CIE L* a*, b* .
- Termopar tipo K .
- Bureta, pipeta, bastão de vidro, vidro de relógio.
- Tesoura com molas de corte para metais.

3.3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

A matéria prima e as ligas produzidas foram caracterizadas em sua composição química qualitativa e semi quantitativamente, utilizando Microscópio Eletrônica de Varredura (MEV) pelo método EDS no Laboratório Institucional de do Museu Paraense Emilio Goeldi (MPEG).

Três fundições foram realizadas para cada liga: Au-25%Ag, Au-12,5%Cu e Au-12,5%Ag-12,5%Cu em forno elétrico tipo mufla, no Laboratório de Materiais da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal do Pará (UFPA).

Para a obtenção do intermetálico Au₂₀Al quinze eventos de fundição foram realizados, cinco no forno elétrico tipo mufla e cadinho de cerâmica e dez produzidas nas oficinas de microprodutores do estado do Pará, utilizando maçarico ORCA modelo 81, cadinhos de cerâmica e de carbono.

O esquema da figura 3.2 apresenta as etapas das atividades realizadas, divididas em:

- preparação das ligas incluindo a de elaboração (seleção, corte e pesagem de matéria prima) e de execução (fusão e solidificação das ligas).
- caracterização das ligas, que consiste na análise dos corpos de prova (composição química, microestrutura, dureza e cor).

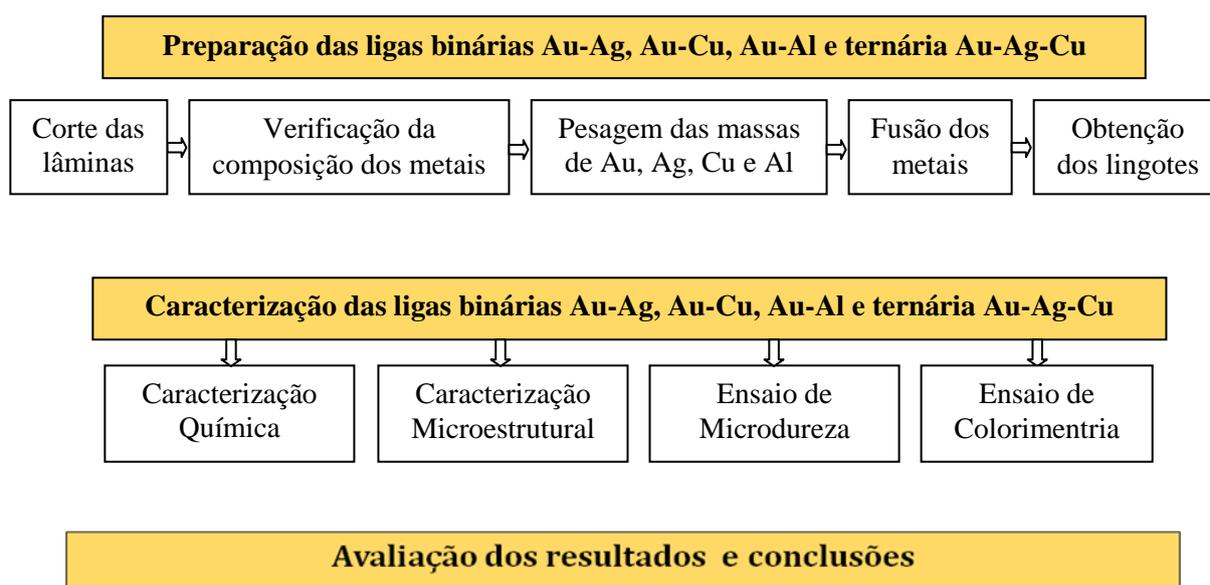


Figura 3.2 – Esquema ilustrativo das atividades realizadas.

3.3.1 Preparação dos binários Au-Ag e Au-Cu

Na preparação das ligas do sistema binário Au-25%Ag e Au-12,5Cu, o elemento de liga foi adicionado tendo-se como referência o confronto das temperaturas *liquidus* e *solidus* dos diagramas de fases Au-Ag (OKAMOTO; MASSALSKI, 1983) da figura 2.3 e Au-Cu (OKAMOTO et al., 1987) da figura 2.4. A fusão foi realizada em forno elétrico tipo mufla. A temperatura de fusão para a liga Au-25%Ag é de 1038° C e para a liga Au-12,5Cu é de 940° C. Para ambas um superaquecimento de 1,0% foi estabelecido para garantir a completa solubilização (Tabela 3.1).

Os cadinhos de cerâmica foram previamente aquecidos e revestidos com tetraborato de sódio (bórax), $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, para vitrificar as paredes do cadinho protegendo o metal da formação de óxidos e de reações indesejáveis.

A matéria prima para a preparação das ligas foi cominuída a frio com tesoura para corte de metais. Para a liga Au-Ag foram pesados 5 gramas de ouro e 1,67 gramas de prata e para a liga Au-Cu pesaram-se 5 gramas de ouro e 0,71 gramas de cobre. Em seguida, os metais foram colocados nos cadinhos de cerâmica (figura 3.3a) e levados a um forno tipo mufla pré aquecido a 600°C (figura 3.3b). Ao atingir a temperatura de fusão, as ligas foram retiradas do forno e agitadas com uma vareta de aço revestida de alumina, para facilitar a homogeneização. Para garantir a total difusão do soluto na matriz do solvente, a solução metálica é retornada ao forno e retirada para ser novamente agitada.

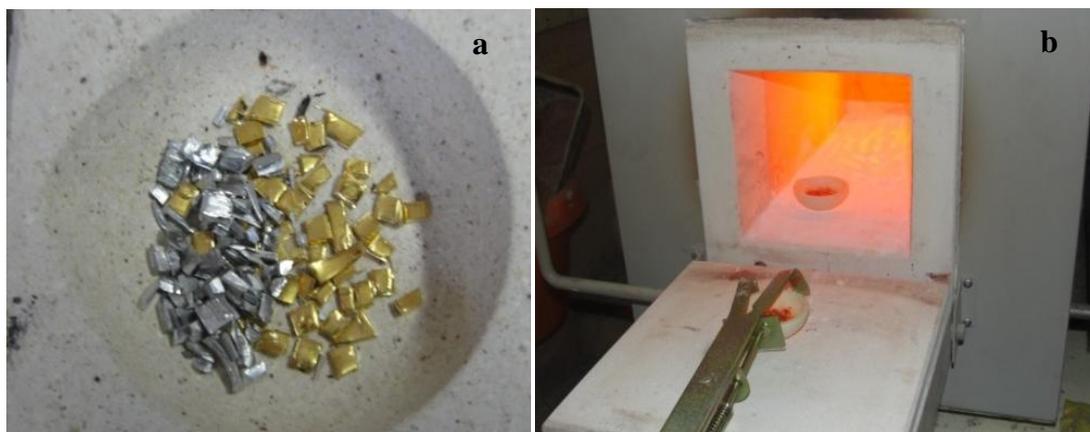


Figura 3.3 – Cadinho de cerâmica com metal cominuído (a), forno de resistência (b).

As ligas foram vazadas em lingoteiras de ferro fundido e resfriados à temperatura ambiente (figura 3.4a). O resíduo do fluxo redutor foi removido com sal branqueador.

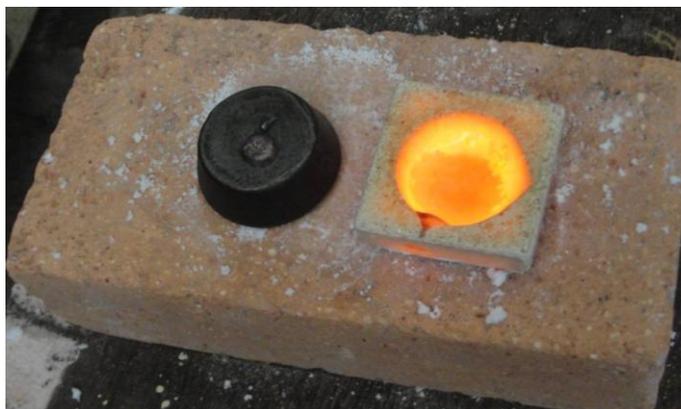


Figura 3.4 – Lingoteira, lingote e cadinho de cerâmica

3.3.2 Preparação do binário Au-Al

A matéria prima e os cadinhos de cerâmica foram preparadas como mencionado no item 3.3.1. Nos cadinhos previamente aquecidos o alumínio por apresentar o menor ponto de fusão foi colocado sob o ouro e recobertos por uma fina camada de bórax como proteção.

Inicialmente cinco ligas foram preparadas no forno elétrico em cadinhos de cerâmica com 3 gramas de ouro e 0,75 gramas de alumínio, garantindo uma liga com 80% de ouro, (intermetálico Al_2Au), em função da sua composição estequiométrica, bem como quilatagem de 19,2 para ligas de ourivesaria. Duas ligas foram submetidas à temperatura de 1065°C por 20 minutos e resfriada a temperatura ambiente e três foram submetidas à temperatura de 1100°C por 30 minutos e resfriada no forno.

Utilizando a ação direta de calor (maçarico), mantendo a chama na zona redutora, ação necessária para minimizar a intensa oxidação do alumínio, três ligas foram preparadas com 3,00 gramas de ouro e 0,75 grama de alumínio e sete com 4,00 gramas de ouro e 1,00 grama de alumínio garantindo uma liga com 80% de ouro. Duas foram fundidas em cadinho de cerâmica (figura 3.5a) e oito em cadinho de carbono (figura 3.5b), ambos protegidos com boráx.

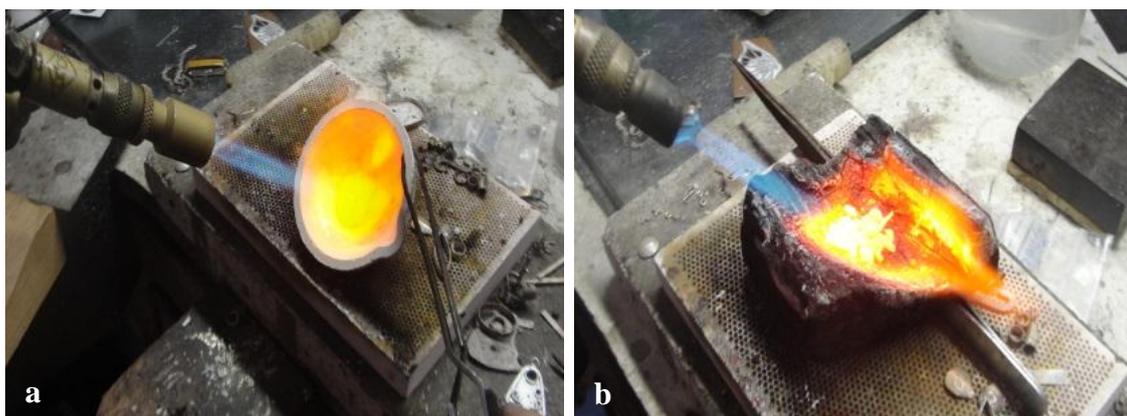


Figura 3.5 – Maçarico e cadinhos de cerâmica (a) e de carbono (b).

Os processos foram realizados aquecendo os cadinhos ao rubro, o ouro foi fundido com a chama dirigida diretamente sobre as limalhas do metal e mantido aquecido no cadinho. Do mesmo modo foi realizada a fusão do alumínio. O ouro aquecido próximo à temperatura de fusão foi adicionado ao alumínio no estado líquido.

3.3.3 Preparação do ternário Au-Ag-Cu

Três ligas do sistema ternário Au-12,5%Ag-12,5%Cu foram preparadas, utilizando metodologia de fusão das ligas dos sistemas binários (item 3.3.1).

A determinação da temperatura de fusão (Tabela 3.1) foi obtida por análise das projeções das linhas *solidus* e *liquidus* do diagrama ternário Au-Cu-Ag (figura 2.8) em suas linhas isotérmicas (figura 3.6), com um superaquecimento de 1%.

Nas projeções da superfície *liquidus* do sistema ternário Au-Cu-Ag, com suas linhas isotérmicas, cada linha cheia representa as composições químicas, as quais têm seu ponto *liquidus* na temperatura indicada. Nestes mapas estão representadas as linhas de cortes de isoconcentração da liga em estudo, ouro amarelo 18 quilates. Para a obtenção da liga foram pesados 5 gramas de ouro, 0,8 gramas de prata e 0,8 gramas de cobre.

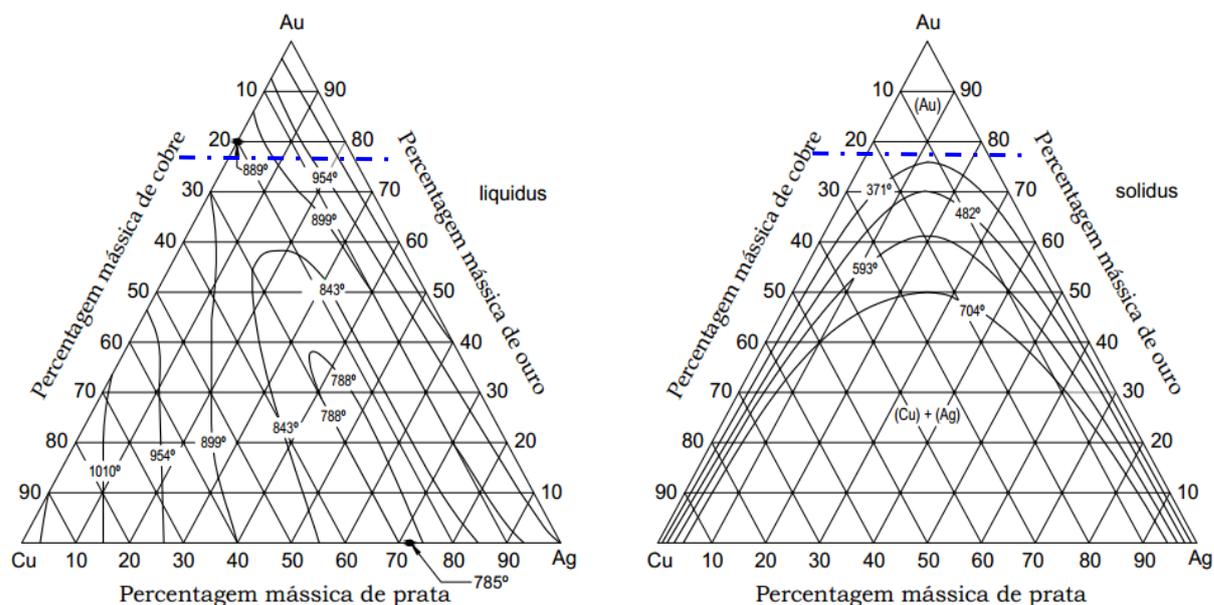


Figura 3.6 – Projeções das superfícies: *liquidus* e *solidus* da liga Au-Cu-Ag (PRINCE; RAYNOR; EVANS, 1990).

3.3.4 Caracterização química e microestrutural

As ligas produzidas foram caracterizadas em suas propriedades estruturais com o uso do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV). O preparo das amostras para a caracterização química e microestrutural foi realizado seguindo-se a etapa de corte na espessura e altura de aproximadamente 0,6 cm, com serra de ourives tamanho dois, embutimento a frio com resina acrílica auto polimerizável e lixamento, utilizando lixas de carbetto de silício (SiC) com granulometrias de 360 μm , 600 μm e de 1200 μm . Após o lixamento, as amostras foram submetidas ao polimento com pasta de diamante, na sequência: 2 μm , 1 μm , 0,5 μm , limpas com água e álcool e secas a ar quente, segundo a técnica padrão de metalografia (*ASTM E3-11 (2011)*, *ASM (1985)*).

Nas amostras utilizadas para a caracterização microestrutural realizou-se um ataque químico, utilizando a solução de água regia (9 ml de ácido fluorídrico (HF) e 3 ml de ácido nítrico (HNO₃), para a revelação das estruturas das ligas,), preparado de acordo com a norma *ASTM E407-07 (2007)*.

Para a análise química, utilizou-se a técnica de espectrometria de fluorescência de raios X, por meio de um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) da marca Leo,

modelo 1450VP, equipado com sistema de obtenção e identificação de padrões para microanálises por elétrons secundários EDS (*Energy Dispersive Spectroscopy*), a qual permitiu uma aferição qualitativa e semiquantitativa dos elementos das ligas produzidas.

A análise microestrutural foi realizada para observar as microestruturas formadas nas ligas produzidas, sendo obtidas por microscopia ótica e eletrônica.

3.3.5 Ensaio de dureza

O comportamento mecânico das ligas foi avaliado a partir de ensaio de microdureza Vickers, de acordo com a norma ASTM E 384-99, utilizando microdurômetro digital modelo HMV-2, da Shimadzu, com penetrador piramidal de diamante. Dos lingotes obtidos três amostras de cada liga foram produzidas. As ligas Au-Ag, Au-Cu e Au-Ag-Cu foram laminadas a frio em laminador duo elétrico, da marca Menac, até a espessura de 0,5 mm, e o intermetálico Au-Al₂ foi esmerilhada até a espessura de 0,5 mm, seguido dos procedimentos descritos na seção 3.3.4. Cinco indentações foram realizadas para cada amostra, com carga de 300 gf com o tempo de aplicação de carga de 10 segundos.

3.3.6 Ensaio de colorimetria

As medidas da cor das ligas foram obtidas por meio de um colorímetro triestimulo, marca MINOLTA, modelo CR310 – sistema CIELAB. Dos lingotes obtidos das ligas Au-Ag, Au-Cu e Au-Ag-Cu retiraram-se amostras, as quais foram laminadas a frio em laminador duo elétrico, da marca Menac, até a espessura de 0,3 mm, e o intermetálico Au-Al₂ foi esmerilhada até a espessura de 0,3 mm. Cortadas com diâmetro de 10 mm, polidas com pasta diamantada de 2 a 0,5 µm. Em seguida, as amostras foram limpas com álcool, secas em ar quente e 15 leituras foram realizadas para cada amostra, sendo a área exposta para as medidas de 78,5 mm².

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados da obtenção e da caracterização química e microestrutural, mecânica de dureza e colorimetria de quatro ligas (dois binários e um ternário e o intermetálico).

4.1 OBTENÇÃO DAS LIGAS

4.1.1- Sistema binário Au-Ag

A partir da elaboração de três ligas do sistema binário Au-Ag foram obtidos três lingotes que apresentaram em média tamanhos de 14,91mm de diâmetro e 4,0 mm de espessura. Na figura 4.1 observa-se o lingote dessa liga no estado bruto de fusão.



Figura 4.1 – Lingote Au-Ag em seu estado bruto de fusão.

4.1.2 - Sistema binário Au-Cu

A elaboração de três ligas do sistema binário Au-Cu permitiu obter três lingotes que apresentaram tamanhos em média de 12,69 mm de diâmetro e espessura de 4,2 mm. Na figura 4.2 observa-se um lingote obtido dessa liga no estado bruto de fusão com polimento.



Figura 4.2 – Lingote Au-Cu no estado bruto de fusão e polido.

4.1.3 – Intermetálico Al_2Au

Nas cinco fusões do intermetálico Al_2Au realizadas no forno tipo mufla o objetivo não foi alcançado. Não foi possível a formação de lingotes. O fundido ficou aderido ao cadinho com aspecto de grânulos. A figura 4.3a mostra o resultado da fusão no cadinho após ser submetida à temperatura de $1065^{\circ}C$ por 20 minutos e resfriada à temperatura ambiente. Já a figura 4.3b mostra o resultado da fusão após ser submetida à temperatura de $1071^{\circ}C$ por 30 minutos e resfriada no forno.



Figura 4.3 – Matéria prima submetida à temperatura de $1065^{\circ}C$ (a), por 20 minutos, e de $1071^{\circ}C$ (b), por 30 minutos..

Às dificuldades apresentadas para a fusão do intermetálico e buscando-se parâmetros para a fabricação, considerando a realidade das técnicas de ourivesaria

praticada por pequenos produtores no estado do Pará, foi realizada a fusão sob ação direta de calor utilizando maçarico a gás (GLP) e cadinho de cerâmica. Devido à grande diferença dos pontos de fusão, dos níveis de energia e das densidades do alumínio e do ouro, somente foi possível obter a liga pelo mecanismo de difusão do solvente na matriz líquida do soluto.

Inicialmente por meio desta técnica três ligas foram preparada em cadinhos de cerâmica foi possível aglomerar o material em forma de pequenos grãos, mas não liga-lo de modo a obter-se um lingote. A grande afinidade do alumínio com o oxigênio e as condições de fusão propiciou a formação da espessa camada de óxido na superfície. Quando fraturados apresentaram a coloração lilás (figura 4.4), indício da formação do intermetálico Al_2Au .



Figura 4.4 – Material fundido sob ação direta de calor em cadinho de cerâmica.

Nesta etapa, sete novos experimentos foram realizados sob ação direta de calor em cadinhos de carbono. Como resultado, obteve-se a formação de lingote inicialmente apresentando a superfície rugosa e irregular, com camada escura, mesmo sob a proteção de tetraborato de sódio (fluxo redutor). A cor é visualizada intercalada como pontos abaixo da camada escura (figura 4.5.a) que removida mecanicamente apresentou a cor violeta. Posteriormente obtiveram-se lingotes com menor presença de rugosidade, porém ainda irregular (figura 4.5.b).

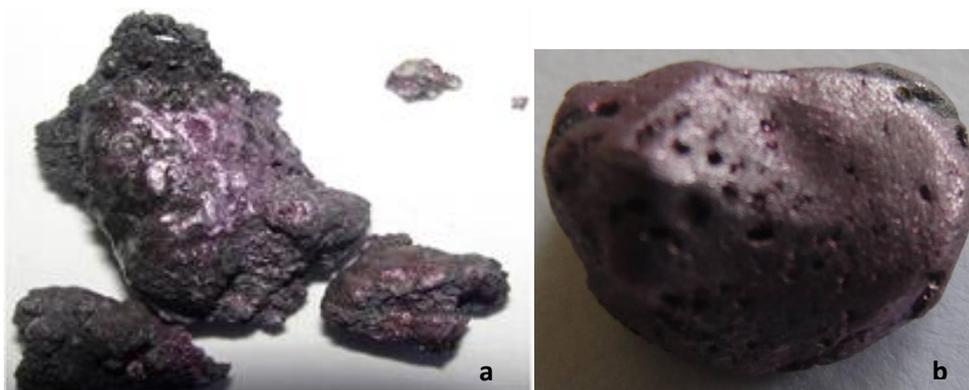


Figura 4.5 – Foto da liga Al_2Au no estado bruto fusão(a) espessa camada de oxido (b) menor camada de óxido

As fraturas dos lingotes revelaram a cor lilás mais intensa. Na foto da figura 4.6.a observou-se a cor do intermetálico Al_2Au de um lingote com a presença da camada externa oxidada mais espessa e na figura 4.6.b a fratura do lingote com menor área externa oxidada.

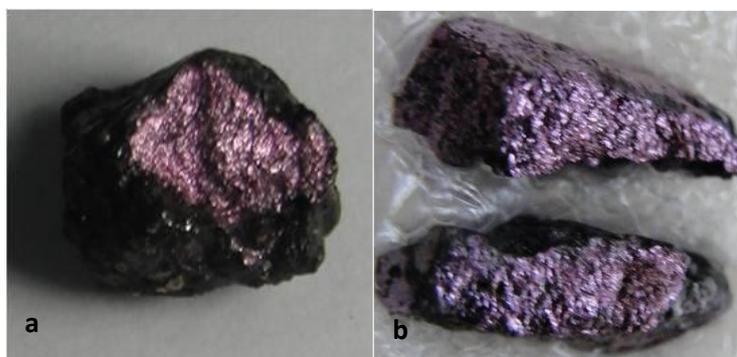


Figura 4.6 – Foto da fratura do Al_2Au no estado bruto fusão(a) espessa camada de oxido (b) menor camada de óxido

A natureza frágil do intermetálico $AuAl_2$ é um fator limitante para o uso em joalheria quando se utiliza o processo de deformação, seja por laminação ou estampagem, que necessitam de matéria prima com maior ductilidade. Desta forma, duas técnicas que não necessitam promover a deformação do material foram testadas: cravação, onde o lingote do intermetálico obtido pode ser cravado como uma gema (figura 4.a), e incrustação, onde fraturas do lingote são revestidas com vidro líquido (figura 4.b).



Figura 4.7 – Pingentes: Al₂Au em estado bruto de fusão (a) fraturas do intermetálico Al₂Au.incrustados (b).

4.1.4 – Sistema ternário Au-Cu-Ag

Três ligas do sistema ternário Au-12,5%Cu-12,5Ag foram produzidas, obtendo-se lingotes que apresentam em média as dimensões de 13,19 mm de diâmetro e 4,0 mm de espessura. Na figura 4.7 o lingote do sistema ternário Au-Cu-Ag no estado bruto de fusão.



Figura 4.8 – Lingote Au-Cu-Ag no estado bruto de fusão.

4.2 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E MICROESTRUTURAL

4.2.1 Composição química dos metais

A composição química dos metais utilizados para a preparação das ligas foi confirmada com análise química de entrada, análise semi quantitativa instrumental, por EDS (*energy dispersive spectroscopy*) sendo mostrado na Tabela 1.

Tabela 4.1 – Análise de composição química por EDS dos metais usados para preparação das ligas.

Elementos	Percentagem em peso (%)							
	Au	Ag	Cu	Al	Si	Fe	Mg	O
Au	99,56	0,13	0,31	-	-	-	-	
Ag	1,45	97,27	1,23	-	-	-	-	0,05
Cu	-	-	98,8	-	0,96	0,01	0,11	0,12
Al	-	-	-	99,55	0,04	0,12	0,29	-
Elementos	Percentagem atômica (%)							
	Au	Ag	Cu	Al	Si	Fe	Mg	O
Au	99,03	0,19	0,78	-	-	-	-	
Ag	0,75	96,88	2,04	-	-	-	-	0,33
Cu	--	-	97,18	-	2,13	0,006	0,25	0,44
Al				99,59	0,04	0,05	0,32	-

4.2.2 Composição química e microestrutura das ligas

Foram realizadas análises da composição química e da microestrutura tanto nas ligas fundidas em forno tipo mufla, quanto nas ligas fundidas sob ação direta de calor, utilizando microscopia eletrônica de varredura (MEV), por EDS e no modo BSE (*backscattering electrons*) respectivamente.

4.2.2.1 Liga binária Au-Ag

A Tabela 4.2 apresenta os resultados da média da composição química obtida por análise qualitativa e semi quantitativa por elétrons secundários (EDS) em microscópio eletrônico de varredura para três ligas de Au-Ag.

Tabela 4.2 – Composição química qualitativa e semi quantitativa das ligas Au-Ag

	Percentagem em peso (%)				Percentagem atômica (%)			
	Au	Ag	Cu	outros	Au	Ag	Cu	outros
Liga 1	72,54	26,77	0,51	0,18	58,08	39,09	1,27	1,67
Liga 2	73,44	26,11	0,46	-	59,95	38,92	0,17	
Liga 3	73,50	25,93	0,33	0,24	58,92	37,95	0,78	2,35

Nos resultados da análise da composição química é observado que o maior contaminante é o cobre. Essa constatação se justifica pela presença desse elemento na matéria prima e nesse teor não produz efeito indesejável quanto à coloração e contribui para o aumento na resistência mecânica da liga. O ouro e a prata são metais que apresentam boa plasticidade, como resultado de seus defeitos cristalinos pontuais e lineares, seus raios atômicos semelhantes e configurações atômicas com o sub nível d¹⁰ completo. Essas condições propiciam a formação da estrutura por substituição do soluto (Ag), na solidificação, buscando o arranjo numa ordem de longo alcance de menor energia.

Na figura 4.9 observa-se a microestrutura para a liga Au-Ag com o menor teor de ouro obtida utilizando MEV pelo modo BSE, e um espectro das análises realizadas utilizando (EDS). Na microestrutura observamos as fases presentes resultante do processo de solidificação, uma fase rica em prata e outra rica em ouro, nos contornos de grãos apresenta o maior teor de prata. As leituras realizadas nos grãos em tons de cinza mais forte é encontrado menor teor de ouro do que nos grãos de cinza mais claro. Observa-se que os grãos se arranjam com diferentes formas.

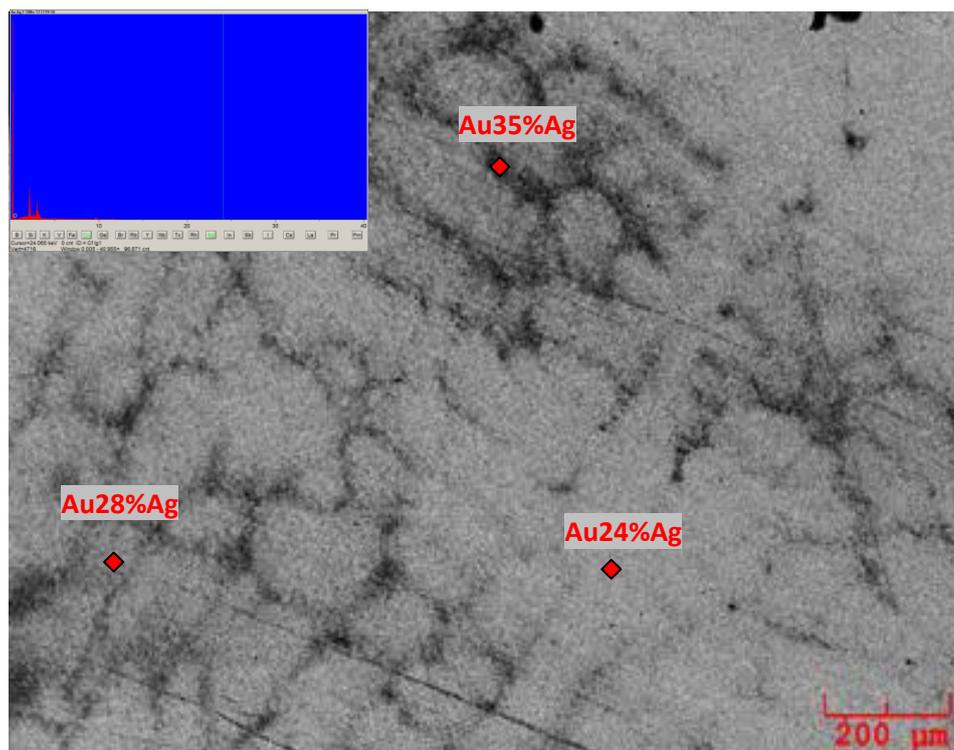


Figura 4.9– Microestrutura por MEV (BSE) e espectro da composição por EDS Au-Ag (liga 3).

Na figura 4.10 tem-se a microestrutura e um espectro de um ponto para a liga Au-Al com o maior teor de ouro obtida nas condições citadas para a análise anterior. Ao serem comparadas observa-se que estrutura apresenta a mesma morfologia de grãos, contudo os grãos apresentam-se menores e a porosidade foi reduzida. A taxa de resfriamento é um fator determinante para a formação e tamanho de grãos (MARTYUSHEV, 2010).

O material apresenta uma estrutura de duas fases: a matriz de ouro e as inclusões de prata que proporciona melhoria na dureza do ouro, segundo Cui, (2006), propriedade mecânica do material de grande importância para a fabricação de materiais para adorno, visto que estes devem apresentar resistência ao risco para manter o polimento com o brilho necessário para uma boa peça de adorno.

Foi observado nos contornos de grãos maior concentração de Ag, como é constante em solidificação de ligas metálicas, no entanto verifica-se que ao realizar análises pontuais há variação considerável na composição dos grãos.

A estrutura de grãos mais finos é preferível a uma de grãos grosseiros, isto porque o menor tamanho melhora as propriedades mecânicas a temperatura ambiente. Estes resultados estão de acordo com os descritos em trabalhos realizados por Zito, (2001), Ott e Schindler (2001) e Roberti, (2008).

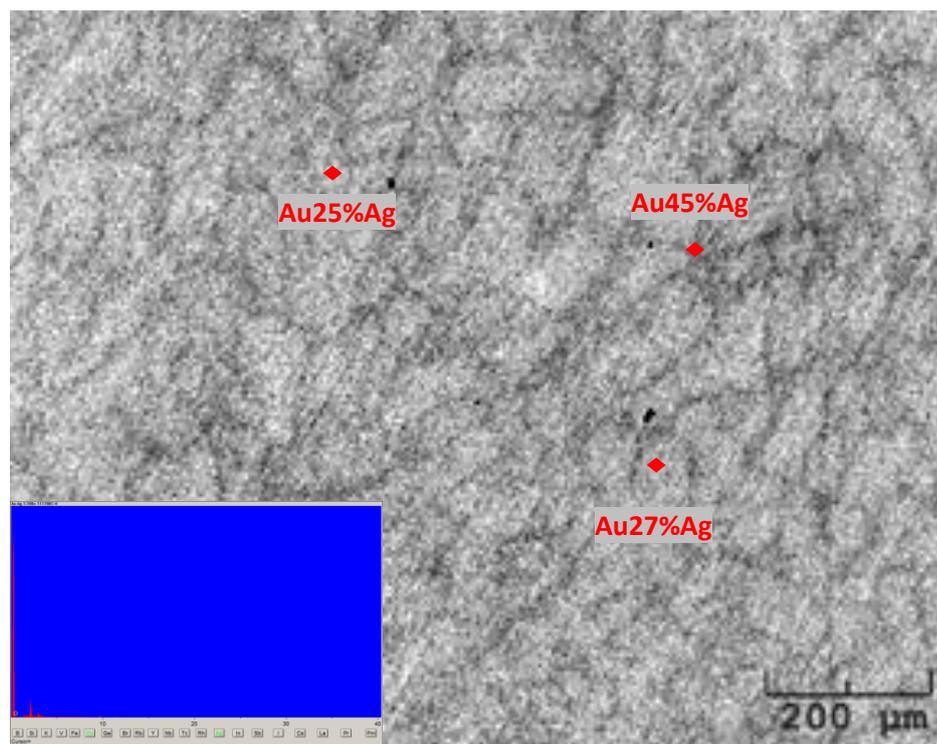


Figura 4.10– Microestrutura por MEV (BSE) e espectro da composição por EDS Au-Ag (liga 1).

4.2.2.2 Liga binária Au-12,5Cu

Os resultados da média das análises de composição química obtidas por elétrons secundários (EDS) em MEV para as ligas Au-Cu são apresentados na Tabela 4.3. Essas variações nos teores de cobre não possibilitaram diferença qualitativa de tom por observação visual

Tabela 4.3 – Composição química qualitativa e semi quantitativa da liga Au-Cu.

Elemento/liga	Percentagem em peso (%)				Percentagem atômica (%)			
	Au	Cu	Ag	outros	Au	Cu	Ag	outros
Liga 1	87,89	11,39	0,08	0,64	67,03	26,93	0,02	6,10
Liga 2	86,66	12,48	0,51	0,35	66,37	29,63	0,71	3,29
Liga 3	88,63	11,07	0,16	0,14	71,03	7,51	0,22	1,24

A figura 4.11 é composta pela imagem da microestrutura obtida por MEV no modo BSE e um espectro da composição química da análise por EDS. Observa-se que a liga se apresenta com estrutura policristalina (ŠACHL; ŠÍMA; PFEILER, 2004; MASĚK, et AL,1999), com característica morfológica celular/dendrítica, apresentando dendritas de forma e tamanho diversos. Essa morfologia observada confirma os estudos de Volkov e. Kazantsev (2012). Nas regiões mais escuras e contornos de grãos foram registradas maiores concentrações de cobre, e finalmente nos tons de cinza mais claro a maior concentração de Au

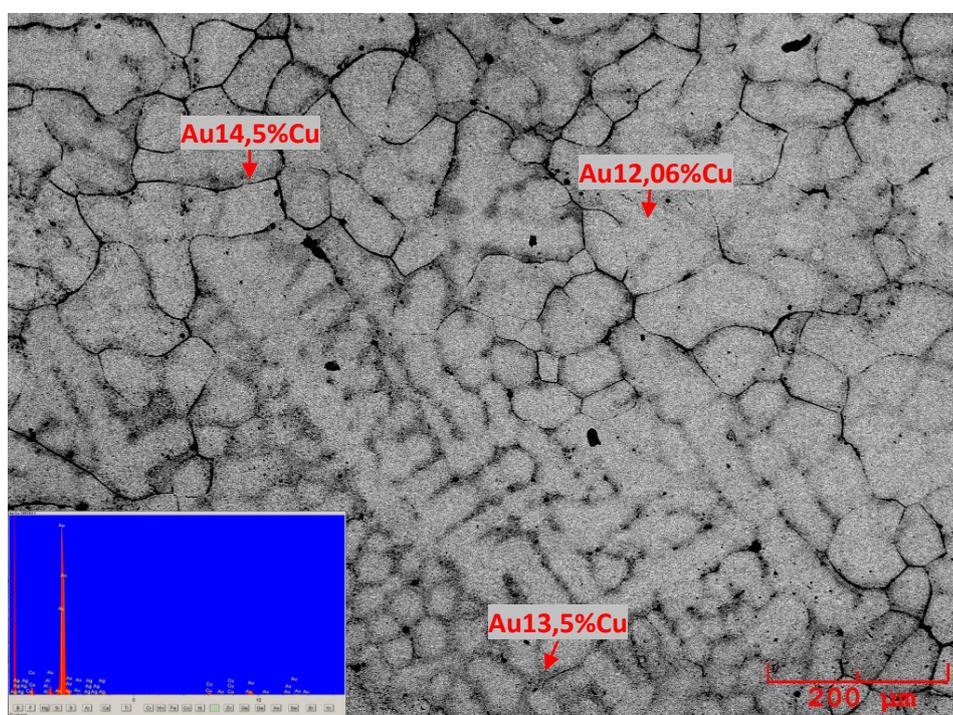


Figura 4.11 – Microestrutura por MEV (BSE) e espectro da composição por EDS Au-Cu (liga 3).

4.2.2.3 Liga ternária Au- Cu- Ag

A Tabela 4.4 apresenta a média das análises de composição química obtidas por elétrons secundários (EDS) em MEV para as ligas ternárias Au-Cu-Ag. Essa liga é bastante utilizada no setor joalheiro assim como na odontologia.

Observações desse sistema por microscopia eletrônica de transmissão revelaram que a microestrutura dessas regiões apresentam diferentes características de

transformações que dependem, da composição das ligas. Mostraram as direções das bandas com o perfil da difração que apresenta o composto Cu_3Au , super rede do tipo Ll_2 e identifica a fase desordenada cfc a partir de seu parâmetros de rede conforme também observou Yasuda e Hisatsune (1999).

Tabela 4.4 – Composição química qualitativa e semi quantitativa da liga Au-Cu-Ag.

Elemento/liga	Percentagem em peso (%)				Percentagem atômica (%)			
	Au	Cu	Ag	outros	Au	Cu	Ag	outros
Liga 1	77,17	11,02	11,44	0,36	56,47	25,01	15,28	3,24
Liga 2	76,53	11,07	12,31	0,09	56,93	25,53	16,72	0,82
Liga 3	76,27	11,39	12,18	0,16	56,17	25,99	16,38	1,46

A figura 4.12 é composta pela micrografia da liga ternária Au-Cu-Ag obtida por MEV no modo BSE e um espectro da composição química da análise por EDS.

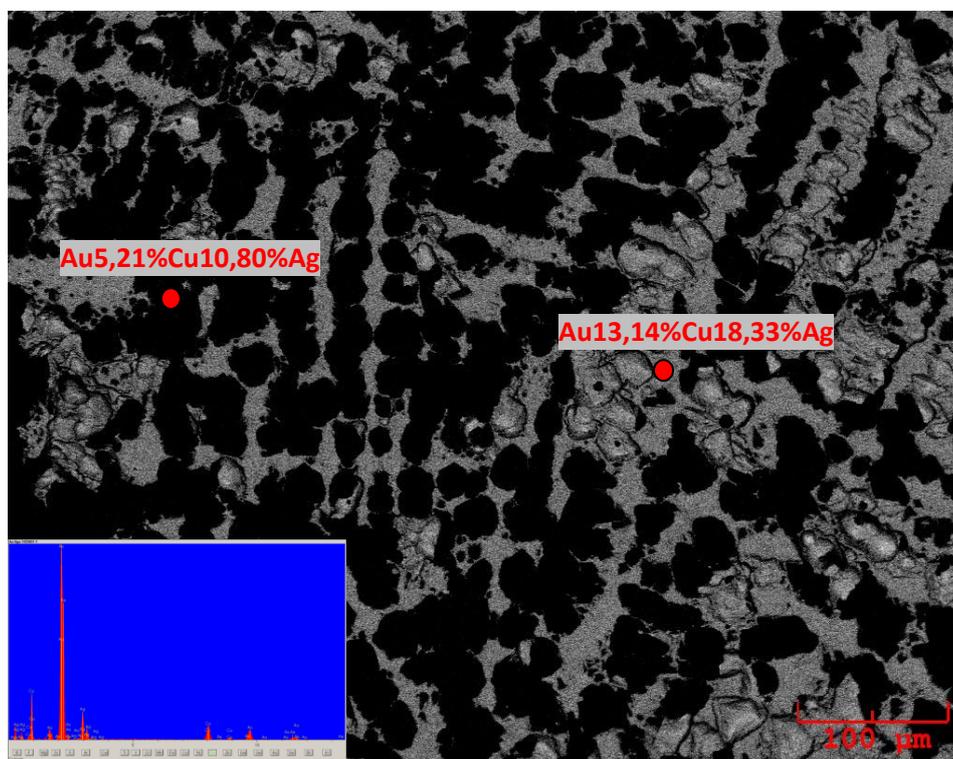


Figura 4.12 – Microestrutura por MEV (BSE) e espectro da composição por EDS Au-Cu-Ag (liga 3).

A micrografia revela microestrutura dendrítica. As análises realizadas nas regiões de cor preta revelam a maior concentração dos elementos de liga Ag e Cu, havendo alternância de percentuais. Nas regiões de cor cinza esta concentrada os maiores teores do elemento ouro.

4.2.2.4 Liga binária Al_2Au

A figura 4.13 é a microestrutura da superfície fraturada obtida por microscopia eletrônica de varredura no modo BSE da liga binária Au-20%Al. Na Tabela 4.5 é apresentado o resultado da análise química qualitativa e semi quantitativa para essa área.

Tabela 4.5 – Composição química da fratura e do material vítreo formado sobre a liga $AuAl_2$.

Espectro/ Elementos	C (%)	O (%)	Na (%)	Al (%)	Si (%)	K (%)	Cu (%)	Ag (%)	Au (%)
Ponto 1				5,05			0,27	0,11	94,57
Ponto 2		20,23		20,08			0,20	0,31	59,18
Ponto 3				23,34			0,50	0,11	76,05
Ponto 4				22,96			0,42	0,22	76,41
Superfície vítrea	2,30	61,75	21,52	10,23	1,56	1,61	0,03	0,10	0,90

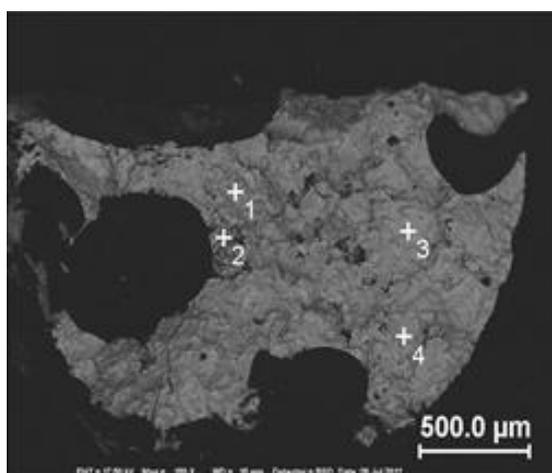


Figura 4.13 – Superfície de fratura da liga $AuAl_2$ no estado bruto de fusão.

Nas mesmas condições foi obtida a micrografia da superfície externa que é apresentada na figura 4.14, sendo vítrea e de cor negra. O escorificante não foi eficiente na proteção do metal e foi necessária ação mecânica para sua retirada. Os resultados da análise dos componentes para essa região encontram-se na Tabela 4.5

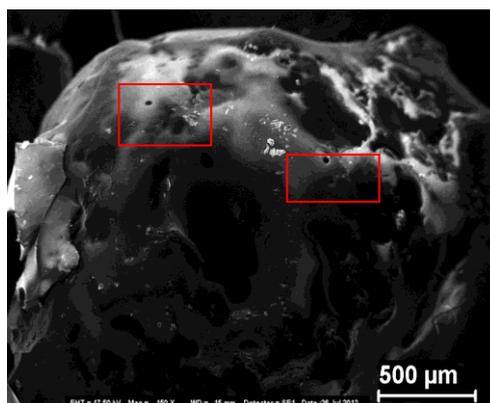


Figura 4.14 – Superfície vítrea da liga AuAl₂.

Três novas ligas Al₂Au foram preparadas, e ainda apresentaram percentual de escoria que consideramos como prejudicial. Corpos de prova para análise metalográfica foram selecionados. A média da composição química obtida por EDS esta listada na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 – Composição química qualitativa e semi quantitativa da liga binária Au-Al.

Elemento/liga	Percentagem em peso (%)			Percentagem atômica (%)		
	Al	Au	Outros	Al	Au	Outros
Média liga A	18,62	78,79	2,59	55,13	31,95	12,92
Média liga B	19,91	78,58	1,51	59,95	32,41	7,64
Média liga C	19,33	78,17	2,50	56,35	31,37	12,28

Inicialmente foi possível observar na micrografia obtida por microscopia ótica da liga, a estrutura dendrítica, poros e impurezas (figura 4.15).

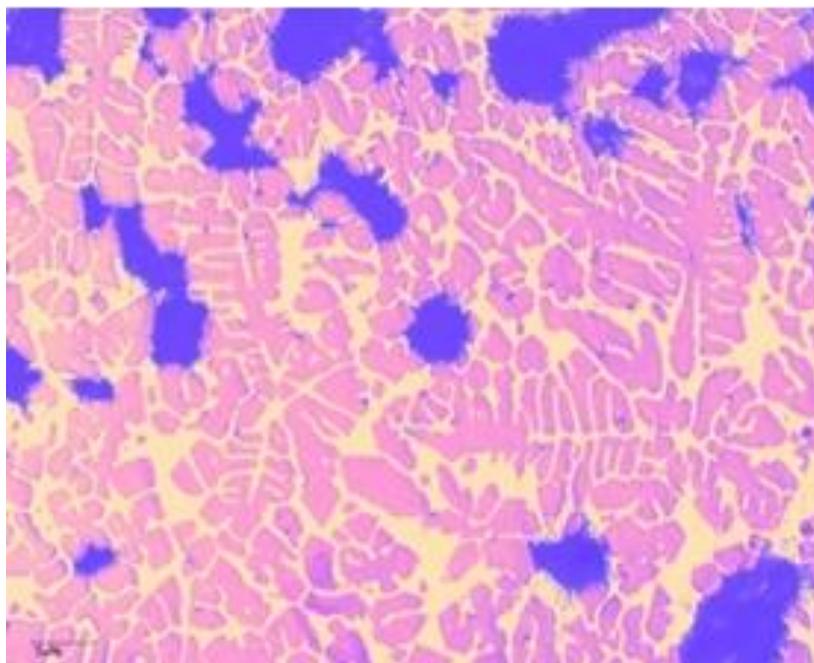


Figura 4.15 – Microestrutura da liga AuAl₂ obtida por microscopia ótica (A).

A figura 4.16 é composta pela micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura da liga Al₂Au utilizando elétrons retroespalhados (BSE) e um espectro de sua composição química. Esta imagem corresponde aos ensaios preliminares na tentativa do ajuste dos parâmetros de processo. Nestas análises verificamos a possibilidade da preparação do composto AuAl₂, nas condições que possibilitem ser produzido nas oficinas de ourivesaria, levando em consideração, ajustes nas condições da preparação do composto.

Avaliação possibilitou mapear a distribuição dos elementos. Nas regiões de brilho mais intenso foi detectado o maior percentual de ouro e nas fases mais escuras maior concentração de alumínio, em média 11,70%.

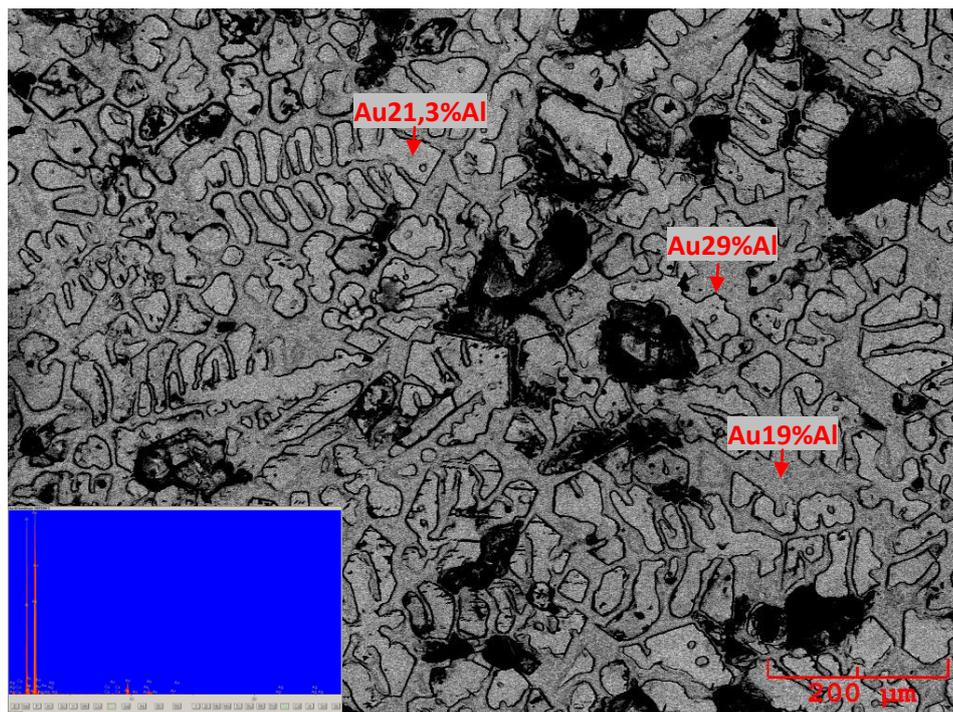


Figura 4.10 – Microestrutura por MEV (BSE) e espectro da composição por EDS da liga Al_2Au (A)

Três novas ligas Al_2Au foram preparadas, a escoria reduzida e corpos de prova para análise metalográfica foram selecionados. A média da composição química obtida por EDS está listada na Tabela 4.7. Verifica-se pelos resultados que a presença do ouro no composto foi mais eficiente.

Tabela 4.7– Composição química qualitativa e semi quantitativa da liga binária Au-Al.

Elemento/liga	Percentagem em peso (%)			Percentagem atômica (%)		
	Al	Au	Outros	Al	Au	Outros
Média liga D	19,05	80,77	0,18	62,64	36,38	0,98
Média liga E	18,261	81,123	0,62	60,19	36,36	3,45
Média liga F	17,94	81,27	0,79	61,70	38,29	4,57

A figura 4.17 é composta pela micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura da liga D utilizando elétrons retroespalhados (BSE) e um espectro de sua composição química no modo EDS. Nas regiões de cinza mais escura foi encontrado o maior teor de alumínio e na fase mais clara o a maior concentração de ouro.

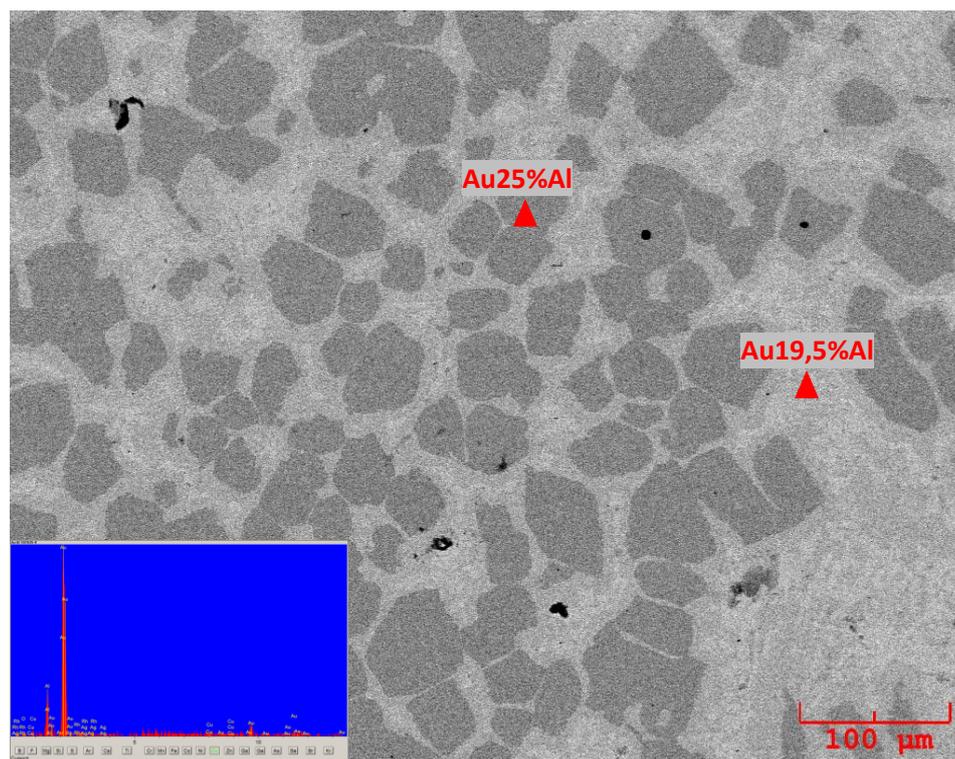


Figura 4.17 – Microestrutura por MEV (BSE) e espectro da composição por EDS da liga Al₂Au (D).

4.3 MICRODUREZA

Ligas de ouro adequadas para uso em peças de adorno têm certos requisitos mínimos, com base em seu valor intrínseco, na aparência e resistência ao desgaste. A dureza é a propriedade mecânica mais importante na avaliação de ligas para joalheria: primeiro por que é fácil de realizar as medidas e segundo por que impacta no processo produtivo e no desempenho de uso pelo cliente. A dureza dá uma indicação da resistência da liga ao desgaste, aprovando sua aptidão para a finalidade de uso (W.S.R. 2008).

A média dos resultados das leituras de microdurezas para as ligas Au-Ag, Au-Cu e Au-Ag-Cu e AuAl₂ encontram-se na Tabela 4.8 e na figura 4.18. A dureza das ligas Au-Ag, Au-Cu e Au-Ag-Cu, além da influência dos elementos de liga que modificam a rede cristalina, também sofrem influência da deformação mecânica por laminação ou endurecimento por envelhecimento. Para o composto intermetálico Al₂Au os resultados apresentados são para a liga no seu estado bruto de fusão.

O intervalo de 71,80 a 108,50 Hv foi o resultado obtido das leituras da microdureza para as ligas Au-Ag produzidas.

Tabela 4.8 – Microdureza Vickers das ligas (HV).

	Au	Au-Ag	Au-Cu	Au-Ag-Cu	Al₂Au
Média	69,30	94,05	139,63	174,22	243,58
Désvio	0,69	3,14	5,03	2,81	9,67

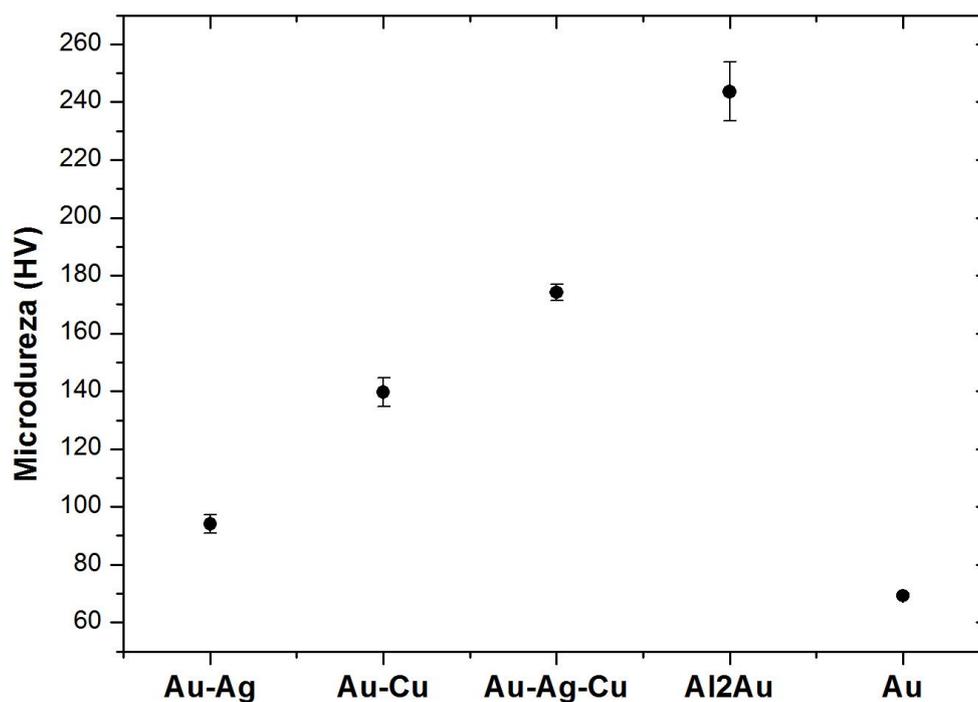


Figura 4.12 – Gráfico da média para as microdurezas das ligas em estudo.

Henriques (2013) encontrou em seus trabalhos a dureza para ligas Au-19%Ag no estado bruto de fusão valores no intervalo de 61 – 69 HV. Para a liga Au-22,5%Ag-2,5Cu Agarwal; Raykhtsaum, (2002) encontrou dureza de 100HV, este valor está próximo a média encontrada neste trabalho, considerando que ausência de cobre e o efeito da deformação por laminação.

A liga Au-Cu apresenta maior valor para a dureza que a liga Au-Ag. Este resultado constata a maior eficiência do cobre como endurecedor em ligas de ouro, tomando como parâmetro os teores utilizados de prata de cobre para os binários em estudos.

No processo experimental adotado foi constatado que, as ligas que possuem o elemento Cu apresentam maior dureza, devido a eficácia comprovada no mecanismo de travamento das discordâncias indutor do endurecimento.

Na figura 4.19 (a, b e c) imagens de indentações obtidas no ensaio de microdureza para as ligas Au-Ag, Au-Cu, Au-Ag-Cu e Au-Al.

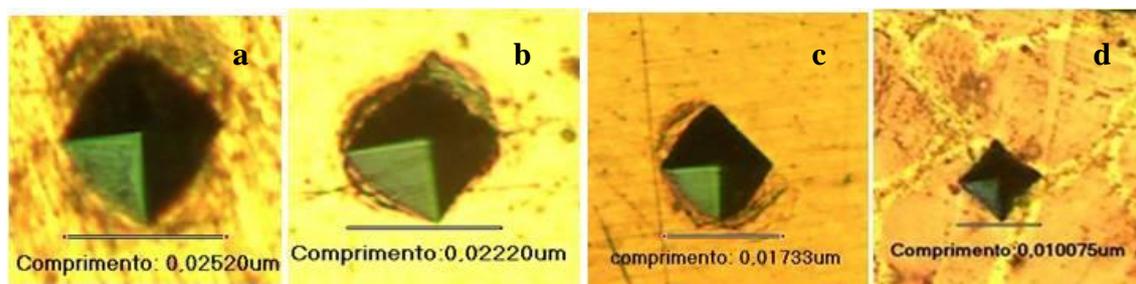


Figura 4.13 – Indentações das microdurezas das ligas Au-Ag(a), Au- Cu (b) e Au-Ag-Cu (c) e AuAl₂ (d).

As ligas do sistema binário Au-Cu, produzidas neste trabalho apresentaram boa capacidade de deformação a frio, os resultados para as análises do ensaio de microdureza fica na faixa de 128,9 a 143,17 HV. Henriques (2013) encontrou em seus trabalhos a dureza para ligas Au-10%Cu valores no intervalo de 124 – 138HV e Drost e Hausselet (1992) 165 HV após tratamento térmico. A eficácia do cobre no endurecimento em solução sólida ocorre pela diferença no tamanho do seu raio atômico com o do ouro. O menor tamanho dos átomos de cobre aumenta o módulo de cisalhamento.

As ligas do sistema ternário Au-Ag-Cu apresentam valores das medidas de microdureza estão no intervalo de 140,86 a 190,2 HV, apresentam boa capacidade para a deformação a frio tanto no estado bruto de fundição como no estado temperado. Segundo Süss Van Der Lingen e Glaner (2004) máxima dureza que pode ser obtida nessa liga através uma combinação de tratamento térmico e deformação a frio, é cerca de 290 HV. Nos trabalhos de Kim et al. 2013 o resultado de microdureza para esta liga no estado bruto de fusão foi de 187 HV, Henriques (2013) de 165-176HV e Drost e Hausselet (1992) 130 HV após tratamento térmico.

No sistema ternário Au-Ag-Cu, o cobre desempenha um papel fundamental no mecanismo de endurecimento por envelhecimento, devido a diferença de imiscibilidade das fases de Ag-Cu onde ocorre uma transformação ordem-desordem com o ouro (CORTI, 2008). Os principais mecanismos de endurecimento nesse sistema são a solução sólida e a ordenação da fase rica em cobre (HENRIQUES 2013)

Os resultados das análises de microdureza para o intermetálico Al_2Au fica na faixa de 218,80 a 269,30 HV. Essa dureza observada no intermetálico Al_2Au ocorre devido sua estrutura CFC do tipo CaF_2 , esse arranjo da estrutura cristalina, apresenta baixo número de sistemas de deslizamento. Este resultado esta na faixa encontrado nos experimentos realizados por Noolu et al (2004) e Zhang (2006) que encontraram para a fase AuAl_2 dureza de 263 HV e Klotz, (2010) relata ter encontrado em suas analises dureza para esta liga valor médio de 260HV. Dos intermetálicos conhecidos de ouro o AuAl_2 é o que apresenta menor fragilidade (KLOTZ, 2010).

4.4 COLORIMETRIA

As cores das ligas avaliadas qualitativamente por observação visual apresentam matiz que sensibilizam a visão nos tons de amarelo, rosa, verde claro e lilás. Coordenadas de cor tridimensionais, L^* (luminosidade), a^* (índice de cromaticidade vermelho-verde) e b^* (índice de cromaticidade amarelo-azul) no espaço de cor CIELAB foram obtidos.

As propriedades ópticas de um material metálico estão relacionadas com a absorção e reemissão de fótons de luz. A cor percebida de metais é determinada pela distribuição do comprimento de onda da radiação refletida (CALLISTER, 1985). A estrutura eletrônica de alguns metais possibilita a mobilidade de elétrons do núcleo na banda de condução. A energia necessária para levar elétrons do núcleo do cobre do nível 3d para a banda de condução é a de fótons de luz na extremidade azul do espectro de luz visível e a absorção resultante é responsável pela cor do cobre (ARROWSMITH, 1986). A cor amarela de ouro surge a partir alta refletância na faixa amarela para vermelha e baixa na faixa roxa à azul do espectro de luz visível. A intensa absorção de luz na faixa de curto comprimento de onda do espectro visível para o ouro é conhecido pelas transições dos elétrons da banda d, a estados desocupados energeticamente ao nível Fermi da banda de condução (SAEGER; RODIES, 1977, STEINEMANN; WOL; PODLOUCKY, 2002).

Na foto da figura 4.14 os corpos de prova das ligas: Au-Ag (a), sensibiliza a visão com o amarelo esverdeado, Au-Ag-Cu (b) sua superfície reflete a cor amarela característica do ouro puro, Au-Cu (c) apresenta a sutil avermelhado modificando amarelo, influencia da banda de energia do cobre. O intermetálico Au- Al_2 (d) apresenta a cor diferente do amarelo, que sensibiliza a visão na cor lilás. Compostos intermetálicos de

metais preciosos coloridos exibem gama de cores que variam do amarelo ao violeta, dependendo entre outros parâmetros da especificação e do teor do elemento de composição.

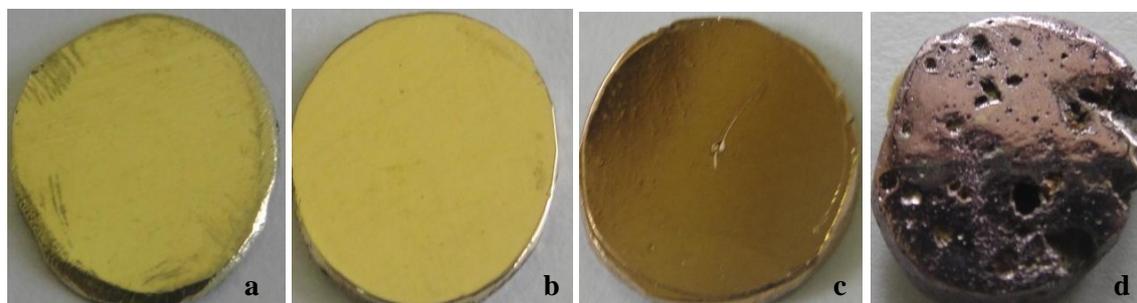


Figura 4.14 – Corpos de prova para ensaio de colorimetria das ligas Au-Ag (a), Au-Cu (b), Au-Al (c) e Au-Ag-Cu (d).

Na Tabela 4.9 estão apresentados os valores médios dos parâmetros de cor segundo o método CIELAB obtidos para três ligas Au-Ag. O verde para essa liga não é um verde intenso, mas sim um amarelo esverdeado. A presença de resultados negativos da leitura do colorímetro para a coordenada a^* no intervalo de -2,21 a -4,28 é o indicador que a liga apresenta a cor verde, confirmando a observação visual. O valor positivo obtido 19,52 a 27,05 para a coordenada b^* é o indicativo para a cor amarela, portanto justifica denominar a cor de amarelo esverdeada. Os valores obtidos para a coordenada L^* 73,48 a 85,34 estão numa faixa inferior aos encontrado por Roberts e Clarke (1979), mas acima dos encontrados por Leal Neto e Guilherme (2012) que em seus estudos as amostras estavam pulverizadas.

Tabela 4.9 – Coordenadas CIELAB para as ligas Au-Ag (média).

Ligas	L* (brilho)	a*	b*
	preto=0 branco =100	verde (negativo) vermelho (positivo)	azul (negativo) amarelo (positivo)
Au-Ag 1	84,10	-3,80	26,88
Au-Ag 2	80,70	-3,82	21,84
Au-Ag 3	81,18	-3,31	22,50

O valor de L^* sofre influencia dos elementos de liga e também do polimento da superfície da amostra, a prata apresenta maior refletividade que o ouro (ARROWSMITH,

1986). Shiraishi et al. (2001, 2009), Agarwal; Raykhtsaum, (2002) e Henriques (2013) também encontraram valores próximos às faixas obtidas neste estudo para a liga Au-Ag, que determinam a cor amarelo-esverdeado, variando entre 86,72 e 90,4 para L^* , -2,39 a -0,49 para a^* e 8 a 26,4 para b^* .

Na Tabela 4.10 esta listada a média para os resultados das leituras do sistema CIELAB realizadas nas três ligas Au-Cu. A liga que denominamos de ouro vermelho exhibe visualmente um tom moderado de vermelho. O valor de L^* para estas ligas esta na faixa de 58,29 a 70,07, para a^* de 2,02 a 6,04 e para b^* 25,02 a 28,90.

Para o cobre Cretu e Van Der Lingen, (1999) encontraram em suas pesquisas o valor 12 para a coordenada a^* e para b^* 14 e para a liga Au-Cu os valores 6 para a^* e 21 para b^* , valores que para o sistema CIELAB definem a cor vermelha. Nos estudos realizados pela CERTOTTICA (2009) foram encontrados os seguintes valores de coordenadas: para L^* 82,4, para a^* 5,38 e para b^* 20,8, Leal Neto e Guilherme (2012) encontraram os valores de 56,94, para L^* , 6, 25 para a^* e 17,53 para b^*

Tabela 4.10 – Coordenadas CIELAB para as ligas Au-Cu (média).

Ligas	L^* (brilho)	a^*	b^*
	preto=0 branco =100	verde (negativo) vermelho (positivo)	azul (negativo) amarelo (positivo)
Au-Cu 1	69,25	3,41	25,20
Au-Cu 2	67,01	3,49	26,92
Au-Cu 3	69,48	4,37	27,38

As ligas Au-12,5%Ag-12,5%Cu apresentam valores para as coordenadas L^* no intervalo de 69,30 - 78,64, para a^* no intervalo de 2,84 – 4,99 e para b^* no intervalo de 20,05 a 31,11. Na Tabela 4.11 esta listada a média para os resultados das leituras obtidas para esta liga. Segundo Cretu e Van Der Lingen (1999) a coordenada a^* para esta liga tem valor 3 e para a coordenada b^* 24, o que caracteriza a cor amarela para o sistema CIELAB em ligas de ouro. Levey; Cortie e Cornish (1998) em seus trabalhos encontrou valores para esta composição os valores de a^* no intervalo de 0,4 a 6,0 e para b^* de 20 a 25. Zito (2001) em ensaios obteve para essa liga ternária o valor para L^* de 86.72 para a^* 2,26 e para b^*

26,4. Para o trabalho realizado por Henriques (2013) os valores encontrados ficaram no intervalo de 4,4 a 5,5 para a^* e de 17,2 a 19,2 para b^* .

Tabela 4.11 – Coordenadas CIELAB para as ligas Au-Ag-Cu (média).

Ligas	L* (brilho)	a*	b*
	preto=0 branco =100	verde (negativo) vermelho (positivo)	azul (negativo) amarelo (positivo)
Au-Ag-Cu 1	75,28	4,30	29,23
Au-Ag-Cu 2	74,48	3,33	30,58
Au-Ag-Cu 3	74,68	4,18	30,15

Para o intermetálico $AuAl_2$ as coordenadas de cromaticidade obtidas fica na faixa de 43,79 a 54,06 para L^* , na faixa de 5,38 a 11,46 para a^* e de -3,02 a -5,20 para b^* . A média para os resultados das leituras obtidas para estas ligas encontram-se listadas na Tabela 4.12.

Cretu; Van Der Lingen (1999) apresentou como resultado de sua pesquisa para a coordenada a^* o valor 15,5 e para b^* o valor -5. Os valores encontrados no trabalho realizado por Klotz (2010) foram $L^* = 67$, $a^* = 14,5$ e $b^* = -8,9$. Supansomboon; Maarroof; e Cortie (2008) trabalhando com filmes de $AuAl_2$ encontram valores nos seguintes intervalos: $L^* = 43$ a 65, $a^* = 6,8$ a 15,6 e $b^* = -2,2$ a -6,1.

Tabela 4.12 – Coordenadas CIELAB para as ligas $AuAl_2$ (média).

Ligas	L* (brilho)	a*	b*
	preto=0 branco =100	verde (negativo) vermelho (positivo)	azul (negativo) amarelo (positivo)
Au-Al₂ 1	52,62	8,8	-5,3
Au-Al₂ 2	46,48	8,9	-3,09
Au-Al₂ 3	48,62	10,28	-4,67
Au-Al₂ 4	43,66	9,46	-4,41

A cor percebida nos metais é determinada pela distribuição do comprimento de onda da radiação refletida. O tom lilás é o efeito causado pelo arranjo do intermetálico

Al_2Au com estrutura CFC do tipo CaF_2 (fluorita) que propicia planos cristalinos diferentes dos elementos constituintes (Au-Al), levando a refletir em novos comprimentos de onda da luz violeta e vermelho (400nm e 700nm, respectivamente).

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

As ligas produzidas experimentalmente, com a adição em ouro de 25% de Ag levou a formação de uma liga de coloração verde; a adição de 12,5% de Cu formou uma liga de cor avermelhada. A forma tradicional de produção de ligas de Au para jóias ocorre com a adição de 12,5% de Ag e 12,5% de Cu, que produz uma liga de cor amarela, mais próxima da cor original do Au e apresenta melhores propriedades mecânicas. A liga de coloração violeta foi obtida a partir da adição de 20% de Al ao Au, apresentando cor diferenciada e inovadora na produção de joias.

A classificação das microestruturas das ligas produzidas constou nas características de: Au-25%Ag - celular dendrítica; Au-12,5%Cu - celular dendrítica; Au12,5%Ag12,5%Cu com microestrutura dendrítica; Au-20%Al com microestrutura celular.

Ao serem caracterizadas mecanicamente por ensaios de dureza, as ligas apresentaram resultados que, ao serem comparados, foram classificados em ordem crescente: 1º) Au-25%Ag; 2º) Au-12,5%Cu; 3º) Au12,5%Ag12,5%Cu; 4º) Au-20%Al.

O arranjo do intermetálico Au-20%Al, com estrutura CFC do tipo CaF_2 (fluorita), modifica dos planos cristalográficos, proporcionando o endurecimento e o efeito de tom lilás do composto.

A fragilidade do intermetalico Au-20%Al dificulta a utilização da liga em trabalhos de conformação, tendo-se como alternativas as técnicas de cravação e incrustação com material cerâmico ou polimérico.

Propõe-se ao final, a disseminação dos resultados obtidos no referido processo junto a estes ourives, como medida estratégica de superação dos limites decorrentes da utilização da fusão direta por calor com o uso de maçarico. As formas ainda adotadas por estes ourives locais inviabilizam a obtenção da cor violeta na referida liga, considerada, comercial e financeiramente, como inovadora e de maior valor agregado. Desse modo, a adoção desses novos procedimentos produtivos poderá alavancar econômica e socialmente o setor de confecção de ligas para joias no estado do Pará.

REFERÊNCIAS

AGARWAL, D. P., RAYKHTSAUM, G. inventors; Leach and Garner Company, cessionaries. 18-karat green gold alloy compositions. United State patent US 6406568/B1/. **18 jun. 2002.**

AMERICAN SOCIETY FOR METALS. **Metals handbook:** metallography and microstructures. Metals Park: 1985. v. 9.

AMERICAN SOCIETY FOR METALS. **Metals handbook:** properties and selection: nonferrous alloys. Metals Park: 1962. v. 2.

ANUÁRIO MINERAL DO PARÁ. Belém Sindicato das Indústrias Mineraias do Estado do Pará. 1 ed., 2012.

ANUÁRIO MINERAL DO PARÁ. Belém Sindicato das Indústrias Mineraias do Estado do Pará. 2 ed., 2013.

ASSOCIAÇÃO SÃO JOSÉ LIBERTO. O Pará é Joia pesquisa com produtores de joias do Estado do Pará. 2004.

ARAÚJO, H. Relatório Técnico: Perfil do Ouro, **Ministério de Minas e Energia – MME**, v. 28, p. 1-50, 2009.

ARROWSMITH, D. The colour of electroplated golds. **Gold Bulletin**, v. 19, p. 117-122, 1986.

ARSHAD, M. K. et al. Characterization of intermetallic growth of gold ball bonds on aluminum bond pads. **International Journal of Mechanical and Materials Engineering**, v. 3, n. 2, p. 187-197, 2008.

American Society for Testing and Materials - ASTM E3 – 11, **Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens**. Conshohocken, 2011.

American Society for Testing and Materials - ASTM E 407-07, **Standard Practice for Microetching Metals and Alloys**. Conshohocken, 2007.

American Society for Testing and Materials - ASTM E 384-99, **Standard test method for microindentation hardness of materials**. 2000

BERNS, R. S. The science of digitizing paintings for color-accurate image archives: a review. **Journal of Imaging Science and Technology**, v. 45 n. 4, p. 305-325, 2001.

BHATIA, V. K.; LEVEY, F. C.; KEALLEY, C.S. The aluminium-copper-gold ternary system. **Gold Bulletin**, v. 42, n. 3, p. 201-208, 2009.

BRAINARD, D. H. "Color appearance and color difference specification" in **The Science of Color**, Shevell, S., 2 ed., Oxford, Elsevier: 2003.

BREACH, C. D.; WULFF, F.W. A brief review of selected aspects of the materials science of ball bonding. **Microelectronics Reliability** **50**, p. 1-20, 2010.

BREACH, C. D.; WULFF, F.W. Intermetallic growth in gold bonds aged at 175°C: comparison between two 4N wires of different chemistry. **Gold Bulletin**, v.42, n. 2, p. 92-105, 2009.

BUTTERMAN, W. C.; AMEY, E. B. **Mineral Commodity Profiles—Gold**. U.S.Geological Survey, Reston, Virginia, 2005.

CAHN, R. W. A precious stone that isn't. **Nature**, v. 396, p. 523-424, 1998.

CALLISTER, Jr. W.D., 'Materials Science and Engineering, An Introduction', John Wiley & Sons, Inc., New York, p. 535-536, 1985.

CHIDAMBARAM, V.; HATTEL, J., HALD J. Design of lead-free candidate alloys for high-temperature soldering based on the Au–Sn system. **Materials and Design**, v. 31, p. 4638–4645, 2010.

CHEN, H.; ZUO, J.M. Structure and phase separation of Au-Cu alloy thin film. **Acta Materialia**, v. 55, p. 1617-1628, 2007.

CHEUNG, N.; GARCIA, A. Correlação entre estrutura de solidificação e propriedades decorrentes. **Metalurgia & Materiais**, p. 694-697, 2004.

CORTI, C. W. Metallurgy of microalloyed 24 carat golds. **Gold Bulletin**, v. 2, n. 32, p. 39-47, 1999.

CORTI, C. W. Strong 24 carat golds: The metallurgy of microalloying. **Gold Technology**, v. 33, p. 27, 2001.

CORTI, C. W. The role of hardness in jewellery alloys, Proc. Santa Fe Symp. **Jewelry Manufacturing Technology**, p. 103, 2008.

CRETU, C.; VAN DER LINGEN, E. Coloured gold alloys. **Gold Bulletin**, v. 32, n. 4, p. 115-126, 1999.

CUI, H. B. et al. Microstructure evolution of Cu-Pb monotectic alloys during directional solidification. **Trans. Nonferrous Met. Soc.**, v. 16, p. 783-790, 2006.

DELOGU, F.; COCCO, G. Kinetics of structural evolution in immiscible Ag-Cu and Co-Cu systems under mechanical processing conditions. **Materials Science and Engineering A**, v. 402, p. 208-214, 2005.

DELOGU, F. Mechanochemical effects in the formation of Ag₅₀Cu₅₀ solid solutions by mechanical alloying. **Materials Chemistry and Physics** **115**. p. 641-644, 2009.

DROST, E.; HAUSSELT, J. Uses of gold in jewelry. **Interdisciplinary Science Reviews**, v. 17, n. 3, p. 271-280 1992.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL – DNPM. **32º edição do sumário mineral**, 2012. Disponível em: <http://www.dnpm.gov.br>.

DZYUBENKO, M. I. et al. Rapid of emission spectra for gold alloys. **Journal of Applied Spectroscopy**, v. 22, n. 2, p. 279- 284. 2010.

ECCLES, A. P. The evolution of an alloy. In: ANNUAL SANTA FE SYMPOSIUM, 12, 1998, **Anais de Congresso**. 1998.

ERROL, F. I.; CLARKE, R.; CLARKE, K. M. The Colour Characteristics of Gold Alloys. **Department of Metallurgy and Materials**, London, p. 9-19, 1979.

FACCENDA, V. Handbook on investment casting the lost wax casting process for carat gold jewellery manufacture. **World Gold Council**, London, p. 103, 2003.

FOREST, D. L'aquarelle: La peinture de la Lumière, **Académie Internationale des Beaux-Arts du Québec**, 2008

FERRO, R. SACCONI, A., "Structure of intermetallic compounds and phases" in **PHYSICAL METALLURGY** V.1 p. 206 a 213 Ed. 4nd ed.1996

GERMAN, R. M.; GUZOWSKI, M. M.; WRIGHT, D. C. The colour of gold-silver-copper alloys. **Gold Bulletin**, v. 13, n. 13, p. 113-116, 1980.

GUERRA, M. F.; CALLIGARO, T. Gold cultural heritage objects: a review of studies of provenance and manufacturing technologies. **Measurement Science and Technology**, v. 14, p. 1527-1537, 2003.

GRIMWADE, M. F. Guida alla comprensione dei diagrammi di stato delle leghe: loro uso nella produzione di gioielleria - Parte 2. **Metallurgica e Fabbricazione II**, n. 20, p. 8-15, 2000.

GRIMWADE, M. 'The Metallurgy of Gold', *Interdisciplinary Science Reviews*, Vol. 17, No. 4, pp. 371-381, 1992

HARE, E. Gold embrittlement of solder joints. **SEM lab. Inc.**, p. 1-11, 2010.

HENNIG, J.; MARI, D.; SCHALLER, R. Stress-induced and atomic ordering in 18-carat Au-Cu-Ag alloys. **Materials Science and Engineering A**, p.47-51, 2009.

HENRIQUES, B. et al. On the hot pressing of coloured high-gold alloys powder compacts applied to the manufacturing of innovative jewellery items. **Gold Bulletin**, v. 46, p. 5117-125, 2013.

HOUGH, R. M.; BUTT, C. R. M.; BÜHNER, J. F. The crystallography, metallography and composition of gold. **Elements**, v. 5, p. 297-302, 2009.

HUNT, R. W. G. Measuring of colour. **Journal of the optical society of America**, v. 55, n. 11, p. 1540-1541, 1965.

HUNT, R. W. G. Application of a model of color appearance to practical problems in imaging. **Proceedings of The IEEE**, v. 90, n. 1, p. 57-63, 1965.

IBGM – **Instituto Brasileiro de Gemas e Metais Preciosos**. Políticas e Ações para a Cadeia Produtiva de Gemas e Joias. Hécliton Santini Henriques, Marcelo Monteiro Soares (coords.).– Brasília : Brisa, 116 p.: il. 2005.

IBRAM – INSTITUTO BRASILEIRO DE MINERAÇÃO, 2011 Disponível em: <<http://www.ibram.org.br>>. Acesso em: mar. 2014.

Istituto Italiano di Certificazione dei prodotti ottici scarl – **CERTOTTICA**. Di che colore è il tuo gioiello: Una guida per i produttori Gennaio, 2009, presso la fiera VicenzaOro First di Vicenza, disponível em: < <http://www.certottica.it>>. Acesso em: 15 dez. 2013.

JIANG, Y. et al; Formation and growth of intermetallic compounds in Cu–Au and Au–Al systems for copper on gold bonding. **Ieee Transactions On Electronics Packaging Manufacturing**, v. 33, n. 3, p. 228-235, 2010.

KIM, H. et al. Age-Hardenability and Related Microstructural Changes During and After Phase Transformation in an Au-Ag-Cu-based Dental Alloy. **Materials Research**, v. 16, n. 1, 2013.

KLOTZ, U. E. Metallurgy and processing of coloured gold intermetallics – Part I: Properties and surface processing. **Gold Bulletin**, v. 43, n. 1, p. 04-10, 2010.

KRAUT, J.C.; STERN, W.B. The density of gold–silver–copper alloys and its calculation from the Chemical composition. **Gold Bulletin**, v. 33, n. 2, p. 52-55, 2000.

LEAL NETO, R. M.; GUILHERME, E. G. Elaboração mecânica de ligas de ouro colorido por moagem de alta energia. 67^o **Congresso ABM**, v.1 p. 8-19, 2012.

LEE, J. D. Química inorgânica não tão concisa / tradução da 5^a ed Inglesa. São Paulo: Blucher, capítulo 3 p 21, 2008.

LOVELL, D. J. Principles of Colorimetry. **Naval Research Laboratory**, Washington 20. D.C. disponível em <<http://www.laurence.com.ar/artes/fisica/textos/Colorimetry.pdf>>. Acesso em: outubro de 2013

LEVEY, F. C., CORTIE, M. B., CORNISH, L. A. A 23 Carat Alloy with a Colourful Sparkle, **Gold Bulletin** Vol 31(3), p. 75-82, 1998.

MALACARA. D. "Trichromatic Theory" in Color vision and colorimetry: theory and applications / p. 51-54 Ed. 2nd ed. 2011

MALACARA. D. Color vision and colorimetry: theory and applications / p. 01-03 Ed. 2nd ed. 2011

MANCHADA, D.; HENDERSON, S. **White Gold Alloys: colour measurement and grading**, p. 1-21, 2009. Disponível em: <<http://www.docstoc.com/docs/111740769>>. Acesso em: 12 maio 2012.

MARTYUSHEV, N. Parameters of the dendritic structure of copper alloys, *Chem. Met. Alloys* v. 3, p.197-200, 2010.

MASÍEK, P., et al. Microstructure processes induced by phase transitions in a CuAu alloy as studied by acoustic emission and optical cinematography. **Acta Metallurgica Inc**, v. 47, n. 2, p. 427-434, 1999.

MASSALSKI TB. Binary alloy phase diagrams. 2nd ed. Materials Park: ASM International. p. 12-13 (Ag-Au), p. 28-29 (Ag-Cu), p. 358-362 (Au-Cu), 1990.

McDONALD, A. S.; SISTARE, G. H. The metallurgy of some carat gold jewelry alloys. **Gold Bulletin**, v. 11, n. 3, p. 66-73, 1978.

MELCHIADES, F. G.; BOSCHI, A. O. Cores e revestimentos cerâmicos. **Cerâmica Industrial**, São Paulo, v. 4, n. 1-6, p. 11-8, 1999.

MERRIMAN, C. C., BAHR, D. F., Norton, G. Environmentally induced failure of gold jewelry alloys. **Gold Bulletin**, v. 38, n. 3, p. 113-119, 2005.

MOLLON, J. D., "The origins of modern color science," in **The Science of Color**, Shevell, S., Ed., 2nd ed., Elsevier, Oxford, U.K. (2003).

MURRAY, J. L.; OKAMOTO, H.; MASSALSKI, T. B. The Al–Au (Aluminum–Gold) system. **Bulletin of Alloy Phase Diagrams**, v. 8, n.1, p. 20-30, 1987.

NAG, S. et al. Phase separation in immiscible silver–copper alloy thin films. **J Mater Science** v. **44**, p. 3393–3401, 2009.

NASSAU, K. Color for Science, Art and Technology. Elsevier Science, p. 510, 1998.

NASSAU, K., “Physics and Chemistry of Color: the 15 Mechanisms,” in **The Science of Color**, Shevell, S., Ed., 2nd ed., Elsevier, Oxford, U.K. (2003).

NEUMANN, A. et al. Four-color laser white illuminant demonstrating high color-rendering quality. **Optics Express** A982, v. 19, n. 54 p. 1-9, 2011.

NOOLU, N. J., MURDESHWAR, N. M., ELY, K. J., LIPPOLD, J. C., and BAESLACK, III, W. A., “Partial Diffusion Reactions and the Associated Volume Changes in Thermally Exposed Au-Al Ball Bonds,” **Metallurgical and Materials Transactions A**. Vol. 35, pp. 1273–1280, 2004.

NOOLU, N. J., MURDESHWAR, N. M., ELY, K. J., BAESLACK W. A. III, and Lippold, J. C., “Phase Transformations in Thermally Exposed Au-Al Ball Bonds,” **J. Electronic Materials**, Vol. 33, No.4, p. 340–352, 2004..

OKAMOTO, H. et al. “The Au-Cu (silver–gold) system”. **Bulletin of Alloy Phase Diagrams**, v. 8, n.5, p. 454-473, 1987.

OKAMOTO, H.; MASSALSKI, T. “The Ag–Au (Silver–Gold) system”. **Journal of Phase Equilibria**, v. 4, n. 1, p. 30-38, 1983.

OLIVEIRA, M. L. Economia Mineral do Brasil. **Departamento Nacional de Produção Mineral**, p. 304-361, 2009.

OTT, D., SCHINDLER, U. Metallography of gold and gold alloys, **Gold Technology**, 33 p. 6-11, 2001.

OZOLINŠ, V.; WOLVERTON, C.; ZUNGER, A. Cu–Au, Ag–Au, Cu–Ag, and Ni–Au intermetallics: first-principles study of temperature-composition phase diagrams and structures. **Physical Review B**, v. 57, n. 11, p. 6427-6443, 1998.

PACKER, O., WILLIAMS, D. R., “Light, the Retinal Image, and Photoreceptors”. in **The Science of Color**, Shevell, S., Ed., 2nd ed., Elsevier, Oxford, U.K. 2003.

PALADE, P. et al. Electronic properties of gold–aluminium intermetallic compounds. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 353, p. 23-32, 2003.

PAUDYAL, D., MOOKERJEE, A., Ordering in 3d–5d (CuAu) and segregation in 3d–4d (CuAg systems). **Physica B**, v. 366, p. 55-61, 2005.

PHILOFISKY, E. Intermetallic formation in gold-aluminum systems. **Solid-State Electronics Pergamon Press**, v. 13, p. 1391-1399, 1970.

POLIERO, M. White gold alloys for investment casting. **Gold Tecnology**, v. 31, p. 10-20, 2001.

PORTAL DE APOIO AO PEQUENO PRODUTOR MINERAL – PORMIN. Ouro. **Ministério de Minas e Energia**, p. 1-4, 2010.

PRINCE, A.; RAYNOR, G. V.; EVANS, D. S. Phase Diagrams of Ternary Gold Alloys. **The Institute of Metals**, London, p. 7-42, 1990.

PYYKKÖ, P. Theoretical chemistry of gold. **Angewandte Chemie Int**, n. 43, p. 4412 – 4456, 2004.

RAPSON, W. S. The metallurgy of the coloured carat gold alloys. **Gold Bulletin**, v. 23, n. 4, p. 125-133, 1990.

REGINA, J. Ordered Structures. **ASM Handbook: metallography and microstructures**. ASM International, p. 144-147, v. 9, 2004.

RIBEIRO, J. A. S. **Balanço Mineral Brasileiro**, 2001.

ROBERTI, R. et al. On the strengthening mechanisms of 18 carat yellow gold and its mechanical behavior. **Materials Science & Engineering A**, v. 488, n. 1-2, p. 50, 2008.

ROBERTS, E. F. I. R.; CLARKE, K. M. The colour characteristics of gold alloys. **Department of Metallurgy and Materials**, London, p. 9-19, 1979.

ŠACHL, J., ŠÍMA, V., PFEILER, W. Reversible and irreversible changes of surface morphology by order–disorder transition in CuAu alloy. **Journal of Alloys and Compounds** v.378 p. 274–278, 2004.

SAEGER, K. E.; RODIES, J. The colour of gold and its alloys: the mechanism of variation in optical properties. **Gold Bulletin**, v. 10, n. 1, p. 10-14, 1977.

SCHANDA, J. **CIE Colorimetry in Colorimetry: Understanding the CIE System**. Edited by János Schanda John Wiley & Sons, Inc. Hungary, 2007.

SCHMIDBAUR, H. The fascinating implications of new results in gold chemistry. **Gold Bulletin**, v. 23, n. , p 11-21, 1990

SHEVELL, S. K. “Color Appearance” in **The Science of Color**, Shevell, S., Ed., 2nd ed., Elsevier, Oxford, U.K. (2003).

SHIRAIISHI, T., TAKUMA, Y., FUJITA, T., MIURA, E., and HISATSUNE, K. Optical Properties of Au-Pt and Ag-Au-Pt-In Alloys. **Gold Bulletin**, v. 34, n. 4, p. 129-133, 2001

SHIRAIISHI, T., TAKUMA, Y., FUJITA, T., MIURA, E., HISATSUNE, K. Optical Properties and microstructures of Pd-free Ag-Au-Pt-Cu dental alloys. **J. Mater Sci**, v. 44, p. 2796-2804, 2009.

SMITH, V. C., POKORNY, J., “Color Matching and Color Discrimination,” in **The Science of Color**, Shevell, S., Ed., 2nd ed., Elsevier, Oxford, U.K. 2003.

SMITH, R, and BOWLES J. S. `The Crystallography of the Cubic Orthorhombic Transformation in the Alloys AuCu', Acta Metallurgica, Vol. 8, pp. 405-415, 1960

STANKIEWICZ, W.; BOLIBRZUCH. B.; MARCZAK, M. Gold and gold alloys reference materials for XRF Analysis. **Gold Bulletin**, v. 31, n. 4, p. 119-125, 1998

STEINEMANN, S.G., ANONGBA, P.N.B., and PODLOUCKY, R. Color in Pettifor's structure maps: Intermetallic compounds for a new use. **Journal of Phase Equilibria**, vol. 18, no. 6. pp. 655–662, 1997.

STEINEMANN, S.G., WOLF, W., and PODLOUCKY, R. 2002. Colour and Optical Properties, vol. 3. **Intermetallic Compounds –Principles and Practise**. Westbrook, J.H. and Fleischer, R.L. (eds.). John Wiley & Sons, UK. p. 231–244, 2002.

SÜSS, R.; VAN DER LINGEN, E.; GLANER, L. 18 Carat Yellow Gold Alloys with Increased Hardness. **Gold Bulletin**, v. 37, n. 3–4, p. 196- 207, 2004.

SUBRAMANIAN, P.R.; PEREPEZKO, J.H. The Ag-Cu (silver –copper) system. **Journal of Phase Equilibria**, v. 14, n. 1, p. 62-75, 1993.

SUPANSOMBOON, S.; MAAROOF, A.; CORTIE, M. B. “Purple glory”: the optical properties and technology of AuAl₂ coatings. **Gold Bulletin**, v. 4, n. 41, p. 296-304, 2008.
TAJARA, J. F. Disponível em: <http://www.autechlegor.com.br/noticias>, 2010.

VIÉNOT. F., WALRAVEN., “Color-Matching Functions: Physiological Basis” in **Colorimetry Understanding the CIE System** Edited by János Schanda Copyright John Wiley & Sons, Inc. Hungary, 2007.

VOLKOV, A. Y. KAZANTSEV, V. A. Impact of the initial state on the structure and properties of the ordered CuAu alloy. **The Physics of Metals and Metallography**, v. 113, n. 1, p. 62-71. 2012.

WANG. L. G., ZUNGER. A. Why are the 3d-5d compounds CuAu and NiPt stable, whereas the 3d-4d compounds CuAg and NiPd are not. **Phys. Rev. B**, n.67, p. 092103 -4, 2003

WATSON, R. E., HUDIS, J., PERLMAN, M. L. Charge Flow and *d* Compensation in Gold Alloys, **Phys. Rev. B**, n.4, p. 4139–4144, 1971.

WITT, K., “CIE Color Difference Metrics” in **Colorimetry Understanding the CIE System** Edited by János Schanda Copyright

John Wiley & Sons, Inc. Hungary, 2007.

W. S. R. Precipitation hardening and ordering of carat gold jewellery alloys, **Gold Bulletin**, v.11, n.4, p.116-116, 2008.

WYSZECKI, G. STILES, W.S. **Color Science**: concepts and methods, quantitative data and formulae. 2nd Edition, ed. John Wiley & Sons, New York, 1982.

WOLFF, I. M.; CORTIE, M. B. The development of Spangold. **Physical Metallurgy Division**, Randburg, v. 27, n. 2, p. 44-54, 1994.

XIE Y. et al. Potential energies of characteristic atoms on basis of experimental heats of formation of AuCu and AuCu₃ compounds (I). **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**. v. 19, p. 1243-1256, 2009.

XU, H. et al. Intermetallic phase transformations in Au-Al wire bonds. **Intermetallics**, v. 19, p. 1808-1816. 2011.

XU, C. et al. Oxidation of bulk Au-Al intermetallics. **Thin Solid Films**, n. 462-463, p. 357-362, 2004.

YASUDA, K., HISATSUNE, K. Microstructure and phase transformations in dental gold alloys. **Metallurgia e Fabbricazione II**, n. 20. p. 8-15, 1999

YONEMITSU, K. in 'Precious Metals Science and Technology', eds. L.S. Benner, T. Suzuki, K. Meguro and S. Tanaka, **International Precious Metals Institute**, Allentown, p.13 1991.

ZHANG, X., TEE, T. Y. Numerical and experimental correlation of high temperature reliability of gold wire bonding to intermetallics (Au/Al) uniformity. **Thin Solid Films**, v. 504 p. 355 – 361, 2006.

ZHANG, Q. et al. A benign route to fabricate nanoporous gold through electrochemical dealloying of Al–Au alloys in a neutral solution. **Electrochimica Acta**, v.54, p. 6190–6198, 2009.

ZITO, D. Coloured carat golds for investment casting. **Gold Technology**, v. 31, p 35-42, 2001.