

VI Jornada
PCI

Desenvolvimento de uma metodologia não destrutiva para a determinação dos teores de metais nobres em joias empregando a técnica de fluorescência de raios-X

Development of a non-destructive methodology to precious metals in jewelry using X-ray fluorescence

Carolina Santiago

COAMI - CETEM



Abstract | Gold is one of the main chemical elements present in metal alloys used in the production of jewelry, being its content one of the main factors used for the valuation of alloys. Several analytical techniques are able to determine the amount of gold present in an alloy, with X-ray fluorescence being one of the most effective for the qualitative and quantitative investigation of elements present in a sample. Its main advantages are related to the speed of analysis and its non-destructive character. In this work, the main factors that influence the achievement of the lowest errors for the gold content in a gold-silver-copper matrix were studied and optimized. The analyzes performed using aluminum filter, 1000 μ A amperage, 0.5 AmpTime, silver and gold L lines and copper K lines being quantified through the use of calibration curves were statistically the best

Introdução

O mercado joalheiro é responsável pela movimentação de aproximadamente 150 bilhões de dólares anuais, em todo o mundo. O principal órgão normalizador é a CIBJO (*The World Jewelry Confederation*), que atua em escala internacional. O representante brasileiro é a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), que junto com outras instituições criou o projeto ABNTGemas de "Apoio à Normalização e Avaliação da Conformidade do Setor de Gemas, Joias e Afins".

Definido pelo próprio setor joalheiro, a certificação do teor de ouro em joias voltadas para comercialização no mercado interno e externo foi sinalizada como o primeiro programa de avaliação da conformidade a ser realizado pelo projeto. Neste sentido, ficou estabelecido que o CETEM, através do Laboratório de Pesquisas Gemológicas (LAPEGE), desenvolveria uma metodologia não destrutiva para a análise de rotina do teor de ouro e, posteriormente, também de outros metais nobres, em joias.

A fluorescência de raios-X é uma técnica analítica usada para investigar a composição elementar de uma amostra de maneira qualitativa e quantitativa (ARAI 2005; JOTANOVIĆ *et al* 2012; RÖBINGER, & NENSEL, 2003) e foi escolhida para o desenvolvimento deste trabalho por: ter caráter não destrutivo; não exigir preparo prévio da amostra; possibilitar a obtenção rápida dos resultados; e ser capaz de obter os teores de todos os elementos presentes no material analisado

Objetivos

Desenvolver uma metodologia não destrutiva para determinação dos teores de metais nobres em joias, empregando a técnica de fluorescência de raio-X, visando obter o menor erro possível para o elemento

Metodologia

Para a execução deste projeto duas grandes etapas foram planejadas:

Etapa 1 - Otimização das condições de excitação da amostra e determinação das linhas de emissão elementar a serem quantificadas. O estudo dessas variáveis foi realizado em conjunto devido à influência que exercem entre si, resultando em 30 configurações distintas, que foram testadas em um ponto em cada um dos 22 padrões.

Etapa 2 - Comparação entre os métodos quantitativos disponíveis (parâmetros fundamentais, parâmetros fundamentais somados à padrões e curvas de calibração) visando o menor erro possível para o ouro. Nesta etapa o espaço amostral foi reduzido aos padrões que apresentavam teores de ouro próximos à 75,00% (7 padrões). Nesta etapa cada padrão teve 4 pontos analisados e quantificados pelos 3 métodos de quantificação disponíveis, os erros relativos e o desvio padrão foram obtidos. Vale ressaltar que, para o método de parâmetros fundamentais somados à padrões, o padrão somado foi o mesmo que estava sendo quantificado.

Resultados e Discussão

Os resultados obtidos na Etapa 1 indicaram que os menores erros encontrados foram majoritariamente os da configuração 21 (gráfico 1), que consiste em: uso de filtro de alumínio; corrente de 1000 μ A; AmpTime de 0.5; quantificação das linhas L da prata e do ouro, e da linha K do cobre. Essa configuração foi então adotada para as análises realizadas da etapa posterior, juntamente com a tensão de 48kV, o uso do vácuo e o tempo de análise de 150 segundos (otimizações realizadas pela estagiária Bruna Rabelo).

Na Etapa 2, os resultados obtidos para ligas com teores de ouro próximos a 750 partes por mil (ouro 750) evidenciaram que os menores erros relativos médios, 0.099% na média final, e desvios padrões, 0.055 de desvio considerando todas as análises realizadas, foram encontrados através do método quantitativo de curva de calibração (CC). Os valores obtidos para os métodos de parâmetros fundamentais (FPM) e parâmetros fundamentais somados a padrões (FPM+ST) foram, em sua maioria, equiparáveis (gráficos 2 e 3).

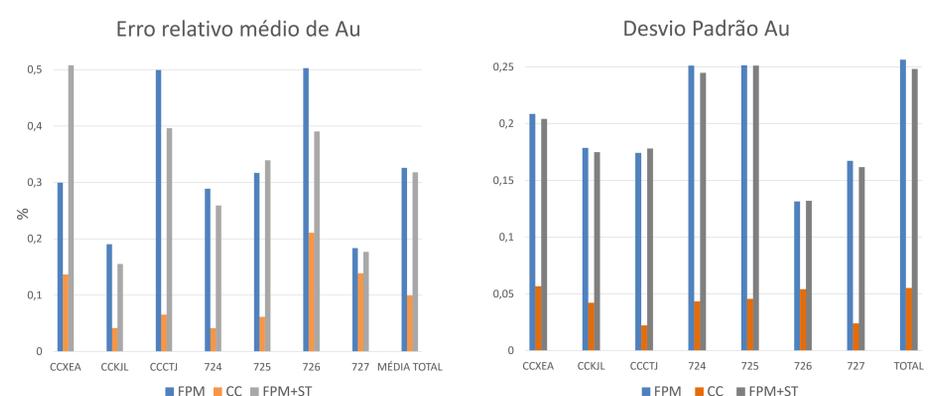
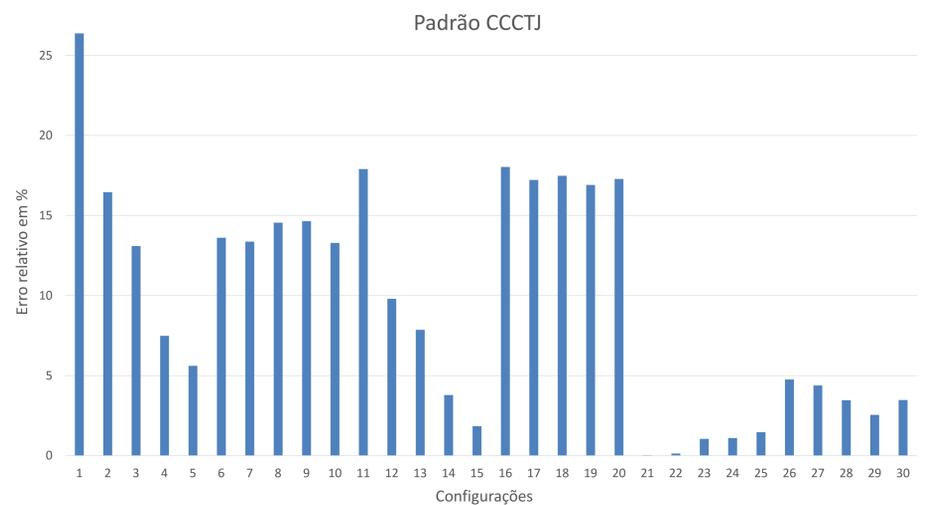


Gráfico 1: Erros relativos obtidos para ouro nas 30 configurações aplicadas, exemplificado pelo padrão CCCTJ.
Gráfico 2: Erros relativos médios obtidos para os 7 padrões de ouro aproximadamente 750, e erro relativo médio total (todas as análises de cada método)
Gráfico 3: Desvios Padrões obtidos para os 7 padrões de ouro aproximadamente 750 e erro relativo médio total (todas as análises de cada método)

Conclusão

Em um sistema de análise por fluorescência de raios-x muitas variáveis estão presentes, como as condições de excitação da amostra, por exemplo. Quando se busca o menor erro possível para um elemento em determinada matriz, os estudos das influências dessas variáveis no resultado final devem ser realizados. Para ligas de ouro em matriz composta por prata e cobre, independente do teor de ouro, as condições da configuração 21 foram as que proporcionaram o menor erro para ouro.

Em relação aos métodos quantitativos, para ligas com teores de ouro de aproximadamente 75%, a quantificação utilizando curva de calibração apresentou maior eficácia.

Referências

- ARAI, T. (2005). *Introduction*. Em B. BECKHOFF, B. KANNGIESSER, N. LANGHOFF, R. WEDELL, & H. WOLFF (Ed.), *Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis* (pp. 1 - 32).
- 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 tehnologa Bosne i Hercegovine*, 38, 13-18.
- RÖBINGER, V. & NENSEL, B. (2003). *Non-Destructive Analysis of Gold Alloys Using Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Analysis*. *Gold Bulletin*, 36(4), 125-137.