

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE CIÊNCIAS DA TERRA
CURSO DE GEOLOGIA**

AGDA MARINA MAGNANI

**ANÁLISE COMPARATIVA ENTRE RUBIS SINTÉTICOS E NATURAIS
APLICANDO MÉTODOS ANALÍTICOS NÃO DESTRUTIVOS**

CURITIBA

2024

AGDA MARINA MAGNANI

**ANÁLISE COMPARATIVA ENTRE RUBIS SINTÉTICOS E NATURAIS APLICANDO
MÉTODOS ANALÍTICOS NÃO DESTRUTIVOS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao
Curso de Geologia da Universidade Federal do
Paraná como requisito parcial à obtenção do grau
de Bacharel em Geologia.

Orientadora: Profa. Dra. Ariadne Borgo

Coorientadora: Geóloga Juliana de Jesus Costa

CURITIBA

2024

AGRADECIMENTOS

Uma graduação em Geologia não se faz do dia para a noite, muito pelo contrário. Se faz em diversos dias cansativos e noites em claro, porém isso nunca tornou o processo menos gratificante. Mesmo esses anos não representando nada na escala de tempo geológica, não posso ser menos grata pelas pessoas - e pedras, no melhor sentido possível - que encontrei no meio do caminho. Aqui tento, sabendo que vou falhar, expressar um pouco da gratidão a todos que me metamorfosearam ao longo desse processo.

Assim, sigo.

À Universidade Federal do Paraná e, em especial, ao Departamento de Geologia e todo o seu corpo docente, pelo apoio na construção do pensamento geológico.

Ao Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR e aos técnicos, por todo o suporte ao longo deste trabalho.

A Cláudio Liccardo, por ceder boa parte das amostras usadas nesta pesquisa e, inclusive, lapidar uma delas especialmente para esse fim.

À minha orientadora, Ariadne Borgo, pelo acompanhamento e instrução, não só durante a realização deste trabalho como ao longo de boa parte da graduação.

À minha coorientadora, Juliana de Jesus Costa, por acompanhar o andamento desse projeto de perto e não desistir de mim, mesmo quando eu queria desistir.

A Augusto Gonçalves Nobre pela disposição e auxílio na interpretação dos dados da espectroscopia Raman.

Aos demais geólogos que, dentro ou fora da academia, marcaram positivamente meu caminho profissional: Adalberto de Souza, Marcos Guarda, Pedro, Vogt, Zuleika Valaski, Eduardo Hindi, Luís Gustavo de Castro, Guilherme Hoerlle, Carlos Eduardo de Mesquita Barros, Fernando Mancini, Eduardo Salamuni.

À minha mãe e ao meu pai, Janete e Dário, por sempre me apoiarem. Mãe, com você aprendi tudo que sei de força e determinação. Pai, você me mostrou a importância do trabalho e que a distância não diminui o afeto. Espero continuar orgulhando vocês até o fim dos tempos.

À minha irmã, Ana Magda, que me ensinou mais coisas do que eu ensinei para ela. Por ser gentil, intensa e carismática mesmo com uma irmã tão ranzinza do lado.

Aos meus sobrinhos, Vicente e Felipe, por terem a leveza e a rapidez que só as crianças têm. Que vocês conquistem o mundo com bondade e alegria.

A Luiz Fernando, pelo amor e companheirismo, pelos olhos brilhantes e atentos que escutam minhas aventuras e pelas galáxias de alegria que só você me faz sentir. Obrigada também, por nunca faltar com carinho e zelo.

Aos meus amigos cientistas da terra, com os quais compartilho interesses peculiares, histórias incríveis e risadas e choros intensos. Pontuo, especialmente, Giuliane e Jeasy, os *melhores mapeadores de drenagem* que já trabalhei e os amigos que fiz morada desde o primeiro semestre do curso. Não poderia esquecer também do Bento, do Brita, do Bruno, da Celeste, da Eduarda, do Fabrício, da Flávia, do Francisco, do Fred, da Gabrielle, do Guilherme, do Hugo, da Jaísa, do João Pedro, do João Victor, da Johana, do Júlio, do Jun, da Liza, do Leonardo, do Maciel, da Mirian, da Mariana, do Robson e da Talita.

Às minhas amigas que talvez não entendam de cosmogeoquímica ou ciclos de Wilson, mas estavam sempre por perto para me acolher: Beatriz Ramiro Calegari, Beatriz Ribeiro Pierin, Bruna Suzuki, Caroline Martins Lacerda, Helena Tavares, Laura Nunes Figueiredo, Liz Mendes Leonel e Luana Sypczuk Ianhez.

À Euris pela companhia, ronronos e miados.

À natureza que se manifesta em cada rocha, bicho, planta e fungo que encontrei, cada rio que me molhei, cada morro que subi, cada chuva que dancei e cada terra que senti embaixo dos pés. Agradeço por ser a força que mantém o fogo correndo pelas minhas veias.

E, por fim, mas não menos importante, à Agda do passado, por ter trilhado descalço um caminho pedregoso e áspero sem ter desistido; à Agda do presente, por viver e sentir o máximo que pode; e à Agda do futuro, por tudo o que virá. Enfim, você sabe o quanto a admiro.

*"I find comfort in the sound and the shape of the heart
How it echoes through the chest from under the ground
As the hills turn into holes, I fill them with gold
Heavy stones fear no weather"*

Of Monsters and Men

RESUMO

A diferenciação entre rubis naturais e sintéticos é crucial no mercado de gemas, onde a identificação precisa e rápida é fundamental para a valorização e comercialização, além de auxiliar as autoridades no processo de investigações criminais, como fraude e lavagem de dinheiro. Técnicas analíticas não destrutivas desempenham um papel essencial nesse processo, permitindo a análise das gemas sem causar danos. Entre as principais abordagens, destacam-se a microscopia ótica e a microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de energia dispersiva (MEV-EDS). A utilização de amostras de natureza conhecida e comparação de resultados com amostras de natureza desconhecida permite a elaboração de padrões de distinção da natureza dos materiais de maneira prática e eficiente. A identificação de inclusões, padrões de partição e composição química da gema, além de feições indicativas de gemas naturais que passaram por tratamentos, faz com que o uso combinado de microscopia ótica e MEV-EDS configurem uma abordagem robusta para a diferenciação de rubis, com aplicação recomendada para a gemologia, o comércio de pedras preciosas e para fins forenses.

Palavras-chave: Rubis naturais, rubis sintéticos, gemologia forense.

ABSTRACT

The differentiation between natural and synthetic rubies is crucial in the gemstone market, where precise and rapid identification is essential for valuation and commercialization, as well as aiding authorities in criminal investigations, such as fraud and money laundering. Non-destructive analytical techniques play a key role in this process, allowing for the analysis of gemstones without causing damage. Among the main approaches are optical microscopy and Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive Spectroscopy (SEM-EDS). The use of known nature samples and the comparison of results with unknown nature samples allow for the creation of distinction patterns for the nature of materials in a practical and efficient manner. The identification of inclusions, partition patterns, and the chemical composition of the gemstone, as well as features indicative of natural gemstones that have undergone treatments, make the combined use of optical microscopy and SEM-EDS a robust approach for the differentiation of rubies, with recommended applications for gemology, the precious stone trade, and forensic purposes.

Keywords: Natural rubies, synthetic rubies, forensic gemology.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Ilustração de alguns hábitos de cristais de coríndon.....	3
Figura 2: Padrão de partição do coríndon	4
Figura 3: Principais produtores de rubis em 2005.	7
Figura 4: Diagrama esquemático de um forno Verneuil.	8
Figura 5: Processo de <i>flux-healing</i> em fraturas de rubi.	10
Figura 6: A) Tipos de lapidação e B) partes de uma gema lapidada.....	11
Figura 7: Fluxograma dos processos do trabalho.	14
Figura 8: Amostras utilizadas no estudo.....	16
Figura 9: A e B) Fotomicrografias da amostra G01 em luz transmitida e polarizadores paralelos.....	18
Figura 10: A e B) Fotomicrografia da amostra G02, em luz transmitida e polarizadores paralelos.....	18
Figura 11: A e B) Fotomicrografia da amostra G03, em luz transmitida e polarizadores paralelos.....	19
Figura 12: Fotografias da amostra G04.	19
Figura 13: A e B) Fotomicrografia da amostra G04, em luz transmitida e polarizadores paralelos.....	20
Figura 14: A e B) Fotomicrografia da amostra G05, em luz transmitida e polarizadores paralelos.....	20
Figura 15: A e B) Fotomicrografia da amostra G06, em luz transmitida e com polarizadores paralelos.	21
Figura 16: Fotomicrografia da amostra P43.	21
Figura 17: Fotomicrografia da amostra G01 e resultado do espectro de EDS.	22
Figura 18: Fotomicrografia da amostra G02 e resultados dos espectros de EDS.	23
Figura 19: Fotomicrografia da amostra G03 e resultados dos espectros de EDS.	24
Figura 20: Fotomicrografia da amostra G04 e resultados dos espectros de EDS.	25
Figura 21: Fotomicrografia da amostra G05 e resultados dos espectros de EDS.	26
Figura 22: Microfotografias da amostra G06 e resultado do espectro de EDS.	27
Figura 23: Fotomicrografia da amostra J01 e resultado do espectro de EDS.	28
Figura 24: Fotomicrografia da amostra J02 e resultado do espectro de EDS.	29
Figura 25: Fotomicrografia da amostra J03 e J04 e resultado do espectro de EDS.	30
Figura 26: Fotomicrografia da amostra P43 e resultado do espectro de EDS.....	31
Figura 27: Gráficos de Espalhamento Raman das amostras. Laser com comprimento de onda em 633nm.	33
Figura 28: Gráfico de Espalhamento Raman das amostras. Laser com comprimento de onda em 532nm.	34
Figura 29: Feições de fluxo residual em rubis tratados. A) Amostra G06 e B) Rubi Mong Hsu de Myanmar	37
Figura 30: Comparação entre os padrões de partição observados na amostra G03 em A) microscopia ótica e B) Microscopia Eletrônica de Varredura.....	38

Figura 31: Comparação entre gráficos de Espalhamento Raman de comprimento de onda 532nm em rubis naturais.	40
Figura 32: Comparação entre gráficos de Espalhamento Raman de comprimento de onda 532nm em rubis sintéticos.	41
Figura 33: Sugestão de fluxo de trabalho, com emprego de microscopia ótica e MEV-EDS, para a distinção de rubis naturais e sintéticos.	43

LISTA DE QUADROS

Quadro 1: Propriedades físicas dos coríndons. Fonte: Schumman, 1995.....	4
Quadro 2: Nomenclatura e descrição das amostras.....	15
Quadro 3: comparação das características e resultados analíticos das amostras. ...	35

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. OBJETIVO	2
1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	2
2. REVISÃO TEÓRICA	3
2.1. RUBI	3
2.2.1. Formação, depósitos e produção mundial	5
2.1.2. Exemplares sintéticos, imitações e tratamentos	7
2.1.3. Rubis gemológicos e lapidação	10
2.2. MÉTODOS ANALÍTICOS	12
2.2.1. Microscopia ótica	12
2.2.2. Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia de Dispersão de Energia (MEV-EDS).....	13
2.2.3. Espectroscopia Raman.....	13
3. MATERIAL E MÉTODOS	14
3.1. Microscopia ótica	16
3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura e EDS	17
3.3. Espectroscopia Raman	17
4. RESULTADOS	17
4.1. MICROSCOPIA ÓTICA.....	17
4.2. MEV-EDS.....	22
4.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN	31
5. DISCUSSÃO	35
5.1. Microscopia ótica	35
5.2. Microscopia eletrônica de Varredura e EDS	37
5.3. Espectroscopia Raman	39
5.4. Utilização combinada das técnicas analíticas	41
6. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES.....	45
REFERÊNCIAS	46

1. INTRODUÇÃO

As gemas naturais, também conhecidas popularmente como pedras preciosas, são materiais encontrados na natureza, de origem orgânica (como pérolas e âmbar) ou de origem inorgânica (como diamantes e rubis). Devido a suas características de cor, brilho, dureza e raridade, são utilizadas como adornos pessoais desde a antiguidade (IBGM 2009). Com o avanço da ciência, no século XX surgiram as gemas sintéticas, que são obtidas por processos de cristalização com total ou parcial indução antrópica, e buscam obter propriedades semelhantes às das gemas naturais (IBGM/DNPM, 2009). Entre as principais e mais valiosas gemas no mundo, destacam-se o diamante, a esmeralda e os coríndons, com suas variações: o rubi e a safira, diferenciados pela coloração.

Rubi é o nome comercial para uma variedade natural do mineral coríndon (Al_2O_3), um óxido de alumínio com dureza 9 na Escala de Mohs. A intensa coloração avermelhada característica do rubi é devido a presença de íons de Cr^{3+} substituindo o Al^{3+} na estrutura mineral (Muhlmeister *et al.*, 1998). O coríndon, além de sua importância gemológica, apresenta aplicabilidade em diversos setores industriais, sendo utilizado como abrasivo e na composição de isoladores elétricos.

No caso de óxidos de alumínio produzidos por fusão induzida antropicamente, mesmo apresentando uma estrutura química e propriedades físicas similares ao óxido de alumínio natural, são materiais classificados como sintéticos, artificiais ou imitações (IBGM/DNPM 2005). Assim, devido à grande valorização dos rubis no ramo da joalheria e a relativa facilidade de fabricar imitações, é comum a comercialização de imitações de rubis na tentativa de lesar consumidores e autoridades. Paralelamente, a extração e o comércio ilegal de rubis naturais contribuem com práticas ilícitas e problemas socioambientais, como lavagem de dinheiro, corrupção, dificuldade de rastreamento, garimpos ilegais e danos ambientais (Oliveira *et al.* 2019).

Além disso, é comum que rubis naturais passem por tratamentos para melhorar suas características de cor, brilho e transparência, visto que apenas 1% da produção mundial apresenta valor gemológico (Chodur, 1997). Rubis naturais não tratados tem valor agregado maior que rubis naturais tratados, fazendo com que a identificação desses processos em gemas de procedência desconhecida auxilie na precificação das joias. Embora o Manual Técnico de Gemas (IBGM, 2009) exija que

todos os processos de coloração ou modificação de cor sejam informados no momento da comercialização para as gemas receberem o título de “tratadas”, nem sempre esses aspectos são informados, dificultando a valoração de gemas de procedência desconhecida.

Muitos dos métodos utilizados para a diferenciação de gemas naturais e sintéticas podem ser caros e demorados, gerando dificuldades para comerciantes e peritos criminais. Visando tornar a averiguação da legitimidade da joia mais eficiente, propõem-se a elaboração de um roteiro com técnicas acessíveis, rápidas e não destrutivas do rubi lapidado, estando este montado em joias ou não.

Embora os rubis naturais e sintéticos apresentem semelhanças macroscópicas, suas propriedades microscópicas podem ser determinantes na identificação de sua origem. Neste contexto, técnicas como microscopia ótica, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), acompanhada da Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS), e a Espectroscopia Raman, podem desempenhar um papel crucial na diferenciação entre rubis naturais e sintéticos, além de ajudar na identificação de gemas naturais que foram submetidas a tratamentos.

1.1. OBJETIVO

Este trabalho se propõe a estabelecer procedimentos analíticos para a distinção entre rubis sintéticos e naturais, a fim de contribuir com os procedimentos de avaliação de gemas, para fins forenses ou comerciais.

1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

O presente trabalho tem como objetivos específicos:

- a) Comparar as características morfológicas e químicas entre rubis sintéticos e naturais;
- b) Estabelecer padrões de distinção de rubis sintéticos e naturais que auxiliem na avaliação das gemas, para fins forenses ou comerciais;
- c) Verificar a possibilidade de identificar feições indicativas de rubis naturais que passara por tratamento térmico.

2. REVISÃO TEÓRICA

2.1. RUBI

Os coríndons são minerais caracterizados por uma estrutura química composta por dois átomos de alumínio, que ocupam os sítios octaédricos, e três átomos de oxigênio, de estrutura quase hexagonal, resultando em uma composição de aproximadamente 52,9% de alumínio e 47,1% de oxigênio (Jeršek *et al.*, 2021). Cristalizam-se no sistema cristalino trigonal escalenoédrico ou pseudo-hexagonal e apresentam hábitos que variam entre maciço, prismático, piramidal e romboédrico (Schumman, 2006) conforme ilustrado na Figura 1.

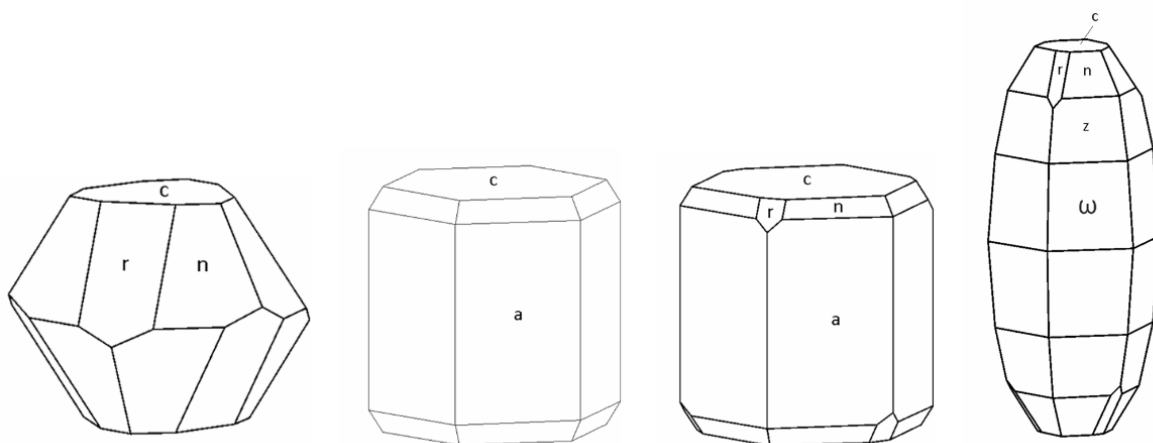


Figura 1: Ilustração de alguns hábitos de cristais de coríndon. Fonte: Adaptado de Jeršek *et al.* (2021)

Os coríndons são incolores quando completamente puros, porém, como sua estrutura permite a incorporação de íons em sua rede cristalina, não é raro que ocorra a substituição de Al^{3+} por outros cátions. Esse fenômeno resulta na variação de cores observadas nesse mineral. As variedades gemológicas naturais dos coríndons incluem a safira, que adquire coloração azulada devido à presença de íons de ferro (Fe^{2+}) e titânio (Ti^{4+}), e o rubi, cuja coloração vermelha é resultante da presença de íons de cromo (Cr^{3+}). É importante ressaltar que em espécimes sintéticos de safira, a cor azul é frequentemente atribuída à adição de íons de níquel (Ni^{2+}) à sua composição (Schmetzer & Peretti, 1999). A intensidade da cor das gemas está diretamente relacionada à concentração dessas substituições iônicas na estrutura cristalina. Giuliani *et al.* (2020) aponta que a presença do cromo nos sítios octaédricos da estrutura do coríndon é responsável grande fluorescência do mineral quando exposto a luz ultravioleta.

Em termos de propriedades físicas, a dureza de 9 na escala de Mohs e dureza de corte 1.000 na escala Rosiwal fazem com que os coríndons sejam amplamente utilizados em aplicações gemológicas e industriais. Além disso, apresentam brilho que varia de vítreo a adamantino, diafanidade transparente e densidade relativa entre 3,98 e 4,05 g/cm³ (Jeršek *et al.*, 2021).

A sumarização das características gerais do coríndon está elencada no Quadro 1.

Quadro 1: Propriedades físicas dos coríndons. Fonte: Schumann, 2006.

<i>Sistema cristalino</i>	Trigonal, escalonoédrico, pseudo hexagonal	<i>Diafanidade</i>	Transparente
<i>Hábitos</i>	Maciço, prismático, tabular, romboédrico ou granular	<i>Brilho</i>	Vítreo, adamantino
<i>Cor</i>	Incolor, cinza, azul, vermelho, rosa, amarelo	<i>Tenacidade</i>	Quebradiço
<i>Clivagem</i>	Não apresenta	<i>Traço</i>	Branco
<i>Partição</i>	Romboédrica e basal, perfeita	<i>Dureza (Mohs)</i>	9
<i>Fraturamento</i>	Irregular ou conchoidal	<i>Densidade (g/cm³)</i>	3,98 - 4,10

Esse mineral não apresenta clivagem e sua fratura ocorre de forma conchoidal ou irregular. O padrão de fraturamento pode ser distintivo, ocorrendo em três direções, conforme indicado na Figura 2, refletindo características de geminação polissintética, ocorrendo em cristais tabulares (Jeršek *et al.*, 2021).

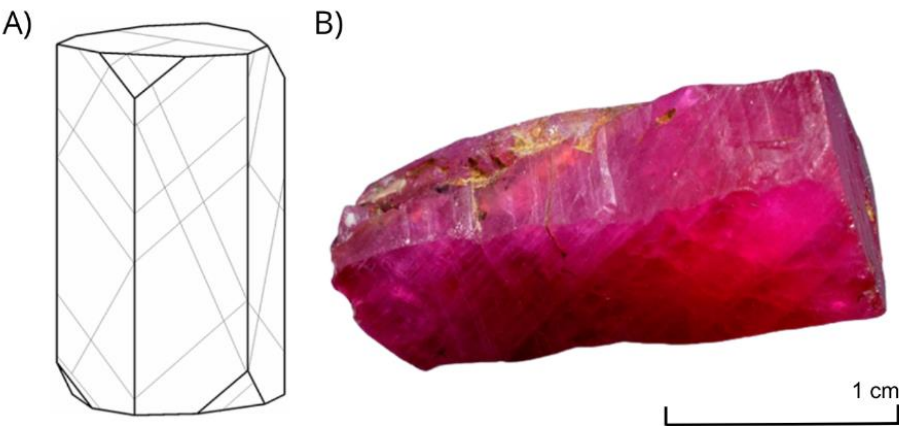


Figura 2: Padrão de partição do coríndon em A) modelo hipotético e B) amostra natural. Adaptado de Jeršek *et al.*, 2021

Microscopicamente, os coríndons apresentam birrefringência variando entre 0,008 e 0,10. São minerais anisotrópicos e uniaxiais, possuindo índices de refração específicos, sendo $n_e=1,762n$ e $n_o=1,770n$ com uma variação de +0,009 e -0,05 (Bristow, 2013). Essas características ópticas são essenciais para identificar e diferenciar coríndons de outros minerais.

Do ponto de vista gemológico, espera-se que um rubi de alta qualidade apresente uma coloração intensa e vibrante, com tons de vermelho profundo. A pedra deve ser transparente e límpida, sem inclusões que comprometam sua aparência, e exibir uma lapidação bem-executada, de modo a realçar o brilho e a cor da gema. Estes fatores, em conjunto, influenciam diretamente o valor e a apreciação do rubi no mercado de gemas e joias (Schumann, 2006)

2.2.1. Formação, depósitos e produção mundial

O coríndon é um mineral raro, ocorrendo tanto em depósitos primários quanto secundários, porém depósitos de coríndon gemológico, tanto nas variações rubi quanto safira, são mais restritos. Sua formação está associada a ambientes ricos em alumínio e com baixa sílica e, embora possa ter origem ígnea, geralmente é resultado de processos metamórficos (Liccardo, 2003)

Os depósitos primários de coríndon estão relacionados a formação do mineral em conjunto com a cristalização da rocha ou em xenólitos e xenocristais que foram carregados para a superfície terrestre e podem ser de origem ígnea ou metamórfica. Os depósitos secundários, tipo *placer*, são depósitos de origem sedimentar, sendo resultado da movimentação de coríndons já cristalizados, que podem ter origem metamórfica ou ígnea, pela ação de agentes externos (Giuliani et al., 2020).

Os depósitos primários de origem magmática estão relacionados a xenólitos ou xenocristais que podem estar presentes em basaltos alcalinos ou kimberlitos, nesse processo os xenocristais de rubi são transportados na rocha fundida até a crosta terrestre ou manto superior, podendo ocorrer reabsorção parcial do mineral (Muhlmeister et al., 1998). Nesse processo as rochas hospedeiras podem ser tanto de origem ígnea quanto metamórfica.

Os depósitos primários metamórficos podem estar associados a diversos ambientes, mas principalmente a rochas de alto grau metamórfico, nas fácies anfibolito a granulito. Giuliani (2020) propõe que os depósitos metamórficos de rubis possam ser de dois tipos: metamórficos *sensu-stricto* ou metamórfico-metasomático,

com interação fluído-rocha. No primeiro caso os depósitos podem estar hospedados em rochas máficas-ultramáficas ou em mármore ou rochas calciossilicáticas. No caso dos depósitos metamórficos-metasomáticos, podem estar relacionados a depósitos metassomáticos ou regiões de zonas de cisalhamento em rochas xistosas, gnaisses e rochas ultramáficas metamorfizadas.

Segundo Giuliani *et al.* (2020) os depósitos secundários, tipo *placer*, ocorrem de três maneiras principais: 1) como concentrações eluviais, resultado do intemperismo ou movimentação gravitacional; 2) como depósitos coluviais, resultado da movimentação vertical ou lateral do depósito primário ou 3) como depósitos aluviais, com a erosão da rocha hospedeira e transporte do mineral pela ação da água. Liccardo (2003) pontua que parte dos depósitos secundários estão associados a paleoaluviões e paleocolúvios que indicam condições de fluxo intenso na deposição.

Além disso, a presença de inclusões sólidas, pequenos cristais englobados pelo mineral principal durante sua cristalização, podem fornecer informações sobre o processo de cristalização, rocha hospedeira e processos que influenciaram na cristalização do mineral. Algumas inclusões sólidas comuns em rubis são rutilo, ilmenita, zircão, biotita, pirita e hematita (Liccardo, 2003; Jersek *et al.*, 2021).

Os principais depósitos de rubis de qualidade gemológica estão ligados a ambientes metamórficos em mármore, encontrados em países como Myanmar, Tailândia, Vietnã, Sri Lanka, Paquistão, Quênia, Nepal e Macedônia do Norte, grandes produtores dessa gema. Nos depósitos primários associados a rochas ígneas, especialmente basaltos alcalinos, destacam-se o Quênia e a Tailândia. Já os depósitos do tipo *placer*, formados pela deposição aluvial após processos de intemperismo, são predominantes em Myanmar, Afeganistão e Sri Lanka (Giuliani *et al.* 2020).

No quesito de produção mundial, dados da *United States Geological Survey* destacam Myanmar, Quênia, Tanzânia e Madagascar como principais produtores da gema bruta (Figura 3). A lapidação e polimento do material nem sempre é realizada em seu país de origem, sendo a Tailândia o país líder na lapidação de rubis e safiras (NRGI, 2017).

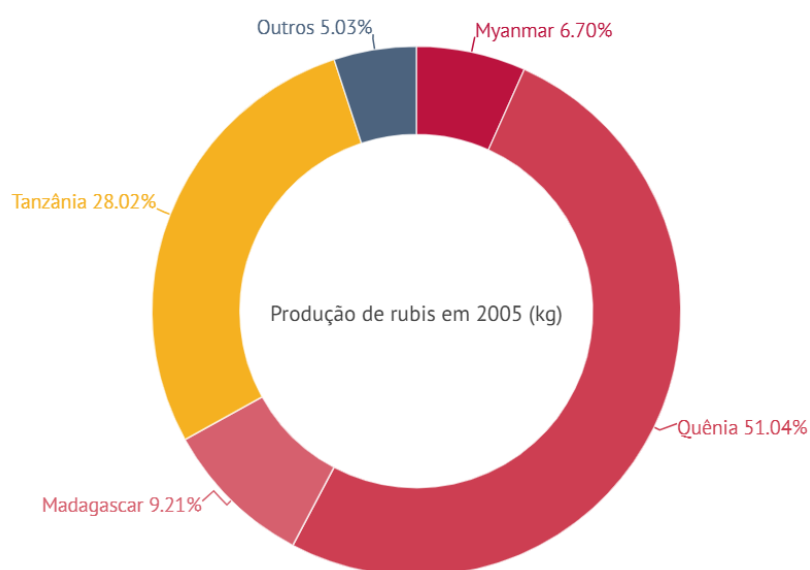


Figura 3: Principais produtores de rubis em 2005. Fonte: USGS, 2008.

No âmbito nacional, o Brasil não é um grande produtor de rubis e safiras, porém, as principais ocorrências do mineral estão ligadas a depósitos sedimentares associados a terrenos de alto grau metamórfico ou associadas a complexos alcalinos. Os principais depósitos brasileiros de rubis e safiras estão nos estados de Minas Gerais e Bahia, mas existem depósitos menos expressivos em Lages e Barra Velha (Santa Catarina), em Patos (Paraíba), além de depósitos em São Paulo, Mato Grosso do Sul, Rio de Janeiro e Pará (Liccardo, 2003).

2.1.2. Exemplos sintéticos, imitações e tratamentos

As primeiras imitações sintéticas de rubi datam do final do século XIX, conforme apontado por Anderson (2005), quando estudiosos franceses estabeleceram processos hidrotermais e de fluxo para a sintetização do coríndon. O primeiro método comercial, que até hoje é muito empregado, foi desenvolvido por Auguste Verneuil e é conhecido popularmente como método Verneuil ou fusão em chamas. Este processo envolve a fusão da alumina em um forno invertido, sendo alimentado por hidrogênio e oxigênio, conforme representado na Figura 4, resultando em um material com características gemológicas semelhantes à do rubi natural (Anderson, 2005; Nassau, 1972). Anderson (2005) aponta que os rubis obtidos através do método Verneuil geralmente apresentam linhas de crescimento e inclusões de bolhas gasosas, o que auxiliam na distinção dessas cópias de gemas naturais.

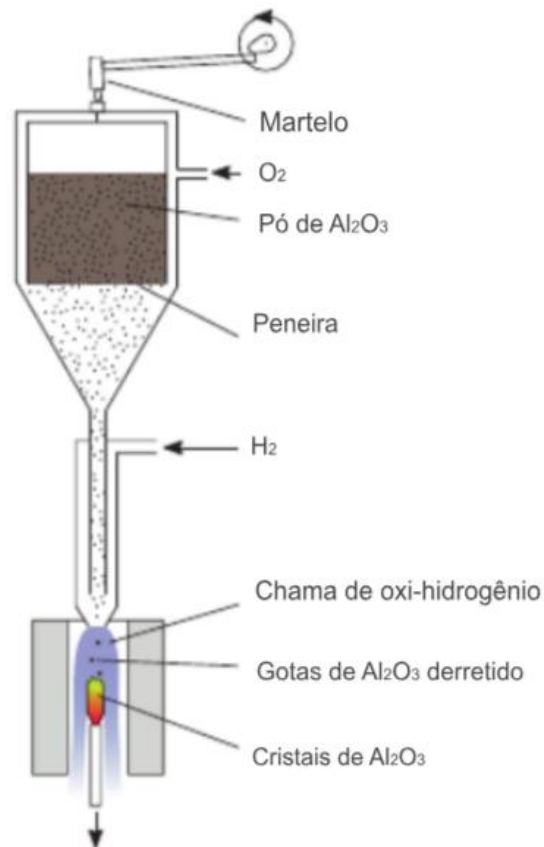


Figura 4: Diagrama esquemático de um forno Verneuil. Fonte: Adaptado de Pack (2021).

Desde então, várias técnicas simples e de baixo custo foram desenvolvidas para a obtenção de coríndons sintéticos, como o método Czochralski, o fluxo fundido e o crescimento hidrotermal (Muhlmeister *et al.*, 1998).

O método Czochralski costuma ser empregado para obter cristais maiores para fins industriais, mas também pode resultar em ótimas imitações para uso gemológico. A técnica utiliza um reagente de partida, com uma pureza superior a 99,9% e cristais como sementes para orientar a cristalização induzida pelo método. Nesse processo é muito importante a taxa de mergulho, a velocidade de rotação e temperatura da semente (Azevedo, 2013).

O método de fluxo, ou fluxo fundido, consiste na dissolução da alumina em um composto fundido que atua como solvente. Ao elevar a temperatura, o solvente evapora gradualmente, aumentando a concentração da alumina na solução, e resultando na nucleação e crescimento de cristais (Anderson, 2005). Ribeiro *et al.* (2009) pontua que a principal vantagem desse método é permitir o crescimento dos cristais em temperaturas abaixo do ponto de fusão, partindo da precipitação em uma solução supersaturada através de lento resfriamento, fluxo de evaporação ou técnica

temperatura-gradiente. Por fim, o método de crescimento hidrotermal é realizado a partir de uma solução alcalina em temperatura e pressão moderadamente alta e é descrita por Anderson (2005) como o procedimento que gera cristais mais semelhantes aos naturais.

O refinamento dos métodos e aumento na qualidade dos coríndons obtidos, pode acarretar problemas na distinção entre os materiais sintéticos e naturais, tratados ou não. Além de cópias sintéticas e espécimes naturais que passaram por tratamento, os rubis naturais também podem ser confundidos com outros minerais com tonalidades avermelhadas, como espinélio, granada e turmalina. O uso de refratômetros, resposta a luz ultravioleta e filtro Chelsea são alternativas para a diferenciação desses minerais (Anderson, 2005; Oliveira et al., 2019)

Além do uso de gemas sintéticas, atualmente é comum o emprego de técnicas para melhorar as propriedades visuais de rubis de baixa qualidade gemológica. Mendes (2023) aponta o método térmico como o principal método de beneficiamento de rubis, porém os métodos de preenchimento com vidro, difusão de impurezas e cura com solvente (ou *flux-healing*) também são utilizados atualmente.

O tratamento térmico ocorre com o aquecimento da gema a uma temperatura próxima de 900°C, possibilitando uma melhoria na coloração da gema de rubi (Emmentt, 1999). Durante esse processo, segundo Hänni (1998) as inclusões são danificadas, ficando menos perceptíveis, ou até são completamente eliminadas.

O *flux-healing* é uma técnica de tratamento que busca preencher fraturas nas gemas, dissolver a superfície da gema, melhorando o aspecto de polimento, dissolver manchas que prejudicam a estética do cristal e reduzir as inclusões da gema. Nesse processo, conforme ilustrado na Figura 5, é colocado um material solvente no cristal, que penetra nas fraturas e, com o aquecimento da gema, realiza o preenchimento das fraturas com rubi sintético. Diversos materiais são utilizados como solventes, como óxidos, boratos, silicatos, molibdatos e fluoretos (Peretti et al., 1995; Emmentt, 1999)

***Flux-healing* de fraturas de rubi**

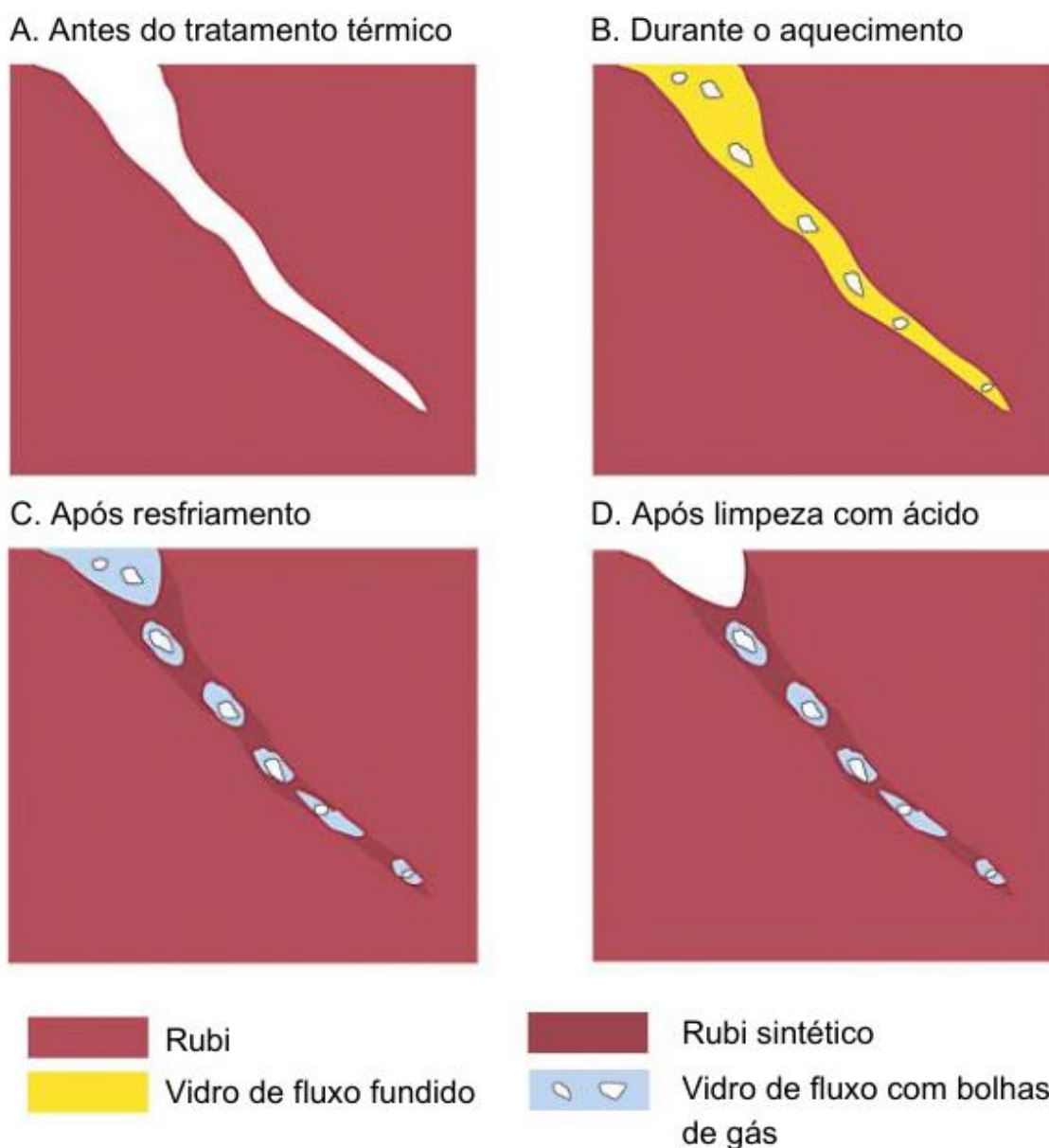


Figura 5: Processo de *flux-healing* em fraturas de rubi. Adaptado de Hughs e Emmett (2005).

Feições de tratamento térmico e de *flux-healing* podem ser semelhantes, conforme observado por Emmett (1999), o que pode dificultar a identificação do tratamento utilizado na gema. As feições resultantes dos tratamentos de flux-healing são bolhas de gás que podem ser isoladas ou interligadas (Hughs e Emmett, 2005).

2.1.3. Rubis gemológicos e lapidação

Para um mineral ser considerado com valor gemológico significativo, é fundamental a caracterização de suas propriedades físicas e ópticas. Nesse processo

são utilizados equipamentos para verificar a incidência de luz nos minerais, a refração e reflexão da luz e a isotropia ou anisotropia do mineral (Juchem *et al.*, 2014). Os rubis com maior valor gemológico são os que apresentam colorações avermelhadas mais intensas, além de brilho, transparência e limpidez.

Após a seleção do rubi, inicia-se o processo de lapidação, que envolve o corte e manejo da gema, e fornece a estética desejada para o uso na joalheria. Os processos dessa etapa são o corte, facetação e polimento da gema (Schumann, 2006). A gemologia dispõe de uma variedade de técnicas de lapidação, resultando em diferentes geometrias de joias. As Figuras 6A e 6B apresentam os padrões de lapidação tipicamente adotados para rubis e outras gemas, e as diversas partes que constituem uma gema lapidada.

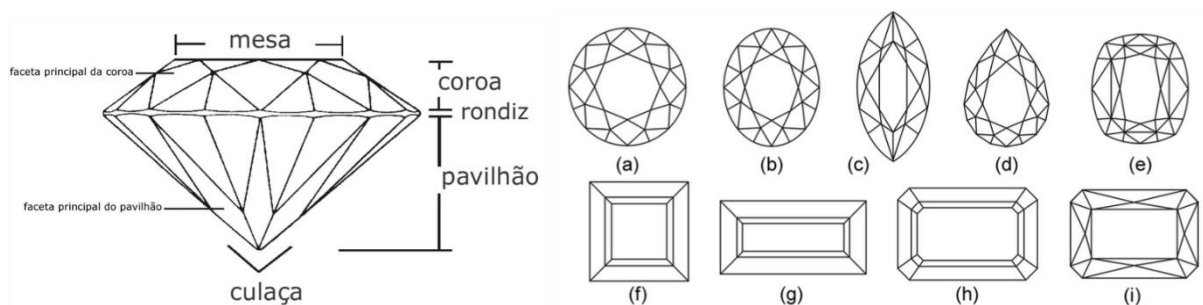


Figura 6: A) Tipos de lapidação (a) redonda, (b) oval, (c) navete ou marquise, (d) gota, (e) cushion, (f) quadrada, (g) retangular, (h) octogonal (emerald cut) e (i) octogonal. B) partes de uma gema lapidada. Fonte: Mol et al, 2005.

Ao final do processo de lapidação, a gema é submetida ao polimento em discos abrasivos. Os materiais utilizados nos discos podem variar, e incluem chumbo, bronze, cobre, estanho, entre outro. O material de polimento inclui diamante, carbeto de titânio ou carboneto de silício (Schumann, 2006).

O processo de preenchimento é realizado no final do processo de lapidação, visando preencher fissuras e cavidades naturais da gema ou decorrentes do processo de lapidação. Os materiais utilizados nesse processo geralmente são vidros, óleos ou resinas e corantes, podendo ser naturais ou sintéticas. O preenchimento por vidro de chumbo e cobalto é bastante utilizado para o tratamento de rubis, gerando assinaturas químicas que, além da sílica (Si_2O), chumbo (Pb) e cobalto (Co), apontam cobre (Cu), bismuto (Bi), sódio (Na) e potássio (K) (Juchem *et al.*, 2019).

Além da lapidação resultar em uma interação com a luz que acentue o brilho da gema, a proporção de aproveitamento entre o peso do material bruto e lapidado deve ser levado em conta, visando um melhor aproveitamento do cristal (Schumann,

2006). Por se tratar de um material de alta dureza, a lapidação do rubi acaba sendo facilitada em relação a gemas com menor dureza.

2.2. MÉTODOS ANALÍTICOS

A caracterização de gemas é feita por meio de técnicas analíticas não destrutivas, principalmente análises de propriedades ligadas à luz, como cor, caráter óptico e índices de refração (Liccardo, 2003). Para este tipo de análise são utilizados microscópios óticos, principalmente lupa, microscópio gemológico e petrográfico. Entretanto, para análises mais detalhadas, ou quando não se tem disponível profissionais gemólogos para a identificação das gemas, a aplicação de técnicas precisas pode ser útil. A observação detalhada da superfície dos materiais pode ser realizada por meio da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), que proporcionará imagens de alta resolução da superfície das amostras, esta técnica utilizada em conjunto com a Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS) permite a análise da composição elementar dos materiais. A Espectroscopia Raman pode ser aplicada para identificar as ligações químicas e características estruturais das amostras. Essas técnicas combinadas proporcionarão uma compreensão abrangente das propriedades e comportamentos dos materiais analisados.

2.2.1. Microscopia ótica

A técnica de microscopia ótica com o auxílio de lupa ou microscópio petrográfico é um processo simples e de baixo custo, sendo utilizado como etapa inicial na observação dos espécimes minerais. É descrita como a técnica mais eficiente para a diferenciação de gemas sintéticas e naturais, podendo auxiliar também na identificação do método de obtenção da gema sintética (Oliveira, et. al., 2019)

A microscopia permite a observação de feições como o hábito dos cristais, possíveis zoneamentos de cor, padrões de crescimento, clivagem, hábito, fratura e geminações. Microscópios com a opção de luz polarizada apontam feições de birrefringência, auxiliando no processo de identificação mineral (Anderson, 1980).

Embora a análise com microscópio petrográfico possa auxiliar na identificação e caracterização das gemas, o microscópio gemológico é o mais utilizado e indicado para esse processo. A principal vantagem desse método é o auxílio na observação das características internas das gemas. Com esse instrumento é possível observar as

inclusões presentes nas amostras, zonamentos de cor, manchas e alterações cristalinas, além de permitir caracterizar gemas e auxiliar em estudos de proveniência dos minerais, conforme descrito por Oliveira *et al.* (2020).

Dessa forma, com o emprego desse método, é esperado observar feições diagnósticas da natureza do rubi e observar os padrões de fratura e de disposição das inclusões mais comuns.

2.2.2. Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia de Dispersão de Energia (MEV-EDS)

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é uma técnica que permite a observação detalhada da morfologia superficial. Com a capacidade de revelar características como forma, tamanho e textura superficial, fornecendo informações sobre a qualidade e a classificação das gemas.

Outro aspecto importante do MEV é a análise de defeitos cristalinos e inclusões, que podem afetar as propriedades ópticas e mecânicas das gemas. A técnica permite não apenas a identificação dessas imperfeições, mas também o estudo de como cristais interagem com diferentes condições ambientais e processos de crescimento. Além disso, a qualidade das imagens fornecidas permite a melhor observação de fraturas, clivagens e inclusões nos minerais (Duarte *et al.*, 2003).

O EDS (Espectroscopia por dispersão de energia de raios X) é um detector que, quando acoplado ao MEV, permite obter informações sobre a química dos materiais avaliados. Esse processo ocorre através da medição da energia liberada de raio X emitidos por cada elemento do material, em resposta a incidência do feixe de elétrons. Dessa maneira, é possível realizar análises química semiquantitativas ao mesmo tempo que se observa características morfológicas e texturais das amostras (Liccardo, 2003)

Com isso, é esperado observar feições microscópicas de difícil visualização na microscopia convencional e observar padrões químicos que possam auxiliar na distinção da natureza dos rubis.

2.2.3. Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica analítica que, por meio do espalhamento de um feixe de laser, consegue identificar a estrutura química do

material analisado e identificar compostos tanto orgânicos quanto inorgânicos (Rostron *et al.*, 2016).

Esse método se baseia na incidência de uma determinada faixa da radiação eletromagnética no material analisado, a interação resulta no espalhamento inelástico de fótons, chamado de espalhamento Raman. Os fótons do feixe interagem com os átomos da amostra, os quais respondem na forma de vibração ao emitirem fótons com energia diferente da incidência inicial. A frequência de vibração fornece informações sobre a geometria molecular desse material. Os resultados são representados por um gráfico que plota a intensidade da radiação em relação a energia em número de onda (Faria *et al.*, 1997).

Conforme apontado por Faria *et al.* (1997), por se tratar de um método não-destrutivo e que permite o monitoramento remoto das amostras, esse método pode ser bem aplicado para fins forenses. A utilização do método não demanda nenhuma preparação específica das amostras, não havendo risco de danificar o material observado.

A emprego da espectroscopia Raman ainda não é muito comum, entretanto é esperado observar diferença nos padrões de espalhamento entre as gemas naturais e sintéticas.

3. MATERIAL E MÉTODOS

Visando a melhor organização do projeto, os processos de realização desse trabalho estão organizados no fluxograma abaixo (Figura 7).

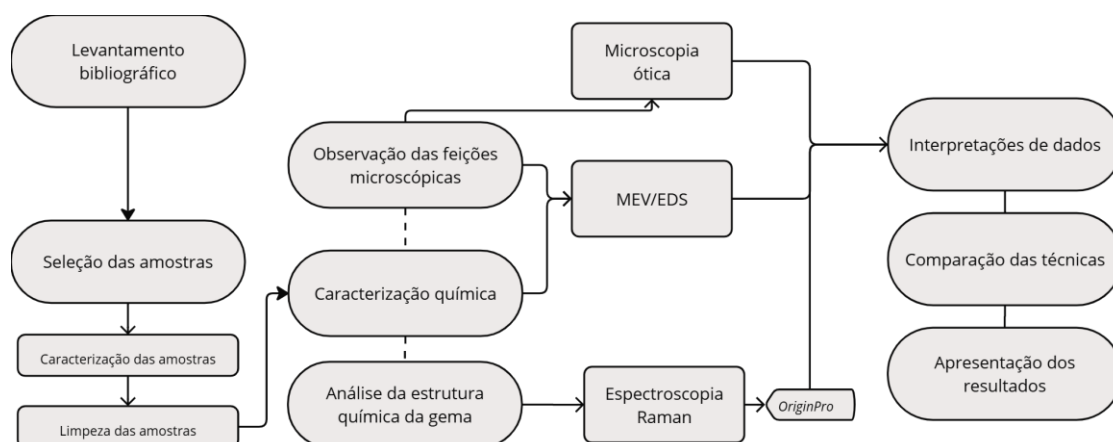


Figura 7: Fluxograma dos processos do trabalho. Fonte: Autora, 2024.

Para este trabalho, o conjunto de amostras é constituído por 6 gemas avulsas lapidadas de naturezas conhecidas, 4 gemas de natureza desconhecida em joias montadas, cedidas respectivamente por Cláudio Liccardo e Ariadne Borgo para fins de estudo, e uma lâmina petrográfica de rubi, da região de Barra Velha - SC (Figura 8). O Quadro 2 apresenta as características das 11 amostras estudadas nesta pesquisa.

Quadro 2: Nomenclatura e descrição das amostras. Fonte: Autora, 2024.

Amostra	Formato	Tipo de lapidação (Schumann, 2006)	Natureza (Informações dos cedentes)
G01	Gema lapidada	Octogonal	Sintética
G02	Gema lapidada	Oval	Natural
G03	Gema lapidada	Oval	Natural
G04	Gema lapidada	Oval	Natural
G05	Gema lapidada	Oval	Natural
G06	Gema lapidada	Oval	Natural
J01	Joia montada (anel)	Octogonal	Desconhecida
J02	Joia montada (anel)	Esférica	Desconhecida
J03	Joia montada (brinco)	Brilhante	Desconhecida
J04	Joia montada (brinco)	Brilhante	Desconhecida
P43	Lâmina petrográfica		Natural



Figura 8: Amostras utilizadas no estudo. Fonte: Autora, 2024.

Os cedentes das gemas informaram que as amostras G03, G05 e G06 passaram por tratamentos, porém não foram especificados quais métodos foram utilizados.

3.1. Microscopia ótica

A caracterização das propriedades óticas das seis amostras de gemas avulsas foi realizada por meio de microscópio petrográfico Leica DM2500P, disponível no Laboratório de Pesquisas em Microscopia (LAPEM) do Departamento de Geologia da UFPR. Para a aquisição das imagens foi utilizada uma câmera Leica DFC295 Camera e o *software* LAS Core. O microscópio gemológico utilizado nesse trabalho foi o Zeiss Stemi SV 6, disponível no Departamento de Geologia da UFPR.

Nessa etapa, devido ao formato e à estrutura metálica, as joias montadas não foram analisadas em microscópio gemológico nem petrográfico.

3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura e EDS

As análises MEV-EDS foram realizadas no Centro de Microscopia Eletrônica (CME-UFPR), em microscópio TESCAN, modelo Vega3 LMU, com aquisição de imagens por meio do detector de elétrons retroespalhados (BSE). As análises químicas foram realizadas pelo detector de EDS, marca *Oxford Instruments*, modelo 80 mm. O preparo foi feito com a limpeza da amostra com acetona. Por se tratar de amostras montadas, não é possível realizar a metalização das amostras.

3.3. Espectroscopia Raman

As análises de espectroscopia Raman foram realizadas no Microscópio Raman Confocal Witec alpha 300R pertencente ao Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFPR, com as amostras analisadas nos comprimentos de onda 532nm (verde), 633nm (vermelho) e 785nm (infravermelho). Os resultados obtidos na forma de gráficos, foram processados no *software* OriginPro 2024 da Origin e comparados com os padrões disponibilizados pelo banco de dados do *RRUFF Project da University of Arizona*, que compila gráficos de espalhamentos Raman de diversos materiais, inclusive rubis naturais e sintéticos.

A única amostra que não foi analisada por esse método foi a lâmina petrográfica.

4. RESULTADOS

4.1. MICROSCOPIA ÓTICA

As observações realizadas em microscópio gemológico e microscópio petrográfico forneceram informações semelhantes sobre a natureza das gemas. Por vezes, o microscópio petrográfico permitiu uma observação da estrutura interna e de inclusões mais eficaz, além de facilitar a captura das imagens. Dessa maneira, as figuras ao longo desse capítulo foram obtidas com o uso do microscópio petrográfico.

A amostra G01 apresenta uma estrutura cristalina límpida e sem a existência de inclusões, conforme observado na Figura 9. A única estrutura observada nesta gema são pequenas fraturas resultantes do processo de lapidação.

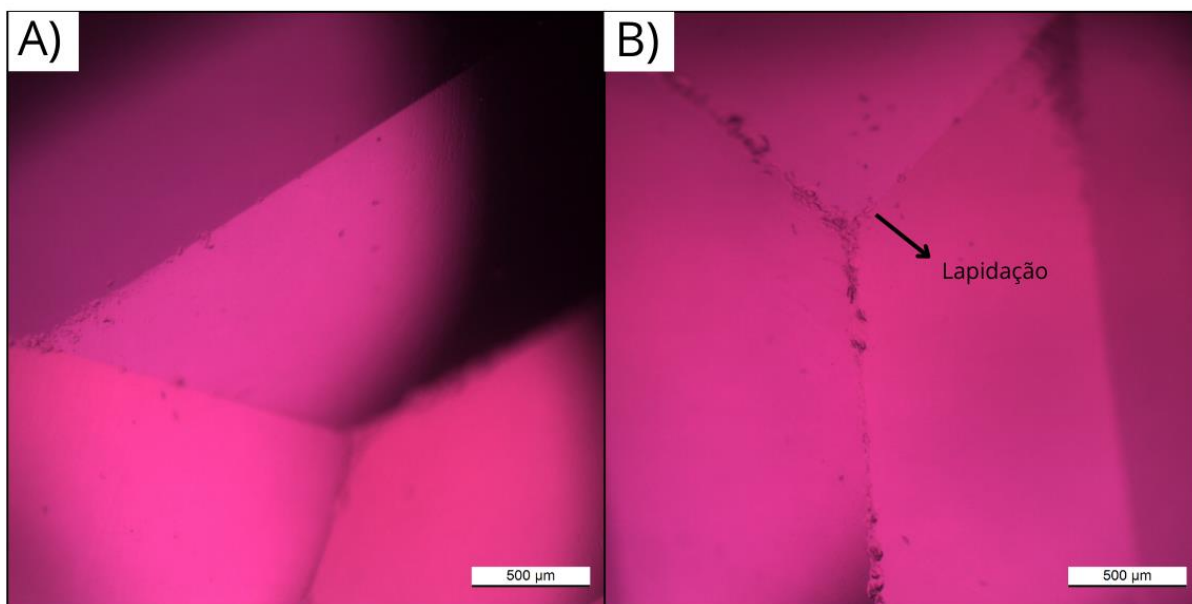


Figura 9: A e B) Fotomicrografias da amostra G01 em luz transmitida e polarizadores paralelos. Notar as faces da lapidação. Fonte: Autora, 2024.

A amostra G02 apresenta padrões triangulares bastante marcados que aparecem por toda a amostra. Conforme evidenciado na Figura 10, nota-se a presença de diversas inclusões gasosas submilimétricas e cristais de coloração marrom, que, muitas vezes, frequentemente alinhados aos planos de partição observados.

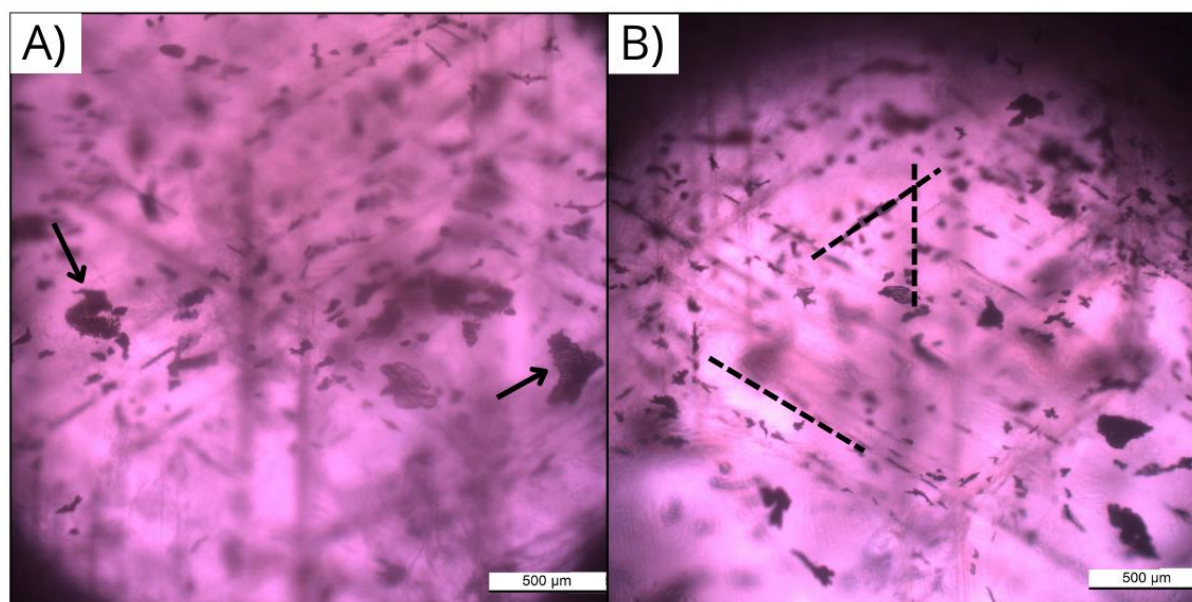


Figura 10: A e B) Fotomicrografia da amostra G02, em luz transmitida e polarizadores paralelos. Notar os planos de partição, destacados pelas linhas tracejadas, e a distribuição das inclusões, destacadas pelas setas. Fonte: Autora, 2024.

Na amostra G03 foram observadas inclusões sólidas com formatos e colorações distintas, sugerindo a ocorrência de minerais diferentes em seu interior (Figura 11).

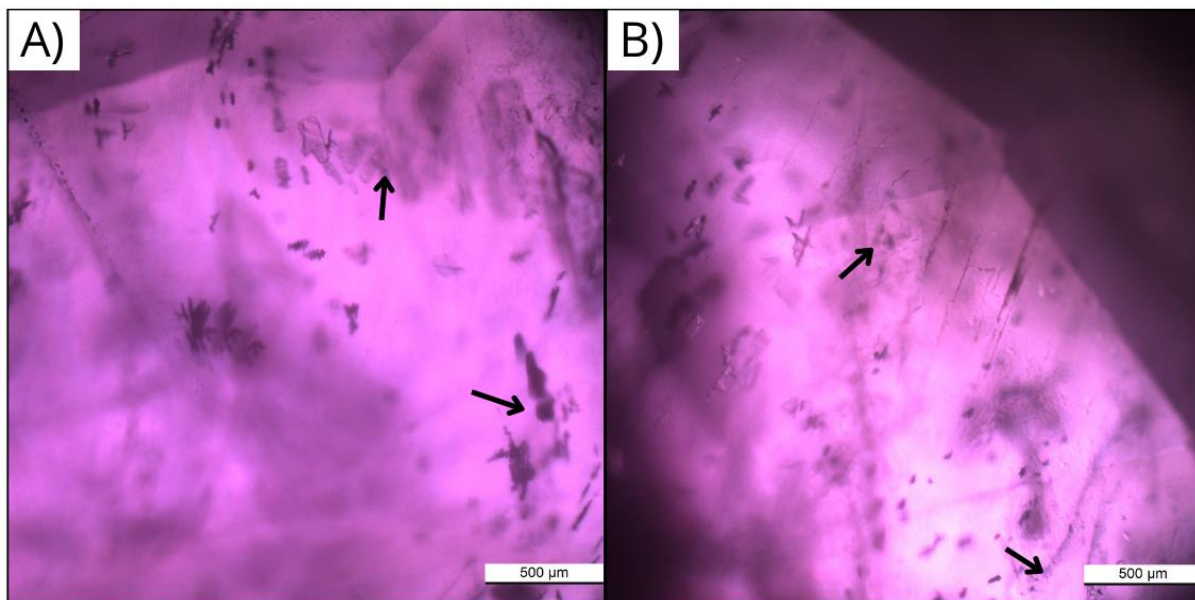


Figura 11: A e B) Fotomicrografia da amostra G03, em luz transmitida e polarizadores paralelos. Notar a presença de inclusões, destacadas pelas setas. Fonte: Autora, 2024.

Na amostra G04 em observação macroscópica são identificadas inclusões de minerais sulfetados e filossilicatos (Figura 12), principalmente na porção do pavilhão da gema.

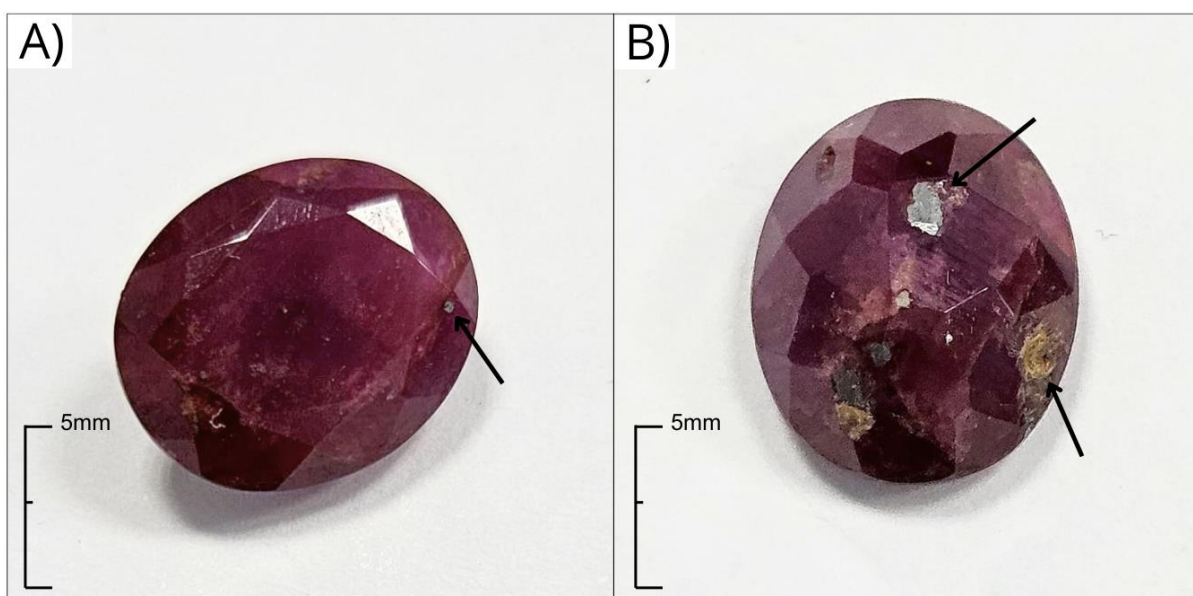


Figura 12: Fotografias da amostra G04. Notar inclusões e grau de transparência da gema. Fonte: Autora, 2024.

Na observação microscópica da amostra G04 foi observado o padrão de partição típico de rubis (Figura 13). Notar que a visualização desta amostra no

microscópio é dificultada por se tratar da gema com menor grau de transparência, dentre todas as demais observadas.

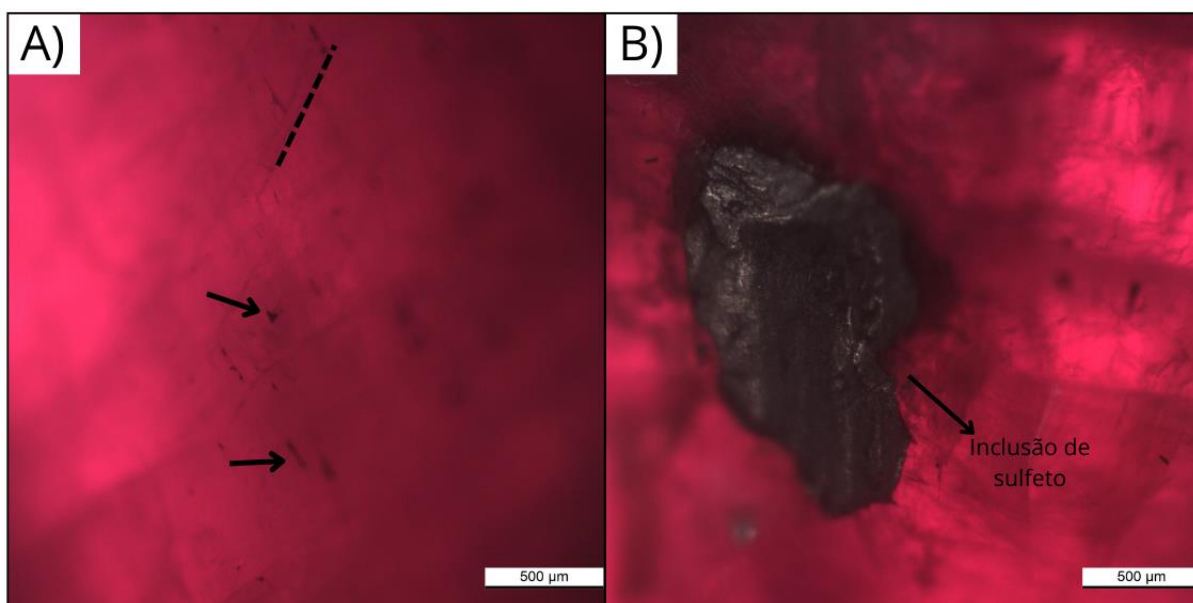


Figura 13: A e B) Fotomicrografia da amostra G04, em luz transmitida e polarizadores paralelos. Notar a presença de inclusões destacadas pelas setas e da direção de clivagem realçada pela linha tracejada. Destaque em B) para uma inclusão sólida de sulfeto. Fonte: Autora, 2024.

Na amostra G05 são observados padrões de fraturamento que tendem a seguir uma direção preferencial, porém ocorrendo de maneira dispersa. Nota-se também inclusões sólidas muito finas (Figura 14).

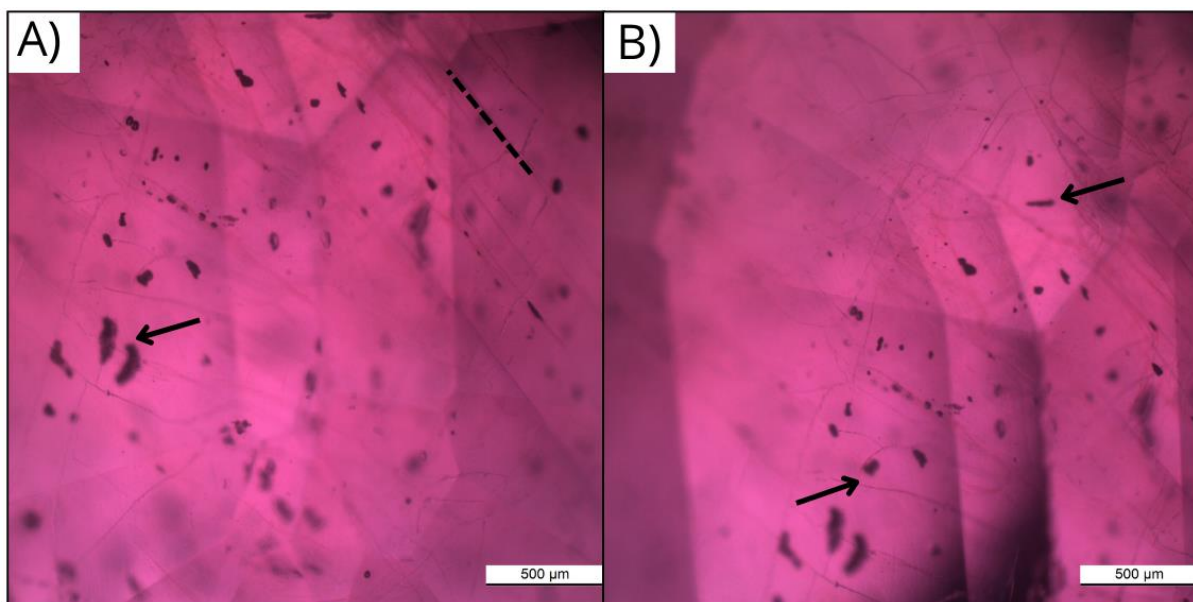


Figura 14: A e B) Fotomicrografia da amostra G05, em luz transmitida e polarizadores paralelos. Notar a presença de inclusões destacadas pelas setas e da direção de clivagem realçada pela linha tracejada. Fonte: Autora, 2024.

Por fim, a amostra G06 apresenta um aspecto límpido e sem inclusões sólidas (Figura 15A), o único padrão interno observado são bolhas isoladas ou interligadas próximas à superfície, assim como feições de fluxo residual, conforme ilustrado na Figura 15B (resíduos de fundente).

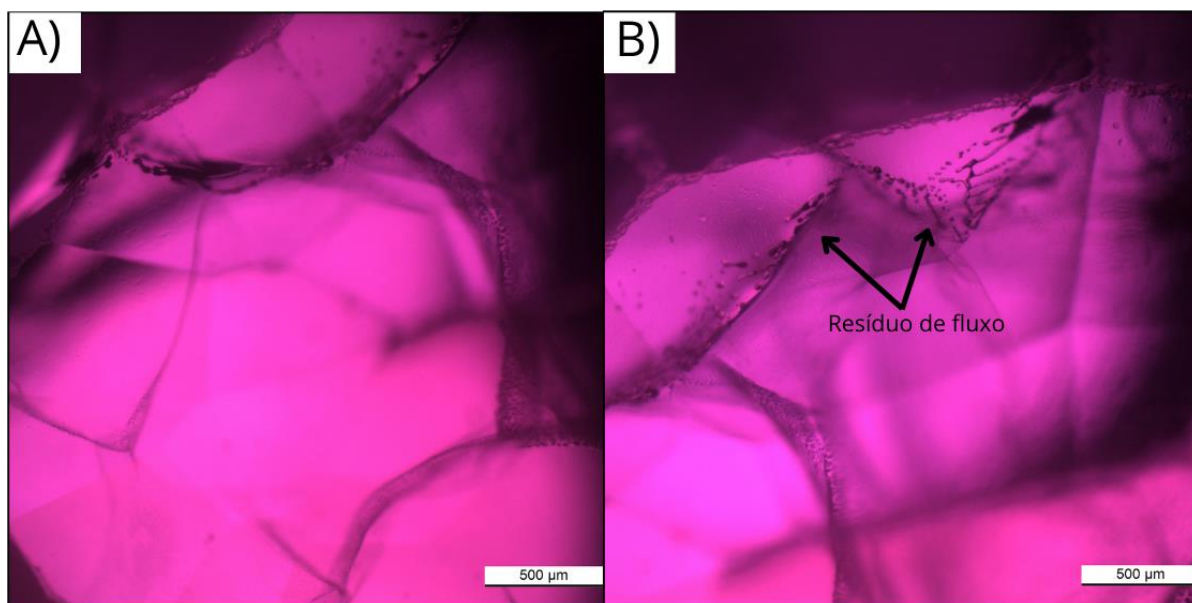


Figura 15: A e B) Fotomicrografia da amostra G06, em luz transmitida e com polarizadores paralelos. Notar as feições de fluxo residual e bolhas isoladas e interligadas. Fonte: Autora, 2024.

A lâmina delgada de rubi natural de Barra Velha – SC, amostra P43, mostrou um padrão de fraturamento muito evidente e marcado, conforme observado na Figura 16, possivelmente resultado do processo de laminação da amostra. Também foram observadas diversas inclusões sólidas ao longo de toda lâmina (Figura 16).

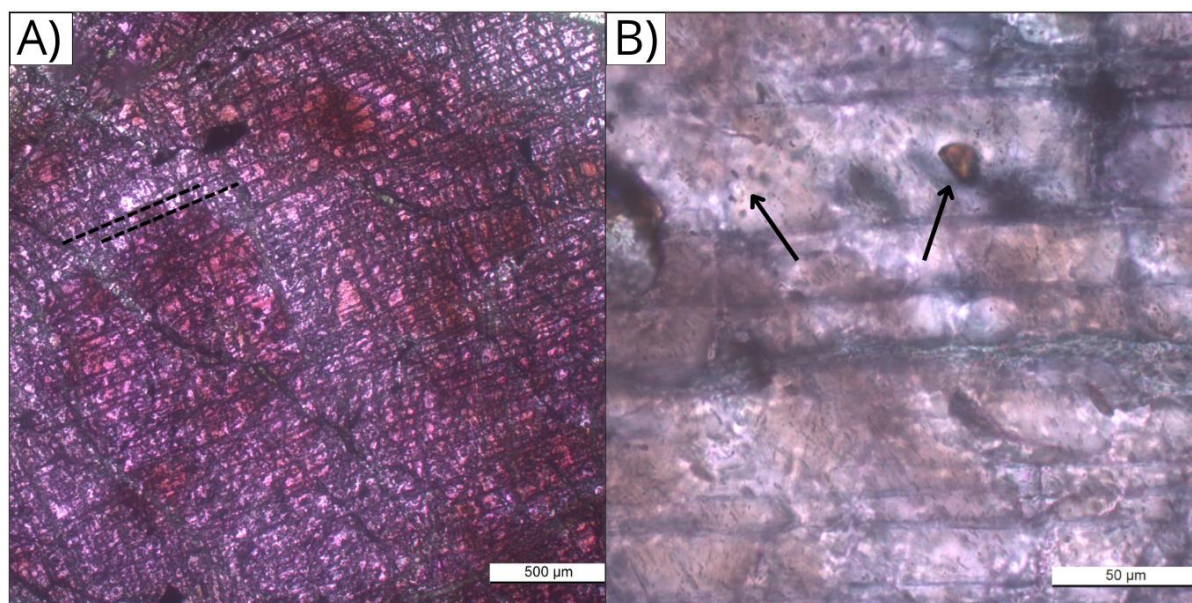
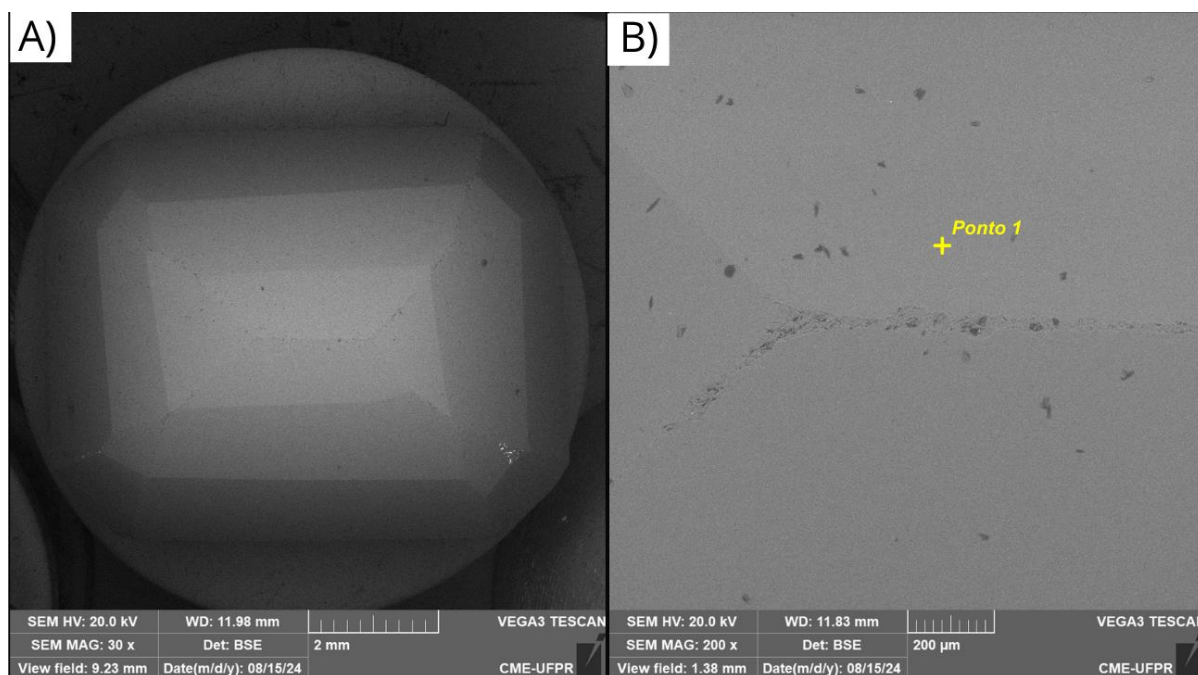


Figura 16: Fotomicrografia da amostra P43 com polarizadores paralelos. Notar A) padrão de fraturamento e B) inclusões sólidas. Fonte: Autora, 2024.

4.2. MEV-EDS

A análise MEV-EDS da amostra G01 (Figura 17) apresenta uma gema bastante límpida, sem inclusões ou feições de partição. A composição química obtida apresenta valores de Al, O e Cr, conforme esperados.



Ponto 1:

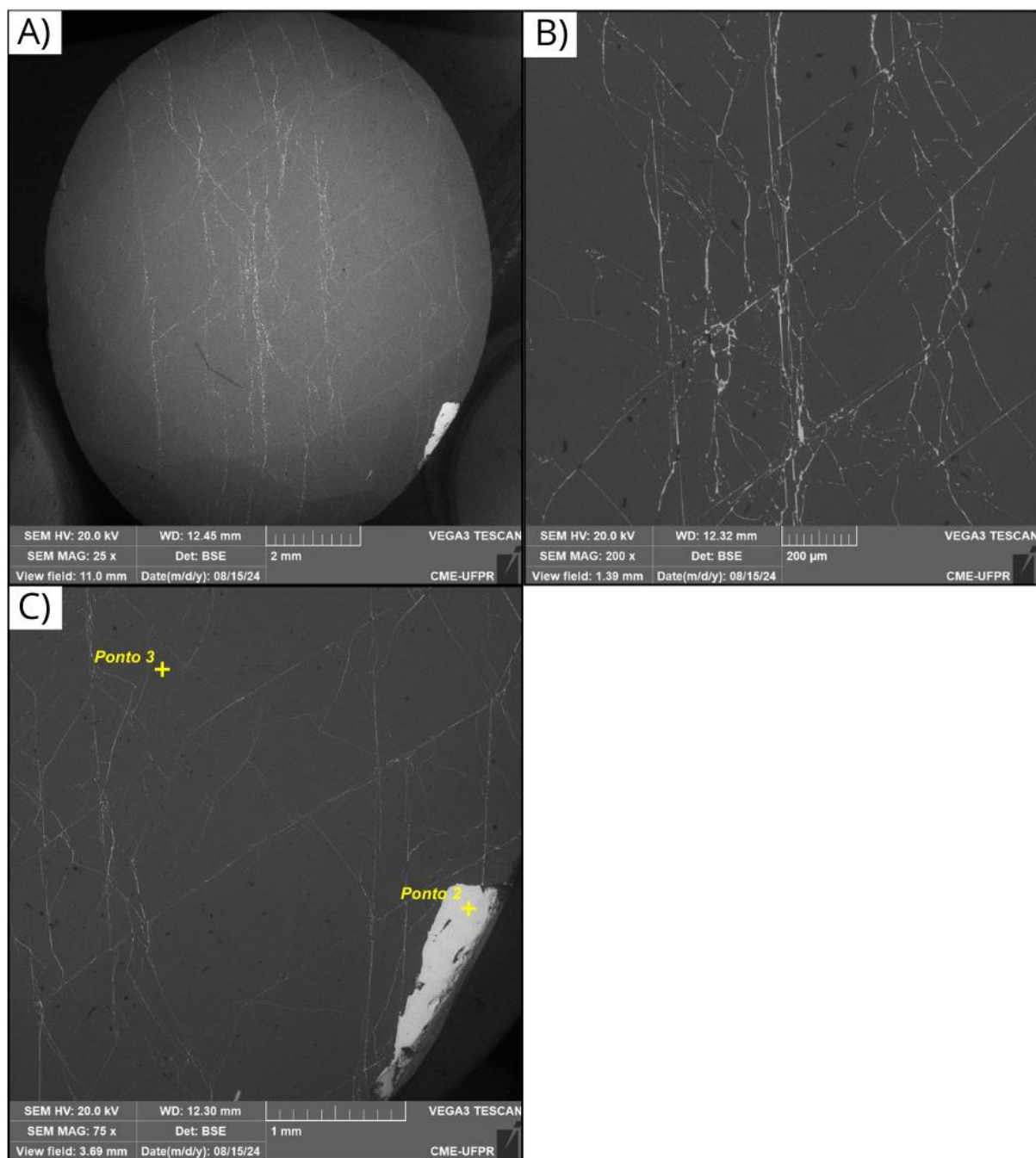
O: 50,5%

Al: 48,9%

Cr: 0,6%

Figura 17: Fotomicrografia da amostra G01 e resultado do espectro de EDS. A) visão geral da gema e B) visão de detalhe, com destaque para o local analisado. Fonte: Autora, 2024.

Na amostra G02, nota-se padrões de partição romboédrico marcados, conforme a Figura 18. É possível notar a presença de uma inclusão na borda de composição química diferente do restante da gema, com valores altos de Pb, além de porcentagens mais baixas de Si, Na e K. Espectros realizados nas porções claras das partições tem resultado semelhante ao espectro 2.



Ponto 2:		Ponto 3:
Pb: 49,4%	Si: 5,8%	Al: 50,9%
O: 27,3%	K: 1,2%	O: 49,1%
Al: 15,7%	Na: 0,5%	

Figura 18: Fotomicrografia da amostra G02 e resultados dos espectros de EDS. A) visão geral da gema, B) visão de detalhe do padrão de partição e C) visão em detalhe de inclusão sólida e dos locais analisados. Fonte: Autora, 2024.

A amostra G03 apresenta padrões bem marcados de partição romboédrica e com menor espaçamento entre os planos (Figura 19). Nas porções fraturadas da amostra a composição química apresenta valores altos em Pb e C, e teores menores de Si, Na e K.

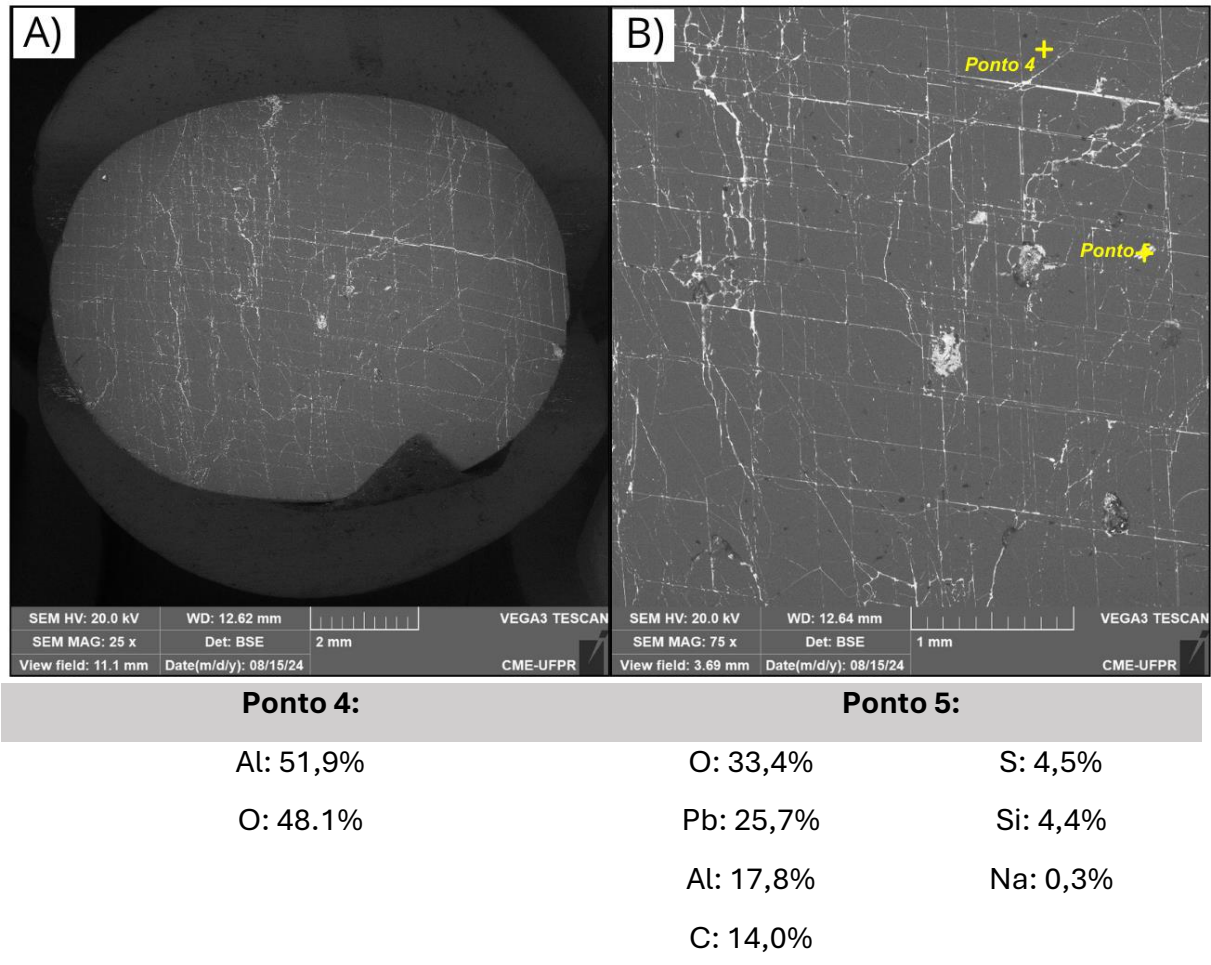
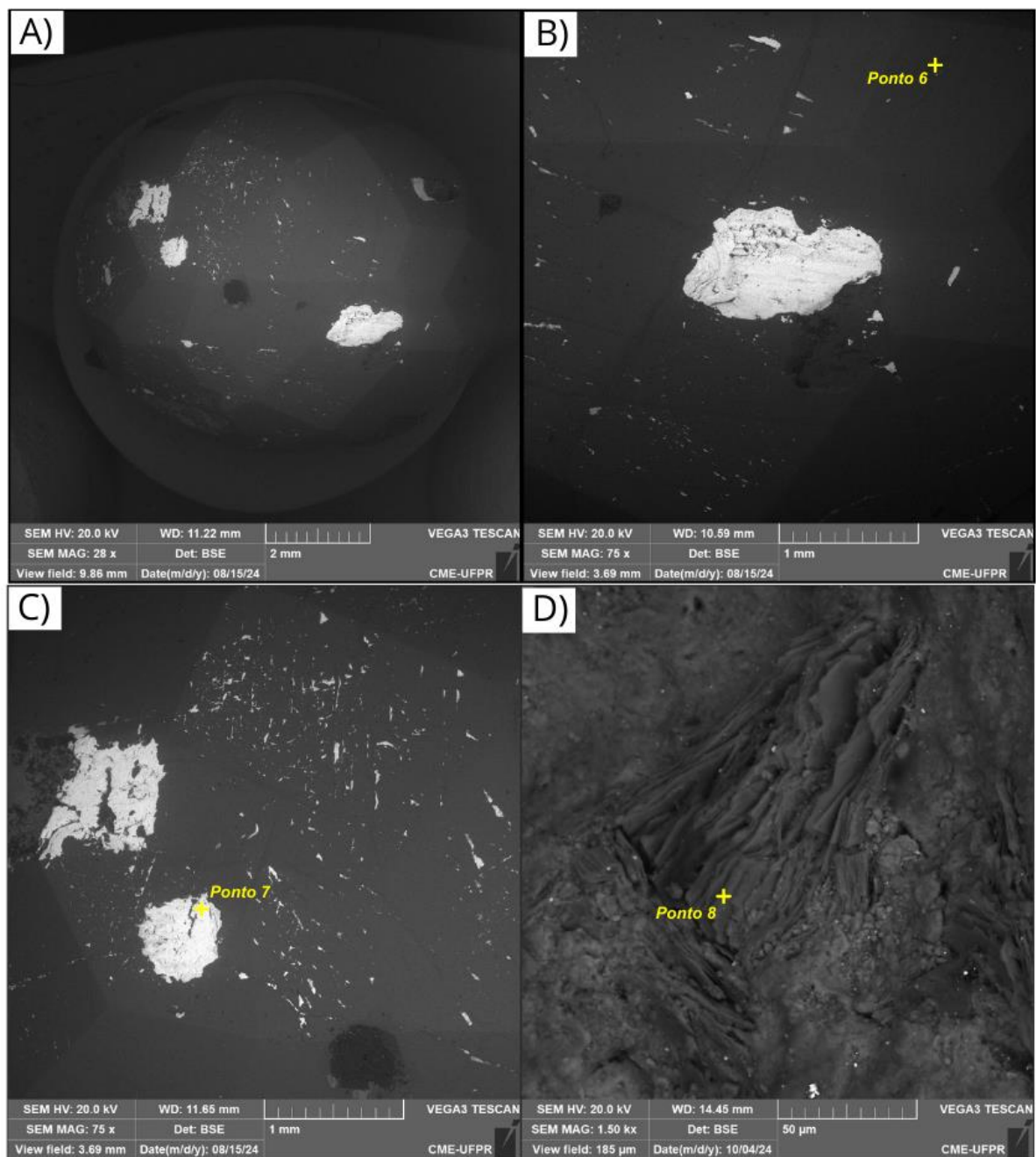


Figura 19: Fotomicrografia da amostra G03 e resultados dos espectros de EDS. A) visão geral da gema e B) visão de detalhe do padrão de partição, com destaque para os locais analisados. Fonte: Autora, 2024.

A amostra G04, apresenta diversos pontos de inclusões sólidas, com respostas químicas distintas ao EDS. Espectros obtidos nas porções mais límpidas do material seguiram a composição e porcentagem típica de rubis. E algumas inclusões apresentam altas porcentagens de Pb, entretanto o espectro 8 (Figura 20) apresentou uma composição variada, sugerindo uma inclusão de filossilicato.



Ponto 6:	Ponto 7:	Ponto 8:	
Al: 51,7%	Pb: 57,6%	O: 47,5%	Na: 0,6%
O: 48,2%	O: 16,5%	Al: 18,7%	Mg: 0,6%
	C: 12,3%	Si: 18,1%	Cr: 0,5%
	Al: 7,4%	Fe: 7,6%	Ti: 0,2%
	Sn: 6,3%	K: 5,5%	Cl: 0,1%
		Ba: 0,7%	

Figura 20: Fotomicrografia da amostra G04 e resultados dos espectros de EDS. A) visão geral da gema, B) e C) visão de detalhe de inclusões de sulfetos, e D) visão de detalhe de uma inclusão de filossilicato. Fonte: Autora, 2024.

A amostra G05 apresenta padrões de partição e os espectros obtidos em pequenas inclusões (Figura 21) apresentam valores significativos de C e Pb, além de concentrações menores de Si, Na, Cl e K.

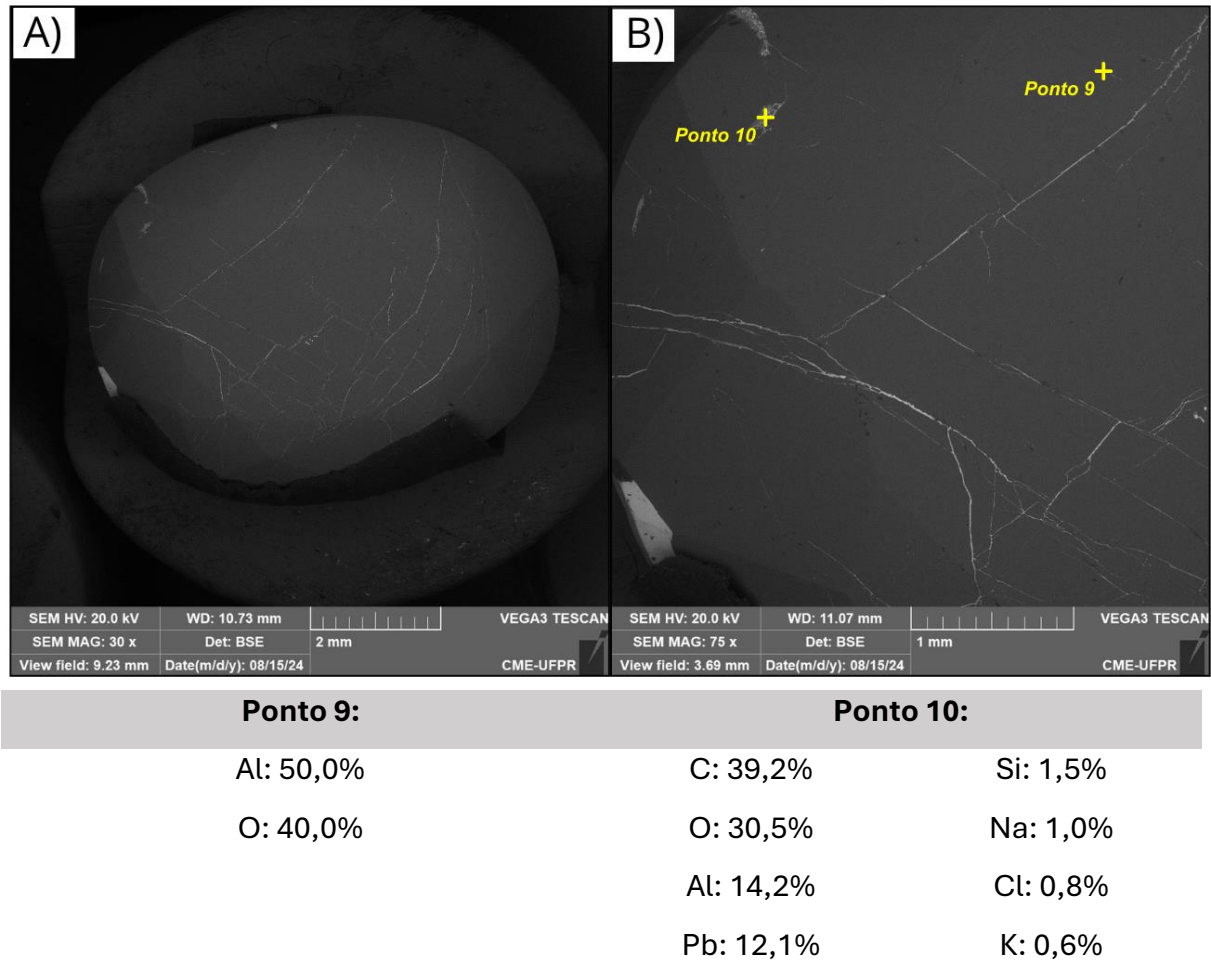


Figura 21: Fotomicrografia da amostra G05 e resultados dos espectros de EDS. A) visão geral da gema e B) visão de detalhe do padrão de partição, com destaque para os locais analisados. Fonte: Autora, 2024.

A amostra G06 não apresenta padrões de partição, sendo um cristal límpido com eventuais defeitos na superfície (Figura 22). O espectro 11 fornece a composição do material como apenas O e Al.

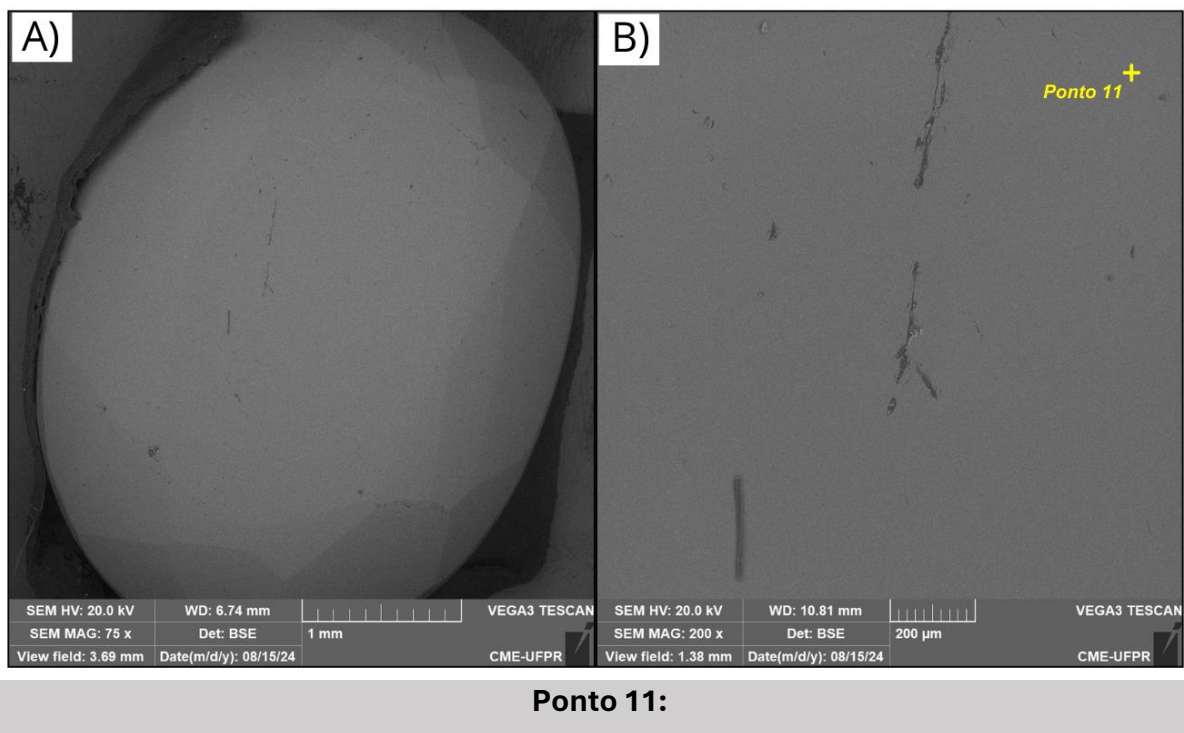
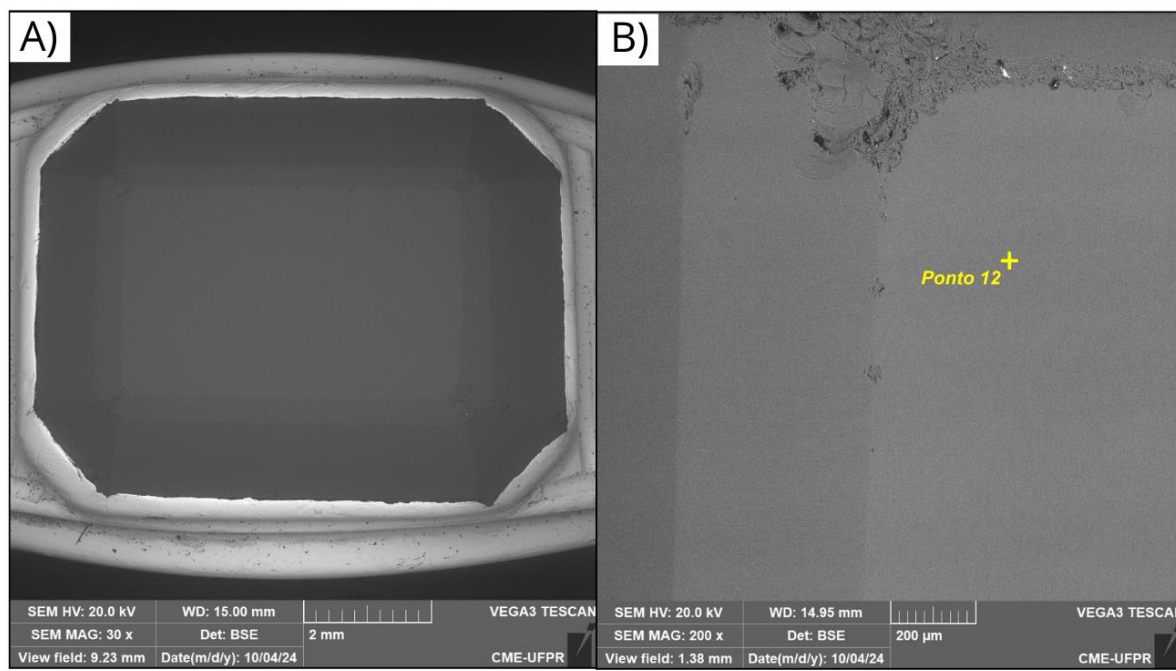


Figura 22: Microfotografias da amostra G06 e resultado do espectro de EDS. A) visão geral da gema e B) visão de detalhe, com destaque para o local analisado. Fonte: Autora, 2024.

A amostra J01, é formada por um cristal liso e límpido, conforme observado na Figura 23, sem presença de inclusões e padrões de partição. A composição química do material, além do Al e O, apresenta valores baixos de Cr. Sobre a superfície do cristal foram observadas algumas partículas dispersas com assinaturas químicas de metais, como Au, Fe, Ag e Cu, provavelmente relacionados ao metal do corpo da joia, fazendo com que esses dados não fossem utilizados nesse trabalho.



Ponto 12:

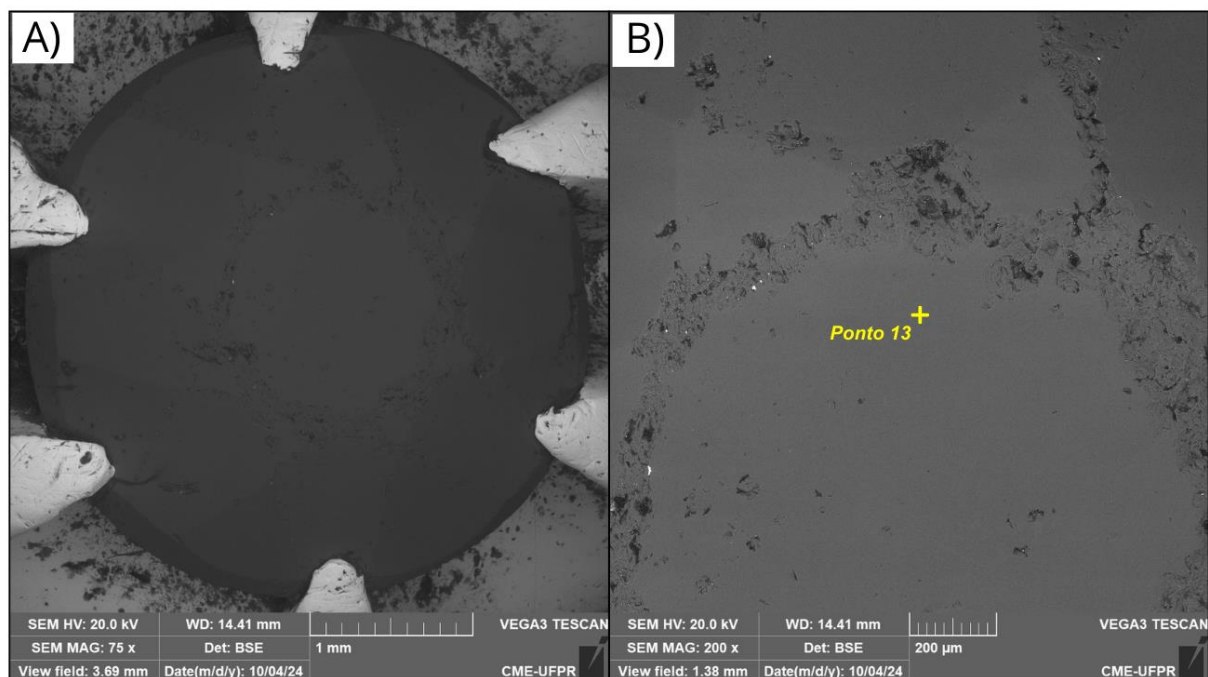
Al: 52,7%

O: 47,0%

Cr: 0,3%

Figura 23: Fotomicrografia da amostra J01 e resultado do espectro de EDS. A) visão geral da gema e B) visão de detalhe, com destaque para o local analisado. Fonte: Autora, 2024.

A amostra J02 apresenta a estrutura da gema e composição química semelhante às características identificadas na amostra J01, estando apenas um pouco mais fraturada em sua superfície (Figura 24).



Ponto 13:

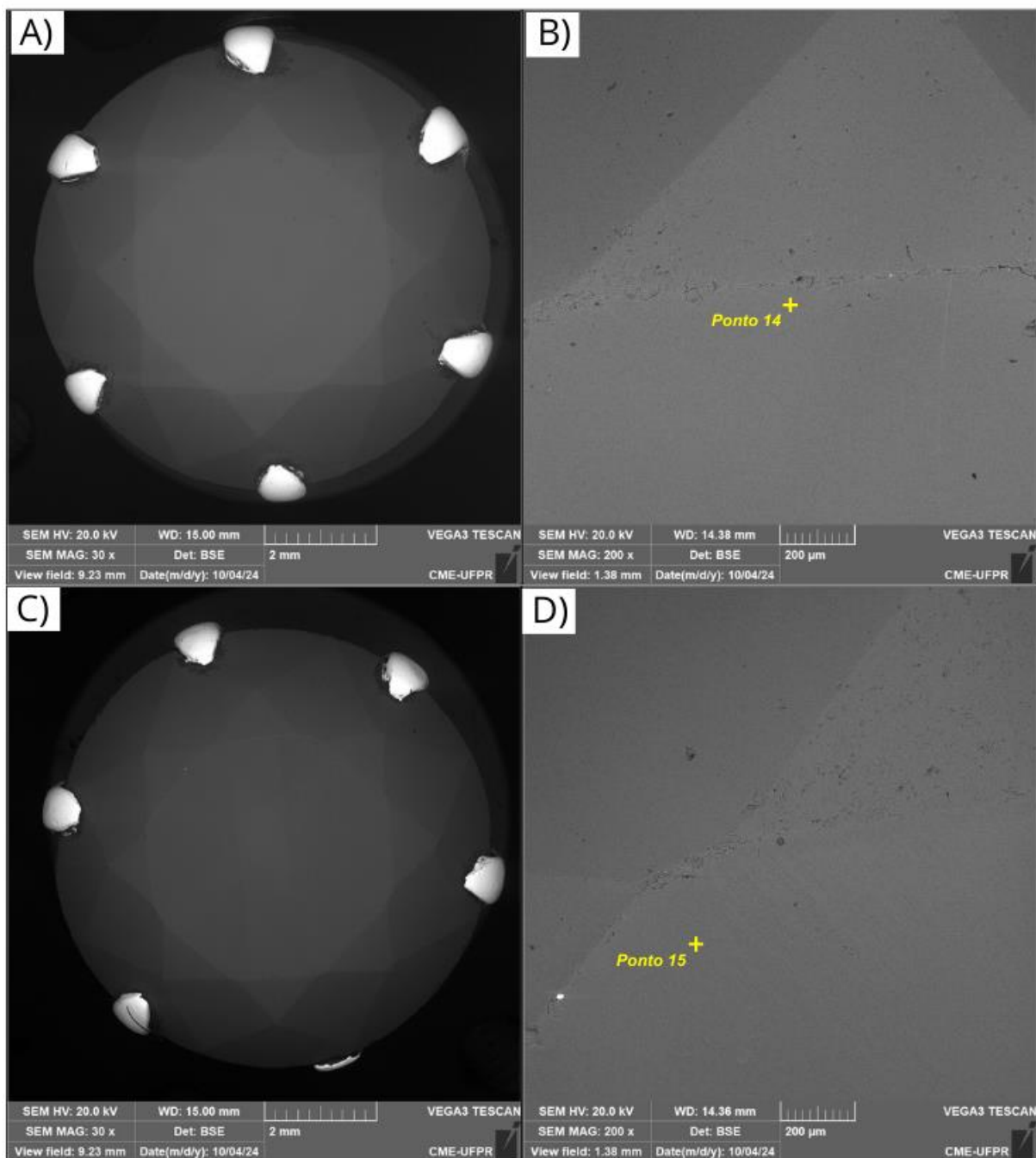
Al: 54,9%

O: 44,5%

Cr: 0,6%

Figura 24: Fotomicrografia da amostra J02 e resultado do espectro de EDS. A) visão geral da gema e B) visão de detalhe, com destaque para o local analisado. Fonte: Autora, 2024.

As amostras J03 e J04, mostraram-se muito semelhante, sendo gemas límpidas, sem partições ou inclusões e resultados químicos semelhantes com as outras joias montadas, com iguais proporções de Cr (Figura 25).



Ponto 14:

Al: 54,3%

O: 45,3%

Cr: 0,5%

Ponto 15:

Al: 54,3%

O: 45,2%

Cr: 0,5%

Figura 25: Fotomicrografia da amostra J03 e J04 e resultado do espectro de EDS. A) visão geral da gema J03e B) visão de detalhe, com destaque para o local analisado. C) visão geral da gema J04 e D) visão de detalhe, com destaque para o local analisado. Fonte: Autora, 2024.

Por fim, a lâmina delgada, amostra P43, possibilitou a observação de padrões de partição em rubis naturais não polidos, conforme observado na Figura 26. Além disso, os valores de Cr foram relativamente altos no rubi e mais expressivos ainda na encaixante.

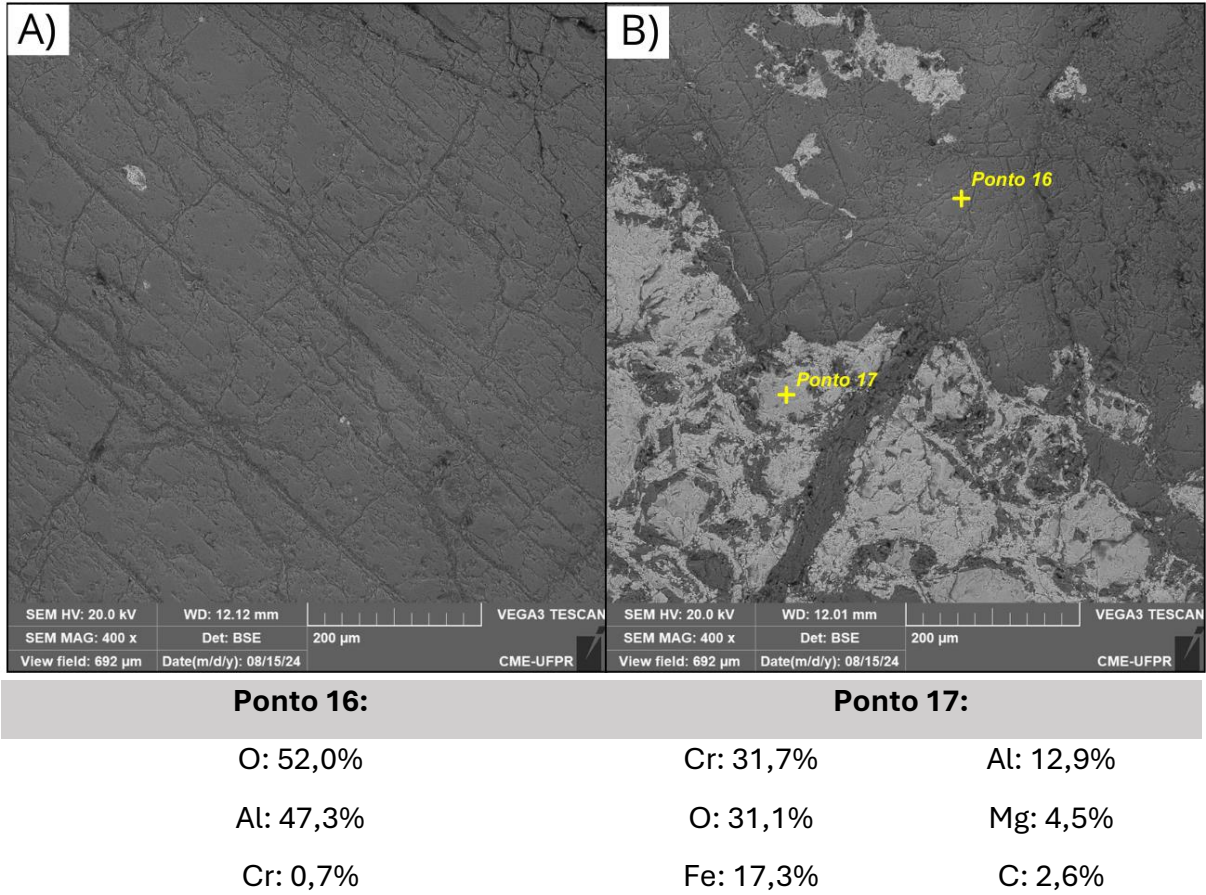


Figura 26: Fotomicrografia da amostra P43 e resultado do espectro de EDS. Notar o padrão de partição na porção da lâmina do rubi (cinza escuro) e a alta concentração de Cr na encaixante (cinza claro). Fonte: Autora, 2024.

4.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN

Todas as amostras, com exceção da lâmina petrográfica, foram submetidas as análises por espectroscopia Raman. Os resultados das amostras excitadas no comprimento de onda 785nm foram descartados devido a interferência do sinal por fluorescência. Sendo assim, esses resultados não farão parte da discussão do trabalho.

Os gráficos obtidos pelas análises em 532nm (verde) e 633nm (vermelho) apresentaram gráficos com resultados semelhantes. Os gráficos de espalhamento Raman para o comprimento de onda 633nm, conforme observado na Figura 27,

apresenta dois picos principais. Os primeiros picos ocorrem em 1370 cm^{-1} e são menores que os segundos picos, que ocorrem em 1400 cm^{-1} .

Quando analisados com o laser verde, comprimento de 532 nm , os resultados se mostram semelhantes ao laser anterior, porém com os dois picos ocorrendo em 4360 cm^{-1} e 4390 cm^{-1} , conforme observado na Figura 28 abaixo.

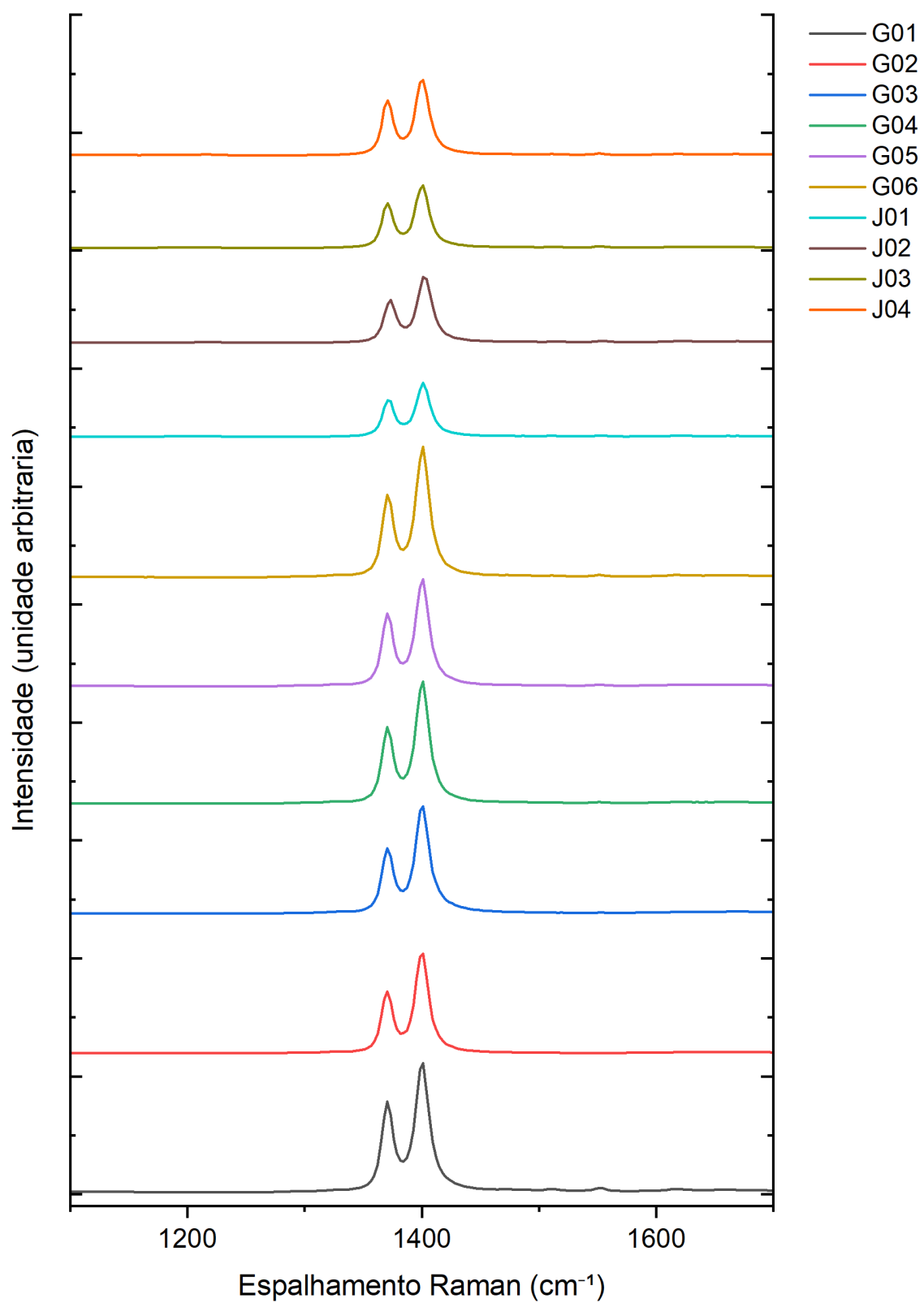


Figura 27: Gráficos de Espalhamento Raman das amostras. Laser com comprimento de onda em 633nm. Recorte no eixo de Espalhamento Raman para evidenciar as bandas. Fonte: Autora, 2024.

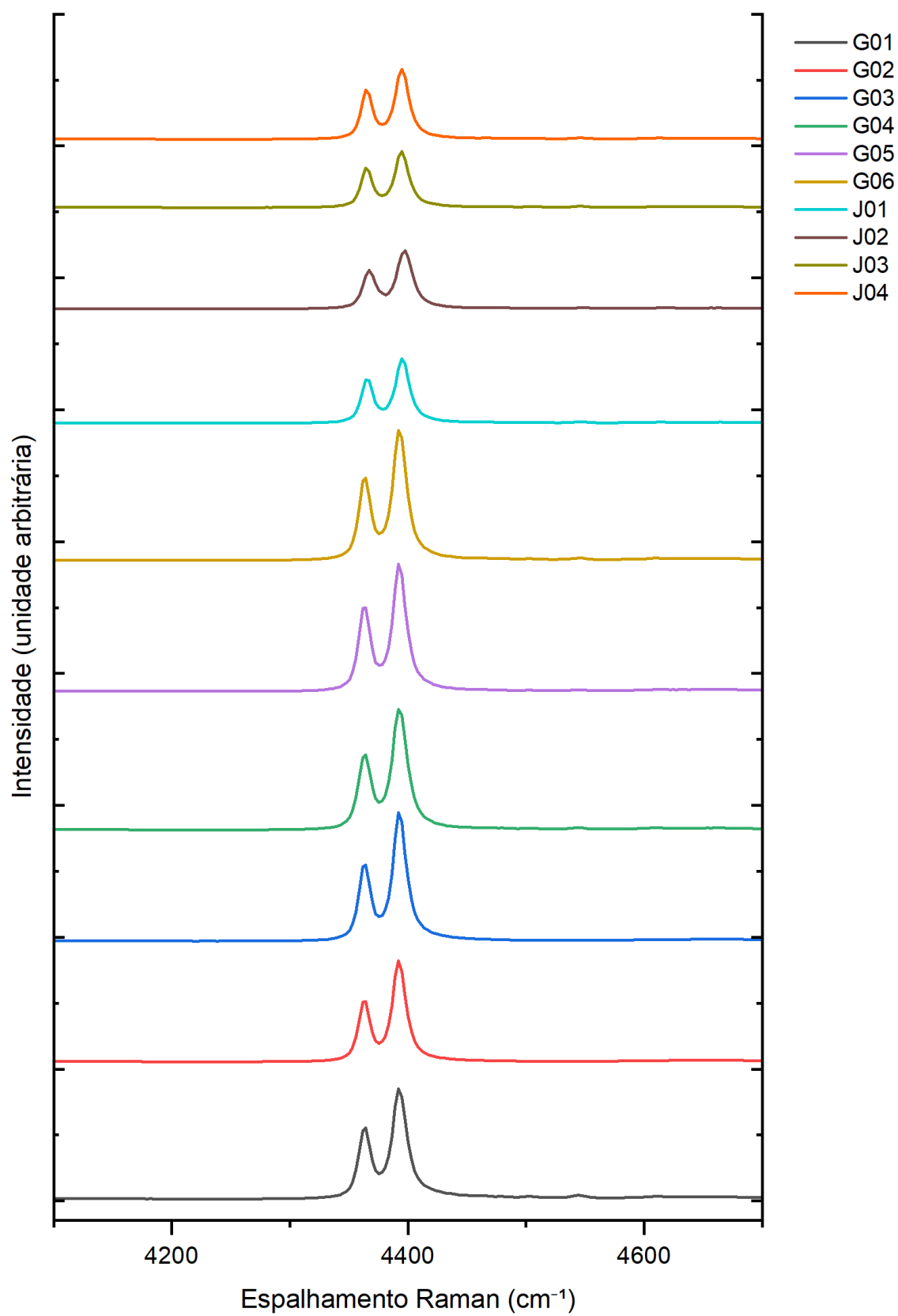


Figura 28: Gráfico de Espalhamento Raman das amostras. Laser com comprimento de onda em 532nm. Recorte no eixo de Espalhamento Raman para evidenciar as bandas. Fonte: Autora, 2024.

5. DISCUSSÃO

Os métodos analíticos utilizados possibilitaram a comparação dos resultados das gemas de natureza conhecida, permitindo assim a proposição de um método para identificar a natureza das gemas em joias montadas, de natureza desconhecida.

Feições recorrentes nos rubis naturais, como padrões de partição e inclusões, não foram observadas nas análises MEV-EDS de nenhuma das joias montadas. Esses padrões sugerem que todas essas amostras apresentem rubis de natureza sintética.

As informações obtidas e as características observadas nas amostras, por meio das técnicas de microscopia ótica e Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia de Dispersão de Energia, foram organizadas e apresentadas no Quadro 3, com o objetivo de otimizar a análise dos dados.

Quadro 3: Comparação das características e resultados analíticos das amostras. Fonte: Autora, 2024.

Amostra	Características					Natureza
	Padrões de fraturamentos	Fluxo residual	Inclusões sólidas	Cr	Pb	
G01				x		Sintética
G02	x		x		X	Natural
G03	x		x		X	Natural
G04	x		x		X	Natural
G05	x		x		X	Natural
G06		x				Natural
J01				x		Sintética
J02				x		Sintética
J03				x		Sintética
J04				x		Sintética

A discussão dessas observações será realizada ao longo deste capítulo, assim como a metodologia proposta para a identificação da natureza das gemas de rubis.

5.1. Microscopia ótica

A microscopia óptica se mostrou eficiente por permitir a percepção de feições diagnósticas distintas entre gemas naturais e sintéticas. O emprego do microscópio petrográfico permitiu a obtenção de imagens e a observação de inclusões cristalinas

e fluídas. Destaca-se também a observação de padrões de partição que, embora possam ocorrer em gemas sintéticas quando submetidas a pressões elevadas (Puzanov *et al.*, 2021), tendem a serem mais observadas em minerais de origem natural.

O microscópio gemológico também permitiu a observação de inclusões, porém a captura das imagens e a visualização das estruturas não foi satisfatória, diferentemente do microscópio petrográfico.

O emprego da técnica é mais proveitoso em gemas com grau de transparência mais elevado, o que permite a melhor observação de feições internas, como inclusões e padrões de partição. A amostra G04, que apresenta o menor grau de transparência dentre todas as gemas observadas, teve a observação dessas estruturas internas dificultada pela menor passagem da luz.

As feições diagnósticas observadas foram, principalmente, as inclusões sólidas e os padrões de partição característicos dos coríndons, conforme apresentado na Figura 2.

Na amostra G06 foram descritas feições de fluxo residual, que segundo Hughes e Galibert (1998), são características distintivas de rubis naturais que passaram por tratamentos de *flux-healing* para preenchimento das fraturas. Isso sugere que essa amostra tenha uma origem natural, mas tenha passado por tratamentos térmicos como de *flux-healing* para melhorar sua cor e reduzir as fraturas preexistentes. As feições observadas na amostra G06 e feições de resíduo de fluxo descrita na bibliografia estão representadas na Figura 29.

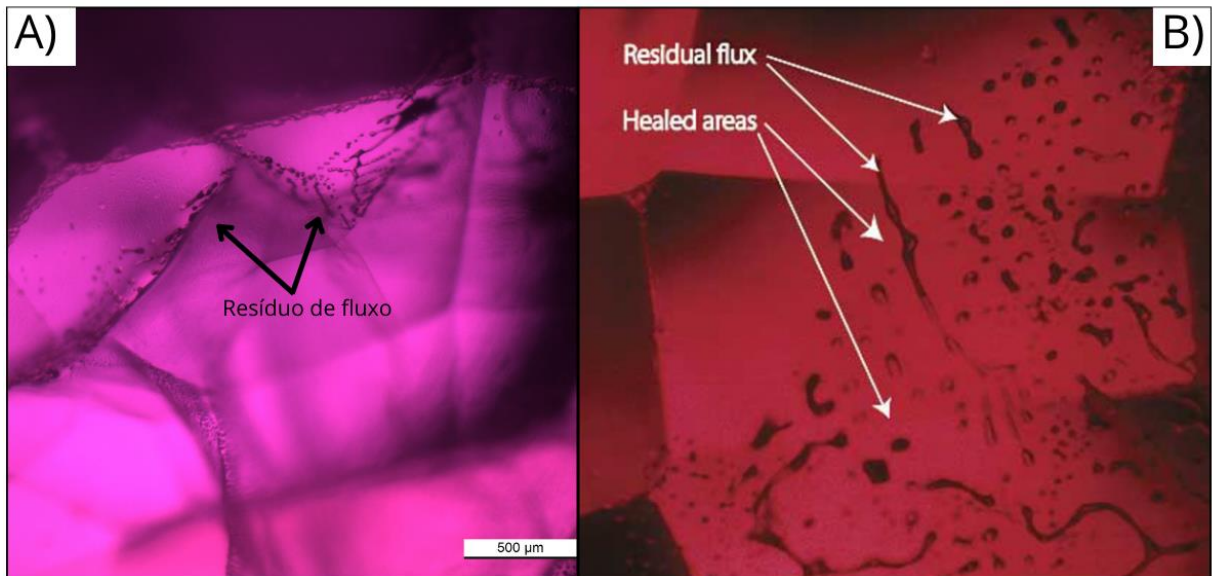


Figura 29: Feições de fluxo residual em rubis tratados. A) Amostra G06 (Autora, 2024) e B) Rubi Mong Hsu de Myammar (Hughes e Emmett, 2005)

As inclusões sólidas de cristais de outros minerais inclusos na estrutura do rubi ocorrem exclusivamente em minerais naturais, conforme observado nas gemas estudadas em microscópio ótico (Figuras 12, 23 e 14) e em MEV-EDS (Figura 18 e 19), já que demanda a presença de outros elementos químicos no sistema, durante a cristalização mineral (Giuliani *et al.*, 2020).

Embora os resultados tenham sido satisfatórios, a técnica só pode ser empregada em gemas avulsas. Nas gemas em joias montadas, a passagem a luz é afetada pelo metal e pelo formato da joia, o que limita a visualização de certos pontos e atrapalha a análise de microscopia ótica.

5.2. Microscopia eletrônica de Varredura e EDS

O uso da Microscopia Eletrônica de Varredura permitiu a observação de todas as amostras e permitiu observar feições superficiais importantes para a distinção das gemas naturais das sintéticas.

As feições de padrões de partição foram muito evidentes na maior parte das amostras naturais, como G02, G03 e G05. Esses padrões também foram observados ao microscópio ótico, porém com maior dificuldade na observação, conforme exemplificado na Figura 30, podendo passar despercebidas aos olhares menos treinados, especialmente se avaliadas por profissionais que não tenha formação em gemologia.

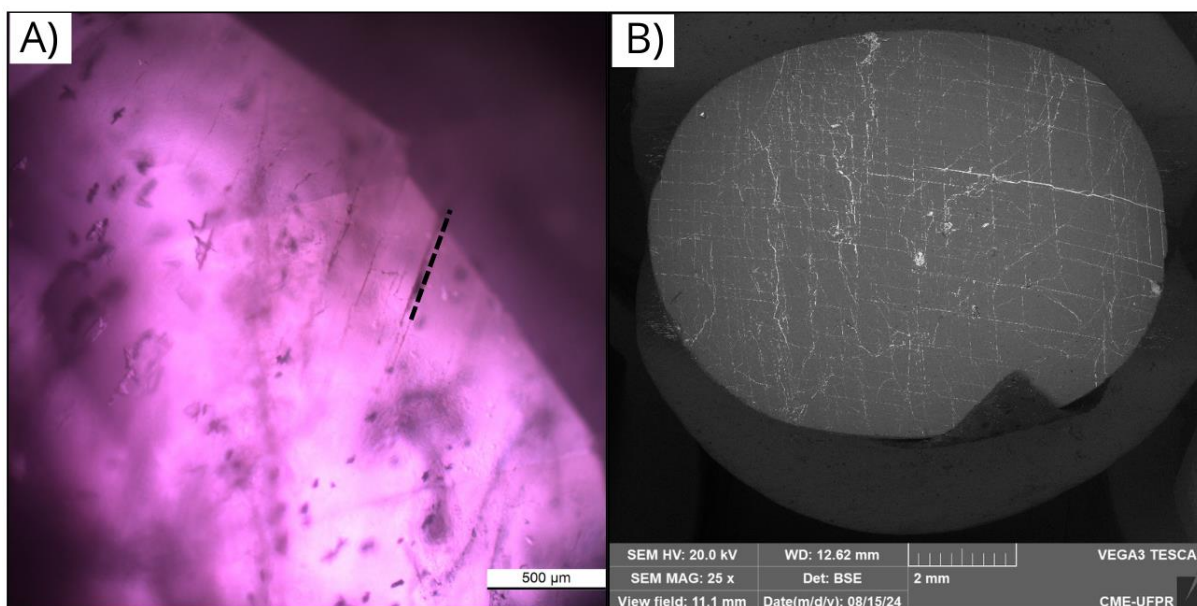


Figura 30: Comparação entre os padrões de partição observados na amostra G03 em A) microscopia ótica e B) Microscopia Eletrônica de Varredura. Fonte: Autora, 2024.

Embora as inclusões observadas são apenas as superficiais, o MEV permite uma visualização mais detalhada de inclusões menores.

Outro resultado promissor, obtido com o uso de EDS, foi a presença de Pb em algumas regiões das amostras. Nesta pesquisa, o Pb foi detectado exclusivamente nas gemas naturais (Quadro 3), principalmente em inclusões e pequenas imperfeições. A hipótese para este resultado é de que essa ocorrência esteja relacionada a utilização de rebolo de chumbo, no momento de polimento da gema. Esse material é comumente utilizado durante o processo final de lapidação para preencher pequenas fissuras e imperfeições da gema (Schumann, 2006; Juchem *et al.*, 2019). Considerando que a partição das gemas é mais recorrente nas gemas naturais conforme discutido anteriormente, entende-se que essas imperfeições tendem a ser mais comuns em rubis naturais, sendo provável que a resposta de Pb ocorra majoritariamente nelas. Contudo, sugere-se uma ampliação do número de gemas naturais e sintéticas avaliadas por este método para que se estabeleça esse critério como distintivo entre gemas naturais e sintéticas.

Os resultados de Cr foram observados em apenas algumas amostras de gemas, todas de origem sintética. Esse padrão foi inesperado, visto que o Cr era esperado em todas as amostras. A ausência de Cr em análise MEV-EDS em rubis naturais já foi observada em rubis naturais tratados com vidro de chumbo por Juchem

et al. (2019), porém os resultados de presença de cromo foram observados nas análises de Fluorescência de Raio-X (FRX) nas mesmas amostras

Nesse caso, sugere-se que, pela obtenção de rubis sintéticos ocorrer de maneira controlada, a distribuição de Cr na estrutura ocorre de maneira mais homogênea que nos rubis de origem natural. Em virtude do baixo número de amostras analisadas neste estudo e a presença de valores consideráveis de Cr no rubi natural da lâmina petrográfica (Figura 19), mais estudos serão necessários para confirmar esse padrão.

5.3. Espectroscopia Raman

Os gráficos de espectroscopia Raman não apresentaram resultados satisfatórios para o objetivo do estudo, mesmo com a comparação de resultados entre as gemas de natureza conhecida e de natureza desconhecida. Os gráficos apresentaram picos bastante semelhantes e com diferenças que não demonstram estar relacionadas a origem do material.

Ao comparar com os gráficos de Espalhamento Raman de comprimento de onda 532 nm disponibilizados pelo *RRUFF Project*, tanto em coríndons naturais quanto sintéticos, as bandas aparecem em 4300 cm^{-1} e 4330 cm^{-1} , coincidindo com os resultados obtidos neste estudo.

Os resultados dos rubis naturais foram comparados com dados de coríndons de mesma natureza, conforme mostrado na Figura 31.

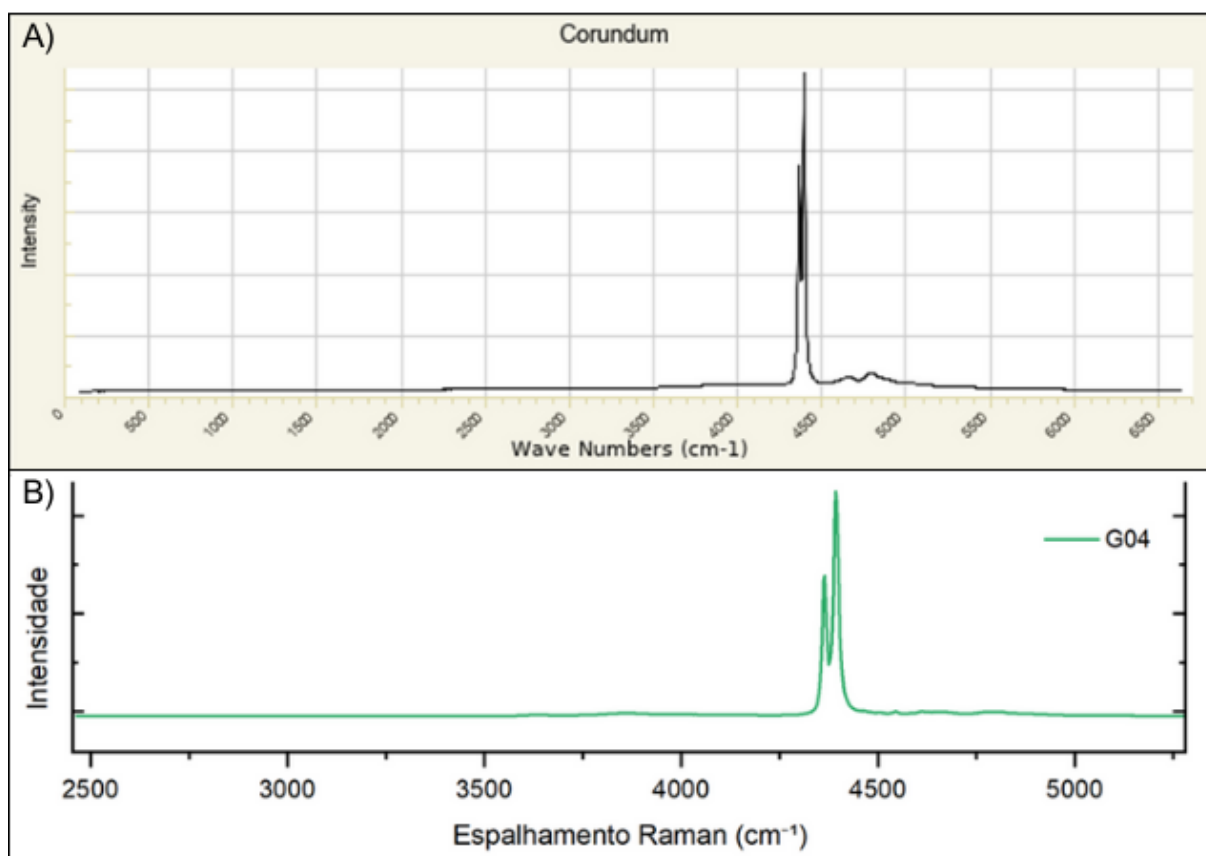


Figura 31: Comparação entre gráficos de Espalhamento Raman de comprimento de onda 532nm em rubis naturais. A) Gráfico de coríndon natural disponível no RRUFF (R100131) e B) amostra G01 (Autora, 2024). Fonte: RRUFF Project.

Os gráficos das gemas de rubis sintéticos também foram comparados com os dados de coríndons sintéticos disponíveis pela RRUFF (Figura 32).

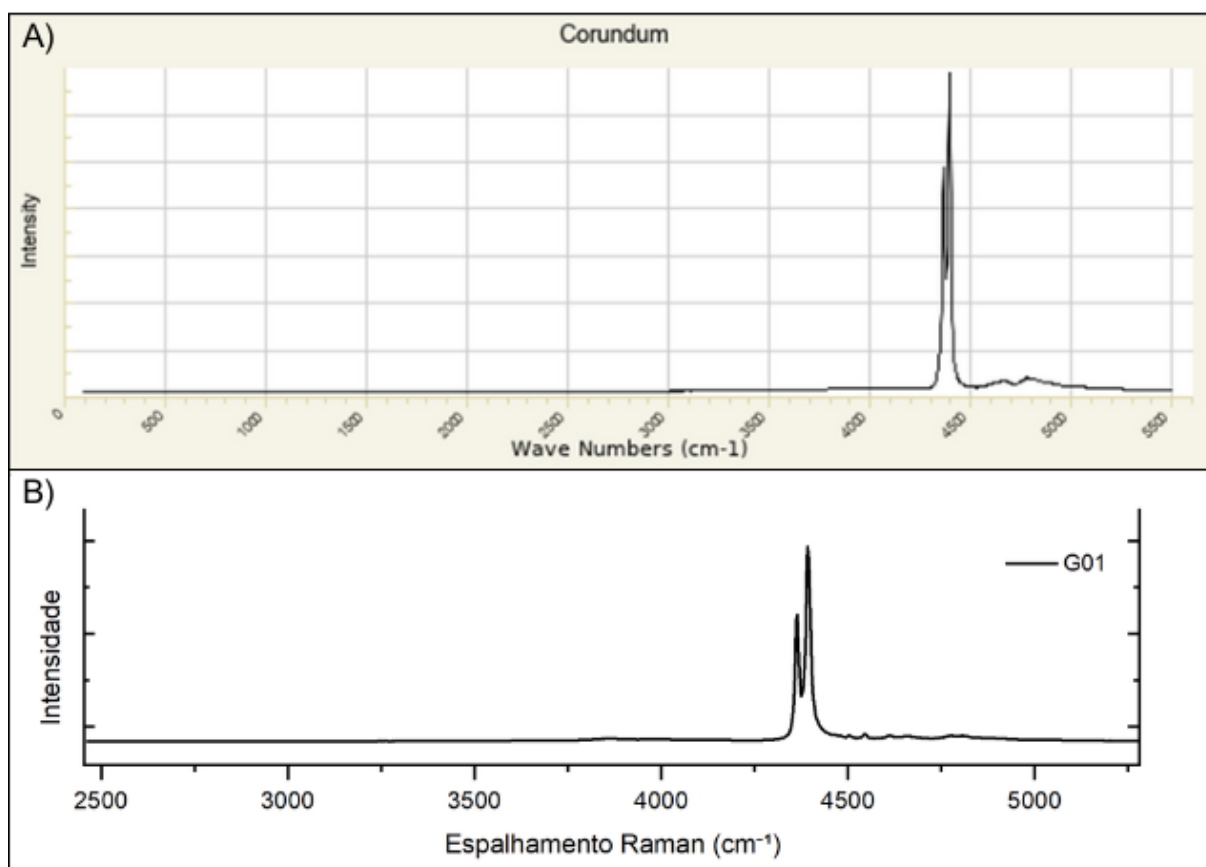


Figura 32: Comparação entre gráficos de Espalhamento Raman de comprimento de onda 532nm em rubis sintéticos. A) Gráfico de coríndon sintético disponível no RRUFF (R110099) e B) amostra G01 (Autora, 2024). Fonte: RRUFF Project.

A comparação dos resultados das gemas de natureza conhecida não permitiu identificar padrões replicáveis para distinção das gemas naturais ou sintéticas, sendo a ocorrência dos picos relacionadas apenas com a presença da alumina (Krishnan *et al.*, 2018)

Entretanto, a espectroscopia Raman não deve ser uma técnica descartada em estudos futuros. Análises com maior número de amostras diferentes tratamentos dos dados podem sugerir padrões distintivos entre coríndons naturais e sintéticos.

5.4. Utilização combinada das técnicas analíticas

A microscopia ótica e a Microscopia Eletrônica de Varredura, em conjunto com o EDS, mostrou resultados satisfatórios para a distinção da natureza das amostras. No entanto, a petrografia, seja em microscópio gemológico ou petrográfico apresenta limitações à observação de gemas montadas.

Acredita-se que a combinação das duas técnicas proporciona um modelo prático, rápido e efetivo para a classificação de gemas de natureza desconhecida.

Para isso, é necessário observar os resultados obtidos, conforme ilustrado no Quadro 3.

Os padrões de partição foram observados em todas as gemas naturais, podendo ser vistos com o uso do microscópio petrográfico e da Microscopia Eletrônica de Varredura. No entanto, nem sempre gemólogos estarão responsáveis por esta análise e, os resultados de MEV são mais evidentes, especialmente por minimizar aspectos relativos à transparência das gemas, mostrando-se mais indicado para avaliação da partição mineral.

Em relação as inclusões fluidas e sólidas e as feições de fluxo, tanto o MEV quanto a petrografia mostraram-se viáveis. Porém, a petrografia se mostra mais vantajosa por permitir a observação em diferentes níveis do cristal, o que o MEV não permite. Em relação às joias montadas, o emprego da Microscopia Eletrônica de Varredura é o método mais indicado, por permitir uma observação mais facilitada do que com o uso da microscopia ótica.

Observa-se que, os padrões de partição, as inclusões e a presença de Pb em pequenas imperfeições da gema foram observados em todas as amostras de natureza natural conhecida. Assim, é esperado que esse padrão se repita para demais amostras em que essas metodologias forem aplicadas.

Com essa comparação de resultados, espera-se que a distinção entre rubis naturais e rubis sintéticos, que tenham passado pelo processo de lapidação, seja eficiente e prática. Para isso, sugere-se uma metodologia do uso de técnicas combinadas, conforme sintetizado na Figura 33 abaixo.

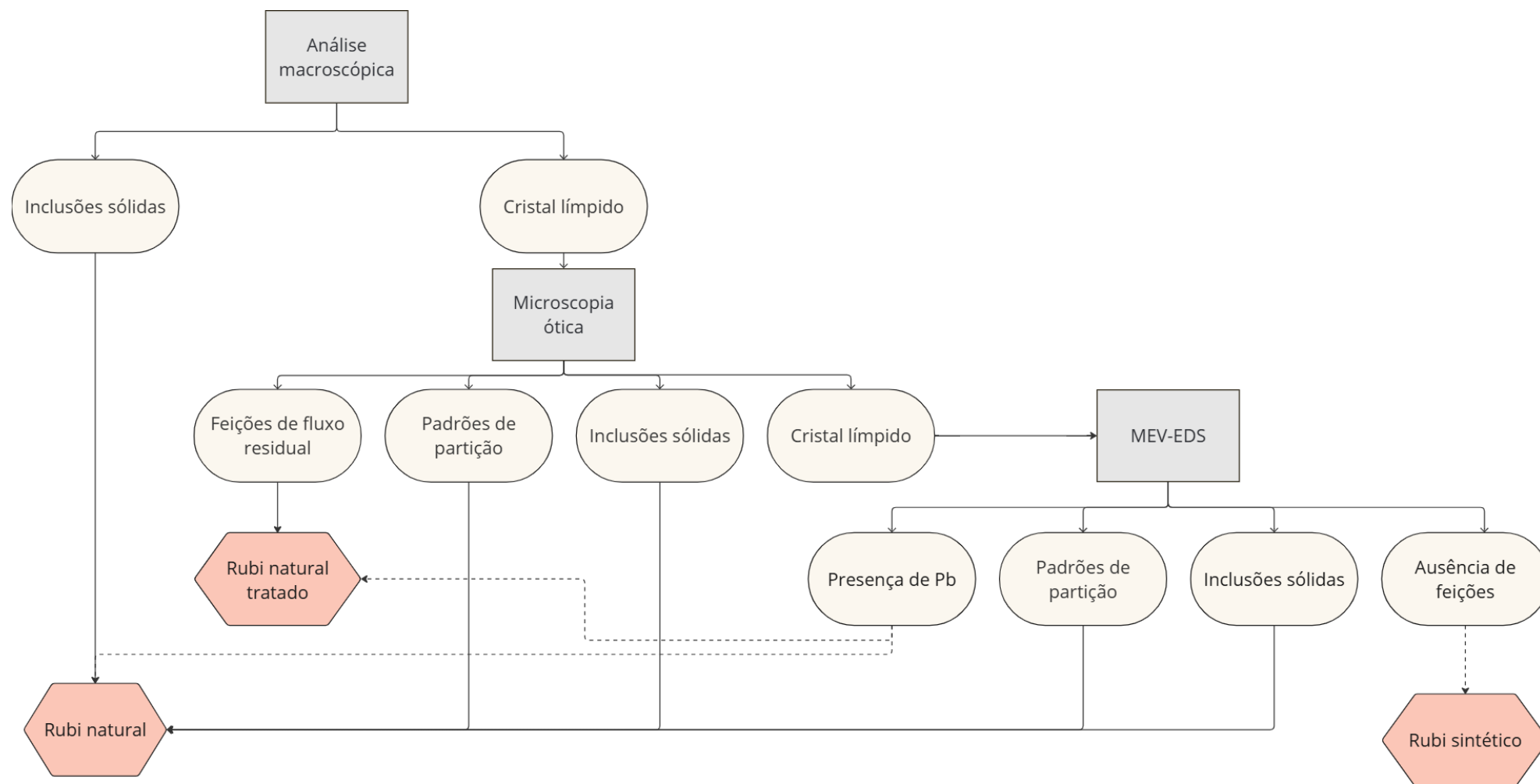


Figura 33: Sugestão de fluxo de trabalho, com emprego de microscopia ótica e MEV-EDS, para a distinção de rubis naturais e sintéticos. Fonte: Autora, 2024.

A primeira análise das gemas deve ser realizada macroscopicamente, com auxílio de lupa de mão ou de mesa, buscando possíveis inclusões sólidas. Após essa etapa, a observação da gema deve ser feita no microscópio gemológico ou petrográfico, visando identificar feições diagnósticas de rubis naturais, como inclusões sólidas ou fluidas e padrões de partição. Nessa etapa, podem ser identificadas feições características de rubis naturais tratados, como feições de resíduo de fluxo.

Caso tenha sido observado inclusões ou padrões de partição, a amostra pode ser dita como natural. Em outros casos, ou se houver dúvidas ou necessidade de confirmar o veredito anterior, a amostra deve ser analisada por MEV-EDS.

Os resultados da Microscopia Eletrônica de Varredura poderão evidenciar padrões de partição ou evidenciar pequenas inclusões superficiais não observadas na etapa anterior. Com o emprego do detector de elétrons retroespalhados será possível obter as respostas químicas do material e identificar a presença de Pb nas fraturas e imperfeições da gema, sugerindo um material natural com uso de rebolo de chumbo durante o processo de lapidação. Vale notar que, além do chumbo, materiais com bronze, cobre, estanho também pode estar presentes no rebolo das gemas (Schumann, 2006), assim pode ser esperado respostas de outros elementos químicos nas fraturas.

A presença de Pb nos resultados de MEV-EDS pode estar relacionada ao tratamento de rubis com vidro de chumbo (Juchem *et al.*, 2019), então essa característica indica um rubi natural, porém não exclui a possibilidade de a gema ter passado por um tratamento.

Com a aplicação dessa sequência de técnicas é esperado que a identificação da natureza do rubi seja satisfatória e prática, podendo ser realizada por demais profissionais além de gemólogos.

6. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Com base nos resultados obtidos por meio da aplicação das técnicas analíticas não destrutivas ao longo desse trabalho, conclui-se que:

- a. Em algumas situações a microscopia ótica é o suficiente para a distinção dos rubis naturais e sintéticos, a exceção são as joias montadas.
- b. Mesmo sem a metalização, o emprego do detector de elétrons retroespalhados acoplado ao Microscopia Eletrônica de Varredura pode auxiliar na observação de inclusões e padrões de fraturamento das amostras, tanto em joias montadas quanto em gemas avulsas.
- c. O emprego do detector de EDS junto ao MEV mostra-se a melhor alternativa para confirmar a natureza de gemas de rubi de natureza desconhecida. Resultados de EDS com Pb são observados apenas em amostras naturais.
- d. Mais estudos são necessários para verificar valores de Cr em rubis naturais e sintéticos.
- e. A Espectroscopia Raman não mostrou resultados satisfatórios para o objetivo desta pesquisa, apenas confirmando a presença da ligação Al-O nos rubis.

REFERÊNCIAS

- Anderson, B. W. 2005. A Identificação das Gemas. 1ª ed. Rio de Janeiro: Ao Livro Técnico, 459 p.
- Azevedo, A. G. 2013. Monocristais e policristais, uma avaliação dos métodos de obtenção e caracterização. *Revista da Universidade Vale do Rio Verde*, v. 11, n. 2, p. 442-454.
- Bristow J. K, Parker S. C., Catlow C. R. A., Woodley S. M., Walsh A. 2013. Microscopic origin of the optical processes in blue sapphire. *Chem Commun* v. 49. 5259–5261 p. <https://doi.org/10.1039/C3CC41506F>
- Chodur, N. L. 1997. Mineralogia e geologia dos depósitos de rubi e safira da região de Barra Velha, Santa Catarina. Tese de doutoramento, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 210 p.
- De Faria, D. L. A., Santos, L. G. C., Gonçalves, N. S. 1997. Uma demonstração sobre o espalhamento inelástico de luz: repetindo o experimento de Raman. *Química Nova*, v. 20, p. 319-323. <https://doi.org/10.1590/S0100-40421997000300014>
- Duarte, L. C. Juchem, P. L., Pulz, G. M., Brum, T. M. M. D., Chodur, N. L., Liccardo, A.; Fischer A. C.; Acauan R. B. 2003. Aplicações de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e sistema de energia dispersiva (EDS) no estudo de gemas exemplos brasileiros. *Pesquisas em Geociências*, v. 30, n. 2, p. 3-15. <http://hdl.handle.net/10183/22602>
- Emmett, J. L. 1999. Fluxes and the heat treatment of ruby and sapphire. *Gems & Gemology*, v. 35, n. 3, p. 90-92.
- Giuliani, G., Groat, L. A., Fallick, A. E., Pignatelli, I., Pardieu, V. 2020. Ruby deposits: A review and geological classification. *Minerals*, 10(7), 597. <https://doi.org/10.3390/min10070597>
- Hänni, H. A. 1998. Short notes on some gemstone treatments. *Journal of the Gemmological Association of Hong Kong*, Vol. 20, pp. 44–52.
- Hughes R. W. & Emmett J. L. 2005. Fracture Healing of Ruby – Fluxed Up. *Lotus Gemology*. Disponível em: <https://www.lotusgemology.com/resources/articles/152-fracture-healing-of-ruby-fluxed-up>
- Hughes, R. W. & Galibert, O. 1998. Foreign affairs: Fracture healing/filling of Mong Hsu ruby. *Australian Gemmologist*, v. 20, n. 2, p. 70-74.

IBGM - Instituto Brasileiro de Gemas e Metais Preciosos. 2009. *Manual Técnico de Gemas*. 3ª ed. revisada. Brasília: Editora Convênio DNPM/IBGM, 215 p.

NRGI - Natural Resource Governance Institute. 2017. 2017 Resource Governance Index. 28 p.

Jeršek, M., Jovanovski, G., Boev, B., Makreski, P. Intriguing minerals: corundum in the world of rubies and sapphires with special attention to Macedonian rubies. *ChemTexts*, v. 7, n. 3, p. 19, 2021. <https://doi.org/10.1007/s40828-021-00143-0>

Juchem, P. L, Schnellrath, J., Brum, T. M., Barbieri, G., Duarte, L. C. 2019. Rubi e safira tratados com vidro adicionado de chumbo comercializados no Brasil. *Revista CIATEC-UPF*, 11(1). <https://doi.org/10.5335/ciatec.v11i1.9289>

Juchem, P. L., & Brum, T. M. M. D. 2014. Técnicas de identificação e certificação de gemas. *Técnicas instrumentais não destrutivas aplicadas a gemas do Rio Grande do Sul*. Porto Alegre: IGeo/UFRGS, 2014. p. 69-92.

Krishnan, S., Palanivelu, S., Ambalam, M. M. M., Venkatesan, R., Arivalagan, M., Pearce, J. M., Mayandi, J. 2018. Chemical Synthesis and Characterization of Nano Alumina, Nano Composite of Carbon–Alumina and Their Comparative Studies. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 232(12), 1827-1842. <https://doi.org/10.1515/zpch-2017-1075>.

Liccardo, A. 2003. Coríndon no Brasil: Ocorrências, mineralogia, química e gênese. Tese de doutorado. Departamento de Geologia da Escola de Minas. Universidade Federal de Ouro Preto. Ouro Preto. 179 p.

Martins-Filho, L. S., Rocha, R. 2005. Desenvolvimento de ferramenta computacional para auxílio ao projeto de gemas lapidadas. *Rem: Revista Escola de Minas*, v. 58, p. 367-373. <https://doi.org/10.1590/S0370-44672005000400011>

Mendes, G. T. V. 2023. Tratamento térmico do rubi da região de Barra Velha, SC: agregando valor gemológico ao rubi brasileiro. Tese de mestrado, Programa de Pós-Graduação em Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. <http://hdl.handle.net/10183/273000>

Mol, A. A., Martins-Filho, L. S., Rocha, R. 2005. Aplicação de redes neurais artificiais na estimação de parâmetros em projetos de gemas lapidadas. 7º Congresso Brasileiro de Redes Neurais. <https://doi.org/10.21528/CBRN2005-001>

Muhlmeister, S., Fritsch, E., Shigley, J. E., Devouard, B., Laurs, B. M. 1998. Separating natural and synthetic. *Gems & Gemology*, v. 34, n. 2, p. 80-101.

Nassau, K. 1972. Dr. AVL Verneuil: The man and the method. *Journal of Crystal Growth*, v. 13, p. 12-18. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(72\)90055-3](https://doi.org/10.1016/0022-0248(72)90055-3)

Oliveira, I. G., de Sousa Carneiro, L., Saraiva, C. E. R., de Oliveira Neri, T. F. 2019. Identificação Gemológica dos Coríndons e Diferenciação de suas Imitações. *Anuário do Instituto de Geociências*, v. 42, n. 2, p. 456-465. http://doi.org/10.11137/2019_2_456_465

Oliveira, I. G., Maciel, E. D. L., Rodrigues, T. F., Mattos, I. C., Neri, T. F. D. O. 2020. Caracterização gemológica das ametistas com alta birrefringência de Santa Quitéria. *Anuário do Instituto de Geociências*, Rio de Janeiro, v. 43, n. 3, p. 137-144. <http://repositorio.ufc.br/handle/riufc/64621>

Pack, A. 2021. Isotopic traces of atmospheric O₂ in rocks, minerals, and melts. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 86(1), 217-240. <http://doi.org/10.2138/rmg.2021.86.07>

Peretti A., Schmetzer K., Bernhardt H.J., Mouawad F. 1995. Rubies from Mong Hsu. *Gems & Gemology*, Vol. 31, No. 1, pp. 2–26.

Puzanov, A. V., Simakov, A. L., Kosorukova, O. V., Kotov, V. V. 2021. Perspectives using synthetic corundum in hydraulic drives. In: *Journal of Physics: Conference Series*. IOP Publishing, p. 012021.

Ribeiro, G. D. S., Prado, R. J. 2010. Crescimento de cristais de rubi e safira pelo método do fluxo. *Química Nova*, 33, 1104-1108. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422010000500018>

RRUFF PROJECT. Corundum: R110099. *RRUFF Project*. Disponível em: <https://rruff.info/corundum/display=default/R110099>. Acesso em: 6 dez. 2024.

RRUFF Project. Corundum: R100131. *RRUFF Project*. Disponível em: <https://rruff.info/corundum/display=default/R100131>. Acesso em: 6 dez. 2024.

Rostron, P. Gaber, S., Gaber, D. 2016. Raman spectroscopy, review. *Laser*, v. 21, p. 24.

Schmetzer, K. & Peretti, A. 1999. Some diagnostic features of Russian hydrothermal synthetic rubies and sapphires. *Gems and Gemology*, 35(1), 17-28.

Schumann, W. 2006. *Gemas do Mundo*, 9ª ed. São Paulo: Disal, 278 p.

Yager, T.R., Menzie, W.D., and Olson, D. W., 2008, *Weight of production of emeralds, rubies, sapphires, and tanzanite from 1995 through 2005*: U.S. Geological Survey Open-File Report 2008-1013, 9 p., available only online, <http://pubs.usgs.gov/of/2008/1013>.