



UFRJ

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

**CENTRO DE CIÊNCIAS MATEMÁTICAS E DA NATUREZA
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA
MONOGRAFIA DE GRADUAÇÃO**

**DESENVOLVIMENTO DE UMA METODOLOGIA
PARA ANÁLISE DO TEOR DE OURO EM JOIAS
UTILIZANDO O MÉTODO DE FLUORESCÊNCIA
DE RAIOS-X**

BRUNA RABELO DE MIRANDA

**ORIENTADOR: Prof. JULIO CEZAR MENDES
(Departamento de Geologia – UFRJ)**

**CO-ORIENTADOR: Pesquisador JURGEN SCHNELLRATH
(Laboratório de Pesquisas Gemológicas - CETEM)**

ABRIL, 2018
RIO DE JANEIRO – RJ – BRASIL
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

CENTRO DE CIÊNCIAS MATEMÁTICAS E DA NATUREZA
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA
MONOGRAFIA DE GRADUAÇÃO

DESENVOLVIMENTO DE UMA METODOLOGIA
PARA ANÁLISE DO TEOR DE OURO EM JOIAS
UTILIZANDO O MÉTODO DE FLUORESCÊNCIA
DE RAIOS-X

BRUNA RABELO DE MIRANDA

APROVADA POR:

Dra. Cícera Neyse de Almeida

Dr. Fabiano Richard Leite Faulstich

Dr. Júlio César Mendes

Dr. Jurgen Schnellrath

ABRIL, 2018
RIO DE JANEIRO – RJ – BRASIL
FICHA CATALOGRÁFICA

MIRANDA. Bruna Rabelo de

DESENVOLVIMENTO DE UMA METODOLOGIA PARA ANÁLISE DO TEOR DE OURO EM JOIAS UTILIZANDO MÉTODO DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X
40 p., 29,7 cm (Instituto de Geociências – Departamento de Geologia – UFRJ, Monografia de Graduação, 2018).

Monografia: Universidade Federal do Rio de Janeiro, Departamento de Geologia.

I – IGEO/UFRJ

II – Título (série)

RESUMO

MIRANDA. B. R.. **Desenvolvimento de uma metodologia para análise do teor de ouro em joias utilizando método de fluorescência de raios-X.** Ano 2018, 40 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Geologia) – Departamento de Geologia, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

Dentre os diversos métodos existentes para se analisar o teor de ouro em joias, o método de espectrômetro de fluorescência de raios-X por energia dispersiva/comprimento de onda, apresenta como maior vantagem a determinação de todos os elementos constituintes da liga, ou seja, a composição química completa da amostra, além de ser rápido e não destrutivo. O objetivo do presente estudo foi verificar as melhores condições analíticas para se realizar o ensaio de análise química em ligas empregadas em joalheria com ênfase na composição mais comumente utilizada de 75% de ouro, antigamente denominada de 18k.

Para isso, foram efetuadas análises em materiais de referência certificado e utilizando o método de parâmetros fundamentais (sem previa calibração do equipamento com padrões). Com isso, foi possível observar significativa melhora na acurácia das análises e concluir quais seriam as condições mais favoráveis para se realizar esse tipo de ensaio, visando sempre a rapidez, precisão e exatidão do método para se obter melhores resultados.

Agradecimentos

Dedico esse trabalho à minha mãe, Patrícia Carla Rabelo, por dedicar a sua vida para cuidar de mim e do meu irmão e ao meu irmão, Matheus Rabelo de Miranda, por me ensinar que a vida pode ser simples e feliz mesmo com todas as dificuldades.

Agradeço ao CETEM pela infraestrutura cedida para efetuar as análises e a todos os meus amigos que estiveram ao meu lado sempre.

Amanda Mozer, por ser essa pessoa incrível e que sempre esteve ao meu lado sem deixar a peteca cair; Estevão Cruzick, que, apesar de tudo, se mostrou ser um grande amigo e foi mais companheiro do que eu poderia imaginar; Janis, sei que posso contar com você sempre. Você e o Estevão são presentes que vou levar pro resto da vida! Viktor Louback, com seu jeito único de ser, uma pessoa diferenciada; Daniel West, nosso querido Juquinha, apesar da vida ter nos levado pra caminhos diferentes e termos nos afastado um pouco, tenho um carinho enorme por você! Daniele D'Siqueira, a gente conviveu pouco na faculdade, mas nos identificamos tanto e tão rápido que nem sei. Rhenan Braun, uma pessoa incrível que se tornou um grande amigo; E Luiza Diniz, que foi quem mais me ajudou nesse trabalho! Agradeço por sua orientação e acima de tudo por sua amizade tão especial.

Obrigada de coração, eu amo vocês!

Sumário

1. INTRODUÇÃO	9
2. OBJETIVOS E JUSTIFICATIVAS	13
3. MÉTODOS ANALÍTICOS	13
3.1 Copelação	14
3.2 Pedra de Toque	15
3.3 ICP	17
3.4 Método de fluorescência de raios-X	20
4. MATERIAIS E MÉTODOS	25
5. RESULTADO E DISCUSSÕES	30
6. CONCLUSÕES	38
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	39

Lista de imagens

Figura 1 Diagrama ternário da variação de cores de um sistema de Au-Ag-Cu (Hough <i>et al.</i> , 2009)	10
Figura 2 Variação do preço de abril de 2007 até abril de 2017. (www.kitco.com)	12
Figura 3 Passo a passo da copelação (Corti, 2001) Erro! Indicador não definido.	
Figura 4 À esquerda, estrela de toque (http://www.gauchafornturas.com.br/detalhe.php?id=2272); à direita teste da Pedra de Toque (http://www.amagold.com.br/pt-br/para-o-consumidor/o-que-e-o-quilate-do-ouro)	17
Figura 5 Esquema de funcionamento da técnica de ICP Erro! Indicador não definido.	
Figura 6 À esquerda, efeito fotoelétrico (hV: energia do raios x); à direita, emissão de raios-X proveniente de transições eletrônicas subsequentes (modificada de Nagata <i>et al.</i> 2001)	21
Figura 7 Espectro de uma amostra contendo Au, Zn, Ag e Cu.	22
Figura 8 Espectro contínuo apresentando as linhas características do elemento Ródio. (modificada do slide explicativo da Thermo Fisher Scientific de Kurt Juchli)	23
Figura 9 Espectro contínuo para diferentes tipos de voltagens	23
Figura 10 Ilustração da emissão de radiações primária (a) e secundárias (b) considerando os elementos Fe, Cr e Ti. (modificada de Thomsen, 2007)	25
Figura 11 À esquerda, ilustração das transições eletrônicas; à direita, distribuição eletrônica do ouro	26
Figura 12 comparação da optica policapilar (focalizada) e o colimador de abertura	28
Figura 13 esquerda Câmara de vácuo com plataforma motorizada. À direita: 1: colimador de abertura de 1 mm; 2: colimador de abertura de 2mm; 3: Câmera de vídeo; 4: opticapolicapilar e; 5: receptor	28
Figura 14 gráficos comparativo dos valores do amplification time	30
Figura 15 Microfluorecência de raios-X utilizada para realizar as análises	31
Figura 16 Otimização do tempo correlacionado com o desvio padrão dos erros analíticos nas réplicas das análises	32
Figura 17 Comparação dos teores de ouro (% em massa atômica) em 24 pontos espalhados pela amostra homogeneamente.	33
Figura 18 Teores de ouro em 3 pontos diferentes da amostra efetuando 10 repetições em cada ponto Erro! Indicador não definido.	
Figura 19 Teor de ouro em cada análise, de acordo com a variação do Amplification time e a utilização ou não do filtro	37
Tabela 1 Títulos de ligas de ouro praticados pelo setor	13
Tabela 2 Composição das soluções utilizados no processo da Pedra de Toque	17
Tabela 3 Composição dos materiais de referência certificados utilizados nas análises	27
Tabela 4 Teores analisados com e sem vácuo na mesma condição analítica	31
Tabela 5 Condições analíticas testadas	35
Tabela 6 Análises de padrões com teores de ouro variado	39
Tabela 7 comparação dos teores reais e dos teores analisados com a condição analítica otimizada	40

1. INTRODUÇÃO

O ouro é um elemento, um metal e um mineral relativamente raro no manto terrestre e na crosta continental (~1 ppb), podendo ser encontrado também como elemento traço em meteoritos (~1 ppm) (Palme e O'Neill, 2003). Como metal, o ouro tem alto ponto de fusão, é macio, denso, maleável e dúctil, além de ser um ótimo condutor. Como mineral, é isométrico, o que permite que o cristal tenha diversos hábitos, incluindo cúbico, octaédrico, dodecaédrico, triangular e hexagonal. O ouro nativo normalmente é encontrado em uma liga metálica contendo prata e, mais raramente, paládio, mercúrio e cobre, ocorrendo principalmente como pequenas partículas policristalinas ou grãos (micrométricos ou milimétricos), ou como um cristal único (Hough *et al.*, 2009).

De acordo com Hough *et al.* (2009), o ouro e o cobre são os únicos elementos que, quando em sua forma pura, não apresentam coloração branca ou prateada. Dependendo da quantidade de cobre que está presente na liga metálica, o ouro pode apresentar uma cor rosa a avermelhada. Em contrapartida, se a prata estiver presente proporciona ao ouro cores mais amareladas, esverdeadas, prateadas ou esbranquiçadas, dependendo dos seus teores. Então, de acordo com a variação dos teores de ouro, prata e cobre presentes na liga metálica natural, pode-se obter uma grande variação de cores (fig. 1).

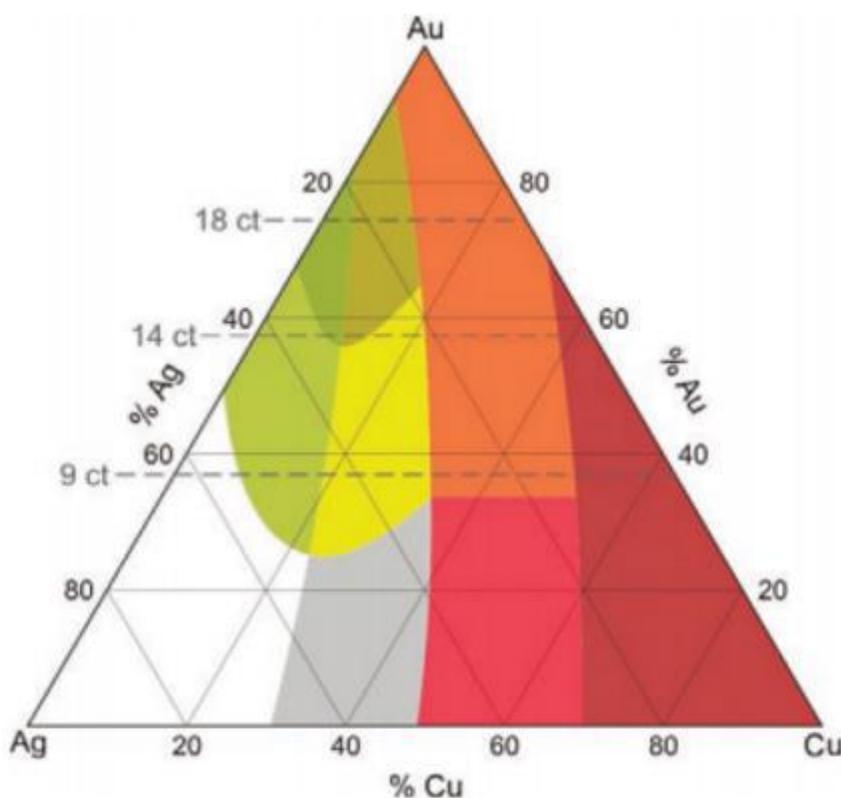


Figura 1 Diagrama ternário da variação de cores de um sistema de Au-Ag-Cu (Hough *et al.*, 2009)

De acordo com Wasshe e Cleverley, 2009, a abundância do ouro na crosta continental é de ~1,3 ppb. Podendo chegar entre ~1 e 100ppm em depósitos viáveis para mineração o ouro, associado a diversos outros elementos, como, por exemplo, La, V, Mo, Fe, Ni, Cu, Ag, Zn, As, S, Te, B, Si, entre outros. É mais comumente encontrado associado ao quartzo, mas pode ocorrer também com carbonatos, carbono, feldspatos, sulfetos e óxidos de ferro, sulfetos e silicatos de Fe-Mg-Ca-V-Cr. Depósitos primários do tipo ouro-prata epitermal, cobre-ouro pórfiro, depósitos de *skarn* e depósitos do tipo IOCG (*iron oxide-copper-gold*) exibem afinidade com intrusões de atividade magmática em margem de placa ativa. Esses depósitos são datados predominantemente do Arqueano tardio (2,7 até 2,6 Ga – depósitos hospedados em *greenstone belts*), do Paleoproterozoico (2,0 até 1,6 Ga – depósitos do tipo IOCG) e, depois de uma lacuna temporal de 1 bilhão de anos, do Fanerozoico (0,6 Ga até o presente – depósitos pórfiros e epitermais). Esses períodos correspondem a fases de crescimento de crosta continental nova, no entanto, os depósitos não necessariamente ocorrem em crosta juvenil.

Além de depósitos primários, o ouro pode ocorrer como depósitos secundários ou supergênicos, precipitando na superfície ou sofrendo intemperismo. Depósitos secundários são encontrados em solo, regolito profundo, sedimento de corrente e *placer*, do Ártico até a Região dos Trópicos. A maioria do ouro contido nesse tipo de depósito apresenta um alto grau de pureza, com menos de 1% de prata em sua composição (Freyssinet *et al.*, 2005).

No Brasil, as principais jazidas de ouro estão situadas nas seguintes províncias metalogenéticas: Carajás (PA), Mesoarqueano, associadas a jazidas de Fe, Mn, Cu e Ni; Tapajós (PA), Paleoproterozoico; Paracatu-Vazante (MG), Neoproterozoico, a jazidas de Zn; Quadrilátero Ferrífero (MG), Mesoarqueano, a jazidas de Fe; Serra do Jacobina (BA), Neoarqueano; Pitinga (PA), Paleoproterozoico, a jazidas de Sn, Al e criolita (Na_3AlF_6); e Serra do Navio (AP), Paleoproterozoico, a jazidas de Mn e Fe (Hasui, 2012).

Desde o início dos tempos o ouro fascina as pessoas por causa de sua cor, por ser aparentemente imutável e pela facilidade de ser manuseado. O ouro foi provavelmente o primeiro metal conhecido pelos humanos. Devido a sua raridade, o ouro antigamente era utilizado fundamentalmente como moeda e status de riqueza. Por volta de 1200 a.C. os egípcios aprenderam a fazer uma liga metálica contendo ouro e

outros metais, mas a necessidade de se obter ouro puro e garantir sua qualidade veio com o desenvolvimento da moeda (Butt e Hough, 2009).

Atualmente o ouro ainda é utilizado como moeda e também no mercado de tecnologia e joalheria. O ano de 2016 foi um dos melhores para a demanda de ouro, correspondendo a 532 toneladas. No final do mesmo ano, o preço do ouro teve um aumento de 8% (WGC, 2017). Em 2015, o consumo de ouro utilizado na produção de moedas, barras e joias aumentou devido ao menor preço do ouro e ao melhor ambiente econômico (USGS, 2017). O preço do ouro oscila bastante (Fig. 2), tendo alcançado os valores mais altos entre os anos de 2011 e 2012.



Figura 2 Variação do preço de abril de 2007 até abril de 2017. (www.kitco.com)

Devido ao alto valor de mercado, é importante determinar o teor de ouro de uma joia, pois isso irá influenciar diretamente no seu valor. A tabela 01 exibe uma lista de “títulos” praticados pela indústria joalheira, que correspondem à concentração do elemento ouro na liga metálica, expressa em partes por mil. A prática de empregar o termo quilates (K) para se referir ao teor de uma liga de ouro foi abolida com a entrada em vigor da norma ABNT NBR ISO 9202 - Joalheria – Título de ligas de metais preciosos, lançada em 13.07.2016.

Antigamente era utilizada como unidade de medida a semente de mostarda (do inglês *karat*); 24 sementes equivaliam à mesma densidade do ouro puro, ou seja, 100%.

Por isso, usualmente, quando se tem um ouro 24k, sabe-se que se trata de ouro puro. Porém, essa nomenclatura foi abolida recentemente e o termo mais utilizado é o que se refere à porcentagem de ouro contido na liga em ppm (partes por mil).

Tabela 1 Títulos de ligas de ouro praticados pelo setor

Título (ppm)	“Quilatagem (K)” correspondente (termo recentemente abolido)
999	24
990	-
916	22
750	18
585	14
500	12
417	10
375	9
333	8

2 OBJETIVOS E JUSTIFICATIVAS

O principal objetivo desse trabalho é refinar o método de parâmetros fundamentais utilizando a fluorescência de raios-X, atendendo assim uma demanda do Setor de Gemas e Joias. Ao longo de 2013 o Instituto Nacional de Metrologia (INMETRO) fez uma ampla pesquisa com os empresários do setor, que foram categóricos ao apontar como sendo seu principal interesse a certificação do teor de ouro das joias que comercializam. Com isso, o Centro de Tecnologia Mineral (CETEM), em parceria com a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) e o INMETRO, pelo projeto ABNT/Gemas de “Apoio à Normalização e Avaliação da Conformidade do Setor de Gemas, Joias e Afins”, financiado pela FINEP, ficou responsável pelo desenvolvimento da metodologia analítica, não destrutiva, capaz de determinar, com a maior precisão e exatidão possíveis, o teor de ouro e outros metais preciosos contidos nas ligas metálicas empregadas em joalheria, utilizando método não destrutivo de espectrômetro de fluorescência de raios-X por energia dispersiva, tornando-o uma alternativa viável quando não há possibilidade de utilizar parte da amostra para fazer análise.

3 MÉTODOS ANALÍTICOS

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 pouco 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%; 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 teor de ouro em joias, 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 detecção 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).

3.1 Copelação

A primeira referência a este método analítico data de 1360 a.C.. Em um artefato de escrita cuneiforme egípcia é relatado como uma técnica de refinamento de ouro. Atualmente continua sendo a técnica mais precisa para análise de teor de ouro em joias, sendo usado como ensaio padrão (Corti, 2001).

O princípio baseia-se na remoção de todos os metais de uma pequena amostra, deixando apenas uma liga de ouro-prata pura, seguida pela remoção da prata por dissolução em ácido nítrico, resultando em um resíduo de ouro puro, que é então pesado para permitir o cálculo do teor de ouro (Corti, 2001). Basicamente a copelação depende de duas pesagens, a pesagem da amostra inicial (125 a 250 mg) e a pesagem do ouro após o processo de separação, sendo sua precisão diretamente determinada pela precisão da balança analítica (Brill, 1997).

Na Figura 3 é possível observar o passo a passo descrito brevemente por Corti (2001) da execução do ensaio de copelação, sendo: (a) amostragem de um anel de ouro por raspagem, retirando uma quantidade suficiente para realização da análise; (b) pesagem em uma balança analítica; (c) envolvimento da amostra de ouro em uma folha de chumbo pura; (d) adição de prata para diluir o teor de ouro da amostra para 25% ou menos. A amostra é colocada dentro de um cadinho poroso especial, chamado de copela (*cupel*), e levada para um forno a cerca de 1000 °C. O chumbo funde, se ligando com a

amostra e a prata adicionada. Os metais básicos, ao contrário dos metais nobres, se oxidam formando uma escória líquida, que é então absorvida pelo cadinho poroso por capilaridade; (e) resta apenas um pequeno “botão” constituído de ouro e prata, que poderá também conter elementos do grupo da platina caso presentes na amostra; (f) após o resfriamento da amostra, a mesma é moldada até se tornar uma fina película; e (g) envolvida em uma “corneta”, a amostra passa por ácido nítrico e, nesse processo, a prata é dissolvida.

Apesar de ser um método muito simples, há algumas limitações. Por exemplo, se houver níquel ou elementos do grupo da platina insolúveis, são necessárias algumas modificações nos procedimentos para se certificar de que esses elementos serão removidos da liga metálica e não gerar um resultado equivocado (Corti, 2011).

A precisão do método da copelação pode chegar até 0,02%, já considerando os desvios existentes do padrão. Considerando que esse é um ensaio antigo, atualmente é muito utilizado já que apresenta uma eficiência excelente e sua metodologia permite que diversas amostras sejam analisadas ao mesmo tempo (Brill, 1997).



Figura 3 Passo a passo do método de fire assay ou copelação (Corti, 2001)

3.2 Pedra de Toque

O método da Pedra de Toque, descrito aqui brevemente com base em Wälchli (1981), é provavelmente um dos mais antigos utilizados para avaliar metais preciosos. Uma das primeiras referências existentes data do século 6 a.C., quando o poeta grego Theognis de Megera em um de seus versos usou o termo “pedra de teste de ouro”.

É um método simples e pode ser usado em peças de diversos formatos, material bruto, peças semi finalizadas e joias mais delicadas. Essa técnica não gera um dano

muito significativo e é necessário um mínimo de material e equipamento. Na maioria das vezes o método não apenas identifica qualitativamente os constituintes da liga metálica, mas também permite uma determinação quantitativa.

É necessário aproximadamente 0,5 mg de amostra para fazer uma análise. Além disso, é recomendado o uso dessa técnica em peças de baixo valor, onde o gasto com a copelação não seria justificado, ou em peças de alto valor, onde a amostragem por raspagem de maior volume não é recomendada.

O ensaio da Pedra de Toque se baseia em uma sequência de operações: primeiramente o objeto a ser analisado é arrastado vigorosamente em uma superfície áspera até se obter um traço de 20 a 30 mm de comprimento e 3 a 5 mm de largura. Após esse passo, faz-se o mesmo procedimento com um filme metálico padrão, com o teor de ouro conhecido e cor semelhante ao da amostra. Por último, coloca-se um pouco de ácido (Tabela 2) por cima do traço, que ataca preferencialmente os elementos contidos na liga, sendo possível fazer uma estimativa visual de quanto de ouro compõe a liga; quanto mais claro, maior a quantidade de ouro presente. Isso acontece porque as ligas com pouco ouro em sua composição são mais rapidamente ou completamente dissolvidas do que uma liga contendo mais metal precioso.

Tabela 2 Composição das soluções utilizados no processo da Pedra de Toque

Soluções de ácidos utilizados para ligas de ouro	
Conteúdo de ouro na liga em partes por mil	Composição da solução em ml
800 - 1000	45 HNO ₃ + 3 CuCl ₂ + 2 H ₂ O
650 - 800	(a) 40 HNO ₃ + 1 HCl _{conc.} + 15H ₂ O (b) 41 HNO ₃ + 2 CuCl ₂ + 7 H ₂ O + 0,1 HCl
500 - 650	(a) 30HNO _{3conc.} + 0,5HCl _{conc.} + 70 H ₂ O (b) 30 HNO ₃ + 1 CuCl ₂ + 15 H ₂ O
375 - 500	5 HNO ₃ + 15 CuCl ₂ + 20 H ₂ O

Para a análise realizada com o método da Pedra de Toque esperam-se apenas resultados aproximados. Em condições ideais é possível detectar diferenças de 1% a 2% na composição. Fatores que podem influenciar no resultado são: a qualidade da pedra, o

tipo e qualidade dos padrões utilizados, a eficácia do ácido utilizado, um ambiente com iluminação adequada e as propriedades e composição das amostras a serem analisadas.

Para efetuar o teste é necessária uma pedra, usualmente lidita (rocha ígnea-vulcânica), obsidiana ou ágata negra tingida, sem veios ou manchas; ácidos, sendo o mais comum a água régia, que é uma solução de ácido nítrico com clorídrico; e pontas ou estrelas de toque, onde cada extremidade contém um teor diferente de ouro e, quanto maior o número de pontas, maior a acurácia do resultado final (Fig.4) (<http://www.amagold.com.br>).

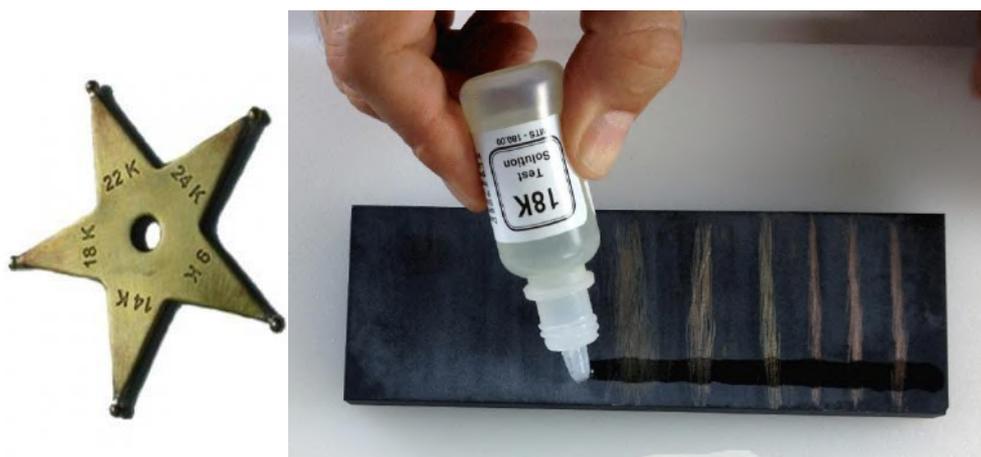
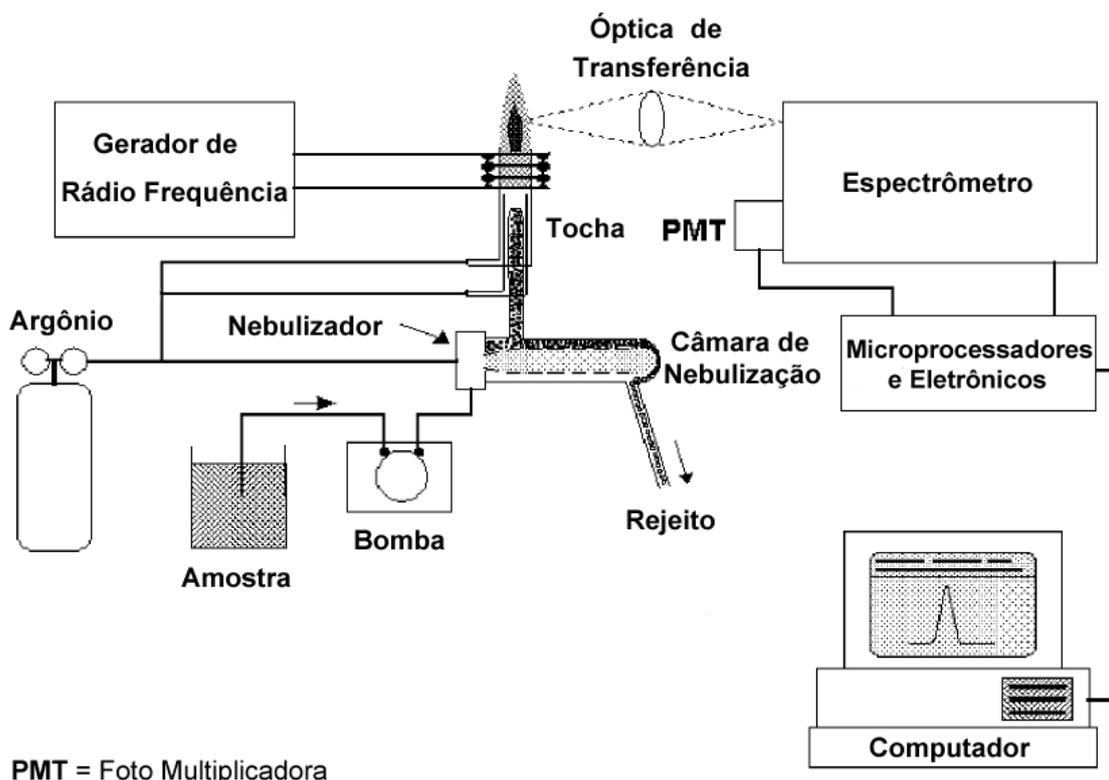


Figura 4 À esquerda, estrela de toque (<http://www.gauchafornturas.com.br/detalhe.php?id=2272>); à direita teste da Pedra de Toque (<http://www.amagold.com.br/pt-br/para-o-consumidor/o-que-e-o-quilate-do-ouro>)

3.3 ICP

A espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) é uma técnica analítica que permite a quantificação de elementos químicos (metais, semimetais e terras raras), que se baseia na detecção de radiação eletromagnética gerada por meio da ionização de tais elementos.

Na figura 5 é possível observar um esquema simplificado do ICP-OES. A amostra, geralmente líquida, é bombeada para o interior do equipamento até uma câmara nebulizadora, onde é convertida em aerosol. Este é enviado a uma chama de plasma, onde é vaporizado, atomizado e excitado/ionizado, gerando radiações características para cada elemento, que são então detectadas e geram um espectro.



De acordo com Brill e Wiedemann (1992), a espectrometria por ICP é um método que apresenta uma taxa de precisão tão elevada quanto à copelação, apresentando uma variação abaixo de 1% e alta reprodutibilidade. As condições para que a técnica possa ser utilizada para detecção de ouro são: medição simultânea de ouro (267,6 nm) e ítrio (371 nm), utilizando o ítrio como elemento de referência; posterior adição de uma solução aquosa de ácido clorídrico na amostra de ouro, na presença de cloreto de sódio e nitrato de sódio; utilização de medidas precisas para garantir a exatidão das alíquotas de amostras de ouro a serem utilizadas, bem como da quantidade adicionada de solução de referência de ítrio; e por fim quantificação das amostras e soluções-padrão, preparadas concomitantemente.

Se levarmos em conta os passos supracitados, podemos alcançar uma precisão equiparável à copelação, podendo ser igual a 0,01%. Normalmente esse método é utilizado para ouro muito puro e como apresenta um erro muito pequeno, o método de ICP também apresenta uma norma ISO para sua validação em análises de metais em joias (ISO 15093:2015 *Determination of precious metals in 999‰ gold, platinum and palladium jewellery alloys: difference method using ICP-OES*). Dentre algumas de suas vantagens perante à copelação, podemos citar:

- Permite a quantificação simultânea de prata, paládio e ouro;
- O ouro pode ser determinado em materiais onde a copelação não é aplicável;
- É mais sofisticada e precisa se comparado à copelação.

3.4 Método de fluorescência de raios-X

A fluorescência de raios-X (FRX) é uma técnica espectroscópica que utiliza energia dispersiva/comprimento de onda, não destrutiva (no caso de análises de itens de joalheria) e dispensa a etapa de preparação da amostra. É seguramente um dos métodos mais estáveis de todos, o que resulta em uma boa precisão para a determinação da pureza do ouro. Além disto, a FRX se presta para a análise de ligas de prata, paládio ou platina, também muito utilizadas em joalheria (Corti, 2001). Uma desvantagem do método é que a análise penetra apenas poucos micrômetros na amostra (Rößiger e Nensel, 2003), o que prejudica a análise de joias folheadas, que possuem camadas eletrodepositadas de poucos micrometros de espessura.

O mecanismo de interação elementar utilizado pela fluorescência de raios-X é o efeito fotoelétrico (Fig. 6), que ocorre quando há interação entre um fóton suficientemente energético com um átomo, ou seja, ocorre transferência da energia do fóton para os elétrons das camadas mais internas do átomo, resultando na ejeção dos mesmos.

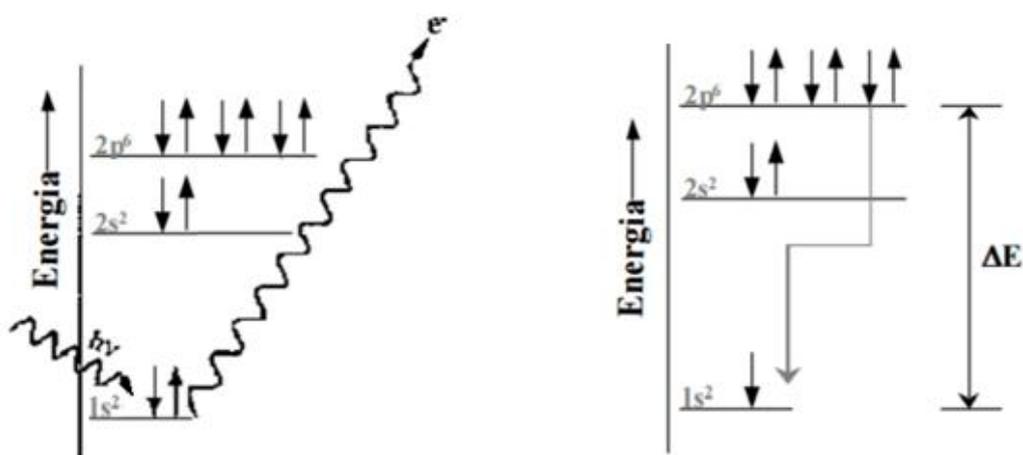


Figura 6 À esquerda, efeito fotoelétrico ($h\nu$: energia do raios x); à direita, emissão de raios-X proveniente de transições eletrônicas subsequentes (modificada de Nagata *et al.* 2001)

A distribuição eletrônica em um átomo ionizado fica em desequilíbrio por um curto intervalo de tempo, e depois volta ao seu estado normal por transições eletrônicas de camadas mais externas para camadas mais internas. Cada transferência de elétrons representa uma perda de energia do átomo, que corresponde à diferença de energia entre duas camadas (ΔE) (Nagata *et al.*, 2001). Para que haja absorção e emissão de radiação

dos elementos, é necessário que o fóton incidente tenha uma energia maior ou igual à que liga o elétron ao núcleo (Salvador, 2008).

A energia dessa radiação é característica de cada elemento e a intensidade da distribuição da radiação de cada componente é detectada pelo detector gerando um espectro (fig. 7), sendo possível identificar os elementos contidos na amostra (Rößiger e Nensel, 2003). Além disso, como a intensidade da radiação emitida é diretamente proporcional à concentração do elemento, a técnica de fluorescência de raios-X também fornece informações quantitativas sobre os elementos da amostra (Nagata *et al.*, 2001).

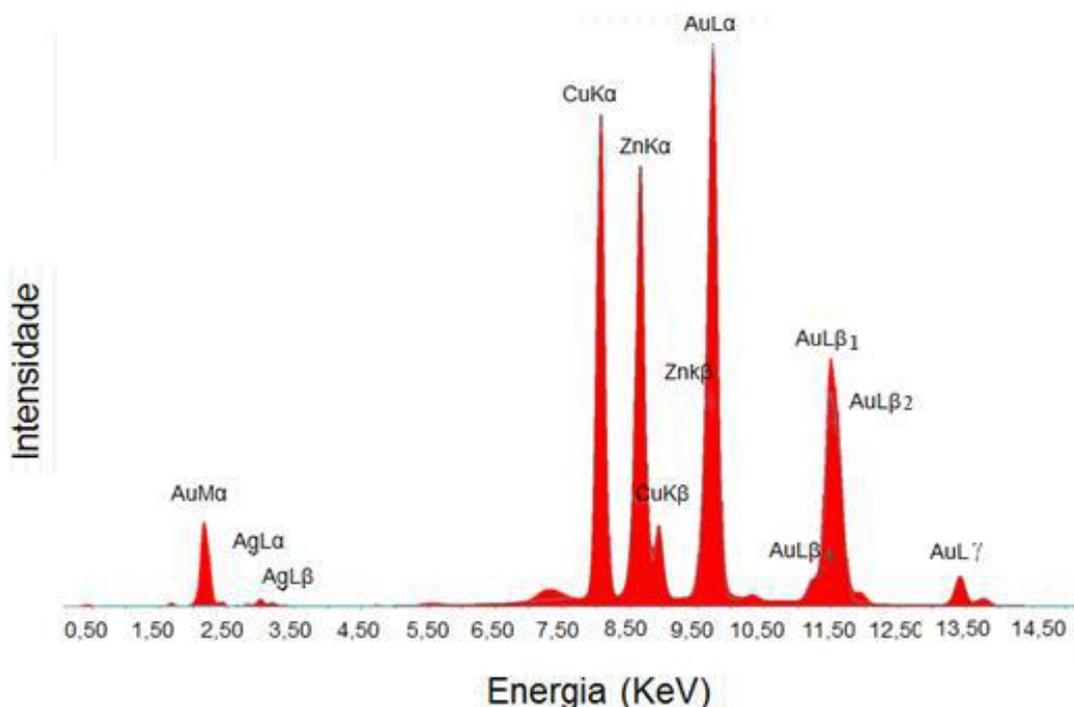


Figura 7 Espectro de uma amostra contendo Au, Zn, Ag e Cu.

De acordo com Salgado (2008), a emissão de raios-X é produzida por bombeamento de elétrons, raios Gama ou por raios-X produzidos por um tubo de raios-X, podendo apresentar espectro contínuo ou de linhas características. A técnica abordada no presente trabalho utiliza o espectro contínuo de emissão, também conhecido como espectro geral, branco ou *Bremsstrahlung*, que representa uma faixa contínua de comprimento de onda, similar à luz branca. Apresenta uma gradativa diminuição da intensidade para comprimentos de onda maiores. O espectro contínuo (fig. 8) aparece quando elétrons de alta energia (velocidade) sofrem desaceleração ao se chocarem com os átomos do anodo do tubo de raios-X, causando uma colisão inelástica.

Um elétron pode sofrer diversas colisões até perder toda a sua energia. O termo alemão *Bremsstrahlung* significa literalmente freamento de radiação. As energias em destaque na figura 8 representam as linhas características do elemento constituinte do anodo que no trabalho em questão é o elemento Ródio.

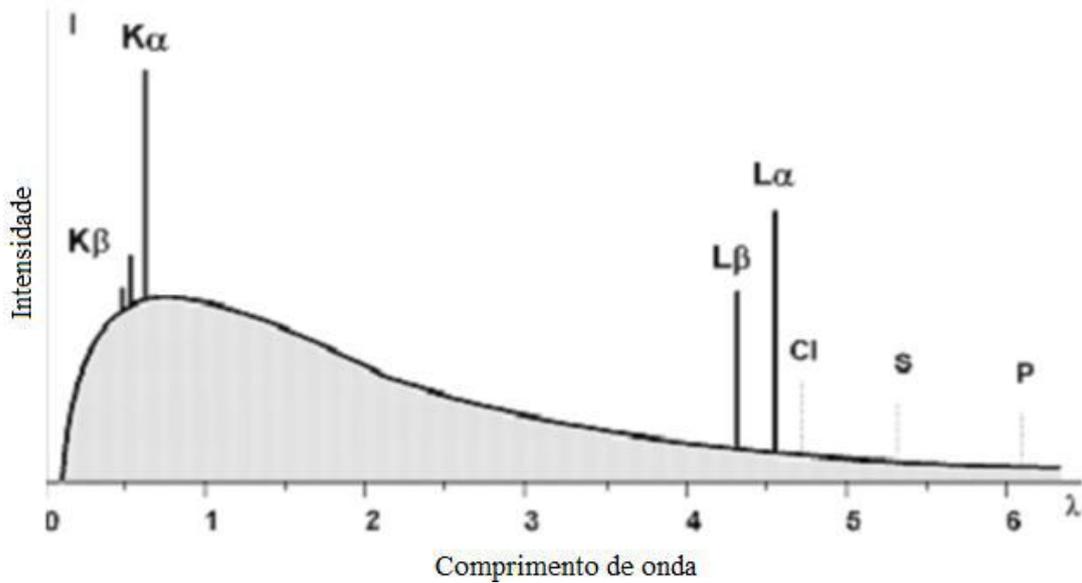


Figura 8 Espectro contínuo apresentando as linhas características do elemento Ródio. (modificada do slide explicativo da Thermo Fisher Scientific de Kurt Juchli)

A energia máxima e a intensidade máxima e a sua posição no espectro depende da voltagem aplicada. Na figura 9 é possível observar como diferentes voltagens geram espectros contínuos diferentes e consequentemente intensidades diferentes.

Quanto maior a voltagem e a intensidade da amperagem, mais intensas serão as linhas no espectro.

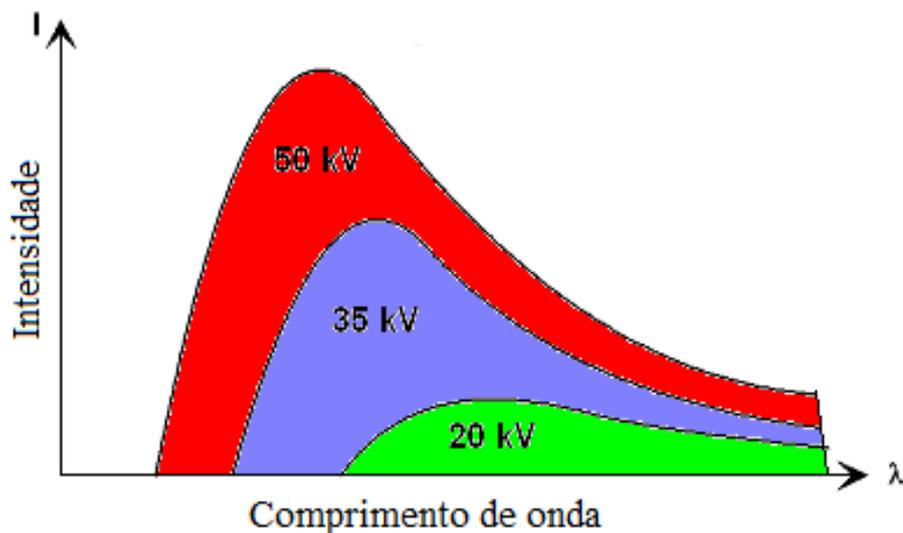


Figura 9 Espectro contínuo para diferentes tipos de voltagens

Por ser uma técnica espectroscópica que envolve elétrons, ela é susceptível a algumas interferências. A principal interferência que ocorre no método de fluorescência de raios-X é o Efeito de Matriz, ou Efeito Interelementar, que basicamente é causado pela absorção ou intensificação do sinal de emissão, por parte dos elementos que compõem a matriz da amostra. Como ligas de ouro são compostas por mais de um elemento, (ouro, prata e cobre tipicamente), as linhas características de alguns elementos podem interferir em outros elementos. Além dessa, a interferência espectral também pode ocorrer e consiste em uma sobreposição de linhas de emissão no espectro de FRX (Nagata *et al.*, 2001), o que pode causar em uma quantificação equivocada, tendo em vista que essa sobreposição aumenta a intensidade de alguns picos.

A emissão de raios-X pode se manifestar como sendo primária ou secundária. A primária é inerente à absorção dos fótons provenientes da fonte primária de raios-X e a secundária é relacionada com a radiação característica emitida por um elemento contido na matriz da amostra (Nagata *et al.*, 2001). Na figura 10 pode-se observar um esquema de como ocorre essa emissão. Os raios-X incidem na amostra e cada elemento emite sua energia característica (fig. 10a). Esta, se for alta o suficiente, pode excitar outros elementos, fazendo com que haja uma emissão secundária (fig. 10b).

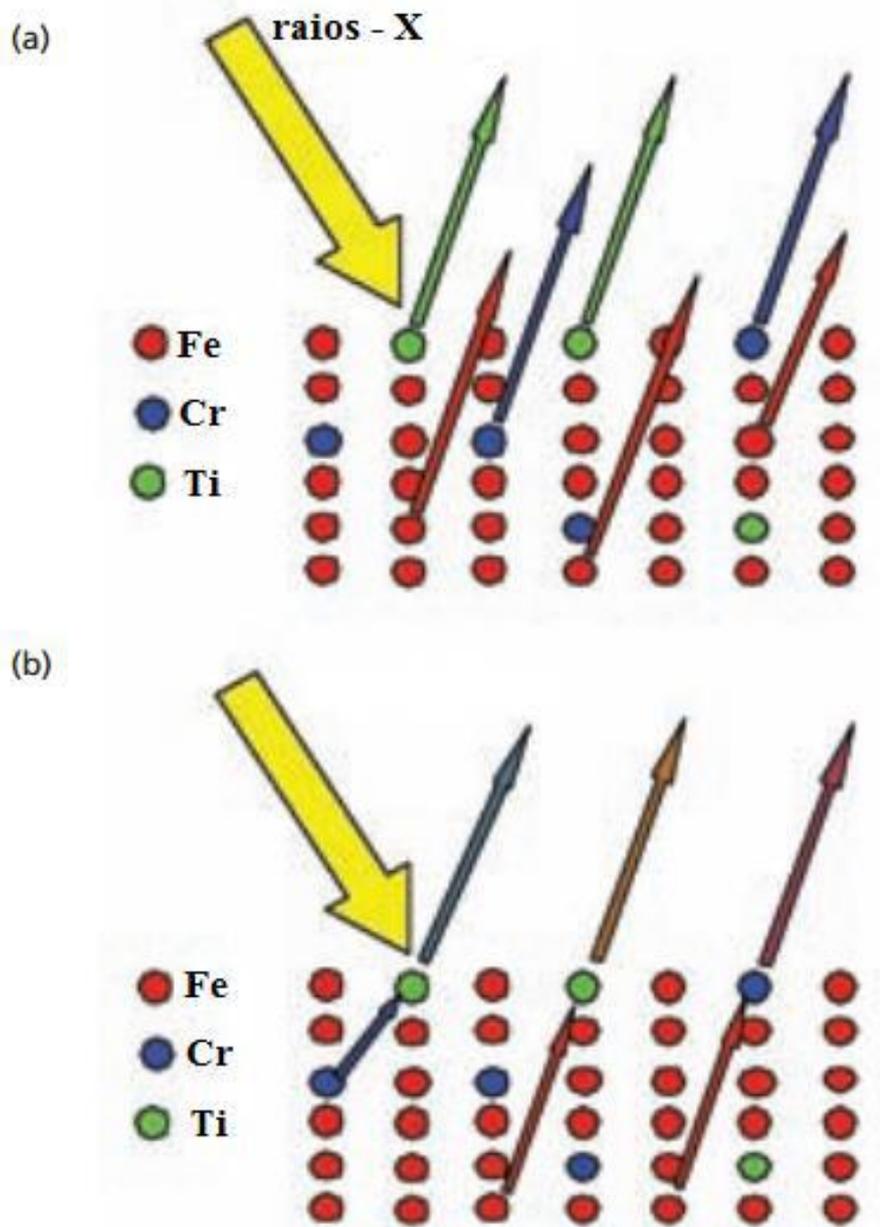


Figura 10 Ilustração da emissão de radiações primária (a) e secundárias (b) considerando os elementos Fe, Cr e Ti. (modificada de Thomsen, 2007)

Na figura 11 é possível observar a distribuição eletrônica e as linhas de transição eletrônica do elemento ouro, foco desse estudo. As linhas de transição são nomeadas de acordo com a transição eletrônica que ocorre. Tratando-se de uma linha K, por exemplo, significa que a transição eletrônica ocorreu de uma linha mais externa para a linha K. O fato de ser α ou β , diz respeito à proximidade da linha de transição.

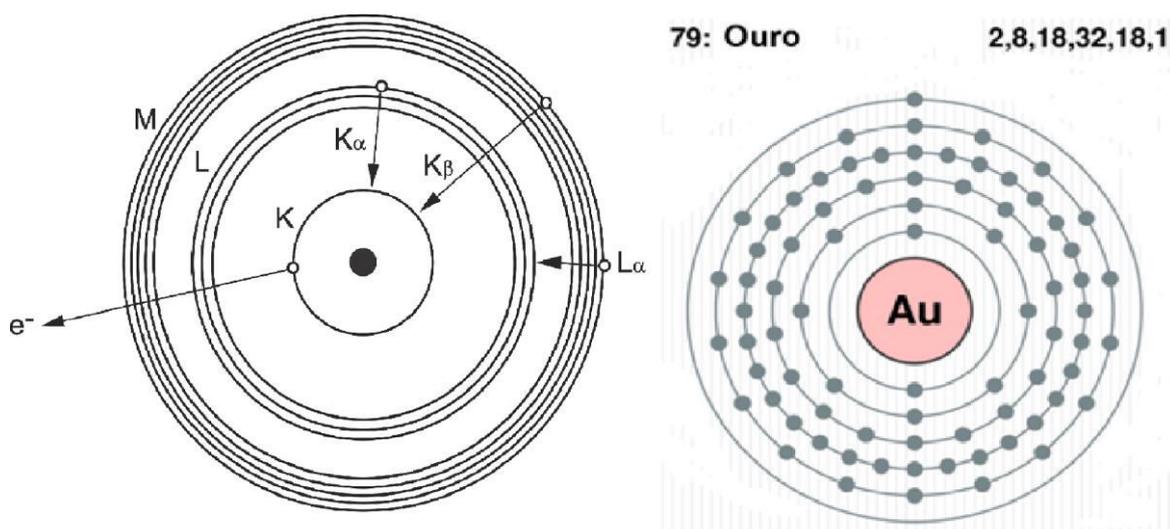


Figura 11 À esquerda, ilustração das transições eletrônicas; à direita, distribuição eletrônica do ouro

4. MATERIAIS E MÉTODOS

O método quantitativo de análise utilizado foi o Método de Parâmetros Fundamentais (FPM – *Fundamental Parameters methods*), que dispensa a necessidade de padrões. A análise do espectro utilizando esse método 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. A quantificação elementar em si é efetuada pelo próprio programa (Orbis Vision), que também comanda o equipamento e não é possível modifica-lo.

Porém, o FPM não é suficiente para determinar quantitativa e qualitativamente a quantidade de ouro existente na amostra, isso porque dependendo das condições analíticas escolhidas, o software fornece dados diferentes não em termos qualitativos, mas quantitativos, ou seja, teores diferentes para um mesmo ponto. Isso a partir de testes preliminares com amostras de referência certificado. Dentre os 68 padrões de ligas de ouro, adquiridos para o projeto, foram analisados 5 materiais de referência certificados da marca *Helmut Fisher* (Tabela 3).

Tabela 3 Composição dos materiais de referência certificados utilizados nas análises

Padrões	Au (%)	Cu (%)	Ag (%)
CBFFB	37,49 ± 0,05	42,85 ± 0,10	19,66 ± 0,05
CBVCQ	58,08 ± 0,05	12,18 ± 0,10	29,74 ± 0,04
CCXEA	74,94 ± 0,04	20,03 ± 0,10	5,03 ± 0,04
CCKHR	95,11 ± 0,03	2,45 ± 0,10	2,44 ± 0,03
CCCTJ	75,08 ± 0,04	9,56 ± 0,10	15,36 ± 0,05

Usualmente, os espectrômetros de fluorescência de raios-X utilizadas nas análises de ouro são de bancada ou portáteis e de baixíssima potência, com um feixe que pode ser colimado, ou seja, tornar a emissão de raios-X que ocorre em todas as direções, em um feixe paralelo incidindo sobre a amostra (Salvador, 2008), de 1 ou 2 mm. Porém, o uso destes colimadores de abertura pode carregar em grande perda de intensidade, e esses equipamentos no geral já são pré-calibrados de fábrica.

O CETEM juntamente com o projeto adquiriu o espectrômetro de micro-fluorescência raios-X por energia dispersiva/comprimento de onda, que permite fazer uma análise em pontos específicos da amostra, tendo em vista que, além dos colimadores de abertura de 1 e 2 milímetros, o aparelho dispõe de uma Óptica Policapilar (Focalizada), que concentra praticamente toda a energia do feixe em um ponto de 30 μm (Fig. 12). Tendo em vista que esse trabalho é voltado para joias, a óptica policapilar é a mais indicada, pois é possível efetuar análises em pontos de solda, verificar heterogeneidade na amostra e analisar peças mais complexas, por exemplo.

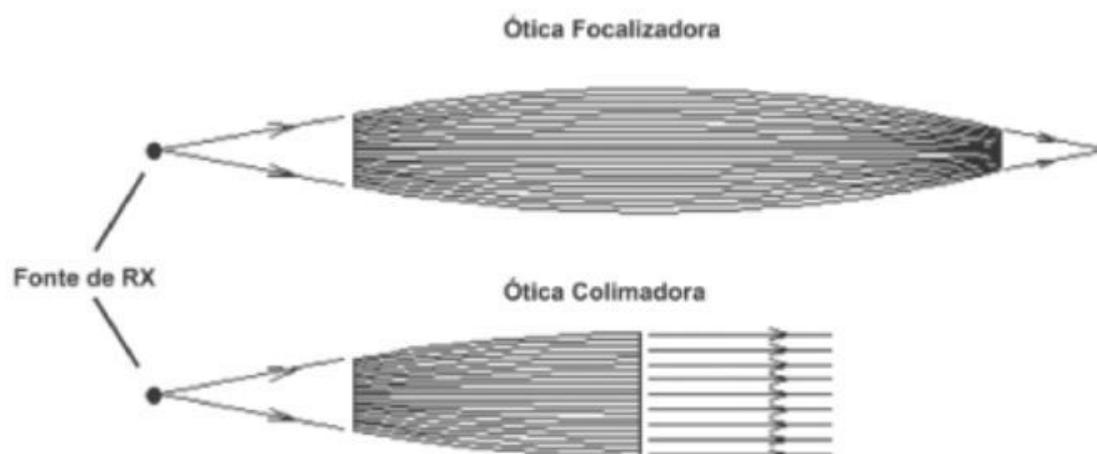


Figura 12 Comparação da optica policapilar (focalizada) e o colimador de abertura (Estrada *et al.* 2005)

Além disso, o espectrômetro utilizado para as análises nesse trabalho é do modelo Orbis PC SDD da empresa EDAX, que emprega o sistema de energia dispersiva (Micro-FRX-SED). Ela é equipada com tubo de raios-x com anodo de Ródio e detector tipo SDD (*silicon drift detector*). As dimensões da câmara de vácuo (altura de 100 mm, largura e profundidade de 270 mm) possibilitam a análise de amostras moderadamente grandes, que ficam posicionadas em cima de uma placa de acrílico (Fig. 13 esquerda). As câmeras de vídeo de 10 e 70 aumentos permitem fácil localização e identificação da área analisada (Fig. 13 direita), dado que a plataforma se move nos 3 eixos (x, y e z).

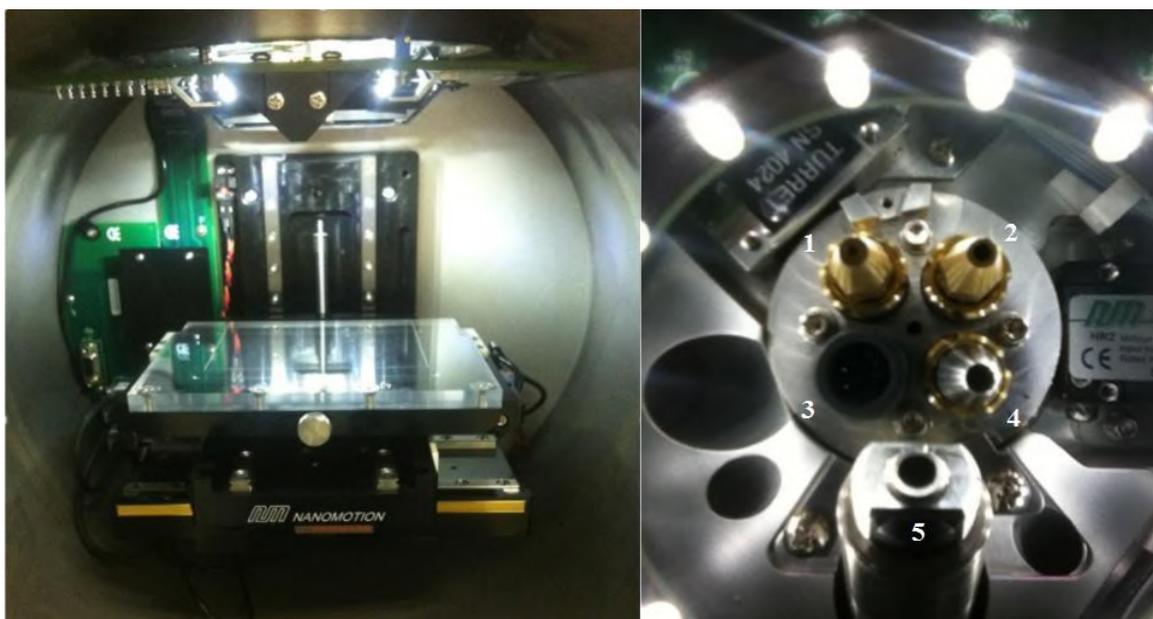


Figura 13 Esquerda Câmara de vácuo com plataforma motorizada. À direita: 1: colimador de abertura de 1 mm; 2: colimador de abertura de 2mm; 3: Câmera de vídeo; 4: opticapolicapilar e; 5: receptor da fluorescência de raios-X

As condições analíticas que podem ser alteradas pelo usuário são: tensão (kV), amperagem da corrente (μA), utilização ou não de filtro primário, *dead time*, *amplification time* e a utilização ou não de vácuo. 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. A corrente aplicada ao sistema (μA) 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 e a intensidade dos picos de fluorescência (eixo y do espectro). Podem-se assumir quaisquer valores entre 10 e 1000 μA . Este parâmetro teve seus valores ajustados automaticamente pelo

software do equipamento visando evitar a saturação do detector. Para isso, foi necessário fixar o valor do *dead time* que é o intervalo de tempo que o detector leva entre a leitura de cada fóton, em 25% do tempo total de análise. *Amplification time* corresponde ao tempo que o detector leva para ler cada fóton, o que influencia diretamente na resolução espectral: quanto maior for o *AmpTime* melhor a resolução do espectro, porém, se essa resolução for alta demais causa uma saturação no detector, que é quando o número de fótons que chega ao detector é maior que o tempo de análise de cada fóton. O equipamento possui 6 opções de *AmpTime*, 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, e do 0,5 por ter uma resolução muito baixa. Na Figura 14 é possível observar como alteração desse parâmetro altera a aparência do espectro, aumentando a definição do gráfico e a intensidade dos picos;

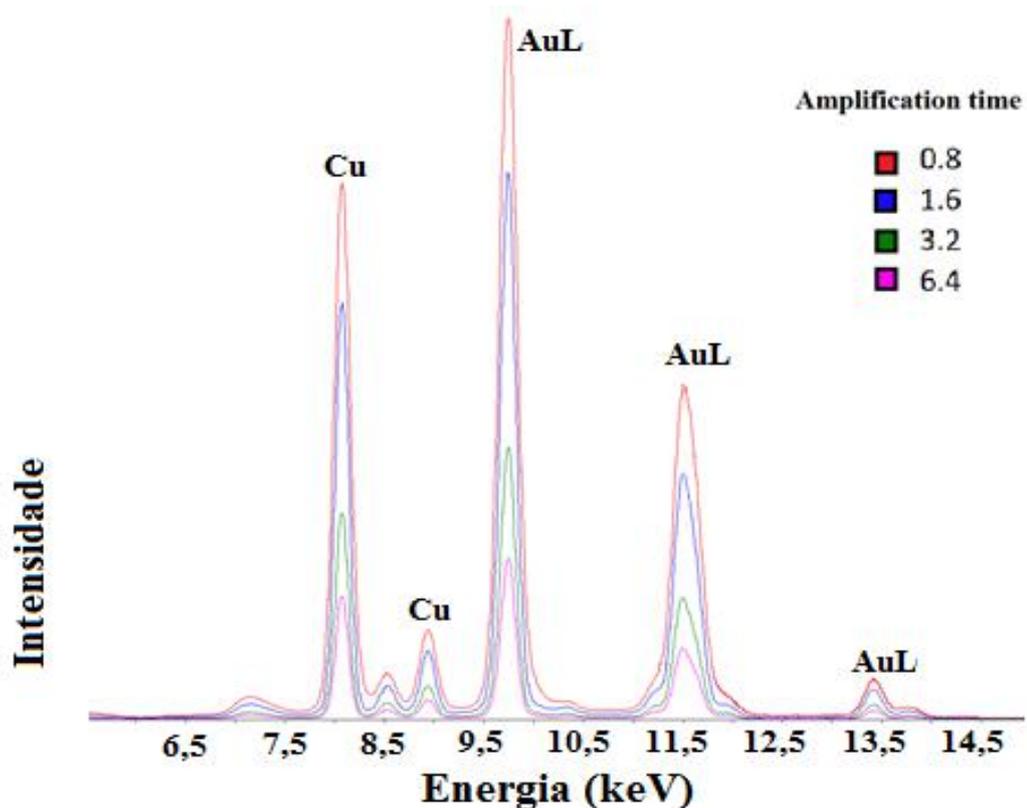


Figura 14 Gráficos comparativo dos valores do amplification time

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.

A utilização ou não de vácuo faz-se necessária, tendo em vista de que há uma melhora significativa na análise pois as linhas do elemento Argônio (Ar) é na mesma região da prata, o que dificultaria na quantificação da prata, que é um elemento de interesse e está contido na amostra. Na Tabela 4 é possível fazer a comparação dos teores de ouro e dos outros elementos em análises realizadas com vácuo e sem vácuo.

Tabela 4 Teores analisados com e sem vácuo na mesma condição analítica

Sem vácuo		Com vácuo	
Elementos	Teores em %	Elementos	Teores em %
Ag	21.20	Ag	15.90
Cu	8.98	Cu	9.37
Au	69.81	Au	74.73

As análises foram realizadas no espectrômetro de fluorescência de raios-X por dispersão de energia (Fig. 15). As condições de análise foram ajustadas com a execução de diversos experimentos, variando os principais parâmetros e posterior comparação dos resultados. Em seguida, foram realizadas três séries de repetições variando apenas o tempo de análise para verificar qual seria o melhor intervalo de tempo para análise. Após a otimização de todos os parâmetros, foi realizado um teste para verificar a constância do método, realizando análises em 3 pontos aleatórios, dez vezes em cada ponto. Com os todos os parâmetros determinados e constância do método verificada, foi efetuado um mapeamento da amostra para certificar que o padrão utilizado para análise é de fato homogêneo.



Figura 15 Microfluorescência de raios-X utilizada para realizar as análises

5. RESULTADO E DISCUSSÕES

Inicialmente buscou-se otimizar o tempo utilizando as condições analíticas com a orientação do fabricante ($kV = 50$; $\mu A = 300$; $t = 200$ s; amp time 1,6 ms; ótica policapilar; utilização de vácuo e filtro Al 25) e variando apenas o tempo, foi possível fazer uma tréplica de análises, efetuando 10 análises em cada intervalo de tempo (os valores plotados no gráfico da figura 13 correspondem a uma média) e verificar qual seria o menor tempo possível para efetuar as análises

É possível observar na figura 13 que o desvio padrão apresenta uma diminuição substancial entre 30 e 120 s, até atingir o menor desvio padrão e apresentar uma relativa constância em 150 s. Adotou-se, portanto, o valor de 150 s como o melhor tempo para efetuar as análises, visando tornar o método mais ágil.

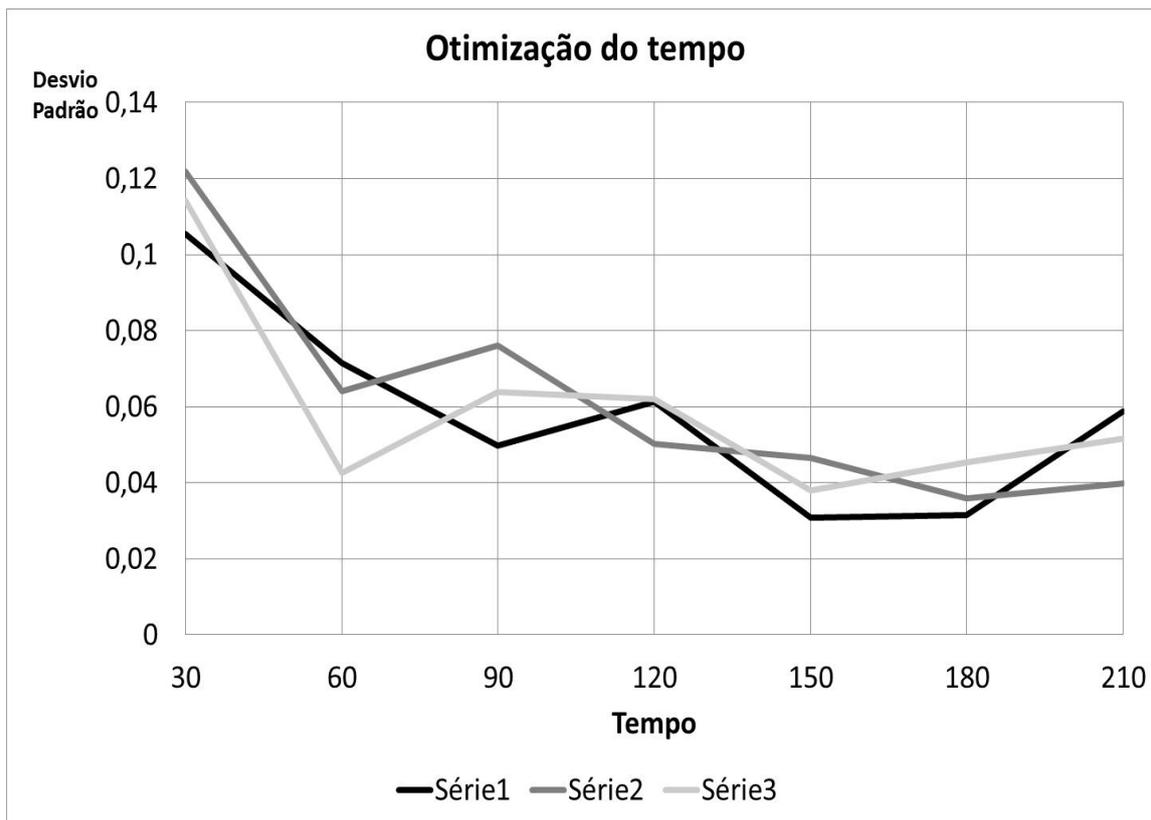


Figura 16 Otimização do tempo correlacionado com o desvio padrão dos erros analíticos nas réplicas das análises

Como as análises são efetuadas em uma escala micrométrica, é necessário verificar se a amostra é homogênea nessa escala, mesmo tratando-se de um material de referência certificado. Para isso, foram feitas análises em 24 pontos distribuídos homogeneamente na amostra, resultando no gráfico da figura 14, onde é possível observar uma pequena variação aceitável, correspondente ao erro esperado da análise. A linha horizontal corresponde ao teor do padrão de ouro de 75,08%. O desvio padrão dos valores foi de 0,100 para os resultados analisados de ouro, com isso pode-se concluir que nessa escala de análise podemos considerar o padrão homogêneo pois é um erro muito pequeno e aceitável.

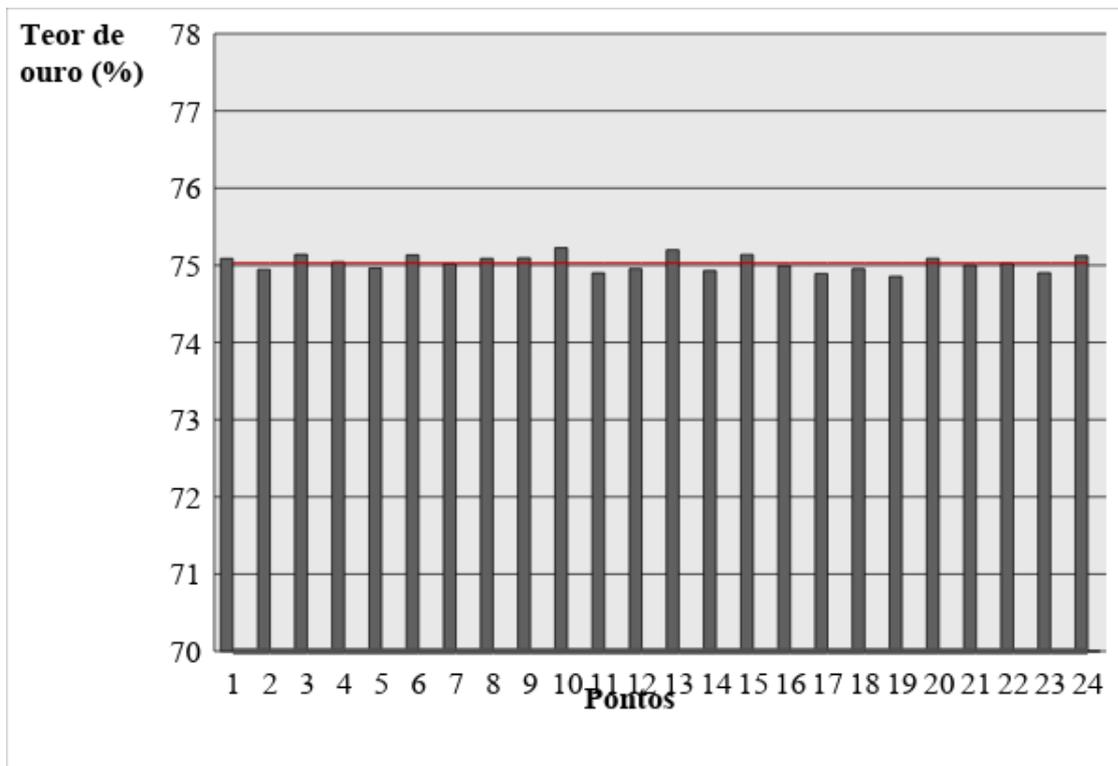


Figura 17 Comparação dos teores de ouro (% em massa atômica) em 24 pontos espalhados pela amostra homogeneamente.

Após otimizar o tempo de análise e verificar que o padrão era homogêneo, é necessário certificar-se de que o aparelho é estável o suficiente para efetuar as análises, ou seja, se as análises forem realizadas em um mesmo ponto, os resultados vão flutuar em torno de um valor bem próximo, com o menor desvio padrão possível. Para isso, foram efetuadas análises em 3 diferentes pontos de um mesmo padrão, sendo que em cada ponto foi analisado 10 vezes com as mesmas condições analíticas. Como pode-se observar, no gráfico da Figura 15, ocorre uma pequena variação nos valores de cada análise, com isso foi possível calcular um desvio padrão de 0,0385. Por ser um valor muito baixo, podemos afirmar que é aceitável e considerar que, tanto o método quanto o equipamento são robustos e estáveis o suficiente para ser utilizado como rotina no laboratório.

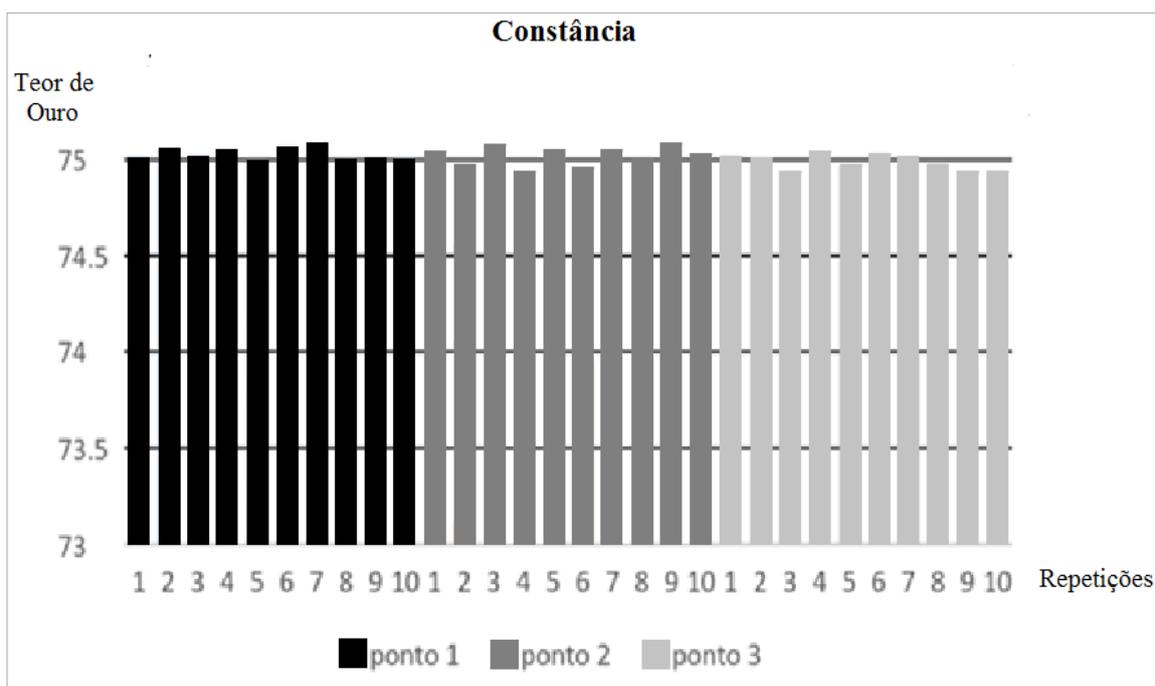


Figura 18 Teores de ouro em 3 pontos diferentes da amostra efetuando 10 repetições em cada ponto

Com a certeza de que o método é estável, o padrão é homogêneo na escala de análise e o tempo estabelecido, o próximo passo foi variar os parâmetros analíticos para verificar qual seria a melhor condição. Para isso, foram efetuadas análises variando-se a voltagens de 25, 30, 35, 40, 45 ou 50 kV; utilização ou não do filtro primário de Alumínio (25 μ m); *amplification time* de 0,8, 1,6, 3,2 ou 6,4; a amperagem (μ A) variando de acordo com o valor fixo de *dead time* igual a 25% e a utilização ou não de vácuo. Na Tabela 5 observam-se os valores obtidos nas análises, a partir dos quais é possível calcular o erro (valor encontrado – valor real). Os valores obtidos a partir das análises realizadas sem vácuo não foram ilustradas, tendo em vista que eram valores muito baixos, sem nem chegar próximo ao valor real como é possível observar na figura 12. Para esse teste, foi utilizado o material de referencia CCCTJ com composição igual a 75,08% Au, 15,36% Ag e 9,56% Cu (Tab. 1).

Tabela 5 Condições analíticas testadas

Condição analítica			Teores (%)		
Voltagem (kV)	<i>amplificationtime</i> (miliseg)	Amperagem (μ A)	AuL	AgL	CuK
25	0,8	1000	75,71	15,36	8,93
	1,6	1000	75,89	15,07	9,04
	3,2	540	75,95	15,21	8,85
	6,4	145	76,17	14,97	8,86
30	0,8	1000	75,51	15,40	9,08
	1,6	885	75,81	15,03	9,16
	3,2	450	75,87	15,16	8,98
	6,4	240	76,01	14,98	9,01
35	0,8	1000	76,04	15,16	8,79
	1,6	690	76,55	14,57	8,87
	3,2	355	76,01	14,88	8,69
	6,4	185	76,67	14,63	8,70
40	0,8	1000	75,85	15,27	8,87
	1,6	725	76,30	14,75	8,95
	3,2	290	76,44	14,83	8,73
	6,4	170	76,93	14,34	8,73
45	0,8	980	75,44	15,36	9,20
	1,6	630	76,15	14,70	9,15
	3,2	240	76,09	14,89	9,02
	6,4	120	76,22	14,77	9,01
50	0,8	1000	75,23	15,56	9,20
	1,6	545	75,94	14,87	9,18
	3,2	230	76,14	14,91	8,95
	6,4	130	76,31	14,70	8,99

Os valores em destaque na tabela 4 foram os que apresentaram erro menor que 0,7, levando em consideração apenas o teor de ouro. Nos gráficos da figura 12 é possível ver a variação dos teores de ouro de acordo com as condições analíticas. Levando em conta o valor real de ouro na amostra de 75,08% (linha azul), é possível observar que as análises feitas sem o filtro não alcançaram esse teor, ficando bem abaixo do esperado; já os valores com filtro apresentam uma variação menor e os valores são bem próximos ao real.

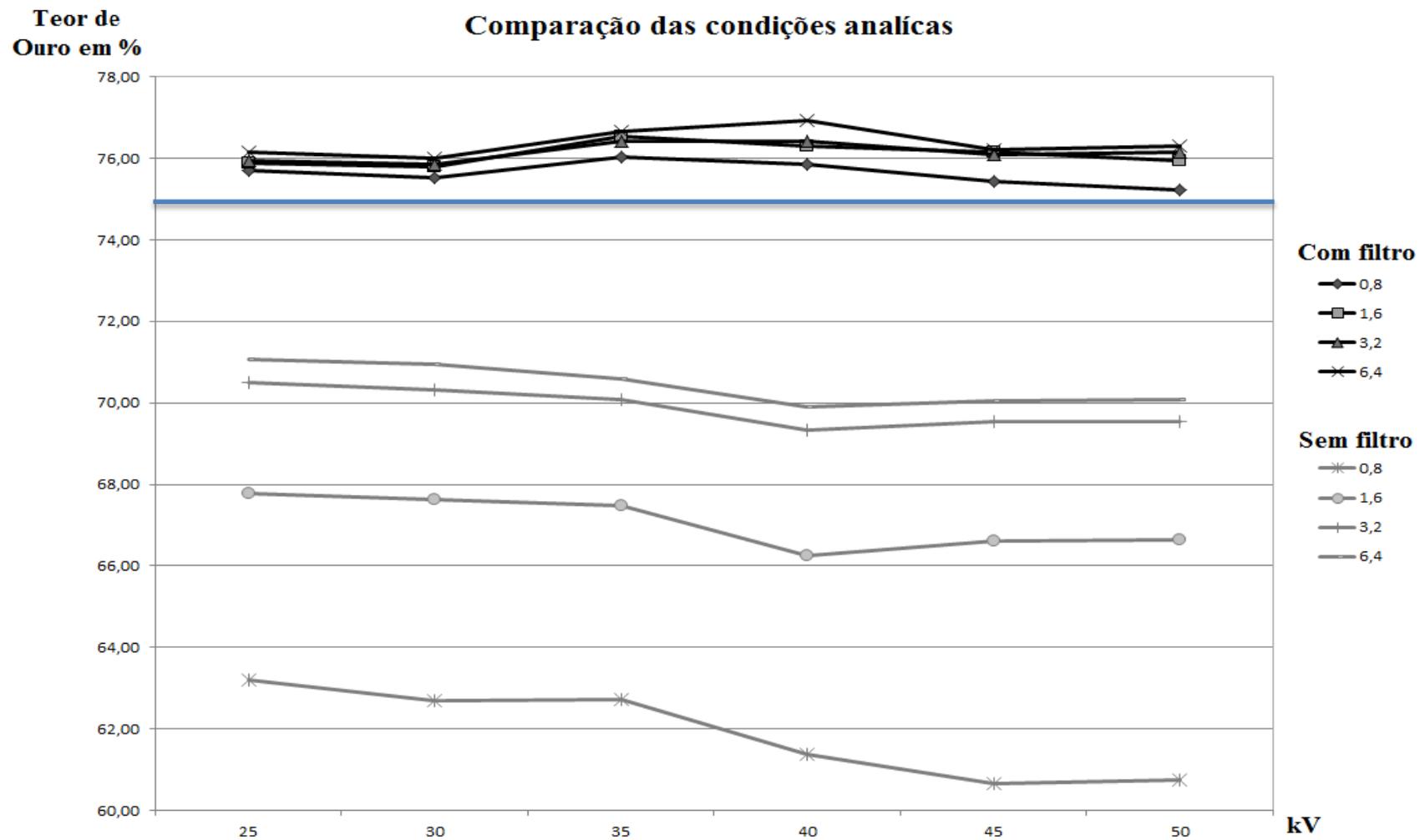


Figura 19 Teor de ouro em cada análise, de acordo com a variação do *Amplification time* e a utilização ou não do filtro.

As condições em destaque na tabela 5 foram repetidas em padrões com teores variados de ouro para verificar qual poderia ser a condição ideal para análise. A condição que apresentou menor erro em relação ao teor de ouro para todos os padrões foi considerada como sendo a melhor condição analítica. Pode-se observar na tabela 6 que a condição de 50kV, *amplification time* de 0,8 (miliseg) e a utilização do filtro de Alumínio, foi a que apresentou menor erro para as 4 amostras, portanto, foi considerada como sendo a melhor condição.

Tabela 6 Análises de padrões com teores de ouro variado

Melhores condições			Amostras			
Voltagem (kV)	<i>Amplification time</i> (miliseg)	Elementos (%)	CBFFB	CBVCQ	CCXEA	CCKHR
25	0,8	Ag	19,40	30,78	5,44	2,56
		Cu	41,51	11,20	18,93	2,41
		Au	39,09	58,02	75,63	95,03
	erro		1,60	-0,06	0,68	-0,08
30	0,8	Ag	19,48	30,70	5,41	2,57
		Cu	41,75	11,36	18,99	2,38
		Au	38,77	57,94	75,60	95,05
	erro		1,28	-0,14	0,65	-0,06
45	0,8	Ag	18,33	30,83	5,44	2,60
		Cu	42,58	11,42	19,16	2,42
		Au	39,10	57,75	75,40	94,98
	erro		1,61	-0,33	0,45	-0,13
50	0,8	Ag	19,5	30,83	5,35	2,58
		Cu	42,08	11,41	19,18	2,41
		Au	38,45	57,76	75,47	95,02
	erro		0,96	-0,32	0,52	-0,092

6. CONCLUSÕES

Mesmo não tendo a mesma acurácia e precisão da copelação, a técnica de análise de Au através de espectrometria por FRX mostrou-se robusta quando utilizada com o método de parâmetros fundamentais, ou seja, sem previa calibração do aparelho. A partir das análises foi possível determinar as melhores condições analíticas, visando rapidez e resultados razoáveis. Com isso, chegamos à conclusão de uma voltagem de 50 kV, amperagem 1000 μ A, utilização do filtro, amplification time de 0,8 miliseg e utilização do vácuo, seriam as melhores condições para determinar o teor de ouro em joias.

De acordo com as análises realizadas e os gráficos apresentados, a diferença observada entre os valores obtidos e os valores reais dos materiais analisados são pequenos (Tab. 7), considerando que é um ensaio sem prévia calibração do equipamento e com a utilização do método de parâmetros fundamentais sem padrões, ou seja, calibrando-se o equipamento, é possível obter um resultado ainda mais exato. Como trabalhos futuros, pretende-se melhorar o método com a calibração do equipamento e futuramente fazer com que o laboratório de pesquisa gemológico no CETEM seja acreditado e este se torne um ensaio padrão para análise não destrutiva de teor de ouro em joias.

Tabela 7 comparação dos teores reais e dos teores analisados com a condição analítica otimizada

Elementos	Teores analisados %	Teores reais %
Au	75,23	75,08
Ag	15,56	15,36
Cu	9,20	9,56

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BRILL, M.; W. C. Heraeus; Analysis of carat gold. **Gold technology**, Hanau, Germany, v. 22, p. 10, 1997.
- BRILL, M.; WIEDEMANN, K. -H. Determination of gold in gold jewellery alloys by ICP spectrometry. **Gold Bulletin**, v. 25, n. 1, p. 13-26, 1992.
- BUTT, Charles R. M.; HOUGH, Robert M. Why gold is valuable. **Elements**, jornal article, v. 5, n. 5, p. 277-280, 2009.
- CORTI, C. W. Assaying of gold jewellery—Choice of technique. **Gold Technology**, world gold council, London, England, v. 32, p. 20-30, 2001.
- ESTRADA, Najla Maroun.; GARRIDO Francisco Manoel dos S.; MEDEIROS, Marta Eloisa.; MACHADO, Sérgio de Paula. Química Combinatória de Materiais com Análise por Microdifração de Raios X. Primeira Parte: Fundamentos. **Química Nova**, v. 28, n. 4, p. 670, 2005.
- FREYSSINET, P.; BUTT, C. R. M.; MORRIS, R. C.; PIANTONE, P. Ore-forming processes related to lateritic weathering. In: **CSIRO Exploration and Mining, Kensington., editor/s. Economic Geology 100th Anniversary volume**; 2005; 2005. 681-722.
- HASUI, Yociteru.; CARNEIRO, C. D. R.; ALMEIDA, de F. F. M.; BARTORELLI, A. Geologia do Brasil. **São Paulo, SP: Beca**, 2012.
- HOUGH, Robert M.; BUTT, Charles R. M.; FISCHER-BÜHNER, Jörg. The crystallography, metallography and composition of gold. **Elements**, jornal article, v. 5, n. 5, p. 297-302, 2009.
- <http://www.amagold.com.br/pt-br/para-o-consumidor/o-que-e-o-quilate-do-ouro>
(acessado em 22 de novembro de 2017)
- <http://www.kitco.com/charts/livegold.html> (acessado em 24 de abril de 2017)
- JOTANOVIĆ, A.; MEMIĆ, M.; SULJAGIĆ, Š.; HUREMOVIĆ, J. Comparison of x-ray fluorescent analysis and cupellation method for determination of gold in gold jewellery alloy. **Glasnik hemičara i tehnologa Bosne i Hercegovine**, Bulletin of the chemists and technologists of Bosnia and Herzegovina, v. 38, p. 13-18, 2012.
- JURADO-LÓPEZ, A.; DE CASTRO, Luque; PÉREZ-MORALES, R. Application of energy-dispersive X-ray fluorescence to jewellery samples determining gold and silver. **Gold Bulletin**, v. 39, n. 1, p. 16-21, 2006.

- NAGATA, Noemi.; BUENO, Maria Izabel M. S.; PERALTA-ZAMORA, Patricio G. Métodos matemáticos para correção de interferências espectrais e efeitos interelementos na análise quantitativa por fluorescência de raios-X. **Química Nova**, v. 24, n. 4, p. 531-539, 2001.
- PALME, Herbert; O'NEILL, H. St C. Cosmochemical estimates of mantle composition. **Treatise on geochemistry**, Elsevier, v. 2, p. 568, 2003.
- PANDOLFO, Felipe Grazziotin. Análise modal de materiais compósitos. (Dissertação de mestrado, Universidade de Caxias do Sul) 2014.
- RÖßIGER, Volker; NENSEL, Bernhard. Non destructive analysis of gold alloys using energy dispersive X-ray fluorescence analysis. **Gold Bulletin**, v. 36, issue. 4, p. 125-137, 2003.
- SALVADOR, Vera Lúcia Ribeiro. Introdução à técnica de espectrometria de fluorescência de raios X. **Apostila de curso. SHIMADZU do Brasil. Disponível em:** <http://www.labmac.enq.ufsc.br/materialdidatico/Teicas_instrumentais/MATERIALDIDATICO2007TENICAS/APOSTILAFRX.pdf>.
- THOMSEN, Volker. Basic fundamental parameters in X-ray fluorescence. **SPECTROSCOPY**, v. 22, n. 5, p. 46, 2007.
- USGS (2017) United States Geological Survey Minerals Information publications <https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/gold> (acessado em 24 de abril de 2017)
- WÄLCHLI, Walo. Touching precious metals. **Gold Bulletin**, v. 14, Issue. 4, p. 154-158, 1981.
- WALSHE, John L.; CLEVERLEY, James S. Gold deposits: Where, when and why. **Elements**, journal article, v. 5, n. 5, p. 288-288, 2009.
- WGC (2017) World Gold Council www.gold.or (acessado em 24 de abril de 2017)