

# DESENVOLVIMENTO DE UM MÉTODO PARA ANÁLISE DO TEOR DE OURO EM JOIAS EMPREGANDO A FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X

**Bruna Rabelo de Miranda**

Aluna de Graduação em Geologia, 9º período, UFRJ

Estagiária de nível superior

[brmiranda@cetem.gov.br](mailto:brmiranda@cetem.gov.br)

**Jurgen Schnellrath**

Orientador, Geólogo/Gemólogo

[jurgen@cetem.gov.br](mailto:jurgen@cetem.gov.br)

## Resumo

Dentre os diversos métodos existentes para se analisar o teor de ouro em joias, o método da copelação (*fire assay*), com margem de erro de apenas 0,02%, é utilizado como padrão internacional. Algumas desvantagens apresentadas pelo método são o caráter destrutivo das análises e o fato de determinar apenas o teor de ouro, desprezando os outros elementos constituintes da liga. O método da fluorescência de raios x, objeto do presente estudo, apresenta como vantagens detectar todos os elementos da liga, ser rápido e não destrutivo, tendo como principal limitação a margem de erro até 10 vezes maior que do método da copelação. As análises de 16 padrões de ligas de ouro pelo método de parâmetros fundamentais permitiram estabelecer as melhores condições analíticas, diminuindo a margem do erro sistemático. Este pode ser corrigido através de calibração do equipamento pelo método de parâmetros fundamentais com padrões. Os resultados de análises preliminares do método com padrões mostraram-se muito satisfatórios e permitirão melhorar a acurácia das análises, eliminando-se o erro sistemático e diminuindo o erro aleatório, calculado em 0,17%.

**Palavras chave:** fluorescência de raios-x, ouro, joias

## DEVELOPMENT OF A METHOD FOR THE ANALYSIS OF GOLD IN JEWELRY USING X-RAY FLUORESCENCE

### Abstract

Among the various methods to analyze the gold content in jewelry, the method of cupellation (*fire assay*), with an error margin of only 0.02%, is used as an international standard. Some disadvantages presented by the method are the destructive nature of the analysis and the fact that it only determines the gold content, despising the other constituent elements of the alloy. The method of X-ray fluorescence, object of this study, has the advantages of detecting all of the alloy elements, be fast and non-destructive. Its main limitation is the margin of error, up to 10 times that of the cupellation method. Analyses of 16 standards of gold alloys by the fundamental parameters method allowed us to establish the best analytical conditions, reducing the margin of systematic error. This can be corrected through calibration of the equipment by the method of fundamental parameters using standards. The results of preliminary analyzes of the method with standards proved to be very satisfactory and will improve the accuracy of the analysis, eliminating the systematic error and decreasing the random error, calculated as 0.17%.

**Keyword:** x-ray fluorescence, gold, jewelry

## 1. INTRODUÇÃO

Diversos são os métodos existentes para análise do teor de ouro em joias. Os mais utilizados e conhecidos são: pedra de toque, que pode ser considerado não destrutivo e apresenta um erro de 1 a 2%; copelação ou *fire assay*, que é um método destrutivo usado para determinar o teor de ouro com um erro de 0,02%; e métodos espectroscópicos, como ICP (*inductively coupled plasma*), que é um método destrutivo com erro de 0,1%, e fluorescência de raios-X, método não destrutivo com erro de 0,1 a 0,5%. Estas técnicas espectroscópicas permitem que todos os elementos que compõem a liga de ouro sejam analisados (Jotanović *et al.*, 2012; Jurado-López *et al.*, 2006).

Atualmente, a copelação é o método mais utilizado, sendo considerado padrão internacional para análise de ouro, segundo a ISO 11426:2014 “Determination of gold in gold jewellery alloys - Cupellation method (fire assay)”. No Brasil esta norma foi transformada na ABNT NBR 9550:2011 “Liga de ouro - Análise por copelação”, atualmente em revisão. As principais desvantagens do método são o caráter destrutivo das análises e o fato de determinar apenas o teor de ouro. Uma vez que o ouro em joias usualmente é ligado a uma matriz podendo conter prata, zinco, cobre, paládio (Rößiger e Nensel, 2003), dentre outros elementos, inclusive alguns prejudiciais à saúde, como níquel, cádmio e chumbo, a análise destes elementos é altamente desejável.

A fluorescência de raios X (FRX) apresenta diversas vantagens em relação à copelação. Esta técnica espectrométrica, além de não destrutiva, não necessitando de preparação da amostra, é seguramente uma das mais estáveis de todas. Como resultado, tem-se uma boa precisão na determinação da pureza do ouro, independentemente da composição da liga. Além disto, a FRX se presta para a análise de ligas de prata, paládio ou platina, também muito comuns em joalheria (Corti, 2001).

## 2. OBJETIVOS

O presente estudo tem como objetivo desenvolver uma metodologia analítica, não destrutiva, que determine com boa precisão e exatidão o teor de ouro e outros metais preciosos contidos nas ligas metálicas empregadas em joalheria, utilizando o método de FRX.

## 3. METODOLOGIA

### 3.1. Amostras analisadas

Dentre os 68 padrões de ligas de ouro, adquiridos para o projeto, foram analisados 16 materiais de referência certificados da marca *Helmut Fisher*. Os resultados apresentados são referentes a uma liga contendo Au 75,08%; Ag 15,36%; Cu 9,56%

### 3.2. Condições analíticas

As análises foram realizadas no equipamento de fluorescência de raios-X por dispersão de energia da empresa EDAX, modelo Orbis PC SDD, equipado com diversos filtros primários e óptica policapilar de 30µm. As condições de análise foram ajustadas com auxílio de um técnico da empresa EDAX, analisando-se padrões *Helmut Fisher*, cedidos, inicialmente, como empréstimo pela empresa Antonio Bernardo, através do método de parâmetros fundamentais. Resultaram as seguintes condições analíticas: amperagem de 500 µA, voltagem de 30kV e utilização de um filtro primário de

Alumínio 25 $\mu$ m para eliminar a interferência das linhas do elemento ródio, que compõe a fonte dos raios= $X$ .

O Método dos Parâmetros Fundamentais (FP - do inglês Fundamental Parameters), dispensa a necessidade de padrões. A análise da fluorescência primária por Parâmetros Fundamentais é feita considerando o processo de interação entre a radiação incidente e os elementos da amostra, calculando-se a probabilidade do elemento ser excitado pela radiação incidente e a probabilidade da fluorescência resultante ser absorvida pela amostra, a partir da composição da amostra e das características da fonte de excitação. Incertezas presentes nos coeficientes de atenuação em massa e nos rendimentos de fluorescência reduzem a confiabilidade do método (Pandolfo, 2014).

### 3.3. Experimentos

#### 3.3.1. Homogeneidade do padrão na escala micrométrica

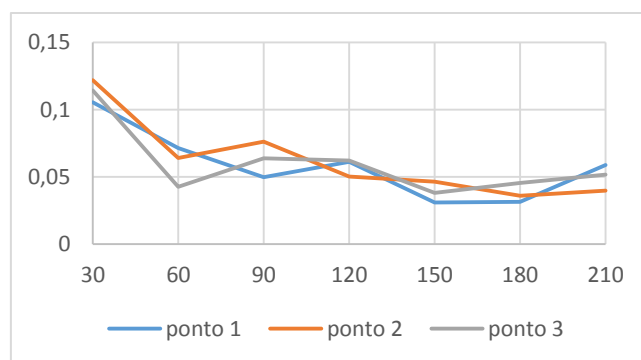
Para avaliar a homogeneidade dos padrões na escala de análise (30 $\mu$ m), foram analisados 24 pontos distribuídos em malha regular de 6 linhas por 4 colunas, de modo a cobrir toda a área do respectivo padrão.

#### 3.3.2. Constância do método (precisão) e otimização do tempo

Para otimização do tempo e verificação da precisão do método, foram efetuadas 10 análises em um mesmo ponto. Essas análises foram repetidas para diferentes intervalos de tempo (30, 60, 90, 120, 150, 180 e 210 segundos), tendo sido o experimento repetido 3 vezes por pessoas diferentes, totalizando 210 análises.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

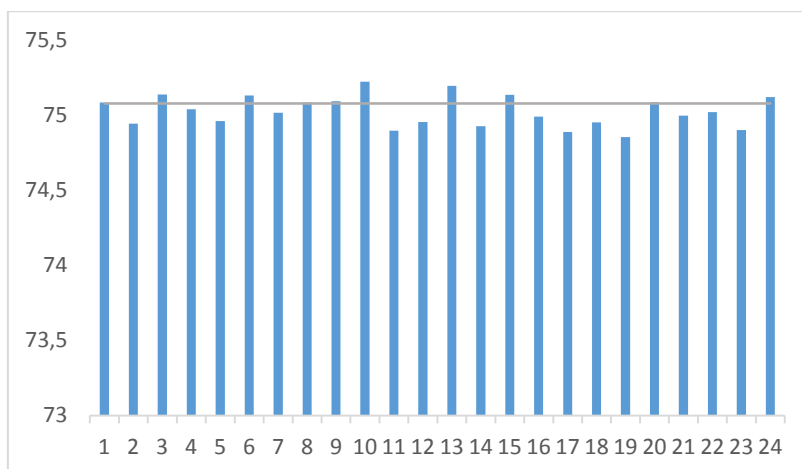
Inicialmente, buscou-se a otimização do tempo através de análises realizadas nas condições pré-estabelecidas, com variação apenas do tempo do experimento. Observa-se, a partir da Figura 1, que o desvio padrão apresenta uma diminuição substancial entre 30 e 120 segundos, até atingir uma relativa constância a partir de 150 s. Adotou-se, portanto, o valor de 150 segundos como o melhor tempo para efetuar as análises, visando tornar o método mais ágil.



**Figura 1:** Variação dos valores de desvio padrão (eixo y) de acordo com a variação do tempo de análise (eixo x). Observar que os tempos de 150 e 180 s apresentam os menores valores de desvio padrão.

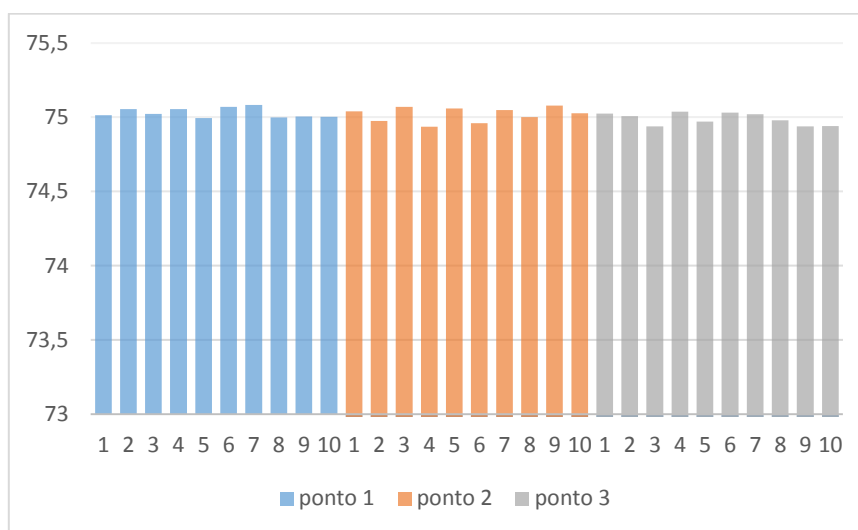
Determinadas as melhores condições de análise, buscou-se verificar a homogeneidade do padrão em escala micrométrica. Na Figura 2 é possível observar a variação do teor de ouro das análises em 24 pontos distribuídos homogeneamente sobre o mesmo

padrão. A variação dos valores corresponde a um desvio padrão de aproximadamente 0.1. O teor médio analisado foi de 75,03% de ouro.



**Figura 2:** A linha horizontal marca o teor de ouro certificado do padrão, 75,08%. Os pontos de 1 a 24 mostram as pequenas variações no teor de ouro em toda área do padrão.

O erro sistemático das análises foi reconhecido observando-se a reprodutibilidade dos teores dados para cada padrão. A Figura 3 ilustra uma comparação entre os teores de ouro obtidos em 3 diferentes pontos de um mesmo padrão, sendo que, em cada ponto, foram realizadas 10 análises. Como se pode observar, ocorre uma pequena variação entre os valores obtidos, resultando em um desvio padrão de aproximadamente 0,0385.



**Figura 3:** Valores obtidos para o teor de ouro dos pontos 1, 2 e 3

De acordo com as análises realizadas e os gráficos apresentados, a diferença observada entre os valores obtidos e os valores reais dos padrões pode ser corrigida através de calibração do equipamento. Esta calibração pode ser realizada através da combinação de padrões, cujos teores são conhecidos (Rößiger e Nensel, 2003).

Para reconhecer o erro aleatório, que não pode ser corrigido, resultante do erro inerente ao padrão somado ao erro calculado pelo software (Orbis Vision), foi utilizada a seguinte equação:

$$\text{Erro} = \sqrt{E_p^2 + E_s^2}$$

Onde,  $E_p$  = erro do padrão e  $E_s$  = erro do software

Desta maneira, calculou-se um erro médio de 0,17%.

## 5. CONCLUSÕES

As análises realizadas confirmaram como acertadas as condições analíticas de 300  $\mu$ A de amperagem, 50kV de voltagem e utilização de um filtro primário de Alumínio 25 $\mu$ m, conforme sugestão dos técnicos da empresa fabricante do equipamento. O melhor tempo para tais análises foi determinado em 150 segundos.

Referente à homogeneidade do padrão, as análises mostraram um valor satisfatório para o método em questão. Os baixos valores de desvio padrão, tanto para as análises realizadas em um mesmo ponto, quanto para pontos aleatórios, mostram que o método é preciso. A média analisada do teor de ouro do padrão utilizado como exemplo (75,03%) demonstra que, em função da composição da liga, o método também pode ser bem acurado. A margem de erro ainda poderá ser diminuída utilizando-se o método de parâmetros fundamentais com padrões. Essa metodologia já está sendo desenvolvida e seus resultados preliminares se mostraram muito satisfatórios.

Atualmente, o erro mínimo das análises foi considerado como sendo o erro aleatório de 0,17%, que é aceitável para a técnica de fluorescência de raios-X. Mesmo não tendo a mesma acurácia e precisão da copelação, a técnica mostrou-se confiável quando utilizada com o método de parâmetros fundamentais.

## 6. AGRADECIMENTOS

Agradeço ao CETEM pela infraestrutura disponibilizada para as análises e ao CIEE pela bolsa do projeto.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Corti, C. W. (2001). Assaying of gold jewellery—Choice of technique. *Gold Technology*, 32, 20-30.

Jotanović, A., Memić, M., Suljagić, Š., & Huremović, J. (2012). Comparison of x-ray fluorescent analysis and cupellation method for determination of gold in gold jewellery alloy. *Glasnik hemičara i tehnologija Bosne i Hercegovine*, 38, 13-18.

Jurado-López, A., de Castro, L., & Pérez-Morales, R. (2006). Application of energy-dispersive X-ray fluorescence to jewellery samples determining gold and silver. *Gold Bulletin*, 39(1), 16-21

Pandolfo, F. G. (2014). Análise modal de materiais compósitos. (Dissertação de mestrado, Universidade de Caxias do Sul) 64 p.

Röbiger, V., & Nensel, B. (2003). Non destructive analysis of gold alloys using energy dispersive X-ray fluorescence analysis. *Gold Bulletin*, 36(4), 125-137.