

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

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

Carolina Souza Santiago
Bolsista PCI, Geóloga.

Jurgen Schnellrath
Supervisor, Geólogo, D. Sc.

Resumo

O ouro é um dos principais elementos químicos presentes nas ligas metálicas voltadas para a produção de joias, sendo o seu teor um dos principais fatores utilizados para a valoração das mesmas. Diversas técnicas analíticas são capazes de determinar a quantidade de ouro presente em uma liga, sendo a fluorescência de raios-X uma das mais eficazes para a investigação qualitativa e quantitativa dos elementos presentes em uma amostra. Suas principais vantagens estão relacionadas à rapidez da análise e seu caráter não destrutivo. Neste trabalho foram estudados e otimizados os principais fatores que influenciam na obtenção dos menores erros para o teor de ouro em uma matriz de ouro-prata-cobre. As análises realizadas com o uso de filtro de alumínio, amperagem de 1000 μA , *AmpTime* de 0.5, linhas L da prata e do ouro e linhas K do cobre sendo quantificadas através do uso de curvas de calibração foram estatisticamente as melhores.

Palavras chave: ouro; fluorescência de raios-X; otimização

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 μA 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.

Key words: gold; S-ray fluorescence; optimization

1. Introdução

O mercado joalheiro é responsável pela movimentação de aproximadamente 150 bilhões de dólares anuais, em todo o mundo. Por se tratar de um mercado de volume significativo, fez-se necessária a existência de órgãos responsáveis pela sua normalização. O principal órgão normalizador é a CIBJO (*The World Jewellery Confederation*), que atua em escala internacional. O representante brasileiro é a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), tendo o IBGM como parceiro para cuidar do CB-033, o Comitê Brasileiro de Joalheria, Gemas, Metais Preciosos e Bijuteria. A ABNT, juntamente com o Centro de Tecnologia Mineral (CETEM) e o Instituto Nacional de Metrologia (INMETRO), participaram do 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; RÖßIGER, & 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

2. Objetivo

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 ouro.

3. Materiais e Métodos

3.1. Materiais

A micro-fluorescência de raios-X por sistema de energia dispersiva (Micro-FRX-SED) Orbis PC SDD, da empresa EDAX, foi usada neste estudo. Ela é equipada com tubo de raios-X com anodo de ródio e detector de sílica (*silicon drift detector* – SDD). As dimensões da câmara de vácuo (altura de 100 mm, largura e profundidade de 270 mm) possibilitam a análise de amostras moderadamente grandes. Duas câmeras de vídeo (10 e 70 aumentos) permitem fácil localização e identificação da área analisada. O equipamento possui dois colimadores (1 e 2 mm) e uma ótica policapilar capaz de produzir um feixe de apenas 30 µm de diâmetro. Esta última foi escolhida como padrão por possibilitar a análise heterogeneidades em joias, como o uso de diferentes ligas numa mesma peça, garras, pontos de solda,

entre outras. Por fim, 6 filtros primários, localizados entre os fótons emitidos pelo tubo de raios-X e a amostra, podem ser usados para filtrar as energias de determinadas áreas do espectro, como as linhas de ródio emitidas pelo anodo do tubo.

Foram usadas como amostras 9 materiais de referência certificados da Helmut Fischer e 13 materiais de referência, específicos para micro-fluorescência de raios-X, da Fluxana. Esses padrões (tabela 1) possuem teores de ouro variando entre 33-95% em uma matriz com prata (2-58%) e cobre (2-42%). Essas composições foram escolhidas por representarem as ligas metálicas mais utilizadas para a confecção de joias.

3.2. Métodos

Para a execução deste projeto duas grandes etapas foram planejadas: Etapa 1 - otimização das condições analíticas para ouro; Etapa 2 - comparação entre os métodos quantitativos disponíveis (parâmetros fundamentais, parâmetros fundamentais somados à padrões e curvas de calibração).

Na Etapa 1 foram otimizadas as condições de excitação da amostra e determinadas quais linhas de emissão elementar seriam quantificadas. O estudo dessas variáveis foi realizado em conjunto devido à influência que exercem entre si (quadro 1). Para isso, todos os padrões tiveram um ponto analisado em diferentes condições e os erros obtidos (equação 1) foram usados para verificar quais as melhores condições aplicadas. Nesta etapa foram fixados o tempo de análise em 150 segundos, o uso do vácuo, a tensão aplicada em 48kV e o método quantitativo de parâmetros fundamentais, enquanto que a corrente aplicada, o tempo de leitura de cada fóton e o uso ou não de filtro primário de alumínio e as linhas de emissão a serem quantificadas foram variadas. Esses fatores, conjugados formaram 30 condições analíticas, que foram testadas em cada padrão.

$$Erro\ relativo = \left(\frac{|Valor\ medido - Valor\ de\ referência|}{Valor\ de\ referência} \right) \times 100 \quad (1)$$

Quadro 1. Descrição das variáveis consideradas, suas variações e as implicações que suas variações provocam.

Variáveis	Implicações de sua variação
Tensão	A tensão aplicada no sistema é diretamente proporcional à faixa de energia a ser analisada (eixo x do espectro de fluorescência), ou seja, quanto mais alta a tensão aplicada, maior a região analisada. A tensão pode assumir quaisquer valores entre 10 e 50 kV, porém para que todas as linhas de interesse fossem excitadas e o tubo de raios-X fosse preservado a tensão aplicada foi fixada em 48 kV.
Tempo de análise de cada fóton (<i>AmpTime</i>)	O tempo que o detector leva para ler cada fóton influencia de maneira diretamente proporcional na resolução espectral: quanto maior for o <i>AmpTime</i> melhor a resolução do espectro. Um fator limitante para esta variável é a saturação do detector, que pode ocorrer quando o número de fótons que chega ao detector é grande e o tempo de análise de cada fóton também. Afim de evitar esse tipo de saturação, a corrente aplicada foi escolhida após a determinação do <i>AmpTime</i> . O equipamento possui 6 opções de <i>AmpTime</i> , sendo eles: 0.5, 0.8, 1.6, 3.2, 6.4 e 12.8 milissegundos. Todos eles foram levados em consideração, à exceção do 12.8, que exigiria que o tempo de análise fosse maior para se obter um espectro com qualidade.
Corrente	A corrente aplicada ao sistema é o fator de maior influência no número de fótons produzidos pelo tubo de raios-X. Quanto maior a corrente aplicada, maior o número de fótons gerados. Pode assumir quaisquer valores entre 10 e 1000 μA e teve seus valores ajustados automaticamente pelo software do equipamento, a fim de evitar a saturação do detector. O "tempo morto" ou tempo que o detector leva entre a leitura de dois fótons foi fixado em 25%.
Filtros primários	O uso de filtro primário teve como objetivo eliminar as linhas de emissão características do Ródio, material presente no anodo, que são geradas pelo tubo de raios-X. Estes filtros ficam posicionados antes da amostra, de forma que a energia total que atinge a amostra vem atenuada em determinada região. O filtro de alumínio de 25 microns foi considerado por limpar a região da linha L de emissão do Ródio, que fica próxima a linha L da prata.
Transição eletrônica quantificada	Quando um feixe de raios-X atinge um átomo, diversas transições podem ocorrer. Essas transições ocorrem em energias discretas e dependem diretamente da tensão aplicada. A quantificação feita pelo software <i>Orbis Vision</i> leva em consideração apenas uma das transições de cada elemento, sendo a transição de livre escolha do usuário. As transições de maior energia (K e L) são as que possuem maior probabilidade de ocorrer, sendo, portanto, as mais indicadas para a quantificação. Foram consideradas as linhas K e L da prata, M e L do ouro e a K do cobre.

Na Etapa 2 foram comparados os métodos de quantificação, visando o menor erro possível para o ouro. Por conta de limitações relativas ao método de curva de calibração, que exige concentrações com pouca variação, para esta etapa o espaço amostral foi reduzido aos padrões que apresentavam teores de ouro próximos à 75,00% (tabela 1). Nesta etapa os padrões tiveram 4 pontos analisados e quantificados pelos 3 métodos de quantificação disponíveis, os erros relativos (equação 1) 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 (exemplo: o padrão 724 foi quantificado pelo método de parâmetros fundamentais somados ao padrão 724).

Tabela 1. Lista dos padrões utilizados e suas respectivas composições químicas.

Padrão	Fabricante	Ag (%)	Cu (%)	Au (%)
CCXEA	Helmut Fischer	5,03 ± 0,04	20,03 ± 0,10	74,94 ± 0,05
CCKJL	Helmut Fischer	10,02 ± 0,04	15,03 ± 0,10	74,95 ± 0,04
CCCTJ	Helmut Fischer	15,36 ± 0,05	9,56 ± 0,10	75,08 ± 0,04
724	Fluxana	15,07	9,88	75,05
725	Fluxana	12,54	12,43	75,03
726	Fluxana	10,16	14,73	75,11
727	Fluxana	8,98	15,95	75,07

4. 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 μA ; *AmpTime* de 0.5; quantificação das linhas L da pata 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.

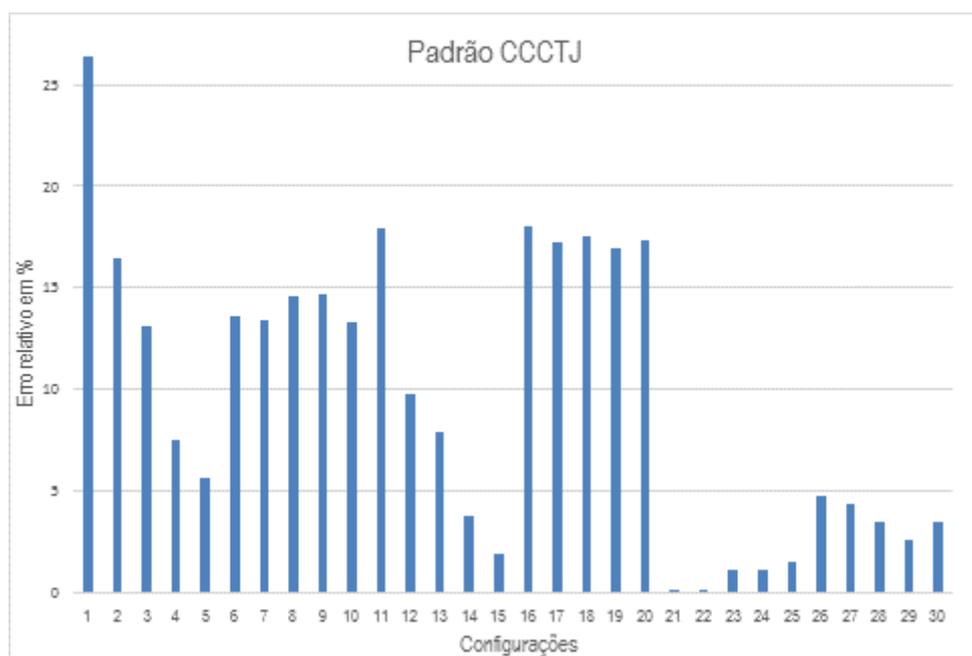


Gráfico 1. Erros relativos obtidos para ouro nas 30 configurações aplicadas, exemplificado pelo padrão CCCTJ.

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).

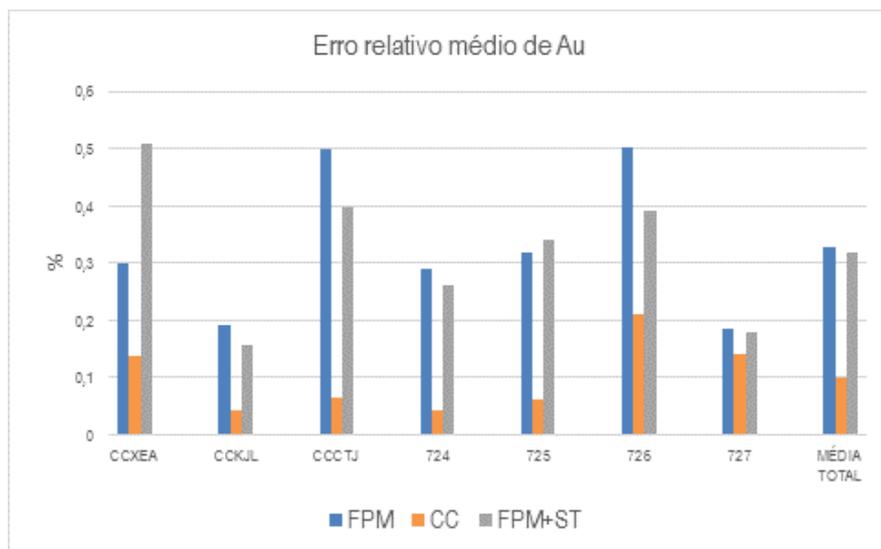


Gráfico 2. Erros relativos médios obtidos para os 7 padrões de ouro aproximadamente 750 e erro relativo médio total (todas as análises de cada método)

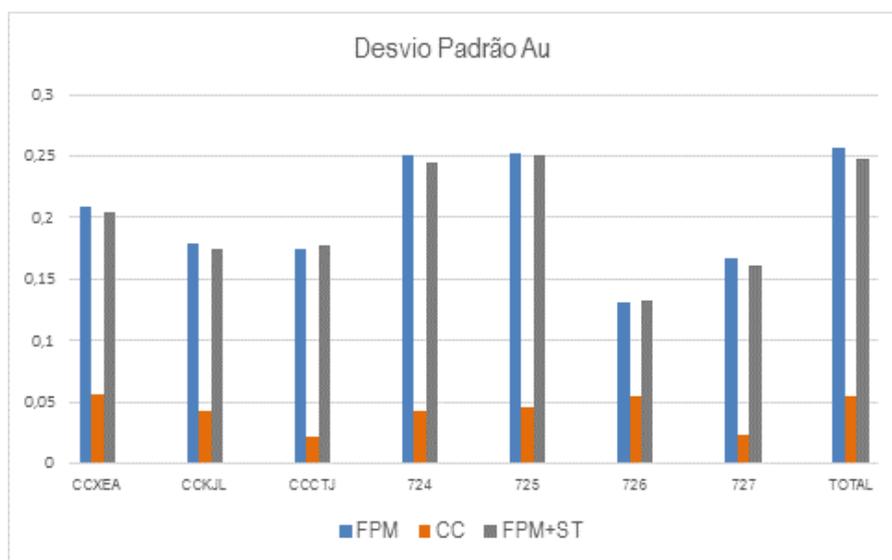


Gráfico 3. Desvios Padrões obtidos para os 7 padrões de ouro aproximadamente 750 e erro relativo médio total (todas as análises de cada método)

5. 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 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.

6. Agradecimentos

Agradeço ao CNPQ pela bolsa, a ABNT pelo tema de trabalho, ao LAPEGE pela infraestrutura, ao meu supervisor Jurgen Schnellrath pelos exemplos e parceria, aos colegas de CETEM Luana, Barbutti e Daniele, e ao professor Roberto Cesáreo, pelos ensinamentos sobre fluorescência de raios-X.

7. Referências Bibliográficas

ARAI, T. (2005). *Introduction*. Em B. BECKHOFF, B. KANNGIESSER, N. LANGHOFF, R. WEDELL, & H. WOLFF (Ed.), *Handobook 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.

RÖßIGER, V. & NENSEL, B. (2003). *Non-Destructive Analysis of Gold Alloys Using Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Analysis*. *Gold Bulletin*, 36(4), 125-137.