

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ**

**JOSÉ WILSON CAMPITELI TOLEDO**

**AVALIAÇÃO DA OXIDAÇÃO DA PRATA 925**

**LONDRINA**

**2023**

**JOSÉ WILSON CAMPITELI TOLEDO**

**AVALIAÇÃO DA OXIDAÇÃO DA PRATA 925**

**925 Silver Oxidation Assessment**

Trabalho de conclusão de curso de graduação apresentado como requisito para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Orientador: Prof. Dr. Cleberson Cipriano De Paula

**LONDRINA**

**2023**



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)

Esta licença permite compartilhamento, remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, mesmo para fins comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es). Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.

**JOSÉ WILSON CAMPITELI TOLEDO**

**AVALIAÇÃO DA OXIDAÇÃO DA PRATA 925**

Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação apresentado como requisito para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Data de aprovação: 6 de dezembro de 2023.

---

Cleberson Cipriano de Paula  
Doutorado em Ciência e Engenharia dos Materiais pela Universidade Federal de São Carlos  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

---

Odney Carlos Brondino  
Doutorado em Ciência e Engenharia dos Materiais pela Universidade Federal de São Carlos  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

---

Carlos Eduardo Cava  
Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais pela Universidade Federal do Paraná  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

**LONDRINA**

**2023**

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço todas as pessoas que fizeram parte da minha evolução dentro da graduação e do desenvolvimento deste meu trabalho, em especial:

Meus pais e minhas irmãs, que mesmo de longe sempre me apoiaram e me deram forças para nunca desistir do meu sonho.

À minha namorada, Bethânia, por sempre me apoiar, incentivar e me dar forças para nunca desistir.

Ao orientador Prof. Dr. Cleberson Cipriano de Paula, por toda orientação, ajuda e esforço para me ver vencer essa etapa da graduação.

Aos professores membros da banca, Prof. Dr. Odney Carlos Brondino e Prof. Dr. Carlos Eduardo Cava, por sempre contribuírem positivamente para o meu trabalho.

A todos os docentes, servidores e técnicos de laboratório da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Londrina, que contribuíram diretamente com minha formação pessoal e profissional.

Ao Laboratório multiusuário do Campus Londrina e ao Técnico de Laboratório Filipe Bernardino, que dispuseram de tempo para realizar as análises em microscópios.

Ao Edital 13/2023 - DIRGRAD de Apoio à Execução de Trabalhos de Conclusão de Cursos – TCC, pelos recursos disponibilizados possibilitando adquirir os materiais utilizados nos ensaios.

Aos meus amigos e irmãos da República Albergue, que são minha família aqui em Londrina.

## RESUMO

A prata 925, composta de 92,5% de Ag e 7,5% de Cu, é a liga de prata mais utilizada para produção de objetos de decoração e joias, visto que a prata 1000, ou prata pura, não possui resistência mecânica adequada para essas aplicações, pois pode ser danificada muito facilmente. A inserção de cobre, e conseqüentemente a obtenção da liga, é responsável pelo aumento da resistência mecânica quando comparada à prata pura; em contrapartida, traz como maior desvantagem a redução da resistência ao processo de oxidação. O processo de oxidação de joias é caracterizado pelo escurecimento, perda de brilho e desenvolvimento de manchas em sua superfície, que frequentemente está associado à formação de sulfeto de prata ( $Ag_2S$ ). A formação de  $Ag_2S$  pode ocorrer desde processos com baixa taxa de formação, como exposição da peça à atmosfera, até processos com elevada taxa, quando da exposição à ambientes mais agressivos, como, por exemplo, o suor. As marcas de oxidação podem ser removidas através de diferentes tratamentos, dependendo da intensidade do processo oxidativo, através de simples limpeza com uma flanela ou através de produtos químicos comerciais, como, por exemplo, nonil fenol etoxilado. O presente trabalho avaliou a influência de um produto de limpeza comercial de artefatos de prata 925 na cinética de oxidação em uma peça exposta à ação de suor sintético (SS). O estudo proposto é justificado pela análise de relatos recorrentes de consumidores em relação ao processo de oxidação observado nos artefatos comercializados pela empresa Key Design (Londrina/PR), bem como pela análise do tempo de garantia das peças em prata 925 oferecido aos produtos novos. Os estudos de oxidação foram baseados na norma ISO 3160-2:2003, que define os parâmetros dos ensaios de imersão da amostra em suor sintético, e na norma ASTM G44 – 99, que define a composição qualitativa e quantitativa do meio oxidativo. A limpeza com um produto comercial foi realizada conforme as especificações do fabricante, observando que o método recomendado é ineficiente na remoção de marcas de oxidação, devido a incapacidade de remover as manchas que surgiram após o primeiro ensaio de imersão, e influencia na cinética da oxidação, devido ao aumento em dimensão das marcas de oxidação observadas após o segundo ensaio de imersão. As mudanças foram analisadas através da análise visual e das análises superficial e estrutural por meio de microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura.

Palavras-chave: prata 925; liga de prata; oxidação de joias; limpeza da oxidação de prata.

## ABSTRACT

The Silver 925, composed of 92.5% Ag and 7.5% Cu, is the most used silver alloy for the production of decorative objects and jewelry, since silver 1000, or pure silver, does not have adequate mechanical resistance for these applications, because it can be damaged very easily. The insertion of copper and consequently the obtaining of the alloy is responsible for the increase in mechanical resistance when compared to pure silver, on the other hand, it brings as a major disadvantage the reduction of resistance to the oxidation process. The jewelry oxidation process is characterized by darkening, loss of shine and development of tarnish on its surface, which is often associated with the formation of silver sulfide ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ). The formation of silver sulfide can occur from processes with low formation rates, such as exposure of the piece to the atmosphere, to processes with high rates, when exposed to more aggressive environments, such as sweat. Oxidation marks can be removed through different treatments, depending on the intensity of the oxidative process, simply by cleaning with a cloth or using commercial chemicals, such as ethoxylated nonyl phenol. The present work evaluated the influence of a commercial cleaning product for 925 silver artifacts on the oxidation kinetics of a piece exposed to the action of synthetic sweat (SS). The proposed study is justified through the analysis of recurring reports from consumers regarding the oxidation process presented in artifacts sold by the company Key Design (Londrina/PR), as well as an analysis of the warranty period for 925 silver pieces offered for new products. The oxidation studies were based on the ISO 3160-2:2003 standard, which defines the parameters of sample immersion tests in synthetic sweat, and the ASTM G44 – 99 standard, which defines the qualitative and quantitative composition of the oxidative medium. The cleaning with a commercial product was carried out in accordance with the manufacturer's specifications and changes were verified through visual analysis, surface and structural analysis by microscopes.

Keywords: silver 925; silver alloy; jewellery oxidation; cleaning silver oxidation.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Diagrama de fases cobre-prata .....	18
Figura 2 - Microestrutura típica de uma liga de prata 925. ....	19
Figura 3 - Comparativo entre duas correntes do mesmo modelo. Corrente brilhante (não oxidada); Corrente escura (oxidada) .....	22
Figura 4 - Superfície da amostra de prata 925 exposta à atmosfera residencial por 6 meses .....	24
Figura 5 - Demonstração do aparato para imersão das amostras .....	28
Figura 6 - TAG (à esquerda) e corrente (à direita) conforme recebidas do fornecedor.....	30
Figura 7 – Contraste das fases presentes na TAG como recebida.....	31
Figura 8 - Comparação entre a TAG após o 5º ciclo do 1º ensaio de imersão e a corrente como recebida.....	32
Figura 9 – Análise em M.O. da TAG após o 5º ciclo do 1º ensaio de imersão. ..	33
Figura 10 - Comparação entre os elos da corrente após o 5º ciclo do 1º ensaio de imersão .....	33
Figura 11 - Mancha em destaque na TAG após a limpeza. ....	34
Figura 12 - Microscopia óptica da TAG após limpeza focada na mancha encontrada a) Magnitude 50x; e b) Magnitude 100x.....	34
Figura 13 - Análise em M.O. da TAG após a limpeza. ....	35
Figura 14 – Comparação entre a) TAG após 5º ciclo do 1º teste de imersão e TAG após b) TAG após 2º ciclo do 2º teste de imersão .....	36
Figura 15 - Contraste das fases na segunda região da TAG após o 2º ciclo do 2º ensaio de imersão .....	36
Figura 16 – Partículas características de corrosão superficial presente na TAG após o 2º ciclo do 2º ensaio de imersão .....	37
Figura 17 – Mapa de composição química representativa dos elementos encontrados na TAG .....	39
Figura 18 - Mapa de distribuição da Ag e do Cu e distribuição das fases na segunda região data após o 2º ciclo do 2º ensaio de imersão.....	40
Figura 19 - Mapa de distribuição do Cu e do O. ....	41
Figura 20 - Mapa de distribuição do Si e O. ....	41
Figura 21 - Mapa de distribuição do C.....	42
Gráfico 1 - Representação do ciclo de imersão.....	27

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Parte da tabela de potencial de oxidação dos metais. ....	20
Tabela 2 - Quantidades atômicas dos elementos presentes nas regiões analisadas da TAG .....	39



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASTM	American Society for Testing and Materials
BSE	Elétrons retroespelhados
CFC	Cúbica de face centrada
EDS	Espectroscopia por energia dispersiva
ISO	International Organization of Standardization
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
MO	Microscópio óptico
SE	Elétrons secundários
SS	Solução de Suor Sintético
UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná

## LISTA DE SÍMBOLOS

Ag	Prata
Cu	Cobre
Ag <sub>2</sub> S	Sulfeto de prata
β	Beta
α	Alfa
H <sub>2</sub> S	Sulfeto de hidrogênio
CuS	Sulfeto de cobre
C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	Ácido pirúvico
NH <sub>3</sub>	Amônia
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Ditionio de sódio
C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	Nonil fenol etoxilado
Ge	Germânio
Si	Silício
μm	Micrômetro
mm	Milímetro
NaCl	Cloreto de sódio
NaH <sub>4</sub> Cl	Cloreto de amônio
NH <sub>2</sub> CONH <sub>2</sub>	Uréia
CH <sub>3</sub> COOH	Ácido Acético
CH <sub>3</sub> CH(OH)COOH	Ácido Láctico
NaOH	Hidróxido de sódio
ml/cm <sup>2</sup>	Mililitros por centímetros quadrados
°C	Graus celsius
±	Mais ou menos
50x	Cinquenta vezes
100x	Cem vezes
Al	Alumínio
C	Carbono
O	Oxigênio

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>13</b>
<b>2</b>	<b>OBEJTIVOS</b> .....	<b>14</b>
<b>2.1</b>	<b>Objetivo geral</b> .....	<b>14</b>
<b>2.2</b>	<b>Objetivos específicos</b> .....	<b>14</b>
<b>3</b>	<b>JUSTIFICATIVA</b> .....	<b>15</b>
<b>4</b>	<b>REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	<b>16</b>
<b>4.1</b>	<b>Prata</b> .....	<b>16</b>
4.1.1	Propriedades relevantes.....	16
4.1.2	Ligas de prata.....	17
<b>4.2</b>	<b>Oxidação da prata 925</b> .....	<b>21</b>
4.2.1	Principais causas.....	21
4.2.2	Conservação da jóia, prevenção e remoção da oxidação .....	22
<b>4.3</b>	<b>Corrosão</b> .....	<b>23</b>
<b>5</b>	<b>MATERIAS E MÉTODOS</b> .....	<b>25</b>
<b>5.1</b>	<b>Materiais utilizados</b> .....	<b>25</b>
5.1.1	Materiais principais.....	25
5.1.2	Equipamentos .....	25
<b>5.2</b>	<b>Método</b> .....	<b>25</b>
5.2.1	Caracterização da amostra .....	26
5.2.2	Preparação da solução de suor sintético.....	26
5.2.3	Ensaio de imersão da amostra .....	27
5.2.4	Limpeza da amostra .....	28
<b>6</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>30</b>
<b>6.1</b>	<b>Caracterização das amostras como recebida</b> .....	<b>30</b>
<b>6.2</b>	<b>Caracterização das amostras após o 1º ensaio de imersão</b> .....	<b>32</b>
<b>6.3</b>	<b>Caracterização da amostras após a limpeza</b> .....	<b>34</b>
<b>6.4</b>	<b>Caracterização da amostra após o 2º ensaio de imersão</b> .....	<b>35</b>
<b>7</b>	<b>CONCLUSÃO</b> .....	<b>44</b>
	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b> .....	<b>45</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>46</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Desde a antiguidade, a prata pura, conhecida por prata 1000, se faz presente na vida humana, sendo sua utilização mais voltada para fabricação de adornos, objetos de decoração e joias, devido às características e propriedades apresentadas pelo metal. A justificativa para as aplicações são o brilho característico e a boa resistência à oxidação, propriedades que agregam valor ao metal. Em contrapartida, a prata pura é conhecida também pela sua elevada maciez, e conseqüentemente, apresenta uma menor resistência mecânica, quando comparada à outros metais, sendo esta uma desvantagem que influencia na vida útil de peças.

Uma alternativa para melhorar a resistência mecânica, foi a utilização de ligas, com destaque para a prata esterlina, também conhecido por prata de lei (nome dado em função da sua utilização na produção de moedas na Inglaterra), ou prata 925. Liga com 92,5% de Ag e 7,5% de Cu, a prata esterlina é a mais comum e mais utilizada na indústria joalheira; a inserção de cobre na estrutura da prata é responsável por um aumento significativo na resistência mecânica da prata e não causa brusca redução na resistência à oxidação, não prejudica o brilho e nem a coloração apresentada pelo metal puro.

Objetos produzidos em prata, principalmente joias, são vulneráveis à oxidação, por se tratar de processo natural e espontâneo do metal. A oxidação pode-se ser identificada como perda de brilho e surgimento de manchas e/ou novas colorações na superfície. Há diversas maneiras da ação oxidativa ocorrer, desde o contato com a atmosfera e, principalmente, pela exposição à ambientes agressivos, como, por exemplo, água, suor humano e produtos químicos. Medidas preventivas e corretivas podem ser tomadas, como, por exemplo, limpeza periódica das joias, evitar a exposição à ambientes agressivos e, em estágios avançados da oxidação, utilização de produto comercial para remoção de manchas e recuperação do brilho.

Um dos resultados importantes deste trabalho foi observar que o produto comercial utilizado para limpeza influencia na cinética da oxidação de uma amostra de prata 925 após exposição ao suor sintético.

## **2 OBEJTIVOS**

### **2.1 Objetivo geral**

Avaliar a influência de um produto de limpeza comercial de pratas na cinética de oxidação após utilizá-lo para limpeza das marcas de oxidação em uma amostra de prata 925.

### **2.2 Objetivos específicos**

- Caracterizar a amostra conforme recebida;
- Realizar o ensaio de imersão da peça conforme recebida em suor sintético;
- Limpar a peça com produto comercial de acordo com as especificações do fabricante;
- Realizar o ensaio de imersão da peça em suor após o tratamento de limpeza com o produto comercial;
- Caracterizar a superfície das peças após cada procedimento de imersão e limpeza com o produto comercial.

### 3 JUSTIFICATIVA

No mercado joalheiro é necessária uma atenção especial para peças fabricadas em prata 925, pois trata-se de joias que possuem um alto valor agregado e a expectativa é de que as mesmas apresentem uma longa vida útil. Diante disso, na visão da engenharia, os cuidados são direcionados para a resistência à oxidação destes produtos, por se tratar de um ponto crítico considerando a matéria prima utilizada.

Devido a experiência empírica, sabe-se que ao longo do tempo as joias adquirem manchas e perdem brilho; esse processo é mais veloz quando as peças estão em contato com o suor humano, o qual é composto basicamente de água e sais minerais. A avaliação da influência do suor sobre joias é justificado pelos inúmeros relatos de clientes que deixam de usar as peças pela rápida oxidação, não conseguindo sanar de maneira eficiente apenas com a limpeza da peça.

A análise do ataque foi realizada através de ensaio laboratorial, em que foi reproduzida a ação do suor natural observado em campo sobre as peças, através de seu representante sintético, visando avaliar a garantia dos produtos comercializados. De forma paralela, busca-se também avaliar a influência do produto comercial, utilizado em limpeza de peças de prata 925 que apresentem um estado avançado de oxidação, ou seja, situação em que apenas a flanela não é capaz de reduzir os danos. Essa análise é justificada por ter-se verificado, através de experiências dentro da empresa, que as características do produto oxidado ressurgem em menor tempo, após uso do produto, quando comparado à joia sem aplicação do mesmo.

Dessa forma, através de ensaios em laboratório, pretendeu-se comprovar se um determinado produto comercial tem influência ou não na aceleração do processo de oxidação, e avaliar sobre a continuidade ou não de sua utilização para esse fim.

## 4 REFERENCIAL TEÓRICO

### 4.1 Prata

A prata é um metal que pode ser encontrada na natureza de maneira pura e no formato de óxido. É um metal que possui diversas utilidades, com destaque desde a fabricação de moedas, utilizada por alguns países em tempos remotos, à indústria joalheira em todo o mundo na atualidade.

#### 4.1.1 Propriedades relevantes

A prata é um metal pertencente à família dos metais nobres, a qual é composta por oito elementos que possuem algumas características físicas em comum. De acordo com Callister (2020, p. 330), “eles são caros (preciosos) e apresentam propriedades superiores ou notáveis (nobres) - isto é, caracteristicamente, têm baixa dureza, são dúcteis e resistentes à oxidação”.

Além das características descritas acima, Santos (2010, p. 15) destaca as propriedades físicas de brilho característico e coloração branca, as quais são valorizadas para a utilização da prata na produção de joias. Não obstante às suas propriedades características que contribuem agregar valor e beleza às joias, o metal possui a desvantagem de perda gradativa do seu brilho, o qual ocorre quando o produto é exposto ao ar devido à formação de sulfeto de prata ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ), oriundo da presença de compostos sulfurados no atmosfera, prejudicando a estética do produto ao longo do tempo.

A prata 1000 é considerada um material muito macio, por não possuir elevada dureza, ou seja, não é um metal resistente à deformação plástica localizada. (CALLISTER, 2020, p. 83) Dessa forma, as joias estão sujeitas a adquirirem riscos ou pequenas impressões com facilidade, prejudicando a estética das peças e, conseqüentemente, reduzindo seu valor agregado. Já a ductilidade, segundo Callister (2020, p. 146), é a propriedade que permite o metal se deformar plasticamente sem fraturar, garantindo, então, boa maleabilidade à prata e possibilitando a produção de objetos em variadas formas.

Diante dessas características, tornou-se necessário a criação de ligas de prata, visando agregar propriedades que a prata pura não possui sozinha, mas

também sem prejudicar propriedades fundamentais do metal, como, por exemplo, aumento da dureza e não redução da resistência à oxidação.

#### 4.1.2 Ligas de prata

A formação de uma liga metálica consiste na adição proposital de átomos distintos do metal base, com a intenção de agregar propriedades específicas à matriz, principalmente para aumento da resistência mecânica e resistência à corrosão. (CALLISTER, 2020, p. 83)

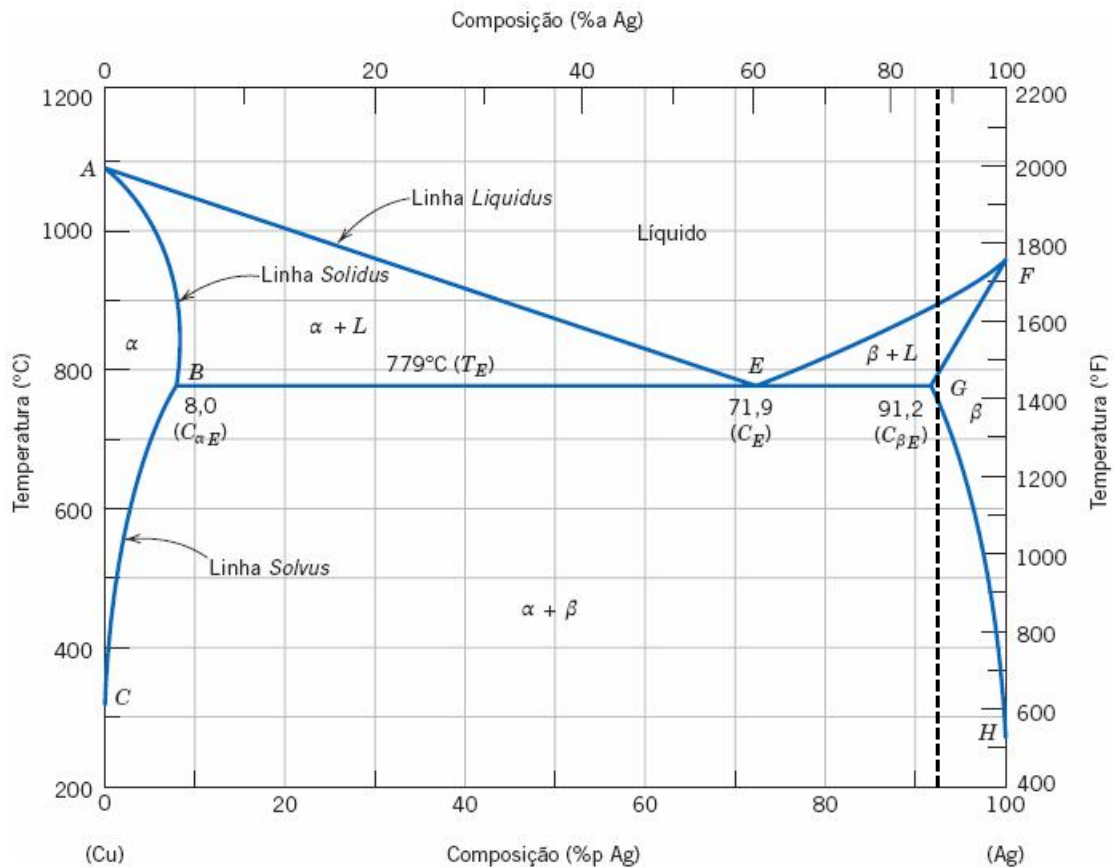
De acordo com Johnson, Gordon e Graedel (2006, p. 34), a grande maioria da prata produzida é associada com outros metais, sendo que um quarto da produção mundial provém de minério de prata. O autor também afirma que um terço do uso mundial é destinado à joias, talheres e artes.

Ligas de prata podem ser formadas com a adição de diversos elementos metálicos, sendo os mais comuns, cobre, zinco, platina e paládio.

A variação da temperatura de fusão em função da composição da liga, exemplo de propriedade física modificada com a inserção de cobre na estrutura de prata, pode ser ilustrada através do diagrama de fases cobre-prata disposto na Figura 1, em que foi traçada um linha pontilhada para indicar a localização da liga de prata 925 a partir da composição de %p Ag.



**Figura 1 - Diagrama de fases cobre-prata**



Fonte: adaptado de Callister (2020, p. 238).

Analisando-se a Figura 1 acima, é possível notar que trata-se de um sistema eutético binário. Com base no diagrama, pode-se afirmar que conforme aumenta-se a concentração de cobre, até em 28,1%p Cu, e, conseqüentemente, reduz a concentração de prata, até em 71,9%p Ag ( $C_E$ ), a linha liquidus FE, a qual representa a fusão completa do metal, decresce de, aproximadamente, 950 °C até 779°C ( $T_E$ ). Ambas as linhas liquidus, AE e FE, se encontram em E, o qual é chamado de ponto eutético, ou seja, durante o aquecimento, quando atinge-se a temperatura  $T_E$ , duas fases sólidas transformam-se em uma fase líquida, e para o resfriamento uma fase líquida se transforma em duas fases sólidas.

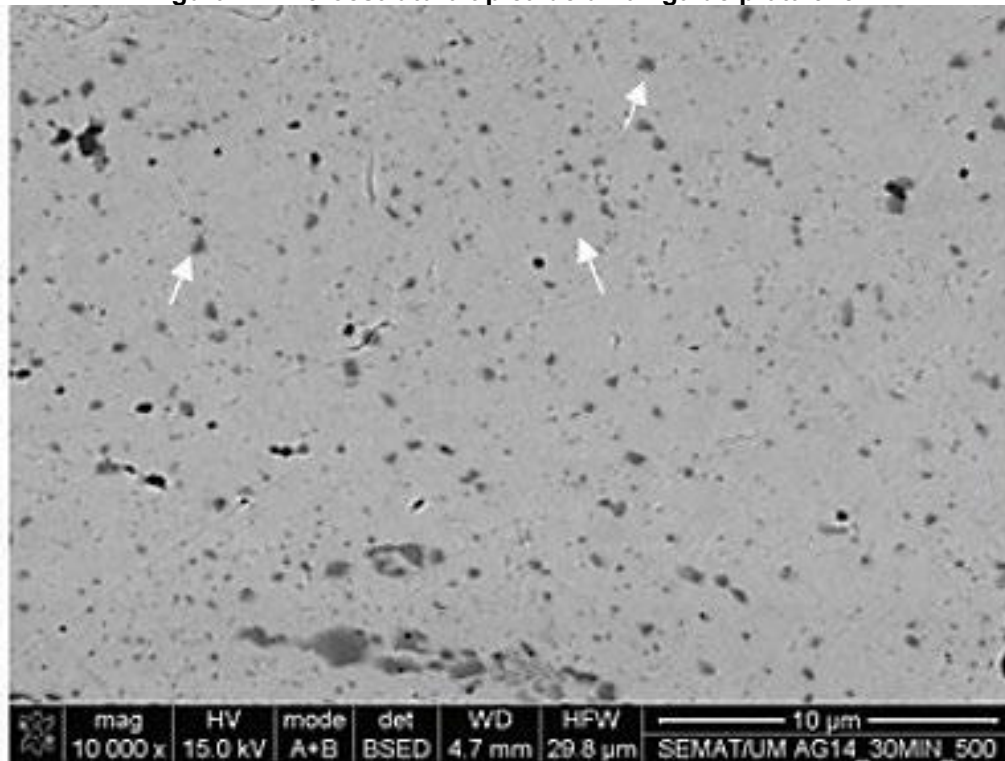
Tratando-se da liga de prata 925, a qual, durante o resfriamento ou aquecimento, não passa pelo ponto eutético, a quantidade de 7,5%p Cu é capaz de reduzir, quando comparada à prata pura, a temperatura de fusão até, aproximadamente, 900°C. Durante o resfriamento, a liga atravessa a linha solidus, FG, em, aproximadamente, 800°C, em que deixa de existir fase líquida e passa a existir apenas fase sólida  $\beta$ . A linha solvus, fronteira que delimita a transformação de uma fase sólida em duas fases sólidas, é passada em, aproximadamente, 750°C,

ocorrendo transformação da fase sólida  $\beta$  em fase sólida  $\alpha + \beta$ , a mesma que constitui a liga em temperatura ambiente. Alfa representa a fase rica em cobre e beta representa a fase rica em prata.

Dessa forma, segundo Henriques *et al.* (2014, p. 1), e com a interpretação realizada acima, a microestrutura que compõe as joias é caracterizada por uma estrutura, em que não há equilíbrio, de cristais dendríticos primários de fase beta cercados por uma estrutura eutética com pequenos cristais alfa + beta dispersos, a qual responde pelo melhoramento mecânico da liga. Isso ocorre porque a solubilidade do cobre diminui com a redução da temperatura.

A Figura 2, de acordo com Henriques *et al.* (2014, p.667), apresenta uma microestrutura típica de uma liga de prata 925 fundida.

**Figura 2 - Microestrutura típica de uma liga de prata 925.**



Fonte: Adaptado de Henriques *et al.* (2014, p. 668).

Nota-se na Figura 2 a presença de precipitados dispersos em uma matriz. Henriques *et al.* (2014, p. 667), revela que a estrutura representa precipitados ricos em cobre dispersos em uma matriz rica em prata.

Como já descrito no item 4.1, a liga de prata 925 é mais utilizada na confecção de joias. Analisando-se o efeito da inserção de cobre na estrutura e comparando-se a quantidade de cobre que há na liga de prata 800, em que há 20%, parece ser pequena a quantidade de cobre que há na liga de prata 925, porém já é um teor responsável por elevar a resistência mecânica. Em contrapartida, reduz, de

maneira sutil, a resistência à corrosão da prata. O aumento da resistência mecânica, é devido à formação dessa liga ser através da solução sólida, que acontece pela adição de átomos de cobre (impureza) à estrutura da prata (hospedeiro) sem haver alteração na estrutura cristalina, ou seja, a estrutura CFC, similar à da prata e do cobre puro, é mantida quando forma-se a liga. Dessa forma, há interação entre os átomos de impureza e discordâncias, as quais possuem seus movimentos dificultados. (CALLISTER, 2020, p. 83).

A prata esterlina, quando comparada à ligas de prata que possuem elementos capazes de criar uma camada de proteção contra a oxidação, possui uma menor resistência à oxidação, devido ao cobre não ser um metal capaz de produzir uma camada de proteção contra a oxidação. (VAROL *et al.*, 2021, p. 236)

A liga fica mais suscetível à oxidação, comparada à prata pura, pois o cobre é um elemento metálico menos nobre que a prata, isto é, ele é mais reativo, característica que contribui para o aparecimento de marcas de corrosão na superfície do material, devido à ocorrência de uma oxidação preferencial do cobre na liga 925. (STORME *et al.*, 2015, p. 2). Na Tabela 1 pode-se observar os potenciais de oxidação de alguns dos metais mais nobres da tabela periódica.

**Tabela 1 – Parte da tabela de potencial de oxidação dos metais.**

<b>Metal</b>	<b>Reação no Eletrodo</b>	<b>Potencial (volt)</b>
<b>Cobre</b>	$\text{Cu} \longrightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}$	<b>- 0,337 V</b>
<b>Mercúrio</b>	$2\text{Hg} \longrightarrow \text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e}$	<b>- 0,789 V</b>
<b>Prata</b>	$\text{Ag} \longrightarrow \text{Ag}^+ + \text{e}$	<b>-0,800 V</b>
<b>Platina</b>	$\text{Pt} \longrightarrow \text{Pt}^{2+} + 2\text{e}$	<b>-1,20 V</b>
<b>Ouro</b>	$\text{Au} \longrightarrow \text{Au}^{3+} + 3\text{e}$	<b>-1,50 V</b>

Fonte: Adaptado de Gentil, V. (2022, p. 38).

Na Tabela 1, analisando-se o potencial de oxidação do cobre e da prata, nota-se que o potencial de oxidação do cobre é maior que o da prata, isto é, há uma maior facilidade para oxidação do Cu quando ambos metais estão combinados, justificando sua oxidação preferencial na liga de prata 925.

A oxidação exemplificada acima é tratada por corrosão seletiva, ou seja, segundo Gentil (2022, p. 119), é o tipo de corrosão que se realiza preferencialmente em um dos componentes da liga metálica.

Por isso, de acordo com Ray e Baker (1932, p. 1), “a única propriedade indesejável da prata esterlina de cobre é sua incapacidade de reter o brilho de sua superfície polida na presença de enxofre ou qualquer um de seus compostos”.

## 4.2 Oxidação da prata 925

A liga de prata 925, como já visto anteriormente, é um metal passível de sofrer uma oxidação seletiva, devido à presença do cobre, que é menos nobre que a prata, sendo o metal mais propício a oxidar por possuir maior potencial de oxidação comparado à prata.

### 4.2.1 Principais causas

Todo e qualquer processo de oxidação ocorre devido uma troca de elétrons entre dois elementos químicos. Para a prata 925 não é diferente, como ela é a espécie que oxida, ou seja, doa elétrons, quem recebe os elétrons, irá reduzir, promovendo o equilíbrio químico da reação de oxirredução.

As marcas de oxidação de objetos fabricados em prata 925 podem se revelar de diferentes maneiras, como, por exemplo, aparição de manchas, escurecimento, mudança de coloração e até a perda de brilho. A coloração escura, caso mais comum de oxidação, que aparece na superfície das peças é característica do sulfeto de prata ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ), a qual é causada pela ação do sulfeto de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{S}$ ) de origem orgânica ou inorgânica. Além disso, o escurecimento também está relacionado à corrosão do cobre, resultado do sulfeto de cobre ( $\text{CuS}$ ) (ULLMANN'S ENCYCLOPEDIA, 2012, p. 66).

Somando-se a isso, Tissot *et al.* (2017, p. 28564) afirma que nos estágios iniciais da oxidação da prata esterlina há a presença de produtos de corrosão compostos principalmente por Cu e em estágios avançados os produtos são compostos de  $\text{Ag}_2\text{S}$  ou  $\text{AgCuS}$ .

Os causadores das oxidações descritas acima são provenientes, na maioria das vezes, da exposição de joias à ambientes que possuem compostos sulfurados, os quais podem ser exemplificados pelo ar atmosférico, devido às poluições, e pelo suor.

Na Figura 3 é possível observar a diferença de coloração entre duas correntes do mesmo modelo. Na peça superior, é notável um maior brilho e a cor característica da prata. Já na peça inferior, observa-se uma ampla área escura e pouco brilho, caracterizando um processo de oxidação.

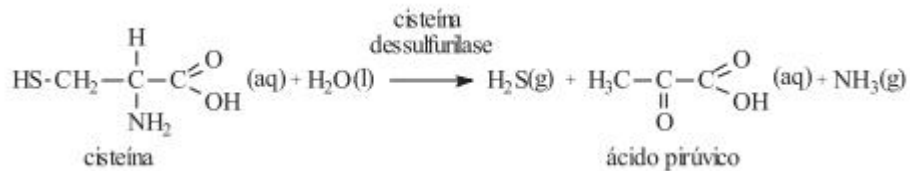
**Figura 3 - Comparativo entre duas correntes do mesmo modelo. Corrente brilhante (não oxidada); Corrente escura (oxidada)**



**Fonte: Autoria própria.**

A transpiração humana, composta, basicamente, de água e sais minerais, acelera o processo de oxidação do produto, ocasionando em um escurecimento mais rápido, justificado pela presença da cisteína (aminoácido) no suor que, em presença de água, transforma-se em sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S), ácido pirúvico (C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O<sub>3</sub>) e amônia (NH<sub>3</sub>). Como detalhado na Equação 1.

**Equação 1 - Equação da reação do aminoácido cisteína com água**



**Fonte: Adaptação de Sartori et al. (2008, p. 1).**

Dessa forma, por haver composto sulfurado como produto da reação (H<sub>2</sub>S na Equação 1) em contato com a prata, há a formação de sulfeto de prata. (SARTORI *et al.*, 2008, p. 61)

#### 4.2.2 Conservação da jóia, prevenção e remoção da oxidação

Recomendações do uso de joias podem ser eficazes quanto à conservação das mesmas, pois são maneiras de evitar a rápida oxidação das peças. Evitar a utilização das peças durante a prática de exercícios físicos, não tomar banho com as peças, guardar sempre em local fechado, limpeza periódica com flanela, entre outras, são exemplos de dicas para joias em prata 925 apresentarem uma vida útil mais longa e retardar a oxidação.

Em caso de surgimento das marcas, medidas simples são capazes de restaurar o brilho e cor do produto, desde que as providências sejam tomadas assim que observada as marcas. Para isso, é muito comum utilizar uma flanela seca e atritá-la contra o local em que há a mancha.

Quando a limpeza com flanela não é suficiente, segundo Ullmann's Encyclopedia (2012, p. 25), o método mais eficaz na remoção da camada de  $\text{Ag}_2\text{S}$  das joias é um tratamento com pasta composta de finas partículas abrasivas e agentes redutores, como por exemplo, o ditionito de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ), o qual também pode devolver o brilho da peça, por meio de leve polimento. Além desses métodos, algumas joalherias indicam também a utilização de produtos comerciais à base de nonil fenol etoxilado ( $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}$ ) como princípio ativo.

Analisando-se a perspectiva de aumento da resistência ao surgimento de manchas, Basso *et al.* (2010, p. 11), citam a adição de elementos capazes de produzir filmes superficiais passivadores, como germânio (Ge) e silício (Si), adição de elementos com maior grau de nobreza e conseqüentemente com melhor resistência à corrosão, redução de elementos ou eliminação de fases mais suscetíveis à corrosão, entre outras recomendações.

### 4.3 Corrosão

Segundo Gentil (2022, p. 1), corrosão pode ser definida “como a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente associada ou não a esforços mecânicos”.

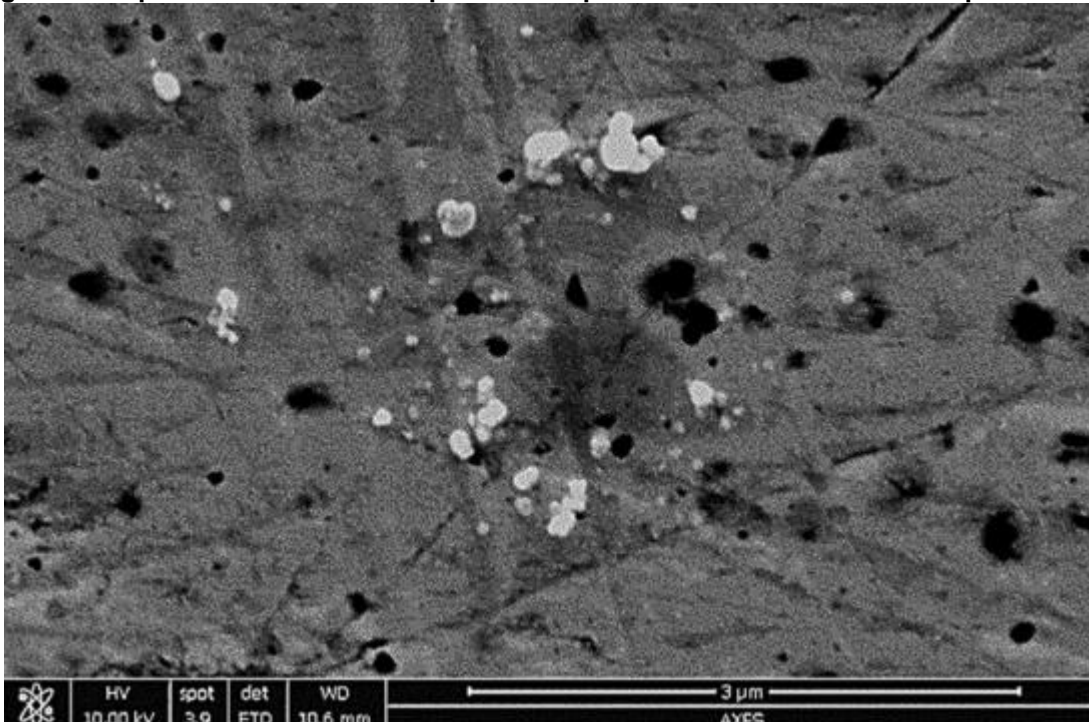
Além disso, o autor afirma que desgaste, variações químicas ou alterações estruturais são modificações prejudiciais sofridas pelos materiais capazes de torná-los impróprios para uso. (GENTIL, 2022, p. 1)

Todos os metais estão sujeitos a ação da corrosão, porém o processamento aplicado ao metal pode influenciar em sua resistência. Sendo assim, peças que são produzidas por fundição podem estar mais sujeitas, devido a grande chance de haver porosidade ou composição não homogênea. Tomando-se essa consideração, grande parte das joias são produzidas pelo processo de fundição, fato que pode contribuir para a explicação de sua vulnerabilidade à ação corrosiva. Além disso, Buehner *et al.* (2022, p. 196), afirmam que materiais recozidos em solução apresentam melhor homogeneidade, geralmente acompanhado de melhor

resistência à corrosão, e que tratamentos de endurecimento por envelhecimento e trabalho à frio prejudicam a resistência, devido a reintrodução de heterogeneidades.

Storme *et al.* (2015, p. 5), executaram um teste de resistência à corrosão para liga de prata 925 expondo suas amostras à atmosfera residencial e à atmosfera laboratorial, ambas por 6 meses. A partir de uma análise em MEV, utilizando um detecor SE, da amostra exposta ao ambiente residencial registrou a imagem exibida na Figura 4.

**Figura 4 - Superfície da amostra de prata 925 exposta à atmosfera residencial por 6 meses**



Fonte: Adaptado de Storme et al. (2015, p. 6).

O autor identificou a formação de grãos característicos de corrosão na superfície da amostra (áreas claras), originadas após a exposição do corpo de provas em ambiente residencial, com dimensões entre 0,1 e 0,8 µm.

## **5 MATERIAS E MÉTODOS**

### **5.1 Materiais utilizados**

Toda parte experimental do presente trabalho foi realizada nos laboratórios do Departamento de Engenharia de Materiais e no Laboratório Multiusuário da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Londrina.

#### **5.1.1 Materiais principais**

As amostras ensaiadas, corrente e TAG - acessório colocado à joia para identificar a logomarca da empresa - de prata 925, e o produto comercial utilizado para limpeza foram adquiridos juntamente à Key Design, empresa que confecciona e comercializa acessórios masculinos, situada em Londrina – PR.

Para a formulação da solução de suor sintético, foram utilizados: cloreto de sódio P.A – ACS Perfyl Tech; cloreto de amônio reagente P.A ACS Científica; uréia P.A. Alphatec; ácido acético glacial reagente P.A ACS Científica; ácido láctico 86% manipulada em farmácia; hidróxido de sódio solução 4% ACS Científica.

#### **5.1.2 Equipamentos**

Para realização do trabalho foram necessários:

- Microscópio óptico metalográfico trinocular de luz refletida, marca Carl Zeiss;
- Microscópio eletrônico de varredura Tescan Vega;

### **5.2 Método**

Para a metodologia dos ensaios foram utilizadas duas amostras de prata 925 que foram elos de uma corrente com aproximadamente 22 mm de comprimento e uma TAG de dimensões 11,73 mm x 6,70 mm, ambas amostras nunca utilizadas.

Na formulação da solução de suor sintético, utilizou-se como base a norma ISO 3160-2:2003, que é utilizada para análise da corrosão de ligas de ouro utilizadas em joias, justificado pelo fato das amostras ensaiadas neste trabalho serem parte de uma joia e estarem em contato com o suor humano.

O ensaio de imersão foi baseado na norma ASTM G44 – 99, responsável por normatizar o ensaio de exposição de metais em imersão alternada, sendo que 1



ciclo completo representa 1 hora, sendo 10 minutos de imersão e 50 minutos de secagem.

O produto comercial escolhido para limpeza da oxidação apresenta como princípio ativo o nonil fenol etoxilado, visto que esse produto químico é utilizado em diversos produtos indicados para limpeza e polimento de superfícies metálicas.

### 5.2.1 Caracterização da amostra

A caracterização das amostras foram divididas conforme seguiu-se a realização dos testes, ou seja, aplicou-se análises à olho nu e microscópicas conforme as amostras recebidas, durante e após o 1º ensaio de imersão, após a limpeza e durante e após o 2º ensaio de imersão.

Após adquirir as amostras, foram feitas análises à olho nu e registros fotográficos para verificar à olho nu se havia alguma marca similar à oxidação.

Também foi realizada uma análise em MEV, utilizando-se o detector de elétrons retroespalhados (BSE), que é capaz de analisar a estrutura do material revelando a distribuição das fases dos elementos nos locais analisados.

Durante o primeiro ensaio de imersão, na etapa de secagem de cada ciclo, fez-se uma análise visual, buscando-se verificar alterações nas amostras.

Após o primeiro ensaio de imersão, observou-se as amostras em microscópio óptico para analisar alguma alteração além da superfície da amostra que não pôde ser enxergada a olho nu.

A caracterização final ocorreu após o segundo ensaio de imersão, em que a amostra foi analisada em MEV, utilizando-se os detectores de elétron secundários (SE), elétron retroespalhados (BSE) e energia dispersiva (EDS). O detector SE é responsável pela análise topográfica da amostra, uma análise superficial, BSE e EDS revelam o contraste de fases, e informações qualitativas e quantitativas dos elementos químicos presentes nas regiões analisadas da amostra, respectivamente.

### 5.2.2 Preparação da solução de suor sintético

O SS foi preparado de acordo com a norma ISO 3160-2:2003, a qual é seguida para analisar a resistência à corrosão de ligas de ouro utilizada em fabricação de joias, sendo a composição utilizada: NaCl 20 g/L, NaH<sub>4</sub>Cl 17,5 g/L,

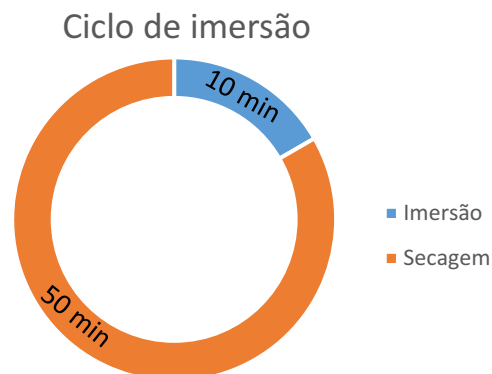
$\text{NH}_2\text{CONH}_2$  5 g/L,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  2,5 g/L e  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$  15 g/L; na sequência, ajustou-se o pH em 4,7 com adição de NaOH 80g/L. (BS ISO 3160-2:2003)

Preparou-se 50 mL da solução de SS em que foram utilizados 1g de NaCl, 0,875g de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 0,25g de  $\text{NH}_2\text{CONH}_2$ , 2,56 mL de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  e 14,7 mL de  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$ . Para o ajuste do pH foi adicionado NaOH aos poucos até aproximar-se do valor de 4,7, o qual foi controlado através da utilização de papel medidor de pH.

### 5.2.3 Ensaio de imersão da amostra

O ensaio de imersão foi baseado na norma ASTM G44 – 99, a qual normatiza o teste de exposição de metais e ligas em ensaio de imersão alternada. O volume da solução deve ser suficiente para que não haja mudança no processo de corrosão, ou pode ser calculado através da proporção de 32 mL/cm<sup>2</sup>. A temperatura recomendada é 27°C, com tolerância de  $\pm 1^\circ\text{C}$ . O método de ensaio é promovido pela imersão total do material por 10 minutos a cada 1 hora, retirando-se da solução e deixando secar por 50 minutos, completando-se 1 ciclo. O ensaio deve ser continuado até observar uma falha na amostra e conseguir contabilizar a quantidade de ciclos necessárias para uma alteração perceptível à olho nu. O gráfico 1 representa como ocorre 1 ciclo de imersão.

**Gráfico 1 - Representação do ciclo de imersão**



O 1º ensaio de imersão teve como objetivo estimar a quantidade mínima de ciclos para que alguma variação pudesse ser observada à olho nu no material como recebido e a partir dos resultados obtidos foi estabelecido um número mínimo de ciclos para observar a variação. Estes resultados foram utilizados como referência no 2º ensaio de imersão para que fosse observado uma variação à olho nu em um

menor número de ciclos para ser possível analisar uma influência na cinética de oxidação.

A partir desses parâmetros, montou-se o aparato de apoio para os tubos com SS, os quais ficaram sob um suporte de madeira que possibilitou amarrar as amostras, com fio de nylon, e mergulhá-las nos respectivos tubos, conforme apresentado na Figura 5.

**Figura 5 - Demonstração do aparato para imersão das amostras**



**Fonte: Autoria própria.**

O ensaio foi realizado em um local fresco e arejado, contribuindo para uma temperatura pouco variável durante a realização dos ensaios de imersão.

#### 5.2.4 Limpeza da amostra

A limpeza das amostras foi realizada apenas após o primeiro ensaio de imersão, pois o objetivo foi analisar a influência na aceleração da oxidação das amostras, verificando se as manchas escuras aumentaram em quantidade ou em dimensão nas amostras.

A utilização do produto comercial limpa pratas foi aplicado somente sobre a superfície da TAG, atritando-se levemente um pedaço de algodão embebido no limpa pratas durante 10 segundos, conforme as recomendações do fabricante.

Os elos de corrente não passaram pelo processo de limpeza, devido ao fato de não apresentarem nenhuma marca de oxidação, visível à olho nu, após o primeiro ensaio de imersão. Por este motivo, os ensaios seguintes foram realizados apenas com a TAG.

## 6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para alcançar os resultados obtidos, o ponto de partida teve como base a conhecida susceptibilidade da prata 925 à oxidação e ao histórico de limpezas de joias utilizando-se o produto comercial na empresa. Os experimentos realizados simularam um ambiente agressivo à oxidação da prata e a utilização do produto comercial para limpeza após o primeiro ensaio de imersão em suor sintético, seguido do segundo ensaio de imersão em SS para analisar a influência na cinética da oxidação após a joia ter sido limpa.

### 6.1 Caracterização das amostras como recebida

Para efeito de comparação e certificar-se de que a amostra não havia nenhuma ação corrosiva à olho nu, em um primeiro momento, assim que recebidas as amostras do fornecedor, foi realizada uma análise visual, com registro de imagens conforme apresentado na Figura 6.

**Figura 6 - TAG (à esquerda) e corrente (à direita) conforme recebidas do fornecedor**



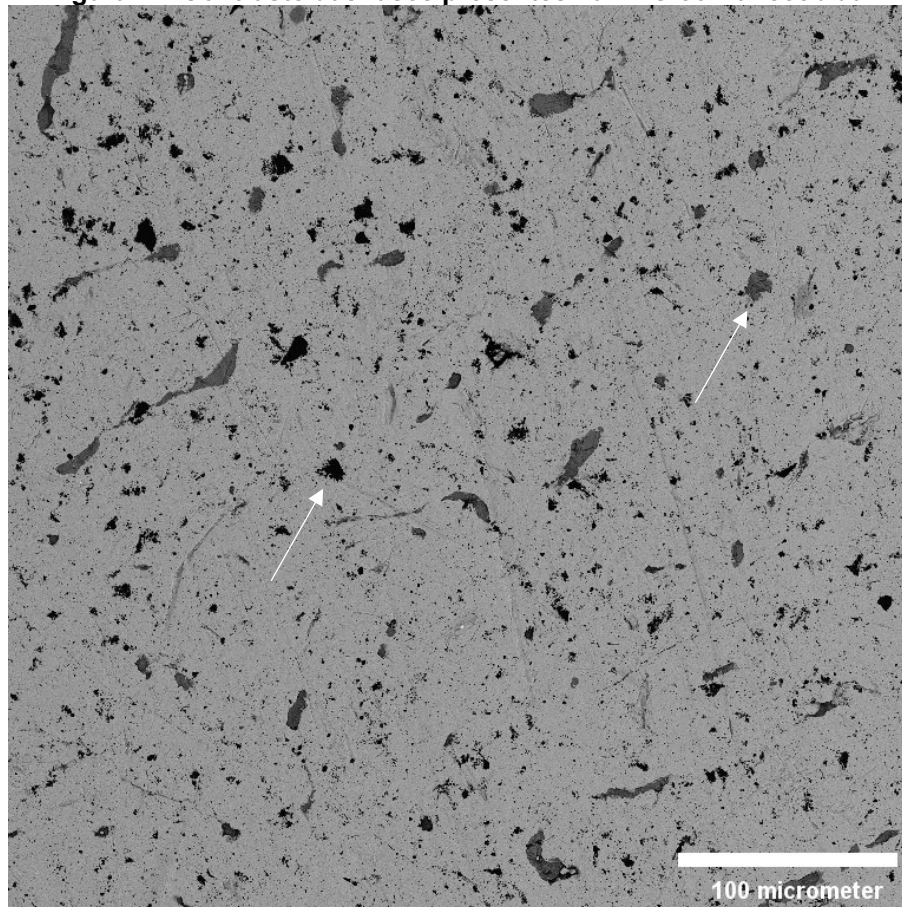
Fonte: Autoria própria.

A Figura 6 apresenta as amostras da maneira que foram recebidas do fornecedor, em que pode-se notar um brilho intenso e coloração característica de peças fabricadas em prata 925 sem ter sofrido processo de oxidação.

A análise de microscopia eletrônica de varredura das amostras como recebida teve o objetivo de comparar a microestrutura encontrada nas amostras com os dados encontrados na literatura. Com a utilização do detector BSE captou-se imagens da estrutura dos elos da corrente e TAG que serviram para comparar o contraste das fases Ag e Cu com as imagens encontradas na literatura.

As imagens obtidas pelo MEV comprovam que o material apresenta uma fase rica em Ag (fase  $\beta$ ) e precipitados de Cu (fase  $\alpha$ ), as quais podem ser enfatizadas comparando-se à imagem semelhante existente na literatura de Henriques B. (2014) contendo alto teor de prata na estrutura da amostra. Na Figura 7 é possível observar o contraste e distribuições das fases na microestrutura, a qual foi obtida em uma magnitude 500x.

**Figura 7 – Contraste das fases presentes na TAG como recebida.**



**Fonte: Autoria própria.**

As setas brancas presentes na Figura 9 apontam para os precipitados de cobre embebidos na matriz rica em prata.

## 6.2 Caracterização das amostras após o 1º ensaio de imersão

As análises visuais entre os ciclos de imersão buscam verificar a aparição de, principalmente, manchas escuras, pois são a partir destas marcas identificadas à olho nu que os clientes buscam uma manutenção corretiva, acionando o atendimento de pós venda da empresa para uma solução de limpeza ou até mesmo uma troca da peça.

No primeiro ensaio de imersão foi observada após 5 ciclos uma alteração visível à olho nu apenas na amostra TAG, conforme definido em 5.2.3. A alteração mais notável foi a aparição de manchas que caracterizam um processo de oxidação, quando comparada ao material como recebido. Na Figura 8 é possível comparar a diferença de brilho e coloração entre a TAG que ficou imersa durante 5 ciclos e a corrente como recebida.

**Figura 8 - Comparação entre a TAG após o 5º ciclo do 1º ensaio de imersão e a corrente como recebida**



**Fonte: Autoria própria.**

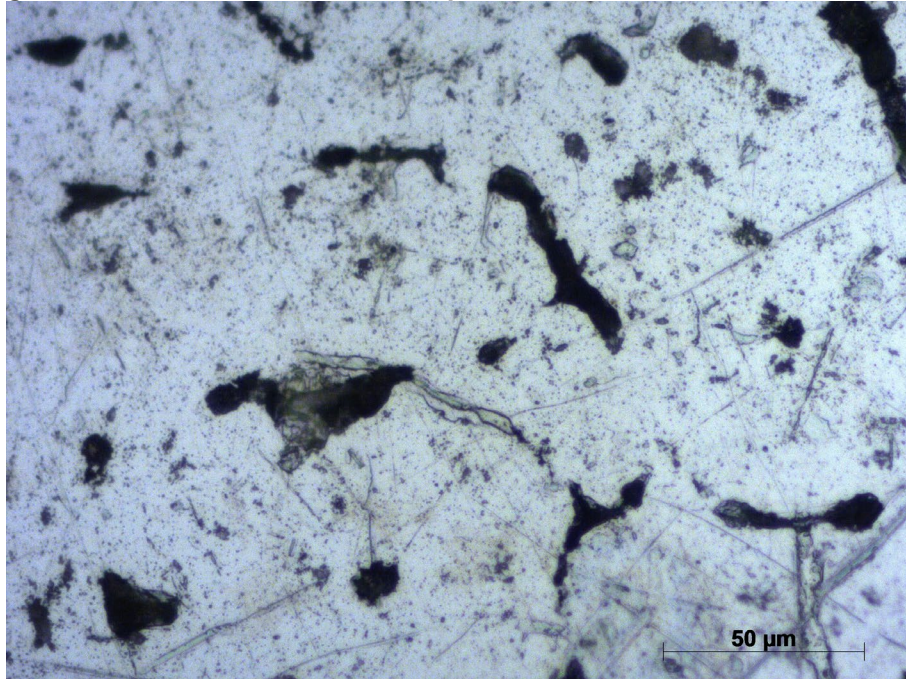
É possível identificar na TAG a aparição de manchas escuras, as quais são um sinal de oxidação da amostra; na corrente conforme recebida não observou-se indícios de manchas como na TAG.

Uma vez que observada alteração na superfície da TAG, seguiu-se para uma análise em microscópio óptico (M.O.) para verificar se haveria algum indício de



degradação na estrutura da amostra. A Figura 9 revela a estrutura da TAG após o 5º ciclo do 1º ensaio de imersão encontrada em microscópio óptico.

**Figura 9 – Análise em M.O. da TAG após o 5º ciclo do 1º ensaio de imersão.**



**Fonte: Aatoria própria.**

Os cinco ciclos do 1º ensaio de imersão não foram suficientes para produzir alterações significativas na superfície dos elos na corrente. Na Figura 10 é possível comparar as amostras como recebida e após o primeiro ensaio de imersão.

**Figura 10 - Comparação entre os elos da corrente após o 5º ciclo do 1º ensaio de imersão e da corrente como recebida.**



**Fonte: Aatoria própria.**

Como não foi observado nenhuma alteração com relação às manchas ou perda de brilho, os ensaio seguintes foram desenvolvidos apenas com a análise da TAG.



### 6.3 Caracterização da amostras após a limpeza

Após efetuada a limpeza da TAG com o produto comercial, verificou-se que seguindo as recomendações do fabricante, quanto ao tempo e forma de limpeza, o produto não foi capaz de promover uma limpeza eficiente, visto que a mancha encontrada à olho nu na região destacada na Figura 11, não foi removida.

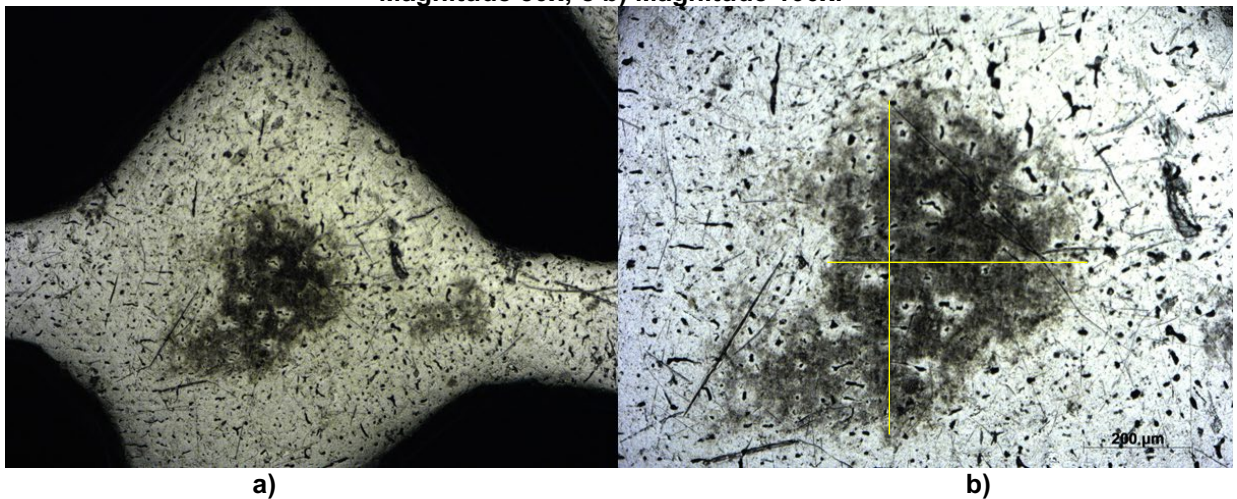
**Figura 11 - Mancha em destaque na TAG após a limpeza.**



Fonte: Autoria própria.

Analisando-se a mancha em destaque no M.O. foram capturadas duas imagens, uma em magnitude 50x e outra em magnitude 100x para ressaltar a mancha encontrada, a qual é possível verificar nas imagens da Figura 12.

**Figura 12 - Microscopia óptica da TAG após limpeza focada na mancha encontrada a) Magnitude 50x; e b) Magnitude 100x.**

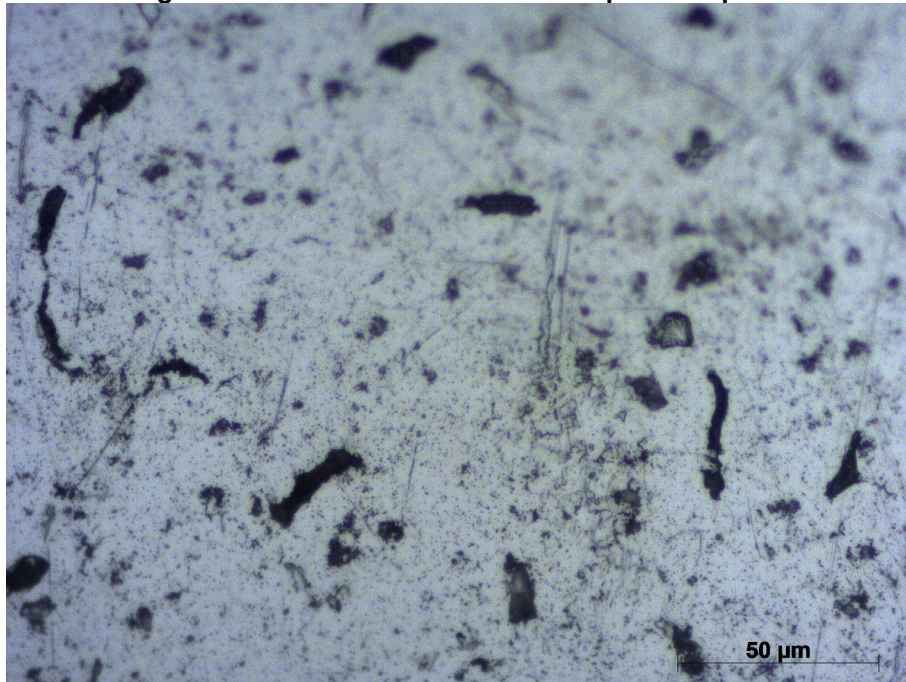


Fonte: Autoria própria.

Através do tratamento da imagem à direita no programa ImageJ, foi possível dimensionar a mancha escura que apresentou, aproximadamente, 594,7  $\mu\text{m}$  de e 370,0  $\mu\text{m}$  de dimensões máximas, conforme indicado pelos segmentos de reta na imagem b da Figura 12.

Buscando verificar alguma alteração na microestrutura da amostra após a limpeza, foi feito um registo de uma região da TAG, conforme apresenta a Figura 13.

**Figura 13 - Análise em M.O. da TAG após a limpeza.**



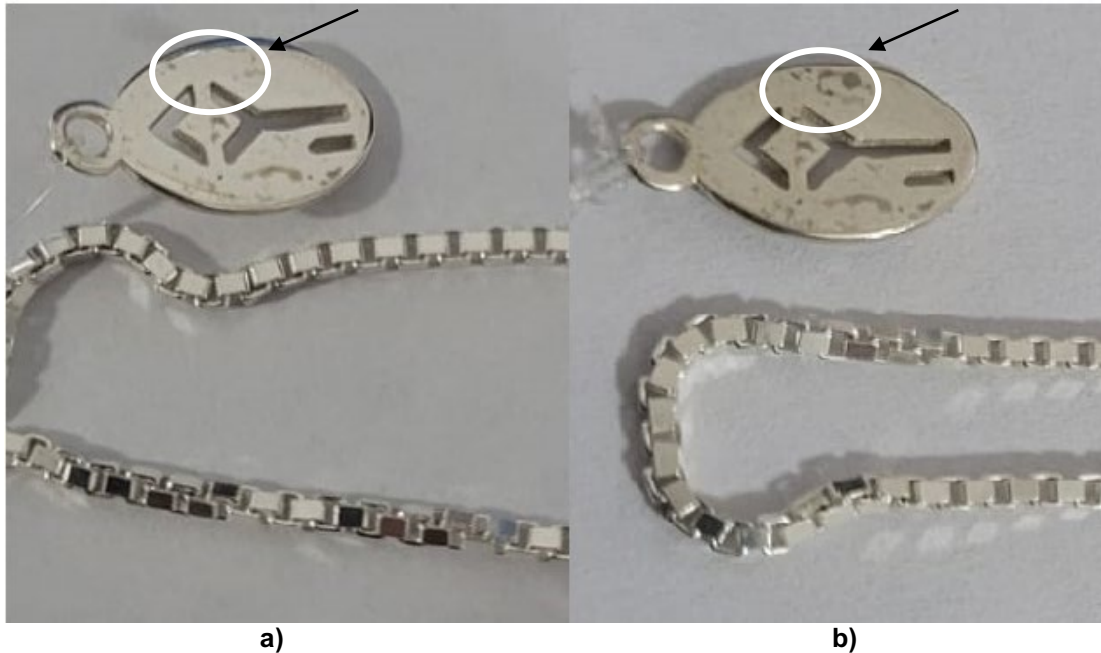
**Fonte: Autoria própria.**

Comparando-se a imagem apresentada acima com a apresentada na Figura 9, pode-se verificar uma semelhança na estrutura encontrada em ambas, em que não há indícios de uma degradação à nível microestrutural da TAG.

#### **6.4 Caracterização da amostra após o 2º ensaio de imersão**

No segundo ensaio de imersão, logo após o segundo ciclo, com uma análise visual, notou-se o aumento em dimensão das manchas originadas no 1º ensaio de imersão, a qual é possível observar na Figura 14, principalmente pela região em destaque nas duas imagens.

**Figura 14 – Comparação entre a) TAG após 5º ciclo do 1º teste de imersão e TAG após b) TAG após 2º ciclo do 2º teste de imersão**

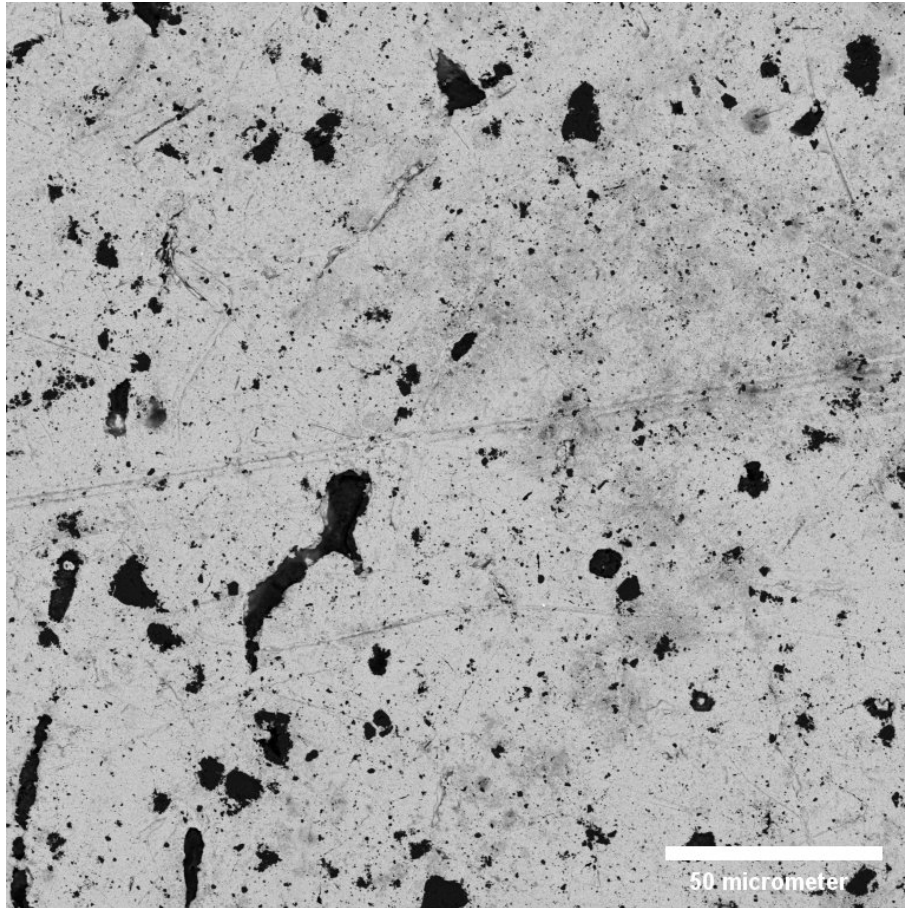


Fonte: autoria própria.

Além da marca evidenciada na Figura 14, pôde-se perceber que outras manchas pré existentes também apresentaram um aumento em dimensão, como as que estão localizadas na parte inferior da TAG.

A análise das imagens de MEV utilizando o detector BSE apontam como as fases  $\alpha$  e  $\beta$  estão distribuídas após o 2º ciclo do 2º ensaio de imersão. Na Figura 15 pode-se observar a distribuição das fases na imagem obtida a uma magnitude de 1000x.

**Figura 15 - Contraste das fases na segunda região da TAG após o 2º ciclo do 2º ensaio de imersão**



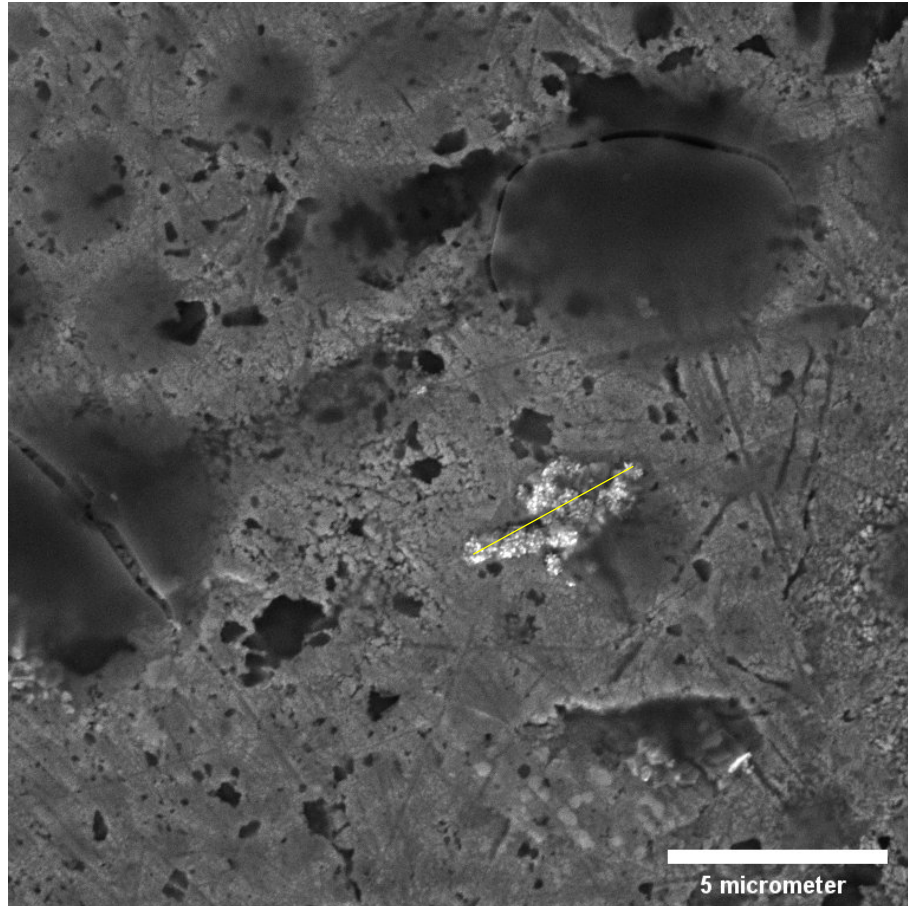
Fonte: Autoria própria.

Analisando a Figura 15 e comparando-se à Figura 7, é possível verificar que não houve alterações aparentes na distribuição das fases  $\alpha$  e  $\beta$  após o 2º ciclo do 2º ensaio de imersão, devido à semelhança observada entre as imagens.

Através da análise das imagens de MEV com o sinal SE, entretanto, foi possível identificar na superfície da amostra a presença de partículas características do ataque de corrosão superficial, conforme apresentado na Figura 16, a qual a imagem foi obtida em uma magnitude de 10.000x.

**Figura 16 – Partículas características de corrosão superficial presente na TAG após o 2º ciclo do 2º ensaio de imersão**





Fonte: Autoria própria.

As partículas de corrosão superficial mostradas pelas regiões claras aglomeradas na Figura 16 possuem a dimensão de aproximadamente  $4,42\ \mu\text{m}$  de comprimento, medindo-se de uma ponta a outra através do software ImageJ, conforme indicado pelo segmento de reta na imagem. Comparando-se aos dados encontrados na literatura, conforme indicado na seção 4.3 e apresentado na Figura 4, as partículas de corrosão observadas na TAG apresentam maiores dimensões e estão aglomerados, ao contrário das partículas da Figura 4 que estão mais dispersas na superfície.

Com a utilização do detector EDS foi possível identificar, em duas regiões distintas da TAG, nomeadas por primeira região e segunda região, as quantidades em porcentagem atômica dos elementos químicos presentes na amostra, os quais foram prata, cobre, alumínio, carbono, oxigênio e silício. A Tabela 2 apresenta as porcentagens atômicas de cada um dos elementos encontrados na TAG, sendo os dados da segunda coluna referente à primeira região e os dados da sexta coluna referentes à segunda região.

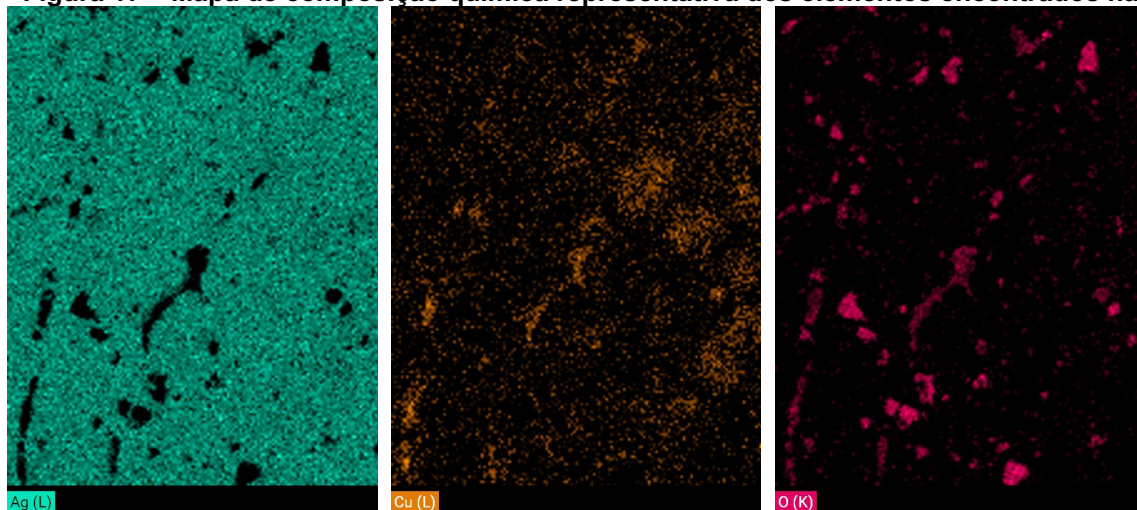
**Tabela 2 - Quantidades atômicas dos elementos presentes nas regiões analisadas da TAG**

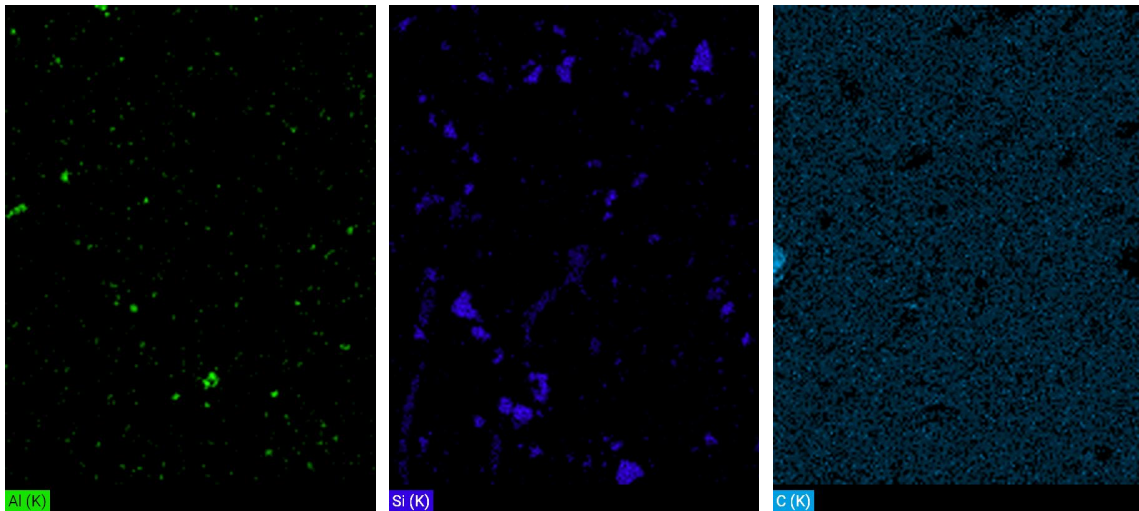
ELEMENTOS	Primeira região			Segunda região		
	% atômica		Proporção	% atômica		Proporção
Ag	24,26	24,26	<b>82,01</b>	50,74	50,74	<b>83,87</b>
Cu	5,32	5,32	<b>17,99</b>	9,76	9,76	<b>16,13</b>
Al	1,39		0,00	1,90		0,00
C	46,45		0,00	-		-
O	20,83		0,00	33,6		0,00
Si	1,76		0,00	4,00		0,00
<b>TOTAL</b>	<b>100,01</b>	<b>29,58</b>	<b>100,00</b>	<b>100,00</b>	<b>60,50</b>	<b>100,00</b>

Fonte: Autoria própria

Utilizando-se as porcentagens atômicas apenas de prata e cobre que são os metais de interesse, os dados permitiram calcular qual a proporção das fases entre esses dois elementos nas duas regiões analisadas. Conforme os valores destacados em vermelho e tratando-se de uma análise semiquantitativa é possível inferir que a proporção dos metais nas duas regiões analisadas são semelhantes, referindo-se a uma mesma distribuição dos metais em ambas as regiões da TAG.

Além das quantidades dos elementos, foi possível elaborar um mapa de composição química dos elementos através do sinal de EDS, que atribuiu uma cor a cada um dos elementos presentes nas regiões analisadas. A Figura 17 retrata a distribuição dos elementos encontrados.

**Figura 17 – Mapa de composição química representativa dos elementos encontrados na TAG**

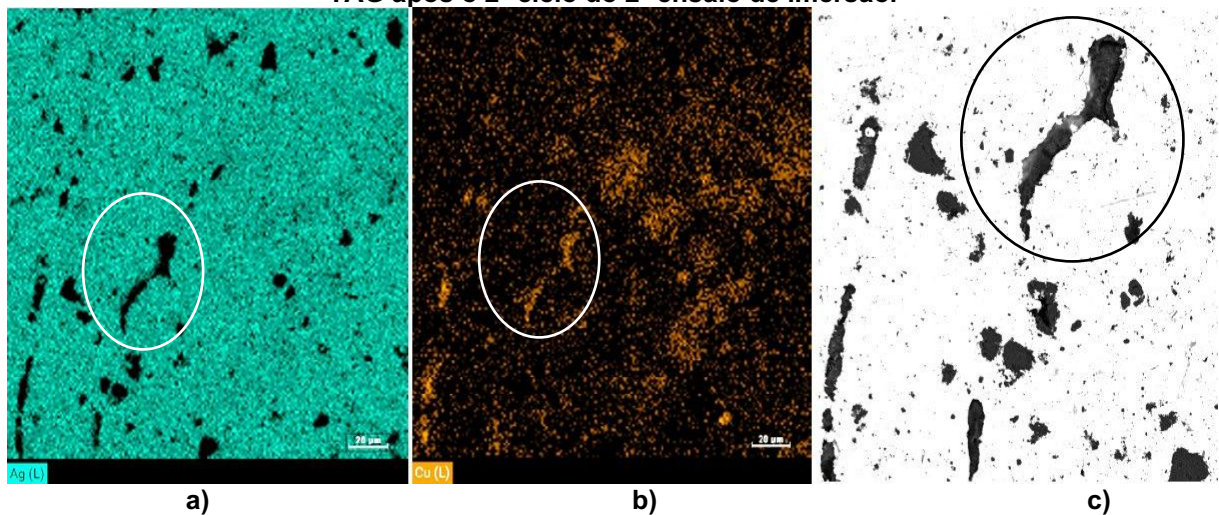


Fonte: Autoria própria.

A Figura 17 permite observar separadamente como cada um dos elementos revelados pela espectroscopia estão distribuídos na superfície da liga de prata 925 e como os mapas se complementam.

A análise dos mapas de distribuição de Ag e Cu e a região inferior esquerda da imagem do BSE da Figura 15, é apresentada na Figura 18.

**Figura 18 - Mapa de distribuição da Ag e do Cu e distribuição das fases na segunda região da TAG após o 2º ciclo do 2º ensaio de imersão.**



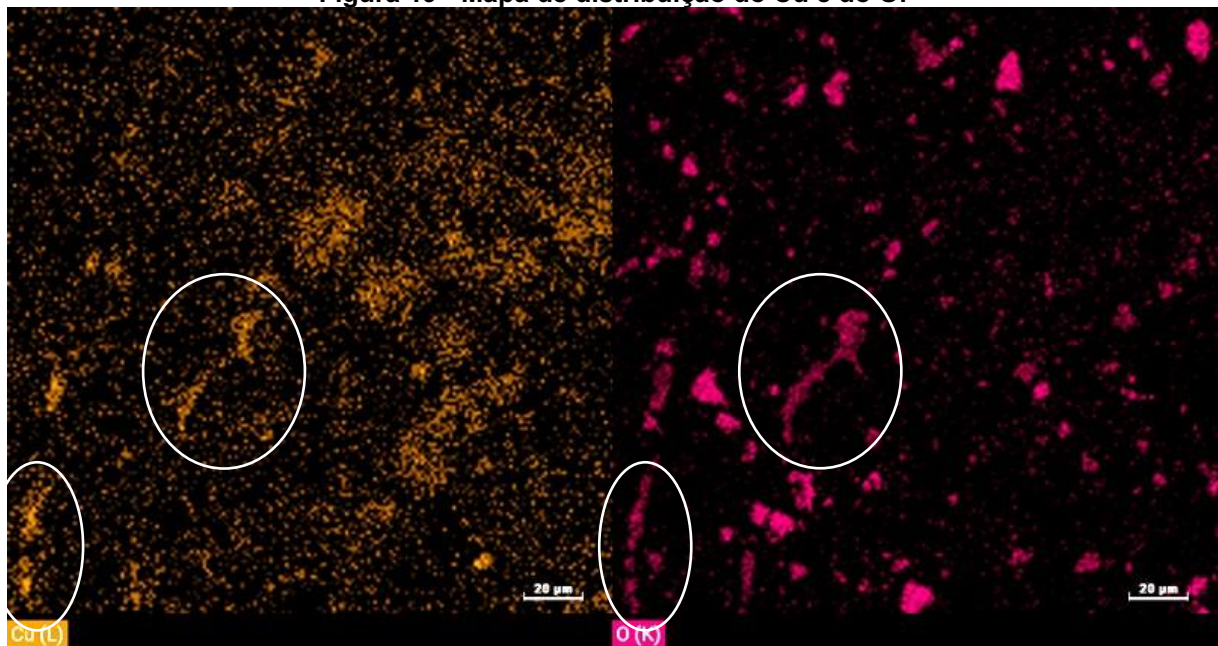
Fonte: Autoria própria.

Confrontando os dois mapas de distribuição “a” e “b” com a imagem de BSE (em “c”) é possível observar como a Ag está distribuída (em “a”) homogeneamente por toda superfície da amostra, exceto nas partes escuras (em “c”), que está associada à presença de cobre (em “c”), principalmente na parte destacada nos dois mapas, representando que ambos são complementares.

Comparando-se os mapas de distribuição do Cu e O, pode-se notar algumas áreas em comum à ambas distribuições, conforme apresentado na Figura 19.



Figura 19 - Mapa de distribuição do Cu e do O.

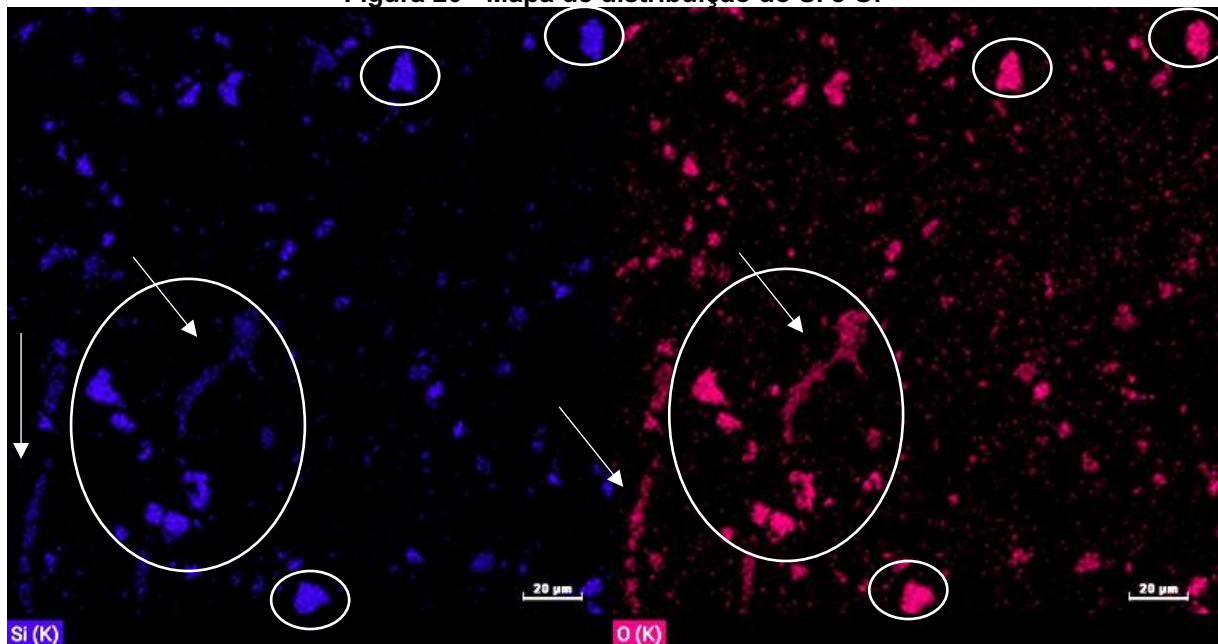


Fonte: Autoria própria.

Destacando-se algumas regiões nas imagens acima é possível observar que há cobre e oxigênio distribuídos em pontos semelhantes da amostra, representando que nesses locais pode ser possível encontrar óxido de cobre.

Foi possível também fazer uma comparação dos mapas de distribuição do silício e do oxigênio, conforme apresentado na Figura 20.

Figura 20 - Mapa de distribuição do Si e O.



Fonte: Autoria própria.

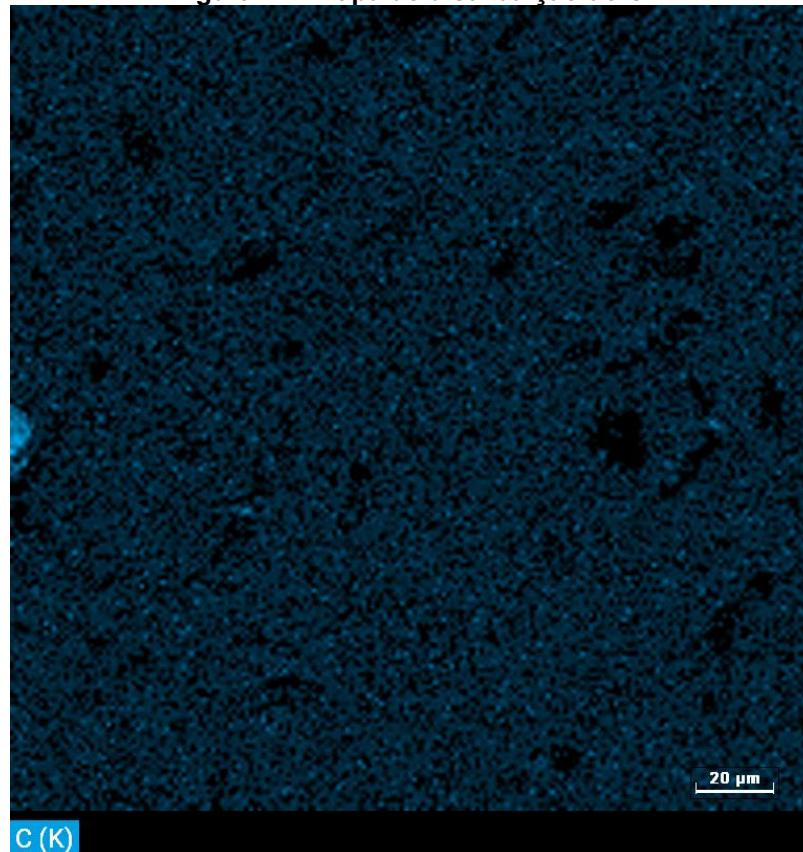
As regiões em destaque nas imagens acima representam os pontos em que há uma semelhança na distribuição de Si e O, indicando que nessas regiões há a presença de impurezas de Si e O, sendo que o silício pode ser um metal já



pertencente à liga de prata 925. Além disso, comparando-se a Figura 19 com a Figura 20, as setas presentes no mapa de distribuição do silício e oxigênio apontam para as regiões em que também é possível encontrar cobre, as quais estão destacadas no mapa de distribuição do cobre.

Analisando-se o mapa de distribuição do carbono, o qual está apresentado na Figura 21, é possível observar uma grande homogeneidade de sua distribuição.

**Figura 21 - Mapa de distribuição do C.**



**Fonte: Autoria própria.**

A distribuição tão homogênea do carbono por toda estrutura da amostra pode estar relacionada à diversos fatores, tanto pelos reagentes da solução de suor sintético até devido ao contato da pele humana com a amostra que é inevitável para que se possa fazer as análises.

Em resumo, pode-se dizer que a análise à olho nu demonstrou que as amostras antes de serem testadas apresentaram coloração e brilho característicos de joias produzidas em prata 925 como esperado; por esse motivo o pedaço de corrente que não foi imerso nos meios oxidativos foi utilizado como padrão de comparação com as amostras que passaram pelos ensaios de imersão. Nesse contexto, comparando-se a Figura 8 e a Figura 14, a evolução das manchas de oxidação e da perda de brilho após os ensaios de imersão foram notáveis,

representando a degradação da TAG colocada em solução de suor sintético. Em adição, foi possível inferir que o produto comercial para limpeza não foi eficiente na remoção das marcas de oxidação observadas logo após o 5º ciclo do 1º ensaio de imersão, contribuindo para um aumento de dimensão da área que as marcas ocupam, e um aumento da intensidade da coloração das mesmas após o 2º ciclo do 2º ensaio de imersão (Figura 14).

A mancha observada à olho nu que não foi removida após a limpeza, estudada em maiores detalhes através de microscopia óptica, e aferida através do software ImageJ, demonstrou grandes dimensões comparada à área total da TAG, o que justificaria em favor dos clientes um motivo para recorrer à empresa solicitando uma manutenção corretiva ou até mesmo a troca da peça.

A análise de MEV/BSE comparativa entre a Figura 2, apresentada na seção 4.1.2 (que é um exemplo do contraste das fases de uma prata 925) com a Figura 7 (contraste das fases da TAG) evidenciou uma grande semelhança entre as duas microestruturas, em que é possível observar os precipitados de cobre em uma matriz rica em prata. Nas análises após todos os ensaios de imersão, exemplificados na Figura 15, pôde-se verificar que não houve mudanças significativas quanto à distribuição das fases observadas na liga como recebida. Estas observações foram confirmadas com os resultados qualitativos e quantitativos obtidos através de MEV/EDS, Tabela 2, em foi possível comprovar que a proporção entre os metais Ag e Cu, os quais são de interesse do estudo, não variaram após os ensaios de imersão.

Na análise realizada por MEV/SE, após o 2º ciclo do 2º ensaio de imersão, foi possível encontrar na segunda região da TAG, Figura 16, partículas características de corrosão superficial que são muito semelhantes às reportadas na literatura (Figura 4). Este fenômeno, entretanto, não foi suficiente para causar alterações significativas nas análises microestrutural, qualitativa e quantitativa discutidas anteriormente.

Astravés da análise dos mapas de distribuições dos elementos encontrados na amostra, foi possível relacionar, principiamente pelas regiões destacadas na Figura 18, Figura 19 e Figura 20, a distribuição dos elementos às suas posições relativas na imagem de MEV/BSE, Figura 15, sustentando que há presença de inclusões (possivelmente dos óxidos de cobre e silício) na estrutura e que estas regiões não são buracos.

## 7 CONCLUSÃO

Após todos os ensaios e análises, conclui-se que o produto comercial utilizado na limpeza de joias em prata 925 influencia na cinética da oxidação das peças após os ensaios de imersão em suor sintético.

Esse fato é justificado através das análises em que pôde-se comprovar que após execução da limpeza, desenvolvida conforme recomendações do fabricante, as manchas observadas após o 5º ciclo do 1º ensaio de imersão não foram removidas, mostrando a ineficiência do produto comercial, e que ao observar a TAG após o 2º ciclo do 2º ensaio de imersão, verificou-se o aumento em dimensão das manchas já observadas anteriormente.

Com isso, foi sugerido à empresa para que reavalie a utilização do produto comercial para a limpeza das peças oxidadas, no que diz respeito à metodologia sugerida pelo fabricante para a limpeza das amostras, bem como pela possibilidade deste acelerar o processo oxidativo quando comparado às peças como recebidas.

Pode-se concluir também que as regiões escuras presentes nas imagens geradas pelo sinal BSE, estão provavelmente associadas às inclusões metálicas ou óxidos metálicos, como, por exemplo, cobre, óxido de cobre, silício ou óxido de silício, pois quando analisa-se os mapas de distribuição gerados pelo sinal EDS é possível observar que cobre, oxigênio e silício estão presentes nas regiões escuras das imagens de BSE.

## **SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

Para análise de uma liga de prata 925 com melhor resistência à oxidação, sugere-se estudar ligas que são compostas por metais capazes de criarem um filme passivo na superfície do metal e para servir como proteção à ação corrosiva, como, por exemplo, germânio e silício.

Quanto a utilização do produto comercial limpa pratas, a sugestão é aplicar por mais tempo o produto e analisar qual será o comportamento da liga quanto ao tempo de aparição das marcas de oxidação.

Também pode-se haver um estudo do que realmente compõe o produto comercial e verificar se algum desses componentes químicos são capazes de danificar a prata 925.

Por último, é possível analisar uma maneira de desenvolver algum produto capaz de proteger às joias da ação corrosiva, garantindo à elas uma vida útil mais longa.

## REFERÊNCIAS

- American Society of Tests and Materials. **ASTM G 44 – 99**. Exposure of metals and alloys by alternate immersion in neutral 3.5% sodium chloride solution. Estados Unidos. 2000.
- BASSO, A. et al. The tarnishing of silver alloys: causes and possibilities. Legor Group Srl. The Santa Fe Symposium, Albuquerque, NM, 2010.
- BRUMBY, A. et al. **Silver, Silver Compounds, and Silver Alloys**. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 2012.
- British Standard. **BS:ISO 3160-2:2003**. Watch-cases and accessories – Gold alloy coverings. Part 2: Determination of fineness, thickness, corrosion resistance and adhesion. British Standard. BSi. 3 ed. União Europeia. 2003.
- BUEHNER, J. F. et al. A new 925 silver alloy with increased tarnish resistance: from R&D over real-life tests to manufacturing. Legor Group S.p.A., Bressanvido, Itália. The Santa Fe Symposium, Albuquerque, NM, 2022.
- CALLISTER, W. D. Jr. **Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução**. 10 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2020.
- GENTIL, Vicente. **Corrosão**. 7 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2022.
- HENRIQUES, B. et al. Effect of Hot Pressing Variables on the Microstructure, Relative Density and Hardness of Sterling Silver (Ag-Cu alloy) Powder Compacts. Center for Mechanical and Materials Technologies, Universidade do Minho, Campus de Azurém, Guimarães, Portugal. Materials Research, p. 664 – 671, 2014.
- JOHNSON, J.; GORDON, R.; GRAEDEL, T. Silver Cycles: The stocks and flows project, part 3. **JOM**, v. 58, p. 34 – 38, Fevereiro, 2006. DOI: 10.1007. Disponível em: <https://link-springer-com.ez48.periodicos.capes.gov.br/article/10.1007/s11837-006-0006-z#citeas>. Acesso em: 08 de dezembro de 2023.
- RAY, K. W.; BAKER, W. N.; Tarnish-resistant silver alloys. Industrial & Engineering Chemistry, Universidade Estadual de Iowa, Iowa City, Iowa, v. 24, n. 7, p. 778-781, Julho, 1932. DOI: 10.1021/ie50271a012. Disponível em: [Tarnish-Resistant Silver Alloys | Industrial & Engineering Chemistry \(acs.org\)](#). Acesso em: 02 maio 2023
- SANTOS, M. P. **Ligas Metálicas Odontológicas**. 2010. Trabalho de Conclusão de Curso (Curso Técnico em Prótese Dentária) – ETEC. São José do Rio Preto. 2010.
- SARTORI, E. R.; BATISTA, E. F.; Escurecimento e limpeza de objetos de prata – um experimento simples e de fácil execução envolvendo reações de oxidação-redução. Química Nova Escola, n 30, Novembro, 2008.
- STORME, P.; SCHALM, O.; WIESINGER, R.; The sulfidation process of sterling silver in diferente corrosive environments: impact of the process on the surface films

formed and consequence for the conservation-restoration community. **Revista: Heritage Science**, University of Antwerp, Conservation Studies, Antwerp, Belgium, v. 3, n. 25, p. 1-15, 2015. DOI: 10.1186/s40494-015-0054-1. Disponível em: <https://heritagesciencejournal.springeropen.com/articles/10.1186/s40494-015-0054-1>. Acesso em: 21 de abril de 2023.

TISSOT, I. et al. The influence of the constituent elements on the corrosion mechanisms of silver alloys in sulphide environments: the case of sterling silver. **Jornal: RSC Advances**, v. 7, p. 28564-28572, 2017. DOI: 10.1039/c7ra02330h. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2017/RA/C7RA02330H#!divAbstract>. Acesso em: 10 de dezembro de 2023.

VAROL, T. et al. The effect of silver coated copper particle content on the properties of novel Cu-Ag alloys prepared by hot pressing method. **Powder Technology**, Karadeniz Technical University, Department of Metallurgical and Materials Engineering, Trabzon, Turkey, v. 384, p. 236-246, Maio, 2021. DOI: 10.1016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0032591021001236?via%3Dihub>. Acesso em: 08 de dezembro de 2023.