



PGDESIGN | Programa de Pós-Graduação
Mestrado | Doutorado



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
FACULDADE DE ARQUITETURA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM DESIGN

Mariana Kuhl Cidade

**DESIGN E TECNOLOGIA PARA A JOALHERIA: MICROTOMOGRAFIA DA
GRAVAÇÃO A LASER CO₂ EM ÁGATA E IMPLICAÇÕES PARA PROJETOS
COM DESENHOS VETORIAIS**

Tese de Doutorado

Porto Alegre

2017

MARIANA KUHL CIDADE

Design e tecnologia para a joalheria: microtomografia da gravação a laser CO₂ em ágata e implicações para projetos com desenhos vetoriais

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Design da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Design.

Orientadora: Prof^a. Dra. Lauren da Cunha Duarte

Porto Alegre

2017

CIP - Catalogação na Publicação

Cidade, Mariana Kuhl

Design e tecnologia para a joalheria :
microtomografia da gravação a laser CO2 em ágata e
implicações para projetos com desenhos vetoriais /
Mariana Kuhl Cidade. -- 2017.

106 f.

Orientadora: Lauren da Cunha Duarte.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal do Rio
Grande do Sul, Escola de Engenharia, Programa de Pós-
Graduação em Design, Porto Alegre, BR-RS, 2017.

1. Ágata. 2. Gravação a laser CO2. 3.
Microtomografia. 4. Desenhos vetoriais. I. Duarte,
Lauren da Cunha, orient. II. Título.

Mariana Kuhl Cidade

**DESIGN E TECNOLOGIA PARA A JOALHERIA: MICROTOMOGRAFIA DA GRAVAÇÃO
A LASER CO₂ EM ÁGATA E IMPLICAÇÕES PARA PROJETOS COM DESENHOS
VETORIAIS**

Esta Tese foi julgada adequada para a obtenção do Título de Doutor em Design, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Design da UFRGS.

Porto Alegre, 15 de setembro de 2017.

Prof. Dr. Régio Pierre da Silva

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Design da UFRGS

Banca Examinadora:

Orientadora: **Prof.^a Dra. Lauren da Cunha Duarte**

Departamento de Engenharia de Materiais - DEMAT

Prof. Dr. Wilson Kindlein Júnior

Departamento de Engenharia de Materiais - DEMAT - Examinador Interno

Prof. Dr. Pedro Luiz Juchem

Departamento de Mineralogia e Petrologia - DEMIPE – Examinador Interno

Prof. Dr. Maciel Donato

Centro Tecnológico de Pedras, Gemas e Joias do Rio Grande do Sul - CT-Pedras/UPF
– Examinador Externo

Prof.^a Dra. Cassiana Roberta Lizzoni Michelin

Departamento de Mineralogia e Petrologia – DEMIPE - Examinador Externo

AGRADECIMENTOS

A realização desta tese só foi possível graças à colaboração e apoio de muitos amigos, familiares, professores, Universidades e Centros de Pesquisa.

Manifesto assim, minha gratidão a todos, e em especial a minha orientadora, Prof.^a Dra. Lauren da Cunha Duarte, pelas orientações às minhas pesquisas, ao longo destes sete anos. Por sua amizade, carinho, incentivo, aprendizado e conselhos para a vida. Espero que esta amizade construída persista por muitos e muitos anos. Ao Prof. Dr. Wilson Kindlein Júnior, pelos seus sábios conselhos e ensinamentos, e por me proporcionar a oportunidade de fazer parte do LdSM, ao longo destes períodos. E a Prof.^a Dra. Liane Roldo por seu ombro amigo nas horas de (in)decisão. As minhas conquistas na área da docência só poderiam ser alcançadas com todos os ensinamentos, conselhos e reflexões que vocês me passaram, muito obrigada a todos.

À minha família, por todo incentivo e apoio. Em especial ao Felipe, por todo amor, apoio, ensinamento, trocas de experiências e companheirismo. Esta pesquisa é o fruto do nosso trabalho. À minha sempre mais que amiga Denise Rippel, pelas conversas e por proporcionar esta convivência sempre repleta de alegrias.

Ao Prof. Dr. Sidnei Paciornik (DEQM / PUC - Rio) pela disponibilização e assistência com as análises de microtomografia computadorizada de Raios X.

Ao Programa de Pós-Graduação em Design desta Universidade, em especial ao corpo docente, funcionários e em especial à querida Eloísa. A CAPES, pelo auxílio e pela bolsa concedida, ao CNPq pelos recursos financeiros disponibilizados, a Pró – Reitoria de Pós-Graduação / PROPG ao auxílio concedido no EDITAL 001/2011 e a SEDETEC / UFRGS pelo apoio na realização e depósito da patente de privilégio de invenção.

À Universidade Federal de Santa Maria, em especial ao Departamento de Desenho Industrial e a Coordenação do Curso pelo apoio e liberações ao término desta pesquisa.

RESUMO

CIDADE, M. K. **Design e tecnologia para a joalheria: microtomografia da gravação a laser CO₂ em ágata e implicações para projetos com desenhos vetoriais.** 2017. 106 f. Tese (Doutorado em Design) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2017.

A joalheria tem se desenvolvido juntamente com novas tecnologias e aprimoramentos em processos de fabricação, sendo um reflexo de mudanças na sociedade e na indústria. Determinadas gemas, como a ágata, têm sido beneficiadas para a fabricação de adornos e ornamentos, contudo algumas características do material permanecem pouco estudadas, como modificações em sua microestrutura durante o processamento. Dentre as novas tecnologias de processamento para a ágata, encontra-se a gravação a laser CO₂. A tecnologia está associada a determinadas modificações superficiais na gema através da geração de uma porosidade secundária, dado ao fato que o material possui uma porosidade natural em escala micrométrica. Durante a gravação, diversos parâmetros podem ser definidos para aperfeiçoar o resultado do processo. Assim, a padronização universal de desenhos vetoriais pode facilitar a execução da gravação, principalmente com a utilização de formas preenchidas, normalmente realizada com imagens do tipo bitmaps JPEG. Visando estudar os efeitos do laser no material, esta pesquisa apresenta uma análise tridimensional, não-invasiva e de alta-resolução de uma amostra de ágata gravada, por meio de análises qualitativas e quantitativas, baseadas em microtomografia computadorizada de raios X. Os resultados mostraram que os efeitos de porosidade secundária, trincas e fraturas de expansão térmica ocorrem principalmente devido à presença de água no interior da amostra, tanto natural quanto proveniente de reações químicas perante o aquecimento do laser. Os volumes de material removido por expulsão e vaporização foram quantificados e ponderados com relação à distância percorrida pelo feixe. Após a compreensão dos efeitos, foram realizadas análises de padronização de diferentes espaçamentos para gravação de formas simples e/ou complexas, abertas e/ou fechadas, e preenchidas, com perfilometria de contato e microscopias. A padronização foi utilizada como base para o depósito de uma patente de invenção.

Palavras-chave: Ágata. Gravação a laser CO₂. Microtomografia. Desenhos vetoriais.

ABSTRACT

CIDADE, M. K. **Design e tecnologia para a joalheria: microtomografia da gravação a laser CO₂ em ágata e implicações para projetos com desenhos vetoriais.** 2017. 106 f. Tese (Doutorado em Design) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2017.

Jewelry has been developed along with new technologies and improvements in manufacturing processes, thus reflecting changes in society and industry. Certain gemstones, such as agate, have been processed for the manufacture of ornaments and adornments, however, some characteristics of the material remain little studied, such as modifications on its microstructure during processing. Among the new processing technologies for agate is CO₂ laser engraving. The technology is associated with certain superficial modifications in the gemstone through the generation of a secondary porosity, due to the material having a natural porosity in a micron scale. During engraving, several parameters can be set to improve the processing result. Thus, a universal standardization of vector drawings can facilitate the execution of the engraving, mainly with the use of filled forms, usually performed with JPEG bitmaps type images. Aiming to study the effects of laser on the material, this research presents a three-dimensional, non-invasive, and high-resolution analysis of an engraved agate sample through qualitative and quantitative studies based on X-ray computerized microtomography. Results showed that the effects of secondary porosity, thermal expansion cracks, and fractures occur mainly due to the presence of water within the sample, both natural and derived from chemical reactions due to the laser heating. Removed material volumes by expulsion and vaporization were quantified and weighted with respect to the distance moved by the beam. After the understanding of the effects, standardization analyzes of different spacings were made for the engraving of simple and/or complex, open and/or closed, and filled forms, with contact profilometry and microscopies. Standardization was used as the basis for a patent deposit.

Keywords: Agate. CO₂ laser engraving. Microtomography. Vector drawings.

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

Ag	Prata
APL	Arranjo Produtivo Local
Au	Ouro
BSE	<i>Backscattered electrons</i> (elétrons retroespalhados)
CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
CNPq	Conselho Nacional de desenvolvimento Científico e Tecnológico
DICOM	<i>Digital Imaging and Communications in Medicine</i> (Imagem e comunicação digitais em medicina)
DPI	<i>Dot per inch</i> (pixels por polegada)
IBGM	Instituto Brasileiro de Gemas e Metais Preciosos
JPEG	Arquivo de imagem bitmap
kV	Quilovolt
LdSM	Laboratório de Design e Seleção de Materiais
m/min	Metros por minuto
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
μA	Microampère
μCT	Microtomografia Computadorizada de Raios X
P	Potência
PLT	Arquivo de imagem vetorial
Ra	Rugosidade
ROI	<i>Region of Interest</i> (Região de Interesse)
SEBRAE	Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas
W	Watt

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Exemplos de adornos pré-histórico do período Paleolítico, utilizadas como pingentes e colares	20
Figura 2 – Bracelete esculpido em rocha verde-escura datado de 30 mil anos	22
Figura 3 – Joias de René Lalique	24
Figura 4 – Joias contemporâneas.	27
Figura 5 – Técnicas de esmaltação.	29
Figura 6 – Técnicas decorativas	30
Figura 7 – Desenhos esculpidos nas superfícies das gemas.....	31
Figura 8 – Técnica de gravação em metal	31
Figura 9 – Ágata.....	33
Figura 10 – Microscopias eletrônicas de varredura da porosidade primária	34
Figura 11 – Beneficiamento dado a ágata	37
Figura 12 – Exemplificação da movimentação do feixe laser CO ₂	39
Figura 13 – Tecnologia Laser	40
Figura 14 – Processo de gravação a laser CO ₂ na ágata	43
Figura 15 – Imagem eletrônica de varredura com gravações a laser na ágata, exemplificando a presença de trincas (Tr), com setas brancas, e fraturas de expansão térmica (Fr), com setas pretas.	45
Figura 16 – Análise por μ CT em ágata.....	50
Figura 17 – Pré-visualização das projeções da análise de μ CT.....	51
Figura 18 – Ajustes de rotação das fatias de microtomografia da ágata gravada a laser.....	53
Figura 19 – Ajustes de redução de ruído com filtro Sigma e conversão para imagem binária, no software FIJI/ImageJ, das fatias de microtomografia da ágata gravada a laser.....	54
Figura 20 – Seção longitudinal (S.L.) exemplificando a relação entre as regiões quantificadas da ágata gravada a laser, delimitadas pela superfície externa da amostra. Onde V_V é o volume de material vaporizado; V_R é o volume de material removido; e V_E o volume de material expulso.....	55
Figura 21 – Método utilizado para determinação dos melhores parâmetros para o modelo 1, linhas (A), e para o modelo 2, curvas (B), paralelas e próximas, com espaçamentos de 0,3 (com detalhes exemplificando o distanciamento entre linhas ou curvas); e ilustração	

dos sucessivos ensaios com diminuição progressiva dos espaçamentos para 0,2; 0,15; 0,1; 0,07; 0,05 e 0,03 mm.	59
Figura 22 – Método utilizado para determinação dos melhores parâmetros para o modelo 3, formas poligonais (A), e para o modelo 4, formas curvilíneas (B), paralelas e próximas, com espaçamentos de 0,3 (com detalhe exemplificando o distanciamento dado entre as formas); e ilustração dos sucessivos ensaios com diminuição progressiva dos espaçamentos para 0,2; 0,15; 0,1; 0,07; 0,05 e 0,03 mm.....	60
Figura 23 – Forma utilizada para determinação dos melhores parâmetros para o modelo 5	61
Figura 24 – Reconstrução da amostra de ágata gravada a laser via imagens de microtomografia	65
Figura 25 – Quantificação do volume total da amostra em função das fatias da microtomografia, paralelas à superfície externa, onde RNA é a região não afetada pelo laser, RA é a região afetada e RME é a região de material expulso, acima da superfície externa (0 μ m). As áreas hachuradas V_R e V_E representam os volumes de material removido e expulso, respectivamente, devido à ação do laser.	68
Figura 26 – Esquema de secionamento de fatias, a partir da reconstrução de imagens de μ CT da ágata gravada.	70
Figura 27 – Quantificação do volume de material vaporizado por unidade de distância de linha gravada.....	71
Figura 28 – Gravação a laser de desenhos para os modelos 1 (linhas) e 2 (curvas), em ágata com tingimento preto, onde o espaçamento entre as linhas vetoriais, em milímetros, está indicado abaixo de cada gravação.	73
Figura 29 – Gravação a laser de desenhos para o modelo 3, formas fechadas poligonais, em ágata com tingimento preto e natural, onde o espaçamento, em milímetros, está indicado abaixo de cada gravação.	73
Figura 30 – Gravação a laser de desenhos para o modelo 4 (A), em ágata com tingimento preto e natural, onde o espaçamento, em milímetros, está indicado abaixo de cada gravação e (B) exemplificação das marcas radiais ao longo da forma geométrica, com detalhe (b1) evidenciando o efeito na gravação, e (b2) representação das marcações.	74
Figura 31 – Imagens eletrônicas de varredura das gravações do modelo 1.....	76
Figura 32 – Imagens eletrônicas de varredura do modelo 2.....	78

Figura 33 – Imagens eletrônicas de varredura do modelo 3.....	80
Figura 34 – Imagens eletrônicas de varredura das gravações a laser do modelo 4 (formas curvilíneas, paralelas e próximas), para círculos, elipses médias e pequenas.	81
Figura 35 – Imagens eletrônicas de varredura das gravações a laser do modelo 4 (formas curvilíneas, paralelas e próximas), para círculos, elipses médias e pequenas	82
Figura 36 – Método utilizado para determinação dos melhores parâmetros para o modelo 5, formas preenchidas, com espaçamentos de 0,15 (com detalhe exemplificando o distanciamento dado entre linhas); e ilustração dos sucessivos ensaios com diminuição progressiva dos espaçamentos para 0,1; 0,07; 0,05 e 0,03 mm.....	83
Figura 37 – Gravação a laser de desenhos para o modelo 5, formas preenchidas, em ágata natural, onde o espaçamento, em milímetros, está indicado abaixo de cada gravação.....	84
Figura 38 – Imagens eletrônicas de varredura das gravações a laser, para o modelo 5, sendo formas preenchidas.....	85
Figura 39 – Análise de perfilometria para o modelo 5, forma fechada preenchida com linhas	86
Figura 40 – Representação do efeito moiré na gravação a laser	90
Figura 41 – Desenhos utilizados para quantificar as extensões de arquivos JPG e PLT.....	91

LISTA DE QUADROS E TABELAS

Quadro 1 – Modelos de desenhos vetoriais desenvolvidos para o método de análise do comportamento da gravação	57
Quadro 2 – Resultado da rugosidade média (Ra) com representação gráfica das linhas gravadas (azul, vermelho e verde) e microscopias de luz com lentes de 0,7 X e 5 X, para os espaçamento de 0,15; 0,1; 0,07; 0,05; e 0,03 mm. Na representação gráfica os traçados e as zonas de abrangência são representados por tonalidades escuras e claras, respectivamente; o espaçamento entre os traçados é representado pelas marcações em amarelo	88
Tabela 1 – Parâmetros utilizados no software do equipamento para a análise de rugosidade das superfícies das amostras	63

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	Formulação do problema	18
1.2	Objetivos	18
1.2.1	Objetivo geral	18
1.2.2	Objetivos específicos	18
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	19
2.1	Evolução social e industrial de joias e gemas	19
2.2	Inovações tecnológicas decorativas	28
2.3	Ágata: variedade bandada de calcedônia	32
2.3.1	Microestrutura da ágata	33
2.3.2	Beneficiamento da ágata no RS	36
2.4	Tecnologia laser	38
2.5	Efeitos microestruturais da gravação a laser na ágata	41
3	MÉTODOS	47
3.1	Processo de gravação a laser na ágata	48
3.2	Microtomografia Computadorizada de Raios X (μCT)	49
3.2.1	Preparação de amostra e aquisição de imagens de μ CT	50
3.2.2	Ajustes e aplicação de filtros	52
3.2.3	Análises quantitativas	55
3.3	Desenvolvimento de desenhos vetoriais	56
3.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	61
3.5	Perfilometria de Contato e Microscopia de Luz	62
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	64
4.1	Análise da interação entre o laser e o material por Microtomografia Computadorizada de Raios X (μCT)	64
4.1.1	Quantificação volumétrica total da amostra reconstruída por μ CT	68
4.1.2	Quantificação da vaporização por distância percorrida pelo feixe laser	69
4.2	Gravação de desenhos vetoriais em arquivos do tipo PLT	72
4.3	Análise das gravações ao Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)	75
4.4	Compilação dos resultados para aplicação em formas preenchidas	83

4.4.1	Análise de rugosidade das superfícies	86
4.4.2	Efeito moiré na gravação a laser	89
4.4.3	Comparativo dos processos de preenchimento	91
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	92
5.1	Efeitos microestruturais da gravação a laser na ágata	92
5.2	Padronização da gravação de desenhos vetoriais	94
5.3	Padronização da gravação de formas preenchidas	95
	REFERÊNCIAS	97
	ANEXO I	104

1 INTRODUÇÃO

As formas de processamento e utilização dos materiais vêm se desenvolvendo juntamente com a evolução da sociedade e com as mudanças socioculturais e econômicas, bem como com os avanços tecnológicos da contemporaneidade. O modo de utilizar e processar as diversas matérias-primas modificam-se com o passar dos séculos. Os materiais, as ferramentas e as técnicas de fabricação evoluem com a capacidade de manipulação do homem conforme cada época (ASHBY; JOHNSON, 2011). Ao longo dos anos o homem deu forma e modificou os materiais encontrados na natureza, utilizando-os na melhoria de seu cotidiano, na forma de ferramentas, armas e utensílios (COSTA, 2007).

A tecnologia tem sido uma das grandes forças propulsoras no desenvolvimento de produtos, tanto no processo criativo e de fabricação como na caracterização dos materiais. Nas últimas décadas a procura por inovações tecnológicas que possam auxiliar o processo produtivo industrial tornou-se importante instrumento para manter empresas competitivas e atuantes (NIEMEYER, 2007). A inovação no mercado dar-se-á através da utilização de materiais convencionais e/ou inusitados e novos processos de fabricação, aliando pesquisa, criatividade, materiais e tecnologia. Segundo Baxter (2000) e o Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas (SEBRAE, 2010), a inovação é fundamental para a competitividade e a lucratividade industrial, aumentando o desenvolvimento do país, além de nem sempre requerer investimento, mas criatividade e determinação.

O desenvolvimento de produtos está voltado ao processo de encontrar soluções que sejam de alguma maneira significativas para as pessoas, proporcionando novas experiências inspiradoras e criando impactos positivos na sociedade e em nossa vida (ASHBY; JOHNSON, 2011). Precisamos evoluir de uma sociedade industrial impulsionada pelo consumismo para uma sociedade que respeite e aprecie aspectos inovadores, que venham a auxiliar e cativar o usuário (ASHBY; JOHNSON, 2011). Novas configurações e desenvolvimentos de materiais e processos são também fontes de inspiração e criação para designers, sugerindo novas percepções estéticas e funcionais. A ciência no século XXI revela novas tecnologias e, destas, nascem novos materiais e processos que estimulam novas oportunidades para o design de produtos. Atualmente, o designer, além de encontrar caminhos criativos e produtivos, precisa entender as dimensões simbólicas de suas criações, bem como sua capacidade de analisar e interpretar as necessidades e o perfil do usuário do produto.

O Brasil é internacionalmente conhecido pela diversidade e pela grande ocorrência de minerais-gema. É o segundo maior produtor de esmeralda e o único de topázio imperial (IBGM, 2012). Também produz, em larga escala, ágata, ametista, água-marinha, topázio e quartzo (IBGM, 2012). O estado do Rio Grande do Sul é o maior produtor de ágata e ametista, com volume de exportação da ordem de 400 t/mensais aproximadamente (CIDADE, 2012; CIDADE; DUARTE, 2014). É o único que produz ágata comercialmente, e um dos poucos produtores mundiais. Estima-se que, aproximadamente, 90% destes materiais gemológicos sejam exportados em estado bruto (IBGM, 2012). Com isso, na maioria das vezes, indústrias, designers ou comerciantes, acabam importando este mesmo material beneficiado no exterior, e retornam com valor agregado.

Embora o setor tenha historicamente este cenário, somente nos últimos anos passou a promover, com estratégias definidas, produtos de maior valor agregado (IBGM, 2012). Isso foi possível a partir da implementação de alguns programas para o desenvolvimento do setor de gemas e joias. É possível citar o Programa Setorial Integrado de Apoio às Exportações de Gemas e Joias, desenvolvido pelo IBGM e APEX-Brasil, e os Arranjos Produtivos Locais (APLs), destinados a cada estado do Brasil.

Entretanto, mesmo com essas implementações, no setor de gemas e joias do RS, a carência em inovações tecnológicas padronizadas e a criação de produtos diferenciados e inovadores com a utilização da ágata ainda persistem nos dias atuais. Muitos setores de produção e equipamentos, como de gravação a laser, adquiridos por tais programas de incentivo ao setor, carecem de qualificação de funcionários, os quais não possuem conhecimento adequado do processo e acabam não explorando a potencialidade do maquinário. Isso indica que a aquisição de equipamentos para beneficiamento de materiais gemológicos não se apresenta unicamente como um indicador de desenvolvimento e inovação, etapa esta que só pode ser alcançada por meio de pesquisa e capacitação.

A grande maioria dos produtos beneficiados e comercializados na cidade de Soledade, no Rio Grande do Sul, é feita em ágata e utilizada para objetos ornamentais e artefatos decorativos, tais como joias, bijuterias, chapas, encostos de livros, cinzeiros, relógios, pirâmides, esferas, obeliscos, espátulas, gemas com lapidação do tipo cabochão, entre outros. Entretanto, todos os produtos carecem de aprimoramentos, tanto estéticos quanto tecnológicos, através de design e de tecnologias. Esta intervenção permite a criação de artefatos diferenciados, com apreço estético maior, possibilitando acréscimo no valor agregado da peça.

Visto à carência em inovação tecnológica, este estudo busca a utilização de técnicas de caracterização aplicadas à ágata beneficiada, bem como métodos para melhor desenvolvimento da gravação a laser. Ainda que estudos tenham sido realizados para a caracterização dos efeitos do laser na superfície da gema, pouco é conhecido sobre a ação do feixe na sua microestrutura. A pesquisa procura aliar o atual cenário contemporâneo, que credencia a utilização de inovações tecnológicas, para um melhor entendimento da tecnologia e uma melhor aplicação na ágata, vinculando os mercados de gemas e joias.

Neste contexto, o desenvolvimento desta pesquisa foi dividido em duas partes principais, visando a contribuições científicas e técnicas. Inicialmente, foram estudados e caracterizados os efeitos microestruturais gerados através da utilização da tecnologia laser CO₂ aplicadas na superfície da ágata, por meio de tecnologias não invasivas de alta resolução. Os conhecimentos obtidos nesta etapa nortearam a realização de ensaios e análises com implicações para a padronização da gravação de desenhos vetoriais. O processo de gravação a laser neste material modifica a superfície da gema, gerando uma porosidade externa secundária, dado o fato da ágata já ser um material naturalmente poroso (CIDADE, 2012; CIDADE; DUARTE, 2014; FRONDEL, 1962). Tal modificação da superfície é caracterizada pela coloração branca, oriundas da ação do feixe laser, o que possibilita a criação de desenhos. Desse modo, para fins de entendimento, a porosidade natural da ágata será tratada como primária, já a oriunda do processo de gravação a laser será tratada como secundária.

Esta é uma pesquisa de caráter teórico-prático, tendo uma parte expressiva de coleta de dados e de materiais nos principais pontos de extração e comércio de materiais gemológicos do RS; compilação e levantamento bibliográfico em livros e periódicos científicos das publicações referentes à ágata e sua composição, ao processo de gravação a laser CO₂ e tecnologias não invasivas de caracterização; pesquisas de campo, visando a conhecer as tecnologias e locais de beneficiamento de gemas e joias, no município gaúcho de Soledade; e visitas a centros de pesquisas e caracterização, a fim de parcerias técnico-científicas. Esta pesquisa está vinculada ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq através do projeto de pesquisa nº 18431, intitulado “Uso da Tecnologia de Corte e Gravação a Laser, como Ferramenta de Inovação para o Design de Gemas e Joias”.

Os estudos relacionados aos parâmetros otimizados de desenhos de formas simples e/ou complexas, levou ao depósito de uma patente de privilégio de inovação com número do

registro BR1020160044871, por meio da Secretaria de Desenvolvimento Tecnológico – SEDE-TEC/UFRGS, denominada “Processo de beneficiamento de material gemológico ágata através da gravação por laser CO₂”. A patente consiste na compilação de todos os dados envolvidos em relação à criação de desenhos para a gravação a laser CO₂ no material, de modo a obter o melhor resultado possível, independentemente das formas desejadas (ANEXO 1).

1.1 Formulação do problema

Como caracterizar os efeitos microestruturais da gravação a laser CO₂ na ágata com vistas à padronização de desenhos vetoriais para aplicação no design e joalheria?

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo geral

Caracterizar a ação microestrutural do feixe laser na ágata, através de técnicas não invasivas de alta resolução, e padronizar um processo de gravação de desenhos vetoriais.

1.2.2 Objetivos específicos

- Relacionar os princípios teórico-práticos da ação do laser CO₂ com modificações microestruturais da ágata;
- Analisar uma amostra de ágata gravada a laser via microtomografia computadorizada de raios X para caracterização microestrutural;
- Padronizar os elementos que compõem os desenhos vetoriais a serem gravados, os quais: espaçamentos de formas simples e/ou complexas, abertas e/ou fechadas e preenchidas;
- Caracterizar os desenhos vetoriais por microscopia eletrônica de varredura e perfilometria de contato;

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

No presente capítulo estão inseridos os tópicos relacionados a evolução das inovações tecnológicas ao longo dos séculos, ao material gemológico, a e tecnologia laser. No tópico “evolução social e industrial de joias e gemas”, é apresentado o desenvolvimento histórico. Em “inovações tecnológicas decorativas”, no qual são enfatizadas, primeiramente, as definições de tecnologias e inovações e, após, a utilização deste conceito na criação de formas para embelezar e decorar a superfície das gemas e joias. No tópico “ágata: variedade bandada de calcedônia”, o material é caracterizado quanto sua microestrutura e formas de beneficiamento aplicadas atualmente. Em “tecnologia laser”, será apresentada toda a tecnologia a ser utilizada nesta pesquisa. Por fim, em “efeitos microestruturais da gravação a laser na ágata”, são apresentados os efeitos físicos ocasionados pelo processamento no material.

2.1 Evolução social e industrial de joias e gemas

Como todos os processos produtivos, desde os artesanais aos industriais, o homem tem adaptado a joalheria e os materiais, conforme os aspectos tecnológicos e culturais. A origem da joalheria, remonta a produções de alto caráter individualista, com uma mesma pessoa ocupando a posição de idealizador, produtor e usuário, como visto nos primeiros ornamentos da pré-história (GOLA, 2013). À medida que novos materiais ou técnicas de fabricação iam sendo descobertos, estes foram sendo inseridos, ao passo que, com o desenvolvimento de relações interpessoais, foi criado um mercado de troca, como com outros artefatos.

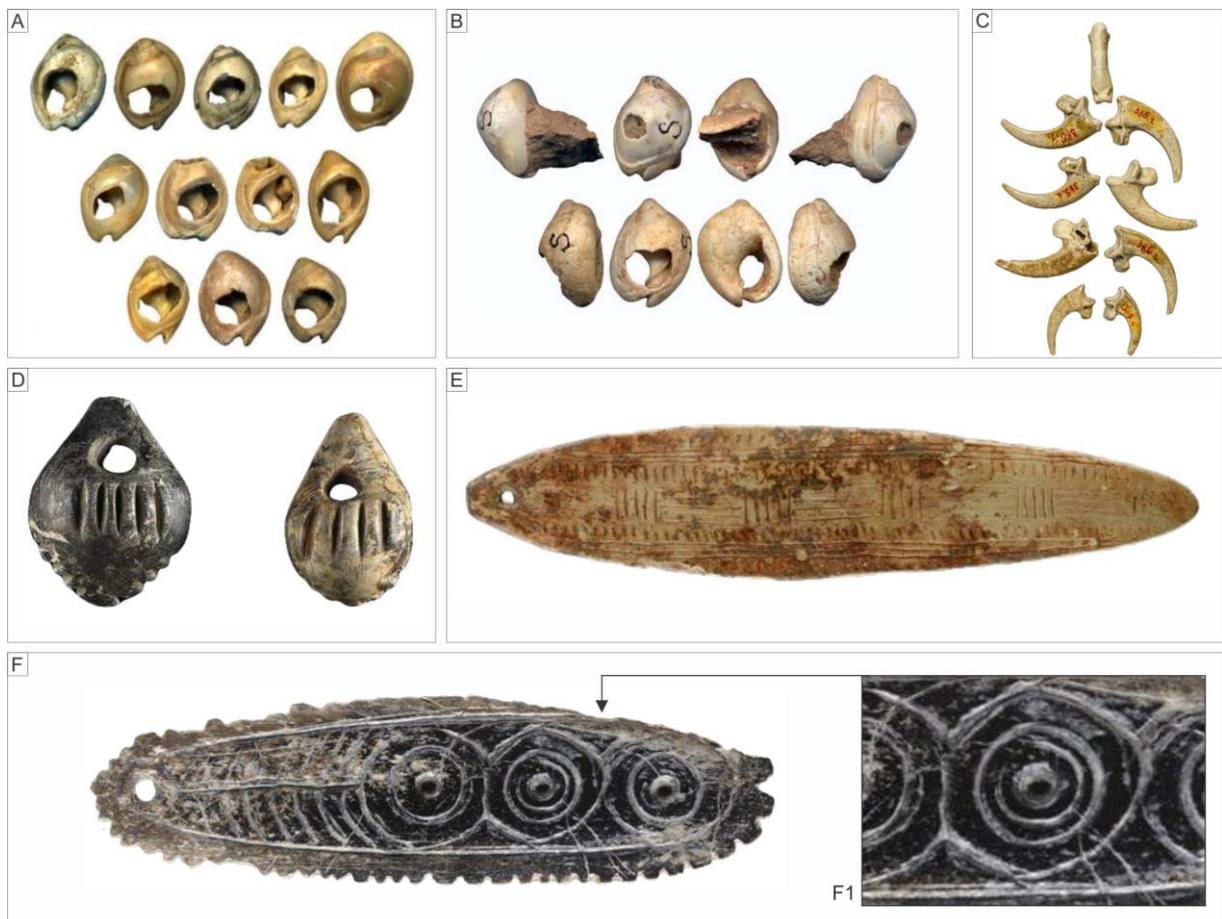
Ao longo da história da humanidade, a joia sempre foi símbolo de cultura, diferenciação, poder e ostentação. Em todos os tempos, tem a finalidade de construir novas linguagens e, com elas, significados eficientes na elaboração e identidade (GOLA, 2013). Essa evolução é claramente evidenciada com os períodos históricos que apresentam os diferentes níveis de complexidade de materiais e processos utilizados na produção de joias.

A ornamentação pessoal remonta à pré-história, em especial, ao período Paleolítico (GOLA, 2013). Os adornos eram denominados de “objetos para dependurar”, tendo formas de presas, garras e decorados com incisões (GOLA, 2013). A maioria dos pingentes ou pendentos encontrados e atribuídos a este período eram cuidadosamente entalhados em materiais como conchas, pedras, ossos, dentes de animais, além de sementes, sendo amarrados com

cordões de fibra vegetal (GOLA, 2013).

A Figura 1 apresenta exemplos dos adornos mais antigos já descobertos, pertencentes ao período Paleolítico. Na Figura 1 A e B são mostrados pingentes feitos de conchas do caracol *nassarius* de 82 mil anos, encontradas no Marrocos (BOUZOUGGAR *et al.*, 2007) e datados de 100 a 130 mil anos a.C., encontradas em Israel e Argélia (VANHAERENY, 2006), respectivamente.

Figura 1 – Exemplos de adornos pré-histórico do período Paleolítico, utilizadas como pingentes e colares: conchas de molusco perfuradas, encontradas no (A) Marrocos e em (B) Israel e Argélia; (C) garras de águia perfuradas e polidas, encontradas na Croácia; (D) adornos com formato inspirado em uma pérola, feito de marfim com entalhes profundos; (E) pingente de chifre de rena com gravação em toda a extensão; (F) osso entalhado com padrões geométricos e detalhe (F1) das marcações.



FONTE: Adaptado de (A) Bouzouggar *et al.* (2007); (B) Vanhaeren *et al.* (2006); (C) Radovčić *et al.* (2015); (D), (E) e (F) Musée d'Archéologie Nationale (2017).

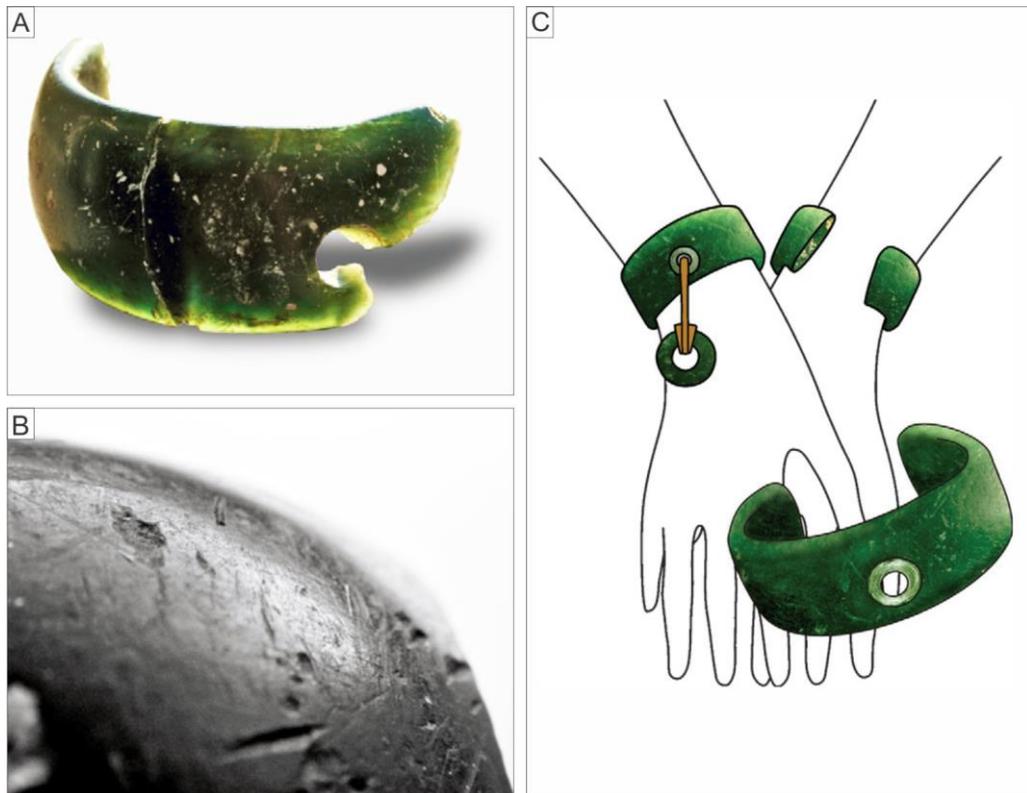
As conchas eram manualmente perfuradas com objetos pontiagudos e penduradas ao pescoço através de cordões de couro e fibras. Além de conchas, utilizavam-se de garras e presas de grandes animais predadores como adorno. Neandertais utilizavam garras de águia-rabalva (Figura 1 C) para se adornarem, como os encontrados em sítios arqueológicos na Croácia

e datadas de 130 mil anos (RADOVČIĆ *et al.*, 2015). Os objetos possuíam marcas de corte e perfuração, além de processos de polimento, sugerindo o uso como colares e pingentes. As peças apresentavam inclusive sinais de suavização nas marcas de corte, quando eram removidas das aves, indicando habilidades manuais e de aprimoramento. Na Figura 1 D, E e F visualizam-se peças do período Paleolítico fabricadas com técnicas de entalhe em marfim, chifre de rena e osso respectivamente. O adorno da Figura 1 D apresenta um formato arredondado inspirado em uma pérola com marcações profundas em baixo relevo e perfuração para aplicação em um cordão (MUSÉE D'ARCHÉOLOGIE NATIONALE, 2017). O pingente da Figura 1 E possui gravações em linhas longas e curtas em baixo relevo. Já o adorno da Figura 1 F apresenta técnicas de entalhe mais aprimoradas, com padrões geométricos complexos em alto relevo, com marcações concêntricas contrastantes (detalhe F1).

Além da manufatura de adornos com o uso de conchas, garras e ossos, é também importante, para o período Paleolítico, o beneficiamento artesanal de materiais gemológicos (Figura 2). Como exemplo, destaca-se a descoberta do bracelete esculpido em cloritólito (Figura 2 A), nomenclatura russa originada em artefatos da caverna Denisova, encontrado na Sibéria e datado de 30 mil anos (DEREVIANKO; SHUNKOV; VOLKOV, 2008). Segundo os autores, as análises na amostra mostraram que foram utilizadas diversas técnicas de manufatura não-típicas para o período (Figura 2 B). Entre os processos incluíam lixamento com vários tipos de abrasivos, polimento com pele e couro, além de tecnologias manuais de fresamento e perfuração em alta velocidade com utensílios primordiais à lima (DEREVIANKO; SHUNKOV; VOLKOV, 2008). Derevianko, Shunkov e Volkov (2008) destacam a complexidade dos processos de fabricação e dos detalhes do bracelete reconstruído (Figura 2 C). Pela grande quantidade de detalhes de acabamento, bem como pela raridade do material escolhido, a peça provavelmente não era utilizada em ocasiões frequentes, sendo considerado um adorno de luxo (DEREVIANKO; SHUNKOV; VOLKOV, 2008). Isso mostra como as diferentes tecnologias nos processos de fabricação sempre estiveram relacionadas com as joias e gemas, representando tanto pela escolha de materiais quanto pelo nível de acabamento.

No período Neolítico, a aplicação de novos materiais, como gemas, cobre e ouro, possibilitou as produções mais elaboradas e complexas, como anéis e braceletes (GOLA, 2013). Na chamada Idade do Bronze, técnicas e desenhos para a construção foram desenvolvidos e aprimorados (GOLA, 2013). Na Idade do Ferro, o grau de precisão das tecnologias aplicadas na joalheria evoluiu, tendo em vista o advento de ferramentas contendo ferro (PEDROSA, 2017).

Figura 2 – Bracelete esculpido em cloritólito datado de 30 mil anos: (A) imagem do artefato arqueológico; (B) detalhe da superfície da peça mostrando o lixamento e polimento; e (C) reconstrução gráfica e representação de uso do bracelete completo.



FONTE: Adaptado de Derevianko, Shunkov e Volkov (2008).

A partir do estabelecimento de civilizações sedentárias, houve um início da manufatura periódica e constante de artefatos, passando a ser mais organizada e melhorada (HESKETT, 2008). Com o estabelecimento de um mercado para aquisição de ornamentos, as técnicas de produção, bem como o uso de materiais diferenciados, permitiram maiores desenvolvimentos neste ramo. Os ornamentos passaram a ser mais bem elaborados e com maior apelo visual, graças à especialização do conhecimento dos materiais manipulados.

Durante o período Helenístico, os Etruscos atingiram uma perfeição nunca antes igualada nas técnicas de filigrana e granulação em ouro, assim como os gregos na arte de modelar figuras humanas para compor brincos, colares e braceletes (PEDROSA, 2017). Os luxuosos ornamentos romanos em ouro, esmeralda, safira e pérola marcam um grande contraste com as joias policrômicas da Idade Média, que expressavam os ideais do cristianismo e do amor idealizado, tema central de praticamente toda a joalheria da época (GOLA, 2013).

No início da Idade Média, segundo Pedrosa (2017), a importância das gemas era tão significativa que surgiu uma divisão pejorativa entre gemas de maior e menor valor. Foi então

regulamentado que somente safira, rubi, esmeralda, diamante e pérola poderiam ser cravados em ouro, e gemas como a ametista e a granada seriam trabalhadas em prata (SCHUMANN, 2006). No período do Renascimento, artistas patrocinados pela aristocracia e pela Igreja criaram joias a fim de promover o desenvolvimento de técnicas manuais, como a esmaltação, cravação, gravação e a fundição (GOLA, 2013). A mitologia, a história clássica e as cenas bíblicas eram as temáticas de maior interesse na época, motivos que derivaram da arte clássica e dos temas religiosos da Idade Média (GOLA, 2013; PEDROSA, 2017).

Enquanto o Renascimento era o estilo em voga na joalheria da Europa no século XVI, os portugueses chegavam às Américas (GOLA, 2013). Estes, por sua vez, chegaram à costa brasileira e encontraram as tribos indígenas, que se adornavam com penas de pássaros, sementes e ossos de animais (PEDROSA, 2017). Após essa chegada, inicia-se um intercâmbio acentuado de materiais descobertos nas colônias, entre eles gemas, prata e ouro (GOLA, 2013). Nos primórdios da joalheria brasileira, após a vinda da família real, trazendo consigo mestres ourives, as joias brasileiras eram cópias do que se criava na Europa (GOLA, 2013). Porém, aos poucos, as técnicas de ourivesaria foram sendo passadas aos escravos e índios, que aprendiam com rapidez e tornavam-se artistas (MAGTAZ, 2008). As produções, porém, eram sempre controladas pelas leis da coroa portuguesa, que fiscalizavam a produção colonial de ouro e gemas (MAGTAZ, 2008).

Na região de Minas Gerais, centro de riqueza aurífera do século XVII, a criação artística de adornos acompanhou a abundância do metal (MAGTAZ, 2008). A joalheria servia para adornar as famílias abastadas dos senhores de engenho e burgueses, e também as pesadas joias em ouro produzidas pelos escravos, que deveriam ser ostentadas nas festas promovidas por seus proprietários (MAGTAZ, 2008). A manufatura de joias neste período aumentava de crescimento, com o aperfeiçoamento de suas técnicas (MAGTAZ, 2008). Entretanto, limitava-se, em sua maioria, a peças únicas ou com poucas replicações.

Com a Revolução Industrial, o consumo de joias cravejadas de diamantes e ouro tornou-se mais acessível a uma parcela maior da sociedade em função do advento da produção em série e do estágio econômico da sociedade, que possibilitava comprá-las (GOLA, 2013). Entretanto, tal como nos demais produtos que passaram a serem seriados, sua qualidade estética decaiu, levando a peças joalheiras com acabamento inferior e formas pouco elaboradas (GOLA, 2013). Mesmo com o uso mais acentuado de materiais nobres em produções joalhe-

rias seriadas, os valores estéticos eram depreciados, crescendo um sentimento de necessidade de busca por peças exclusivas, bem-acabadas e refinadas.

Com a renovação da valorização da estética e da boa qualidade nos produtos industrializados, cresce, na Europa, um novo movimento chamado “Art Nouveau”. O período marcou um sentido de vida artístico que deveria ser refletido tanto nos produtos do cotidiano como em ornamentos (BÜRDEK, 2006). O “Art Nouveau” combatia a industrialização massificada, associando a arte e o artesanato nos principais objetos, com grande ênfase à ornamentação, de forma orgânica e natural (SCHNEIDER, 2010).

Na joalheria, como consequência da massificação dos produtos nesta época, joalheiros europeus passaram a compor joias inspiradas no século XVIII, período chamado de “Belle Époque”, como reação à banalidade das joias recobertas de diamantes herdadas do período da Revolução Industrial (PEDROSA, 2017). Esse período surge com força e influencia a joalheria, uma vez que procurava romper com o estilo de vida habitual da época (GOLA, 2013; MAGTAZ, 2008). Com isso, diferentes materiais são introduzidos na joalheria, como ligas de ferro e bronze, vidro, marfim, madrepérolas e gemas menos valorizadas (PEDROSA, 2017). A estilização das formas da natureza era representada por modelos assimétricos e orgânicos, como, por exemplo, os trabalhos de René Lalique (1860 – 1945), principal artista representante do estilo que criou joias para grandes joalherias (FAGGIANI, 2006; GOLA, 2013). O artista utilizava em suas criações inúmeras cores e formas com gemas de menor valor (Figura 3), desdenhadas por muitos joalheiros da época, além de chifres, esmaltes, vidro soprado e o metal prata (CORBETTA, 2007).

Figura 3 – Joias de René Lalique: (A) peça produzida em ouro e esmalte, com diamantes, crisoprásio, calcedônia e pedra da lua; e (B) prendedor de cabelo em ouro, marfim, chifre e citrino.



Fonte: (A) adaptado de Gola (2013); (B) adaptado de Pedrosa (2017).

No Brasil, o desenvolvimento da indústria joalheira decorreu em meio à Segunda Guerra Mundial, trazendo uma mistura de características do Art Decó e da Era Industrial (GOLA, 2013). As joias da década de 1940 eram chamadas de “coquetel”, criadas em um contexto de crises e mudanças sociais, e encontraram nas geometrias leves, feitas com ouro forjado¹, a maneira de continuar reproduzindo o efeito de ostentação em meio à crise, uma vez que simulavam peças grossas e pesadas (GOLA, 2013).

Na Europa, ao término da Segunda Guerra Mundial, que ocasionou o fim das privações, metais e gemas eram escassos (GOLA, 2013). Os joalheiros que conseguiram manter seu negócio passaram a experimentar e construir peças com materiais banhados a ouro (CAMPOS, 2011). Em meio a este cenário de pós-guerra, que inibiu a exibição de fortuna e luxo na forma de joalheria, surge o design de peças que imitavam as joias, as bijuterias (GOLA, 2013). Apesar do termo *bijou* (joia em francês), estas são conhecidas como peças de pouco valor intrínseco, caracterizadas atualmente por não utilizarem materiais nobres em sua produção, mas ligas metálicas como o latão² e o zamac³, sendo apenas banhadas a ouro, prata ou níquel. As bijuterias são erroneamente chamadas no mercado de “semi-joias”, denominação a qual decorre em função da banalização do termo “joia”, tornando-o uma mera qualificação de um objeto ornamental que contenha algum material nobre, mesmo que apenas superficialmente.

Na joalheria, os anos de 1950-70 foram marcados por uma ruptura dos padrões até então vigentes, por forte reação à forma tradicional e comercial da produção de joias, assim como por transformações sociais e morais (GOLA, 2013). Uma nova geração de designers de joias trouxe ideias e conceitos, além de materiais inovadores à produção da época, como o titânio, resinas, polímeros e gemas até então pouco utilizadas (GOLA, 2013). A joalheria contemporânea começou nos anos 50, com a criação de profissionais isolados em centros nacionais e regionais e, aos poucos, adquiriu forte senso de individualismo, salientando inovações em material e estética. Tanto em vista tanto os novos padrões estéticos como o aumento do preço do ouro, a joalheria começou, então, a se transformar até os dias atuais (CORBETTA,

¹ Forjamento é uma técnica de conformação mecânica com uso de ferramentas específicas, tal como o martelo e a bigorna, no qual é aplicada uma determinada força à superfície do metal, previamente aquecido, fazendo com que este se deforme plasticamente (KLIAUGA e FERRANTE, 2009).

² Uma das ligas de cobre mais comum é o latão (Cu-Zn), com propriedades que dependem da concentração de Zn, contendo uma boa resistência à corrosão e boa trabalhabilidade (KLIAUGA e FERRANTE, 2009).

³ Zamac é uma liga de Zinco (Zn), composta por quatro componentes metálicos: Alumínio (Al), Cobre (Cu) e Magnésio (Mg), possuindo boa resistência à corrosão e a tração (KLIAUGA e FERRANTE, 2009).

2007).

Até o final dos anos 1990, as indústrias de joias brasileiras seguiam as tendências das joias internacionais, sendo em sua maioria, cópias destas (GOLA, 2013). As indústrias acompanhavam as grandes feiras internacionais e copiavam suas joias, através de catálogos e revistas, e importavam maquinário para produzi-las ou treinavam seus ourives para plagiá-las. Com a abertura do mercado, as importações trazem consigo a concorrência, o que provoca uma reformulação no panorama joalheiro nacional. Surge então, a necessidade de adquirir tecnologia e materiais próprios, assim como um maior conhecimento das tendências de mercado para o desenvolvimento de soluções estéticas próprias.

Com isto, muitas indústrias brasileiras buscaram novas formas de lucratividade, introduzindo, assim, designers em suas equipes, para o desenvolvimento de joias exclusivas. Essa introdução de um profissional qualificado teve início nas grandes cidades do país, como São Paulo e Rio de Janeiro. No Rio Grande do Sul, na maioria das vezes o designer era mal visto pelos ourives das fábricas, por pensarem que, com a admissão de um criador, seu trabalho não teria valor, uma vez que os ourives foram levados a trabalhar com plágios.

No atual cenário da produção joalheira, podemos observar uma explícita mudança no valor associado aos materiais e processos utilizados na fabricação destes produtos. Os materiais utilizados na joalheria não mais se limitam aos nobres e tradicionais, como ouro e prata, sendo também incluídas alternativas inusitadas, tais como polímeros, couros, madeiras, resíduos eletrônicos, aparas industriais, entre outros. Do mesmo modo, novas formas de processamento têm se adequando a essa nova demanda, trazendo novas opções de desenvolvimento de peças, bem como níveis de acabamento e complexidade inéditos. Tais materiais e processos diferenciados apresentam uma nova geração de consumo, com a indústria da nova joalheria, não menos nobre e exclusiva, mas com liberdade criativa. Alguns designers e artistas contemporâneos podem ser cotados pela utilização de processos artesanais e/ou industriais, com a inserção de materiais diferenciados e tecnologias (Figura 4).

O designer britânico Anthony Rousel, é reconhecido pela utilização de processos tecnológicos, tais como modelagem tridimensional e aplicação de corte a laser em suas peças, apresenta uma coleção com traçados fluídos e curvilíneos aplicados em finas lâminas de madeira (Figura 4 A, B e C). O uso de materiais diferenciados em peças joalheiras, como anéis em prata e cimento branco, tingido com pigmentos de origem orgânica, como a beterraba, é

exemplificado com o trabalho da designer carioca Silvia Blumberg (Figura 4 D), que utiliza estes elementos em suas criações. A peça intitulada de “A Rara” é uma espécie de bolsa - colar, e foi vencedora do concurso AuDITIONS Brasil 2012, criada pela designer Carla Abras, confeccionada em ouro com fotogravação (Figura 4 E). A peça em lençol de borracha etileno-propileno-dieno (EPDM), criada pela empresa gaúcha DesignTun®, cujo desenvolvimento é feito pelo processo de corte a laser (Figura 4 F), também é um exemplo de utilização de tecnologias para confecção de peças joalheiras contemporâneas a partir de matérias-primas pouco tradicionais. De um modo geral todas as peças apresentam considerável nível de acabamento, sendo este uma característica necessária na combinação com materiais inusitados na joalheria contemporânea.

Figura 4 – Joias contemporâneas: (A), (B) e (C) peças em madeira tingida e natural feitas com o uso de corte a laser de Anthony Roussel; (D) anéis de prata com cimento branco tingido de Silvia Blumberg; (E) Bolsa – Colar em ouro com fotogravação, AuDITIONS Brasil 2012; e (F) colar em borracha da empresa Tun®.



Fonte: (A), (B) e (C) adaptado de Roussel (2016), (D) adaptado de Blumberg (2015); (E) adaptado de Abras (2015) e (F) adaptado de DesignTun® (2015).

Além da utilização de materiais e processos diferenciados na manufatura de peças para

a joalheria contemporânea, a utilização de novas fontes de inspiração também caracteriza o estilo (CIDADE; PALOMBINI; KINDLEIN JÚNIOR, 2015). O designer, além de encontrar caminhos criativos e produtivos, passa a entender as dimensões simbólicas de suas criações e sua capacidade de analisar e interpretar as necessidades e o perfil do usuário do produto. Uma nova interpretação do design de joias, que valoriza a estética e inovações, e não mais prioriza a exibição de luxo e ostentação de riqueza com a utilização de materiais nobres, vem surgindo no mercado comprador. A joalheria contemporânea caracteriza-se pela diversidade de possibilidades formais e conceituais, tendo sua produção vinculada à evolução social e industrial, onde a relevância material, por si, é substituída pelos valores da tendência e do design.

2.2 Inovações tecnológicas decorativas

A inovação tecnológica caracteriza-se pela concepção de novos produtos ou processos de fabricação, bem como pela agregação de novas funcionalidades das características de um produto ou processo existente, que impliquem em melhorias incrementais e efetivos ganhos de qualidade ou produtividade, resultando em maior competitividade no mercado (BRASIL, 2005). Segundo o Sebrae (2010), considerando apenas as inovações de produto ou de insumos que sejam incorporadas às ofertas, as principais inovações possíveis por meio de novas soluções tecnológicas consistem em: uso de novos materiais, novos produtos intermediários, novas peças funcionais e de tecnologias radicalmente diferentes. A inovação é um processo contínuo, no qual as empresas e/ou indústrias realizam, constantemente, mudanças em produtos e processos de modo a buscar novos conhecimentos (OECD - ORGANIZAÇÃO PARA COOPERAÇÃO ECONÔMICA E DESENVOLVIMENTO, 1997). Ainda, é considerado um fator decisivo para determinar tanto o sucesso quanto o fracasso de empresas (BAXTER, 2000). Entretanto, para toda essa inovação é necessário planejamento de como e onde aplicá-la, seja em produtos ou processos manuais e/ou industriais.

Ao longo da história, as joias e o beneficiamento de materiais gemológicos foram sendo desenvolvidos conforme a evolução e o descobrimento de novos materiais e o aprimoramento de técnicas de fabricação. Além dos processos tradicionais de fabricação e beneficiamento, tais como fundição, forjamento, solda, laminação, corte, polimento e cravação, foram criadas novas formas de embelezar e decorar as joias e materiais gemológicos. Estas consistem em

acrescentar um caráter inovador às superfícies dos adornos ou artefatos já fabricados, modificando as peças tradicionais de cada período histórico. Dentre estas técnicas, podemos citar as mais utilizadas, tais como esmaltação, mosaico, *piqué*, *intaglio*, glíptica e gravação.

A técnica decorativa de esmaltação é usada para adicionar cores e tonalidades diversas às joias, sem a necessidade da utilização de gemas (PEDROSA, 2017). O processo consiste em aplicar um composto cerâmico em pó, com a adição de óxidos metálicos, úmido ou seco, sobre sulcos (cavidades) ou células (fios soldados) no metal, a fim de vitrificá-lo por meio de altas temperaturas (JOIAS & DESIGN, 2014; VITIELLO, 1989). São várias as técnicas de esmaltação, sendo as mais utilizadas e conhecidas o *cloisonné* e a *champlevé*, como podemos observar na Figura 5 (JOIAS & DESIGN, 2014).

Figura 5 – Técnicas de esmaltação: (A) pingente com a técnica de *cloisonné*, de Debbie Sheezel, com filetes de metal separando as tonalidades de esmalte; e (B) anéis com esmaltação *champlevé*, da artista Rachel Emmerson.



Fonte: adaptado de Joias & Design (2014).

O *cloisonné* é feito por células formadas a partir de pequenas grades feitas com fios, nas quais o esmalte é depositado e aquecido (Figura 5 A). No *champlevé*, (Figura 5 B) o metal é escavado com buril⁴, fazendo com que o esmalte seja depositado nas áreas escavadas e, depois de aquecido, permaneça no mesmo nível da superfície metálica (PEDROSA, 2017). Todas essas técnicas foram muito utilizadas na joalheria Art Nouveau e, hoje, muitos designers as estão empregando em suas joias contemporâneas. Entretanto, além da esmaltação vítrea, nota-se o uso de resinas sintéticas e vernizes ultravioletas, os quais quando adicionados aos

⁴ O buril é uma ferramenta de aço com diferentes formatos de pontas, no qual sua função é para cortar, engastar, gravar e lavar, tanto metais como gemas (SANTOS, 2013).

metais, proporcionam brilho intenso e inúmeras tonalidades e efeitos.

Outra técnica inovadora, com a utilização de materiais diferenciados (Figura 6), é a chamada de mosaico, iniciada no século XIX, na Itália, com a reprodução de miniaturas de paisagens repassadas para as superfícies das joias (PEDROSA, 2017). A forma mais detalhada dessa técnica decorativa é conhecida como “micromosaicos” (Figura 6 A), no qual a pintura é formada usando minúsculos azulejos, feitos geralmente de vidro colorido, que são cimentados na peça de joalheria (VITIELLO, 1989). Em Florença, desenvolveu-se a técnica chamada de *pietra dura*, onde os azulejos eram substituídos por gemas, como a ágata e a malaquita, e aplicadas sobre um fundo negro para dar contraste à peça (VITIELLO, 1989). Já a técnica denominada *piqué* (Figura 6 B), originou-se também na Itália do século XVI, e era utilizada para decorar adornos com a utilização de materiais inusitados, como cascos de tartaruga ou chifres de animais, inserindo-se prata, ouro ou madrepérola nas linhas abertas por desenhos gravados na superfície (PEDROSA, 2017).

Figura 6 – Técnicas decorativas: (A) mosaico em pulseira com a utilização de azulejos, e (B) *piqué* em adornos com casco de tartaruga, madrepérola, prata e ouro.



Fonte: adaptado de Pedrosa (2017).

Desde a antiguidade, utilizam-se duas técnicas para esculpir as superfícies das gemas (PEDROSA, 2017), denominadas de *intaglio* e glíptica (Figura 7). A técnica do *intaglio* (Figura 7 A), pode ser feita em uma grande variedade de superfícies, consistindo em entalhar, em baixo relevo, desenhos e figuras de cada época (MOL, 2009). Já a glíptica (Figura 7 B), antiga arte de escultura em gemas, consiste em esculpir o material através de ferramentas ou maquinários específicos, dando efeitos de relevo e profundidade ao material (MOL, 2009).

Figura 7 – Desenhos esculpidos nas superfícies das gemas: (A) técnica de *intaglio* em baixo relevo em cornalina, peça exposta no Museu Nacional de Arqueologia em Portugal e (B) técnica da glíptica em alto relevo em ágata.



Fonte: (A) Autora (2017); (B) adaptado de Zenz (2005).

Com a técnica de glíptica produzem-se os camafeus, do latim *cammaeus*, objetos para adorno (Figura 7 B), feito em materiais gemológicos que sejam constituídos por camadas ou bandas de cores distintas, formando uma gema entalhada ou esculpida (SCHUMANN, 2006).

Por fim, a técnica de gravação é a arte decorativa mais utilizada na joalheria e a mais antiga, quando se trata de decoração de superfícies de metais nobres (PEDROSA, 2017; VITIELLO, 1989). Nesta técnica é utilizado o buril, que permite ao joalheiro uma gama extensa de possibilidades manuais de marcação e gravação. Com o posicionamento e a força exercida através da ferramenta, o desenho é criado em baixo relevo, escavando o metal. Por se tratar de uma técnica artesanal, o manuseio das ferramentas deve ser preciso e uniforme, impossibilitando a geração de erros na gravação (Figura 8).

Figura 8 – Técnica de gravação em metal: (A) detalhe de marcação manual em baixo relevo e (B) letras escavadas.



Fonte: Autora (2017).

Com as inovações tecnológicas, os processos de gravação no metal e glíptica reinventaram-se, com a introdução de equipamentos especializados nestes tipos de técnicas. Estas tecnologias foram introduzidas na joalheria e no beneficiamento de gemas de forma mecanizadas, criando inúmeras usabilidades em diversos formatos e materiais, minimizando o tempo de produção.

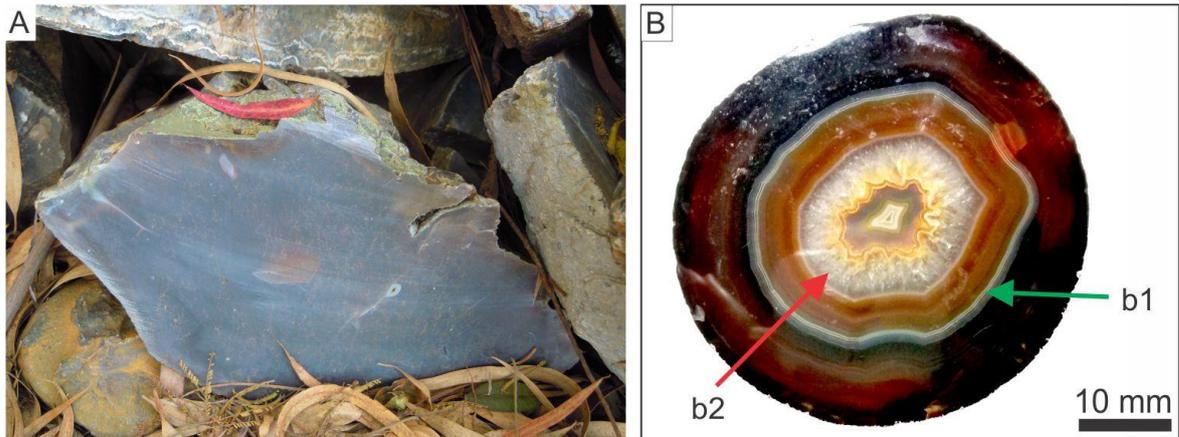
2.3 Ágata: variedade bandada de calcedônia

Calcedônia é o nome comumente dado para indicar as variedades de quartzo micro a criptocristalino, granular ou fibroso, com um amplo número de microporos (CIDADE, 2012; DEER; HOWIE; ZUSSMAN, 1981; GÖTZE *et al.*, 2016; JUCHEM, 1999). Os grãos de quartzo são aciculares e formam bandas fibrosas, produzindo porosidade (BRUM; SILVA, 2010; ÇALIK; ARZOĞULLARI, 2014; CIDADE, 2012; GÖTZE *et al.*, 2016; JUCHEM *et al.*, 2007; PARAL *et al.*, 2011). A porosidade primária de variedades de calcedônia está relacionada, entre outros fatores, com o tamanho dos grãos de quartzo (GÖTZE *et al.*, 2016; GRAETSCH; FLÖRKE; MIEHE, 1985), com a posição relativa entre as bandas (LU, 1995) e com as colorações naturais das mesmas (GÖTZE *et al.*, 2012b).

A ágata é uma variedade de calcedônia formada por sucessivas bandas (Figura 9), ocorrendo de forma compacta e preenchendo cavidades, tal como geodos e fraturas, entre outras formas de ocorrência (CIDADE, 2012; DEER; HOWIE; ZUSSMAN, 1981; GÖTZE *et al.*, 2012a, 2016). Os geodos são cavidades total ou parcialmente alojadas em rochas vulcânicas (Figura 9 A) com formas arredondadas a ovoides, tendo seu dimensionamento entre 20 e 60 cm de diâmetro, embora não seja incomum a ocorrência de tamanhos maiores (CIDADE, 2012; DUARTE *et al.*, 2009; JUCHEM *et al.*, 2007; STRIEDER; HEEMANN, 2006). O bandamento pode ser composto por camadas sucessivas de calcedônia ou, por vezes, estar intercalado por opala⁵ (SCHUMANN, 2006). As bandas de calcedônia são compostas de quartzo microcristalino e fibroso, orientado perpendicularmente em relação à superfície das camadas de bandas individuais (CIDADE, 2012; FRONDEL, 1962; SCHUMANN, 2006), visto na Figura 9 B.

⁵ Dependendo da classificação, a opala pode ser uma gema cristobalita, cridimita, ou quase amorfa, (SCHUMANN, 2006), constituída por sílica hidratada (SiO_{2n}H₂O).

Figura 9 – Ágata: (A) geodo (≈ 25 cm de comprimento) e (B) constituição do bandamento com detalhe b1 evidenciando a presença de opala, e detalhe b2 exemplificando a região de quartzo incolor macrocristalino.



Fonte: Autora (2017).

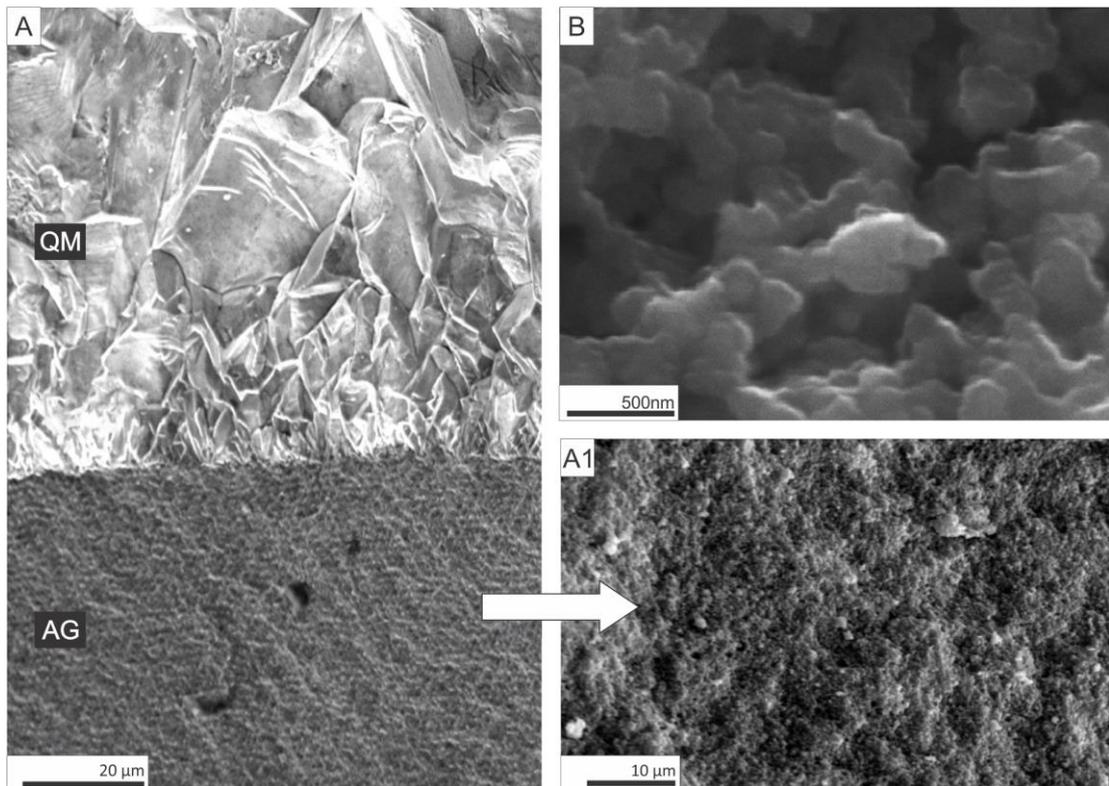
2.3.1 Microestrutura da ágata

A ágata é composta por um arranjo microcristalino de quartzo de cerca de 50-90 nm (RIOS; SALJE; REDFERN, 2001), formando a rede interna de porosidade primária. Essa porosidade corresponde a uma descontinuidade dos grãos e permite com que o material seja tingido por meios sintéticos ou naturais (FRONDEL, 1962). Em termos de composição, a calcedônia é composta por 90-99%, em peso, de sílica (SiO_2), sendo o restante por água, com até 2%, e impurezas (FLÖRKE *et al.*, 1982; FRONDEL, 1962, 1982; GRAETSCH; FLÖRKE; MIEHE, 1985).

A análise visual da porosidade primária da ágata é difícil de ser realizada, devido à sua escala nanométrica, mesmo por meio de microscopia eletrônica de transmissão ou varredura (FRONDEL, 1962; GRAETSCH; FLÖRKE; MIEHE, 1985; HEANEY; DAVIS, 1995). Contudo, alguns autores (HEANEY; DAVIS, 1995; MICHELIN, 2014; SCHMIDT *et al.*, 2012) relatam que o material gemológico apresenta microporos na ordem de 0,1 μm . Na Figura 10 é exemplificado a porosidade primária da ágata e da calcedônia em diferentes ampliações, por microscopia eletrônica de varredura. O encontro do quartzo macrocristalino (QM) e da ágata (AG) pode ser visto na Figura 10 A, e um detalhe da porosidade primária da ágata é apresentado na Figura 10 A1. Schmidt *et al.* (2012) afirmam que para observação de sua microestrutura, o material também pode ser parcialmente corroído por ácido fluorídrico (HF), uma solução alcalina, para evidenciar a porosidade, como visto na imagem em MEV de uma amostra de calcedônia (Figura 10 B). As microscopias de varredura tornam-se, portanto, importantes tanto para visualização direta da porosidade primária quanto para o entendimento de modificações que

possam ser realizadas em sua microestrutura, como, por exemplo, através de processos térmicos.

Figura 10 – Microscopias eletrônicas de varredura da porosidade primária: (A) amostra apresentando o quartzo macrocristalino (QM) e a ágata (AG) e detalhe (A1) evidenciando a porosidade; (B) amostra de calcedônica, apresentando a rede de cristalitos nanométricos que formam a porosidade primária, após corrosão parcial com ácido fluorídrico.



Fonte: Adaptado de (A) e (A1) MICHELIN (2014); e (B) SCHMIDT *et al.* (2012).

A realização de processos ou tratamentos térmicos em ágata gera diferentes efeitos na microestrutura do material, os quais podem ser explicados por algumas teorias. A presença de trincas⁶ e fraturas⁷ térmicas em materiais naturais frágeis e silicosos, como a ágata, estava relacionada à teoria de expansão térmica diferencial (SCHMIDT, 2014). Nesta teoria, ao ser submetida a temperaturas mais altas, o material era aquecido de uma maneira não uniforme, sendo, conseqüentemente expandido de modo desigual. Com isso, ocorria um aumento nas tensões da microestrutura do material, levando aos efeitos descritos. Assim, antes de realizar algum processo térmico, era necessário não apenas controlar as temperaturas, mas também

⁶ Trincas são rupturas estreitas que ocorrem na superfície ou abaixo dela, alterando a continuidade do material, e caracterizadas por cantos afiados e geometria delgada (GROOVER, 2012).

⁷ Fraturas são a separação do corpo de um material em duas ou mais partes, em resposta a tensões estáticas e que estão abaixo da temperatura de fusão do mesmo (CALLISTER; RETHWISCH, 2012).

considerar o tamanho e espessura das amostras (PRICE; CHAPPELL; IVES, 1982; RICK; CHAPPELL, 1983).

Contudo, SCHMIDT *et al.* (2012) questionaram a teoria, ao realizar um tratamento térmico em uma amostra de calcedônia e observando sua microestrutura antes e após o processo. Após um processo de recozimento a 450°C, mesmo observando em diferentes magnificações, a amostra não apresentou nenhuma alteração, indicando que não foi recristalizada (SCHMIDT *et al.*, 2012). Desse modo, com a realização de outros ensaios, os autores indicaram que uma reação química entre a composição da calcedônia, bem como a presença de água no material, estariam sendo responsáveis pela geração de trincas e fraturas por expansão, durante processos térmicos. Essa nova teoria, explicando os processos de formação de trincas em tratamentos térmicos, ficou conhecida como teoria de pressão de vapor (SCHMIDT, 2014).

A água na calcedônia não é essencial, sendo principalmente encontrada em defeitos internos localizados em regiões tensionadas e desorientadas de fibras adjacentes e entrelaçadas (FRONDEL, 1962). A quantidade total de água encontrada no mineral é subdividida entre a água molecular, encontrada como H₂O, e como hidroxila (-OH), presente em grupos silanóis, *i.e.* na união com silício, em SiOH (SCHMIDT; BADOU; FRÖHLICH, 2011). A água molecular é aprisionada em poros fechados, ou abertos e interconectados, de escala sub-micrométrica, sendo liberada, durante tratamentos térmicos, em temperaturas não inferiores à faixa de 350-800 °C (FLÖRKE *et al.*, 1982; FRONDEL, 1962). Já quanto à hidroxila, nos grupos silanóis, é encontrada dentro de defeitos microestruturais internos (GRAETSCH; FLÖRKE; MIEHE, 1985).

Ao serem aquecidos, materiais gemológicos silicosos, como a calcedônia, apresentam duas mudanças principais (SCHMIDT, 2014). A primeira está associada à perda da ligação química da hidroxila dos grupos silanóis, localizados na parede dos poros e em regiões com defeitos nos microcristais de quartzo; a segunda é a conseqüente síntese de água molecular (SCHMIDT *et al.*, 2012; SCHMIDT; BADOU; FRÖHLICH, 2011). As duas mudanças são realizadas quando ocorre uma reação química entre dois grupos silanóis adjacentes (SCHMIDT, 2014). Como conseqüência, é observada a liberação da água molecular resultante da reação, através de poros abertos (SCHMIDT, 2014; SCHMIDT *et al.*, 2012).

Por outro lado, com a continuação do aquecimento de amostras silicosas, como em processos térmicos, ressalta-se a ocorrência da diminuição gradual da rede microestrutural de

poros abertos (SCHMIDT, 2014; SCHMIDT; BADOU; FRÖHLICH, 2011). Desse modo, com a diminuição de poros fechados, é crescente também o aprisionamento de água na microestrutura (FLÖRKE *et al.*, 1982; SCHMIDT, 2014). Com a presença de água aprisionada na rede do material, ao ser aquecida a mesma se transforma em vapor, aumentando a pressão interna. Como a água expande-se em proporções maiores, é considerada o principal fator de contribuição para geração de trincas e fraturas de expansão térmica em materiais silicosos (SCHMIDT, 2014). Portanto, os processos de aquecimento de materiais gemológicos, como a ágata, pode levar à geração de defeitos na microestrutura devido à pressão de vapor intrínseco da amostra. Assim, é importante estudar como a utilização de determinados tipos de processamento pode alterar as propriedades estruturais do material gemológico.

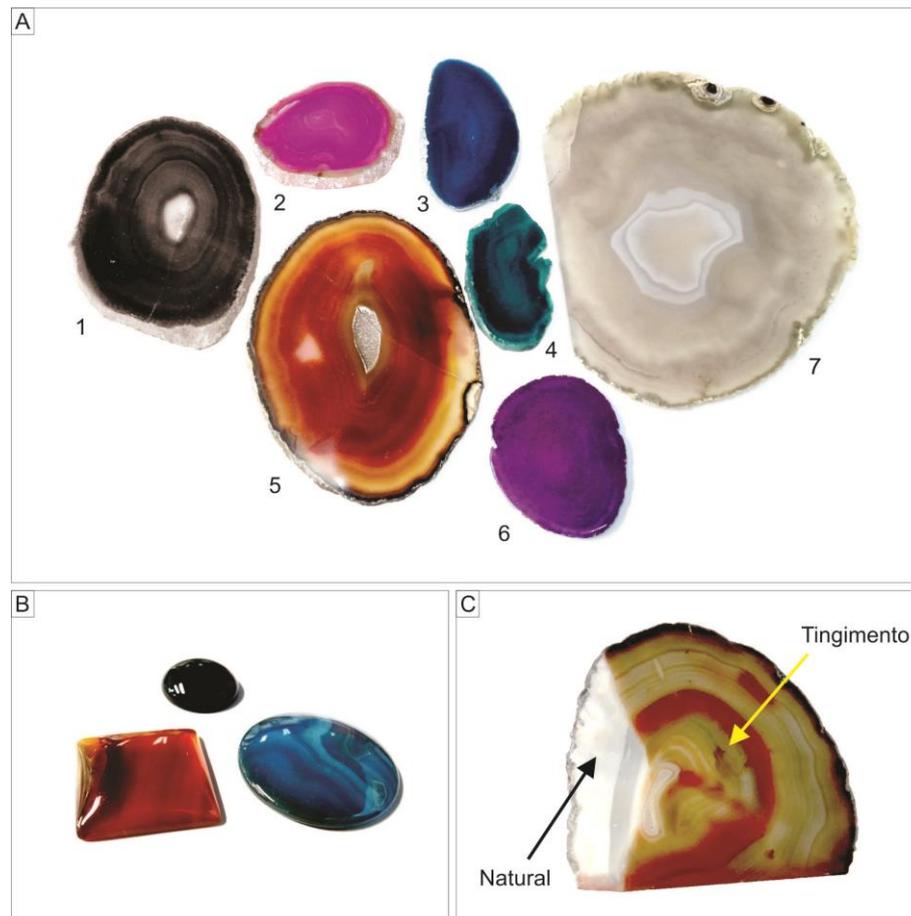
2.3.2 Beneficiamento da ágata no RS

No estado do Rio Grande do Sul estão concentrados importantes depósitos de geodos preenchidos por ágata. A quantidade e a qualidade de material produzido fazem do estado um dos maiores fornecedores para mercados internacionais (JUCHEM; BRUM; RIPOLL, 2010). O Distrito Mineiro de Salto do Jacuí é o maior produtor mundial de ágata e está localizado na região central do Rio Grande do Sul. Neste município, às margens do Rio Jacuí e Ivaí, a principal extração é de ágata denominada “Umbú” (Figura 9 A), de cor acinzentada e com bandamento mal desenvolvido, muito utilizada para tingimento.

A extração da ágata é executada em minas a céu aberto, a partir da utilização de máquinas escavadeiras para desmonte da rocha alterada e posterior coleta dos geodos, feita manualmente. O principal centro de beneficiamento, comercialização e exportação de artefatos em materiais gemológicos, tais como a ágata, localiza-se no município de Soledade/RS. O processo de beneficiamento abrange desde o armazenamento dos geodos de ágata até o corte e processos diversos de interferência no material. O beneficiamento dado a este material gemológico é carente no que diz respeito à inovação tecnológica, pois o tratamento usual dado consiste em: seleção e lavagem dos geodos, corte e lavagem de chapas, tingimento com utilização de dois tipos de corantes, inorgânicos e orgânicos sintéticos, lixamento e polimento (AGOSTINI *et al.*, 1998; BRUM; SILVA, 2010; TUBINO, 1998). No mercado joalheiro, encontramos este material gemológico no formato de chapa ou com lapidação cabochão, com ou sem

tingimento (Figura 11). O tingimento usualmente dado, segue as tonalidades nas cores vermelho, preto, azul, rosa, roxo e verde. As amostras sem tingimento possuem geralmente cor acinzentada.

Figura 11 – Beneficiamento dado a ágata: (A) chapas de ágata com diversas espessuras e tingimentos, sendo (1) preto; (2) rosa; (3) azul; (4) verde; (5) vermelho; (6) roxo e (7) ágata natural, sem tingimento; (B) ágata com lapidação do tipo cabochão em formatos variados, e (C) geodo quebrado de ágata, onde é possível observar que o corante utilizado para o tingimento (seta amarela) não penetra por toda a espessura do material (seta preta).



Fonte: Autora (2017).

Novas tecnologias vêm sendo estudadas na área da joalheria e do design com a utilização da ágata. Dentre estas, podemos citar a pesquisa voltada ao estudo do processo de corte de chapas de ágata por jato d'água (BARP, 2009; BARP *et al.*, 2015; BETAT, 2016; SILVEIRA, 2011); a caracterização e padronização da gravação a laser em ágata (CIDADE, 2012; CIDADE; DUARTE, 2014), e o design de gemas, fresadora pantográfica para glíptica em ágata (BISINELLA, 2014). Tais possibilidades de beneficiamento criam diversas formas de valorização deste material, tornando o setor muito mais inovador e diversificado. Desse modo, torna-se importante o entendimento de tecnologias de beneficiamento para posterior aplicação.

2.4 Tecnologia laser

A tecnologia laser (*Light Amplified by Stimulated Emission Radiation*), é caracterizada basicamente como um processo rápido e muito eficaz, com alto grau de precisão e detalhamento nas peças a serem usinadas (AGARWAL; DAHOTRE, 1999; BAGNATO, 2008; DEPREZ *et al.*, 2012; HECHT; TERESI, 1998; VORA *et al.*, 2012). Desde o seu descobrimento nos anos 1960, o laser tem sido utilizado em diversas aplicações industriais (STEEN; MAZUMDER, 2010). O processo de fabricação em que é baseado dá-se através de milhões de pontos que, unidos, reproduzem a forma do objeto a ser gravado, cortado ou soldado (CIDADE, 2012; CIDADE *et al.*, 2016).

O laser é caracterizado por uma fonte de luz que, devido à forma com que gera radiação eletromagnética, acaba tendo características específicas (HECHT; TERESI, 1998; SAMANT; DAHOTRE, 2009b). É uma ferramenta que permite ao usuário controlar a forma e a quantidade de energia dirigida a um determinado lugar (THOMPSON, 2011). Os principais tipos de laser são: gasoso, sólido e líquido (HECHT; TERESI, 1998; POLIĆ *et al.*, 2015). Entretanto, no ramo joias e gemas, os meios ativos mais utilizados são o gasoso e o sólido.

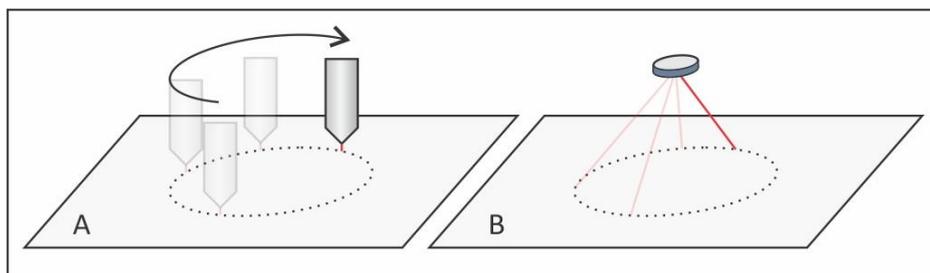
O estudo desta tecnologia ainda permanece distante de ser totalmente compreendido, constituindo-se de uma das mais ativas áreas de investigação científica (BAGNATO, 2008). Os efeitos da interação da radiação com a matéria possuem diversas características, conforme o tipo de material a ser trabalhado e equipamento (CIDADE *et al.*, 2016). No setor industrial, os mecanismos para a utilização da tecnologia laser CO₂, por exemplo, crescem devido às suas características de baixa divergência dos feixes, *i.e.*, obtêm-se uma grande quantidade de energia concentrada, aliando-se ao fato de que os materiais a absorvem relativamente bem (BAGNATO, 2008; CIDADE *et al.*, 2016). Alguns tipos de materiais, especialmente os metálicos não-ferrosos, são exceção, devido tanto à alta condutividade térmica quanto à reflexividade superficial da radiação recebida, impedindo que seja absorvida (POWELL, 1998; STEEN; MAZUMDER, 2010).

Para a gravação e corte de materiais não condutores, tais como naturais e poliméricos, é utilizado o laser de dióxido de carbono, CO₂. Este laser é constituído por uma câmara contendo uma mistura de gases de CO₂, nitrogênio (N₂) e hélio (He) no qual é excitada com elétrons (POWELL, 1998; SAMANT; DAHOTRE, 2009a; SCHAEFFER, 2012). A excitação das ligações

químicas do CO₂ libera fótons no comprimento de onda de infravermelho, os quais são colimados em uma região na superfície do material a ser usinado (DUBEY; YADAVA, 2008; POWELL, 1998; SCHAEFFER, 2012; STEEN; MAZUMDER, 2010). Ao atingir a amostra, a radiação aquece sua superfície e efeitos físicos e químicos levam à remoção de material, deixando desde efeitos de gravação ao corte total da mesma (CIDADE *et al.*, 2016). Segundo Zhou e Mahdavian (2004), toda a energia dispersada pelo laser é absorvida pelo material e, esta, é convertida em calor. Na gravação, o laser passa nos locais delimitados eletronicamente por *software*, sem interferir no detalhamento da peça (DUARTE *et al.*, 2010; THOMPSON, 2011).

A tecnologia laser CO₂ permite ao usuário controlar a forma e a quantidade de energia dirigida a uma série de determinadas coordenadas, tendo como principais os com base em espelhos com eixos galvanométricos e do tipo *plotter*, exemplificados na Figura 12 (HECHT; TERESI, 1998 THOMPSON, 2011). O equipamento de óptica móvel do tipo *plotter* (Figura 12 A), consiste no deslocamento do canhão do feixe, paralelamente à superfície a ser processada, através dos eixos X e Y, sendo o mais utilizado para corte a laser em projetos de grandes dimensões (DAHOTRE; HARIMKAR, 2008). Isso se deve à maior possibilidade de tamanho da área de trabalho, uma vez que o canhão do feixe pode percorrer toda a extensão, sem perder o foco da peça a ser cortada ou gravada (CIDADE *et al.*, 2016). Outro fator importante deste equipamento do tipo *plotter* é a precisão de corte em peças com dimensões mais espessas, devido à constante ortogonalidade do feixe ao plano de corte, mantendo o processamento sempre a 90° da superfície (DAHOTRE; HARIMKAR, 2008).

Figura 12 – Exemplificação da movimentação do feixe laser CO₂: (A) equipamento *plotter* e (B) galvanométrico.



Fonte: adaptado de Zenz (2005) e Cidade *et al.* (2016).

O equipamento laser CO₂ do tipo galvanométrico (Figura 12 B) é considerado um dos mais importantes e utilizados para a gravação e corte de materiais devido à sua alta precisão e rapidez (CIDADE, 2012; CIDADE; DUARTE, 2014). Seu funcionamento consiste basicamente

na movimentação de dois espelhos, em eixos independentes, para direcionar o feixe de radiação a uma lente, focalizando, então, à superfície do material (SCHAEFFER, 2012). Seu principal benefício em comparação aos equipamentos do tipo *plotter* é a velocidade de gravação, uma vez que o posicionamento do feixe laser é realizado pela fina angulação dos espelhos galvanométrico (CIDADE *et al.*, 2016). A determinação da área total de gravação ou corte e da consequente resolução do processo, em equipamentos laser do tipo galvanométrico, depende da escolha da lente a ser utilizada e, logo, da distância focal entre a mesma e a superfície da amostra (CIDADE, 2012; SCHAEFFER, 2012). Desse modo, para a obtenção de bons resultados em um equipamento a laser CO₂ do tipo galvanométrico (Figura 13 A e B) é fundamental considerar a altura da mesa de trabalho – conforme o tipo de lente acoplada, visando ao ajuste do ponto focal –, a espessura e dimensões do material, bem como a potência e velocidade delimitantes (CIDADE, 2012; CIDADE; DUARTE, 2014).

Figura 13 – Tecnologia Laser: (A) equipamento laser CO₂ para corte e gravação, (B) pulseira em couro cortado a laser, contendo, em seu ponto central, uma ágata com tingimento preto possuindo gravação, resultando em uma imagem contrastante; (C) equipamento laser YAG para corte e gravação de metais; (D) colar em ouro (AU 18K) amarelo, rosa e branco cortado a laser, designer Eliânia Rossetti, peça premiada no concurso AuDITIONS 2012.



Fonte: (A), (B) e (C) Autora (2017); (D) AuDITIONS (2015).

Para o corte, gravação e solda de metais (Figura 13 C e D), o laser mais utilizado é o sólido, no qual caracteriza-se pela utilização de uma matriz de óxido de alumínio-ítrio, normalmente abreviado para YAG (*Yttrium Aluminium Garnet*). Este meio ativo proporciona às joias melhor acabamento, uniformizando o corte e a gravação, além da possibilidade de espessuras mais finas no metal e diferentes níveis de produção. A solda a laser, na joalheria, é uma técnica aprimorada, muito utilizada nas grandes indústrias, para operações em que já se tenha gemas ou pérolas cravadas em regiões próximas (KLIAUGA; FERRANTE, 2009). Por se tratar de um feixe fino, com alta precisão, esta técnica consegue alcançar locais de difícil acesso (INNOCENTI *et al.*, 2003).

A tecnologia laser revolucionou o processo de fabricação nas indústrias joalherias, tornando mais eficaz, rápida e criativa toda a cadeia produtiva. Com este processo, designers e joalheiros estão cada vez mais livres em suas fabricações. A exemplo, é possível citar a utilização de chapas de ouro com espessuras mais finas, que proporcionam, ao projeto, uma peça de menor peso final, resultando em um menor valor intrínseco dos materiais utilizados (Figura 13 D). Entretanto, mesmo com peças de espessuras mais finas, com peso reduzido e com criatividade, possibilitadas através do corte a laser, a indústria comercializa-as a preços elevados, desprezando a quantidade de material. O laser, tanto no processo de corte, gravação ou solda, proporciona inúmeros formatos diferenciados, aspectos decorativos e possibilidades às joias e gemas. O designer pode, então, explorar uma gama maior de alternativas em seu processo criativo, tornando sua criação ainda mais atrativa e perceptiva ao usuário.

2.5 Efeitos microestruturais da gravação a laser na ágata

Compreender as capacidades e limitações do processo de gravação a laser, exige conhecimentos sobre os processos físicos que ocorrem durante a interação entre o feixe e a superfície do material. Na literatura, a ocorrência de pesquisas detalhando a interação do laser CO₂ galvanométrico com a microestrutura da ágata é desconhecida. Desse modo, serão abordados estudos que tratam de materiais também compostos por sílica (dióxido de silício, ou SiO₂), como vidros, além de rochas ornamentais. Ainda, pesquisas relacionando os efeitos microestruturais de tratamentos térmicos em calcedônia serão utilizados como embasamento para o detalhamento dos possíveis efeitos do laser na ágata.

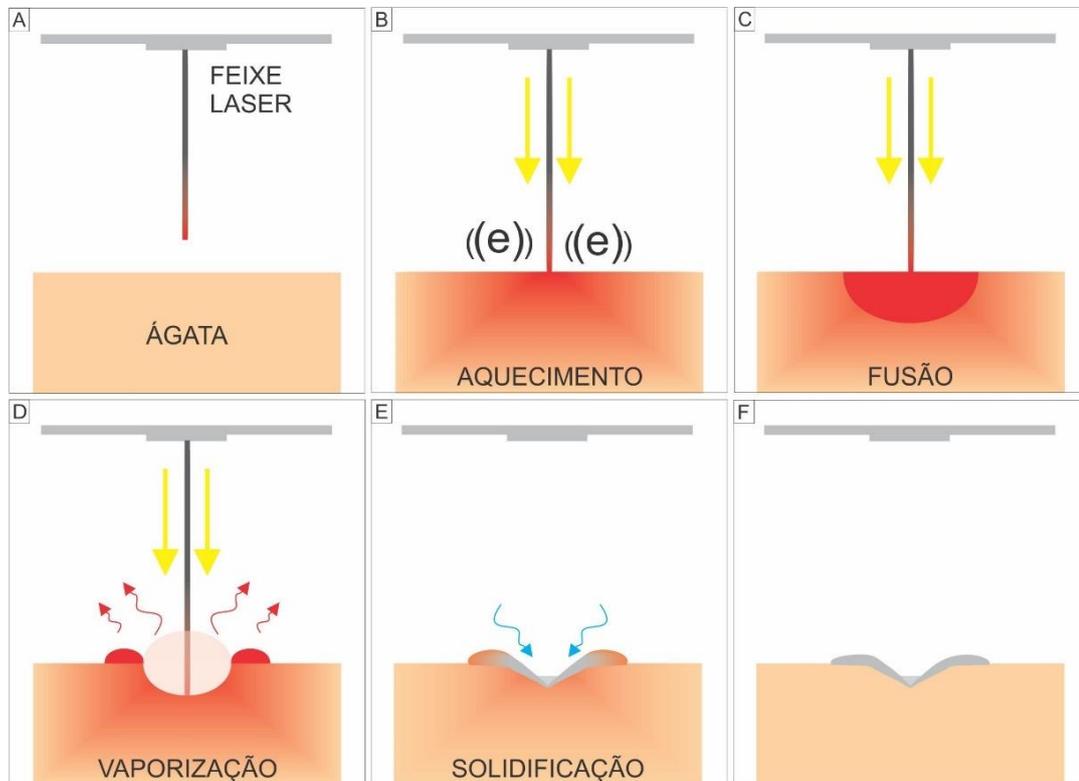
Durante o processo laser há a incidência de radiação eletromagnética infravermelho,

ocorrendo os fenômenos de reflexão, refração, espalhamento e transmissão, resultando na absorção do feixe pelo material trabalhado (DAHOTRE; HARIMKAR, 2008; DUBEY; YADAVA, 2008; POWELL, 1998; STEEN; MAZUMDER, 2010). A absorção desta radiação resulta no aquecimento, fusão, vaporização, solidificação (Figura 14), entre outros efeitos, na superfície dos materiais (CIDADE, 2012; DAHOTRE; HARIMKAR, 2008; DEPREZ *et al.*, 2012; DUBEY; YADAVA, 2008; OKUTOMI *et al.*, 2000; POLIĆ *et al.*, 2015; POWELL, 1998; SCHAEFFER, 2012; STEEN; MAZUMDER, 2010; VORA *et al.*, 2012).

A interação do laser também pode levar ao fenômeno de sublimação em determinados tipos de materiais cerâmicos, como nitreto de silício (Si_3N_4), ou materiais com base em carbono, como madeiras e alguns polímeros, devido à sua degradação ao atingir a temperatura de fusão (SAMANT; DAHOTRE, 2009a, 2010, 2011; STEEN; MAZUMDER, 2010). Esses materiais, por não possuírem ponto de fusão, ao serem aquecidos, são diretamente vaporizados, pela sublimação. Assim, os efeitos obtidos com a gravação a laser dependem das características da interação laser-material (Figura 14 A). Os parâmetros do laser incluem intensidade e ângulo de incidência do feixe, tempo de iluminação (exposição do feixe), potência, entre outros; já os do material compreendem sua composição e suas propriedades de condutividade térmica, calor específico, densidade e absorvidade (DAHOTRE; HARIMKAR, 2008).

Quando um feixe laser irradia na superfície de um material, ocorre a vibração e excitação dos elétrons livres presentes na mesma, visualizado na Figura 14 B (SCHAEFFER, 2012). A excitação dos elétrons é rapidamente convertida em calor na superfície que está em contato com o laser. Com a incidência do calor, o mesmo é propagado em todas as regiões do material. Nesse ponto, as ligações encontram-se sob agitação devido à propagação da radiação infravermelho do laser. Ao manter a interação laser-material, com uma quantidade significativa de energia absorvida, as ligações moleculares são esticadas e enfraquecidas (STEEN; MAZUMDER, 2010), a tal ponto de fundir a superfície no local de incidência do laser (Figura 14 C). A gravação a laser CO_2 na superfície da ágata atinge temperaturas, pelo menos, superiores a 1700°C , aproximadamente, devido ao ponto de fusão da ágata (HAYNES; LIDE; BRUNO, 2016). Essa temperatura foi constatada através de ensaios de difração de raios X em duas amostras de ágata, sendo uma contendo a superfície gravada e a outra de forma natural (DUARTE *et al.*, 2011). Foi verificado que a superfície da amostra gravada apresentava características de material amorfo, indicando que o material foi fundido durante o processo.

Figura 14 – Processo de gravação a laser CO₂ na ágata: (A) amostra ainda não submetida à interação com o laser, (B) início do contato entre o laser e a amostra, onde inicia a fase de aquecimento e a vibração e excitação de elétrons livres na superfície do material; (C) fusão do material no local de incidência do feixe (representado pela zona em vermelho); (D) remoção de material através da vaporização e detalhe, com flechas em vermelho, da expulsão de material fundido; (E) solidificação da região mais profunda atingida pelo laser e detalhe, com flechas em azul, da deposição de material para dentro da área gravada e (F) amostra com gravação finalizada.



Fonte: adaptado de Cidade (2012), Deprez *et al.* (2012), Dahotre e Harimkar (2008), Dubey e Yadava (2008), Okutomi *et al.* (2000), Polić *et al.* (2015), Powell (1998), Schaeffer (2012), Steen e Mazumder (2010) e Vora *et al.* (2012).

Durante todo o processo, a transferência de calor da superfície e o consequente derretimento do interior do material gemológico permanece crescente até ser atingido o ponto de ebulição (vaporização) da região em contato com o feixe laser, visto na Figura 14 D (POWELL, 1998; SAMANT; DAHOTRE, 2011; VORA *et al.*, 2012). Nesse momento, a superfície do material atinge sua capacidade térmica máxima. A partir deste ponto, a taxa de propagação da distribuição de calor, da superfície para dentro do material, entra em estagnação, atingindo seu valor máximo (DAHOTRE; HARIMKAR, 2008).

A vaporização da superfície da ágata através da gravação a laser ocorre em velocidade quase instantânea, envolvendo grandes quantidades de energia (DAHOTRE; HARIMKAR, 2008; POWELL, 1998). Como o volume do material vaporizado é maior que quando na fase sólida ou fundida, ocorre um efeito chamado de “pressão de retração”, na região afetada pelo feixe (DAHOTRE; HARIMKAR, 2008). Tal efeito ocorre pela súbita expansão do material vaporizado,

o qual empurra o material derretido adjacente (Figura 14 D, detalhada com flechas em vermelho). Esse efeito é conhecido como expulsão de material fundido e também é responsável pela retirada de material da superfície da amostra (POWELL, 1998; SAMANT; DAHOTRE, 2009a, 2011; STEEN; MAZUMDER, 2010; VORA *et al.*, 2012). Nesse sentido, existem dois processos essenciais de remoção de material durante a gravação a laser: por vaporização e por expulsão de material fundido (STEEN; MAZUMDER, 2010).

Ao analisar processos de tratamentos térmicos em materiais gemológicos silicosos, como calcedônia, devido à teoria de pressão de vapor (SCHMIDT, 2014), visto no tópico 2.3.1, outros fatores podem contribuir para o processo de expulsão de material fundido. Entre eles destaca-se a composição da microestrutura do material, tal como a presença intrínseca de água em seu interior (SCHMIDT, 2014; SCHMIDT *et al.*, 2012).

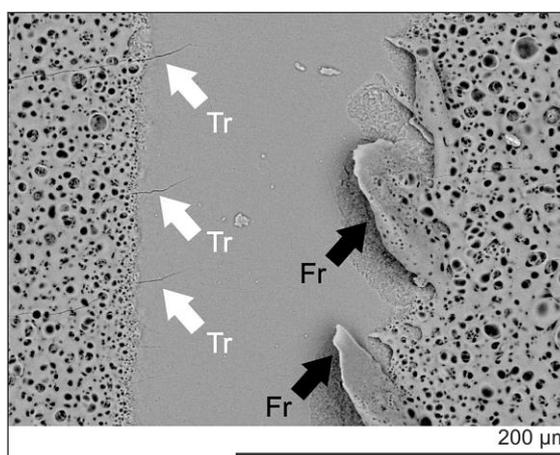
Como característica do processo da gravação a laser, a taxa de vaporização de material é diretamente proporcional à potência do feixe e ao tempo de exposição do mesmo (DAHOTRE; HARIMKAR, 2008). Entretanto, a taxa de expulsão de material fundido tende a reduzir ligeiramente com o aumento da potência (DAHOTRE; HARIMKAR, 2008). Isto se deve ao fato de que com potências maiores, a pressão de retração aumenta, diminuindo a espessura da região derretida e, conseqüentemente, levando a uma diminuição da expulsão de material fundido. Desse modo, como observado por Cidade (2012), com a utilização de potências menores, há uma menor taxa de vaporização (e, conseqüentemente, menor é a região de solidificação), além de uma maior taxa de expulsão de material fundido, resultando em uma gravação menos precisa. Portanto, para que a gravação torne-se mais precisa, além de uma potência maior do laser, é necessário que o feixe esteja colimado (alinhado e concentrado) em uma área menor. Em termos práticos, esse efeito pode ser observado ao realizar uma gravação a laser comparando velocidades menores e maiores como, por exemplo, a velocidade de 2 e a de 30 m/min (CIDADE, 2012). No primeiro cenário, o feixe laser mantém-se por mais tempo sobre a superfície do material, aumentando a região de fusão e vaporização, tornando o traçado mais rugoso e menos definido. Já na velocidade de 30 m/min, a região afetada pelo laser torna-se menor, devido ao menor tempo que o feixe permanece em cada seção, resultando em uma menor área de vaporização e menor remoção de material, mantendo um traçado mais liso ao tato, e definido.

Após a passagem do laser, com o aquecimento, a fusão e a vaporização da região afetada, a quantidade de calor gerada na superfície, e transmitida ao interior do material,

diminui. Nesse momento, a região fundida relativa mais profunda do material começa a se solidificar (Figura 14 E). Com a transferência de calor, a região fundida e solidificada aproxima-se da superfície, até que todo o material encontre-se nesta fase (DAHOTRE; HARIMKAR, 2008; POWELL, 1998). Após a solidificação (Figura 14 F), a superfície apresenta uma textura porosa, de tonalidade branca, especificada como porosidade secundária externa, dado o fato da ágata já ser um material naturalmente poroso (CIDADE, 2012; DAHOTRE; HARIMKAR, 2008; FRONDEL, 1962; GRAETSCH; FLÖRKE; MIEHE, 1985).

Segundo à teoria de expansão térmica diferencial (SCHMIDT, 2014), o aquecimento súbito do material e sua expansão térmica, enquanto envolto por regiões mais frias, pode levar ao aparecimento de trincas e fraturas de expansão térmica, devido às altas tensões nas adjacências do laser (POWELL, 1998). Entretanto, segundo Schmidt (2014), esses efeitos microestruturais também podem ser originados em decorrência da própria composição do material. A Figura 15, apresenta um exemplo da presença de trincas (Tr) e fraturas (Fr) oriundas da gravação a laser na ágata. Ainda que seja possível observar tais efeitos na superfície via MEV, uma análise no interior da amostra necessita de uma tecnologia 3D para uma visualização mais aprofundada destes efeitos. De modo semelhante, em relação com as teorias apresentadas, uma análise não-invasiva, de alta resolução, pode ser utilizada para um melhor entendimento das causas desses efeitos. Por fim, a qualidade da gravação a laser na ágata, que é resultado da sequência de aquecimento, fusão, vaporização e solidificação, será interferida diretamente pelos parâmetros do equipamento, como a potência, a velocidade e a intensidade do feixe, bem como da composição e propriedades do material.

Figura 15 – Imagem eletrônica de varredura com gravações a laser na ágata, exemplificando a presença de trincas (Tr), com setas brancas, e fraturas de expansão térmica (Fr), com setas pretas.



Fonte: Autora (2017).

Outro fator importante, para a obtenção da gravação, é a delimitação do tipo de extensão de arquivo a ser utilização no *software* do equipamento laser. Para a utilização da tecnologia laser, primeiramente, faz-se necessário a criação de desenhos vetoriais ou a utilização de imagens, para serem exportados e, posteriormente, importados no *software* do equipamento. Os desenhos são criados com o uso de *software* bidimensional vetorial onde são geradas coordenadas numéricas, sobre a forma de dados, de cada parte do desenho construído (THOMPSON, 2007). Os desenhos desenvolvidos são processados matematicamente como pontos, os quais pertencem às linhas e/ou curvas criadas. Desse modo, as formas permitem ser transmitidas sem perda de qualidade. Os arquivos gerados via *software* vetorial são exportados em extensão do tipo PLT (arquivo de plotadora HPGL). Com a utilização de imagens, estas podem ser manipuladas em *softwares* específicos e exportadas em extensões do tipo JPG (bitmaps JPEG - *Joint Photographic Experts Group*). As imagens utilizadas para a gravação a laser devem ser em preto e branco, com tonalidades em tons de cinza variando de 100% a 60%, e resolução de 300 dpi (CIDADE, 2012). Com a gravação tanto de desenhos vetoriais como imagens, as superfícies das amostras apresentam uma porosidade secundária (CIDADE, 2012), como mencionado anteriormente, gerando uma rugosidade perceptível ao toque dos dedos. Entende-se por rugosidade as variações de altura de regiões específicas da superfície de um material com relação a uma plano de referência (MENEZES; KAILAS; LOVELL, 2013).

3 MÉTODOS

Neste capítulo serão destacados os métodos específicos a serem utilizados para analisar e caracterizar os efeitos microestruturais, gerados através da utilização da tecnologia laser CO₂ na superfície da ágata, bem como a padronização de desenhos vetoriais. No tópico “processo de gravação a laser na ágata”, serão apresentadas as características e funcionalidades do equipamento e processo de gravação, e no tópico “microtomografia computadorizada de raios X (μ CT)”, será abordada a utilização de uma técnica não destrutiva de observação volumétrica, com a preparação, ajustes e análises quantitativas da amostra. No tópico “desenvolvimento de desenhos vetoriais” é proposto o método de criação, desenvolvidos em *software* vetorial bidimensional. Primeiramente, serão investigados os elementos que compõem os desenhos vetoriais a serem gravados, *e.g.*, os espaçamentos de formas simples ou complexas, abertas ou fechadas e preenchidas. No tópico “microscopia eletrônica de varredura (MEV)” e “perfilometria de contato e microscopia de luz”, são apresentados os métodos utilizados para a caracterização da gravação a laser dos desenhos e dos preenchimentos.

Para o desenvolvimento desta tese, foram contemplados alguns parâmetros estabelecidos por Cidade (2012), e Cidade e Duarte (2014), como:

- As amostras de ágata utilizadas nos ensaios foram as com tingimento inorgânico preto e sem tingimento (natural), devido aos resultados satisfatórios da literatura, para as gravações.
- Para a aplicação do processo de gravação a laser foram selecionadas, à vista desarmada, as amostras a serem gravadas, tendo sido excluídas as que continham a presença de quartzo macrocristalino e bandamento aparente, como exemplificado anteriormente na Figura 9 B.
- Outro parâmetro seguido foi a utilização de arquivos do tipo PLT (arquivo de plotadora HPGL) para a geração de desenhos vetoriais, e a configuração de exportação para formas curvas e arredondadas, programada no *software* bidimensional vetorial, no formato avançado com resolução de curvatura de 0,01 milímetros. Com valores maiores de resoluções (acima de 0,01 mm), as formas curvilíneas apresentam vértices, gerando uma gravação não uniforme e segmentada.

- No equipamento laser, para a padronização da gravação dos desenhos vetoriais, utilizaram-se as configurações que obtiveram os melhores resultados, como: potência máxima de 60 W, velocidade de 30 m/min e lente de 10 cm x 10 cm (100 cm²).

Para a caracterização tridimensional por meio de Microtomografia Computadorizada de Raios X (μ CT) foi utilizada uma amostra de ágata sem tingimento, para não haver a interferência do corante na análise. Os parâmetros de gravação utilizados para esta análise foram com a mesma potência de 60 W, e lente de 10 cm x 10 cm (100 cm²). Contudo, as velocidades empregadas foram tanto a de 30 m/min, caracterizada como ideal segundo Cidade (2012), e Cidade e Duarte (2014), como a de 2 m/min. Objetivou-se utilizar estas gravações com valores de velocidades extremos, em virtude das diferentes espessuras obtidos em cada linha gravada. A velocidade de 30 m/min apresenta uma espessura de linha de aproximadamente 200 μ m, enquanto que a de 2 m/min resulta em cerca de 500 μ m (CIDADE, 2012). Devido às limitações de resolução do equipamento de μ CT, as dimensões dos efeitos do laser influenciam na quantidade de detalhes a serem observados.

3.1 Processo de gravação a laser na ágata

Para aplicar o processo de gravação a laser na ágata, foi utilizado o equipamento Mira 3007 (Automatisa[®] Laser Solutions, São José, SC, Brasil), localizado no Laboratório de Design e Seleção de Materiais – LdSM, da Universidade Federal do Rio Grande do Sul / UFRGS, com meio ativo para a geração da radiação CO₂ dopado com N₂ e He (Figura 13 A). A movimentação do feixe laser funciona com sistema galvanométrico e a área de trabalho da máquina possui limitações devido aos tipos de lentes acopladas. A lente utilizada neste equipamento é do tipo convexo-côncava, ou seja, uma das superfícies é esférico-convexa e a outra esférico-côncava, com área máxima de trabalho de 10 cm x 10 cm (100 cm²). Esta lente foi selecionada por possibilitar maior intensidade para o feixe, devido a área de trabalho ser menor (ZHOU; MAHDAVIAN, 2004) e ter aproximadamente a intensidade de $1,8 \times 10^9$ W/m² (CIDADE, 2012).

Como visto na fundamentação teórica, devido ao processo de gravação a laser aquecer, fundir e vaporizar o material a altas temperaturas, o calor acaba por atingir regiões adjacentes às gravadas (DAHOTRE; HARIMKAR, 2008). Estas regiões são conhecidas como “zonas afetadas pelo calor” que, mesmo com intensidade menor, são afetadas pelos efeitos do laser

(DAHOTRE; HARIMKAR, 2008; POWELL, 1998; SCHAEFFER, 2012). Assim, mesmo que o feixe laser passe apenas por uma região específica, de grande precisão e determinada matematicamente pelo equipamento, as imagens gravadas não terão suas formas bem definidas em qualquer tipo de imagem ou em qualquer configuração do processo. Desse modo, é necessária a determinação de parâmetros especiais em ambos o equipamento e a ilustração a ser gravada, para contornar os efeitos da zona afetada pelo calor e garantir a reprodução mais próxima da imagem projetada, conforme será visto a seguir.

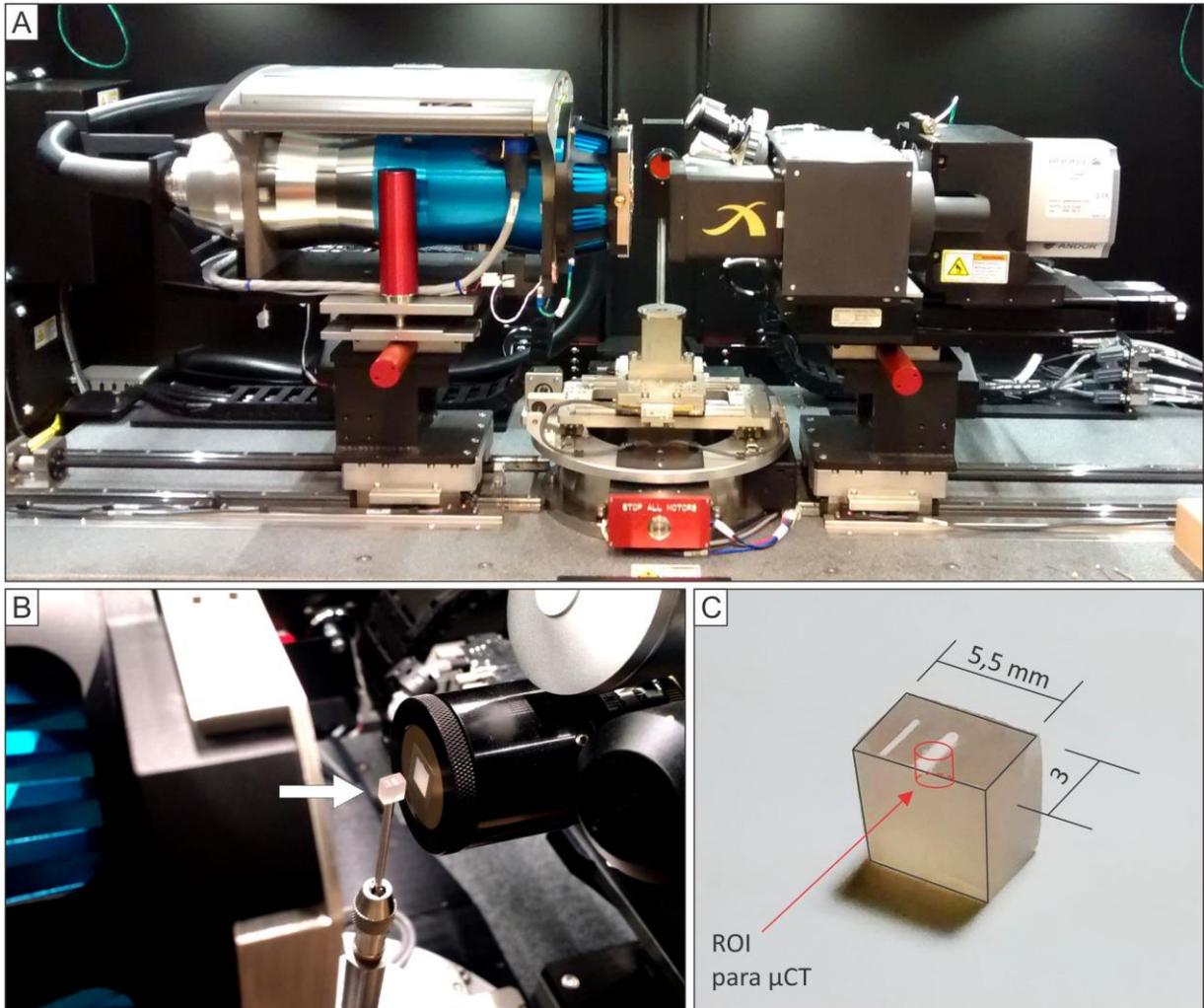
3.2 Microtomografia Computadorizada de Raios X (μ CT)

Para a caracterização tridimensional da ágata gravada a laser, com a verificação dos efeitos de fusão, vaporização e solidificação, além de uma análise quantitativa, foi utilizada a Microtomografia Computadorizada de Raios X (μ CT). A análise de μ CT (Figura 16) consiste em uma técnica de análise não-destrutiva, 3D e de alta resolução de amostras, muito utilizada na caracterização de materiais em escala micrométrica (LANDIS; KEANE, 2010). O funcionamento é baseado na atenuação dos feixes de raios X emitidos pelo equipamento ao atravessarem a amostra. A atenuação é um processo físico resultante da absorção da radiação dos feixes pelo material analisado, e depende tanto da sua densidade quanto das suas dimensões (HANKE *et al.*, 2016). A radiação atenuada pela amostra atravessa a mesma, resultando em uma projeção, como uma radiografia. Após a aquisição de uma projeção, a amostra é rotacionada automaticamente no interior do equipamento, e uma nova projeção é adquirida, repetindo-se sucessivamente, até completar uma volta (HANKE *et al.*, 2016; STOCK, 2009).

As projeções são reagrupadas via *software*, gerando um arquivo tridimensional (3D), com base nas semelhanças de magnitude de densidade da amostra. As imagens finais podem ser utilizadas tanto em análises visuais quanto em quantitativas (PALOMBINI *et al.*, 2016). Foi utilizado o microtomógrafo Xradia[®] 510 Versa (Carl Zeiss[®] X-Ray Microscopy, Inc., Pleasanton, CA, EUA), localizado no Grupo de Microscopia Digital e Análise de Imagens, da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (MicDigi/PUC-Rio), visualizado na Figura 16 A. O equipamento opera com a utilização de um conjunto de objetivas (lentes para ampliação), as quais

permitem uma resolução espacial, ou tamanho de *voxel*⁸, máxima de 0,7 μm .

Figura 16 – Análise por μCT em ágata: (A) equipamento Xradia® 510 Versa; (B) detalhe (seta) do posicionamento da amostra no interior do equipamento e (C) amostra com uma linha gravada com velocidade de 2 m/min (à direita) e a outra linha com velocidade de 30 m/min (à esquerda), ambas extrapolando a área da superfície de topo da ágata, e detalhe da região de interesse – ROI (marcação em vermelho).



Fonte: Autora (2017).

3.2.1 Preparação de amostra e aquisição de imagens de μCT

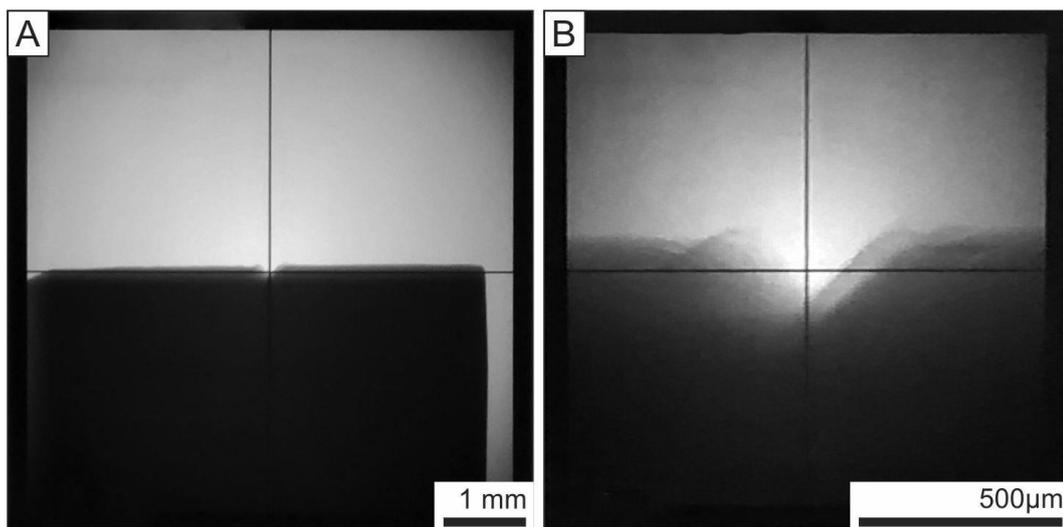
Para a realização da μCT , foi preparada uma amostra de ágata natural (sem tingimento), com dimensões de 5,5 mm de comprimento e 3,0 mm de largura (Figura 16 B e C). A fim de analisar a área de ação do laser, na superfície da ágata, a amostra foi preparada com a gravação de duas linhas, com velocidades distintas, uma com velocidade de 2 m/min e a outra de

⁸ Resolução espacial consiste na menor distancia detectável entre dois voxels em uma pilha de imagens sequenciais. Um voxel é a representação tridimensional de um *pixel*, utilizado em equipamentos de μCT (STOCK, 2009).

30 m/min, ambas com potência de 60 W. A gravação das linhas extrapolaram, intencionalmente, a área da superfície do material, objetivando-se observar o resultado da gravação em um plano perpendicular. Nessa situação, o feixe laser interage com a amostra e finaliza seu percurso na superfície da mesa do equipamento, fora da amostra.

Antes da execução da aquisição das imagens de μ CT, o equipamento fornece uma pré-visualização das futuras projeções, para identificação da região de interesse (ROI) e para ajuste dos parâmetros. Para a ampliação óptica das projeções, foi utilizada a objetiva de 20 x no equipamento. Na Figura 17 A e B são comparadas as pré-visualizações das projeções com a objetiva padrão do equipamento de 4x e a programada de 20x, respectivamente. Devido ao equipamento possuir uma limitação de resolução espacial, o ensaio foi realizado na região da amostra com gravação na velocidade de 2 m/min, mesmo não sendo a padronização ideal (CIDADE, 2012). Como o objetivo da análise é o entendimento dos efeitos microestruturais da gravação, a velocidade menor permite a observação de uma maior quantidade de detalhes, os quais podem ser mais precisamente interpretados. Essa velocidade resulta em uma maior área de abrangência com o material, proporcionando mais detalhes a serem observados dos efeitos do laser. Por esta razão, a ROI demarcada na amostra, no equipamento, foi com esta velocidade, consistindo em um formato de cilindro (visto na Figura 16 C).

Figura 17 – Pré-visualização das projeções da análise de μ CT: (A) objetiva de 4x e (B) objetiva de 20x.



Fonte: Autora (2017).

Com o uso da objetiva de 20 x na gravação com a linha de 2 m/min, a resolução espacial final da análise foi de 0,841 μ m. A tensão e corrente da fonte de raio X foi de 80 kV e 87 μ A,

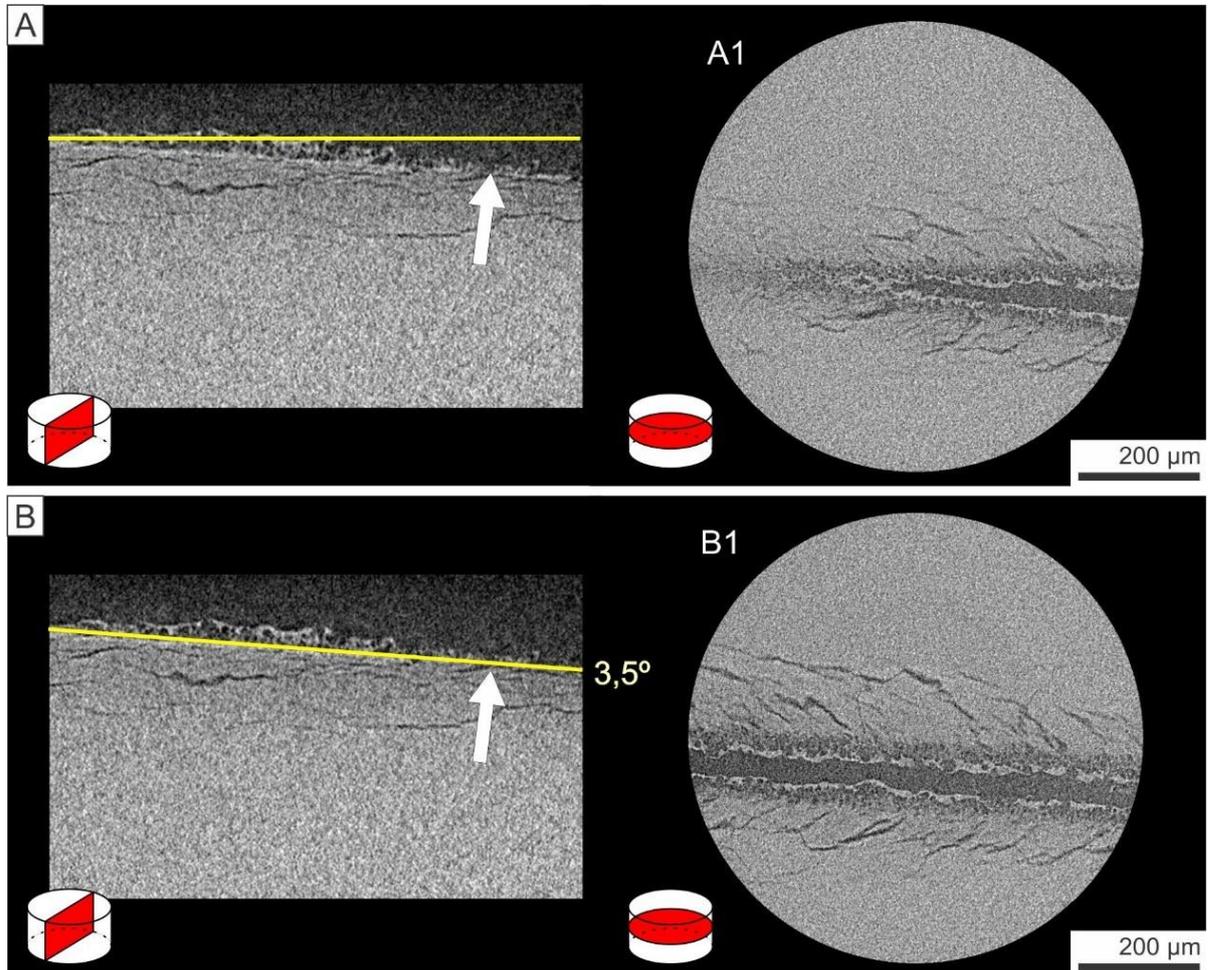
respectivamente, resultando em 1.600 projeções com 6 segundos de exposição, e totalizando um tempo de aquisição de 6h53min. Após a aquisição das projeções, o *software* proprietário do equipamento combinou-as automaticamente, gerando um modelo 3D da ROI. Para a exportação do modelo 3D para futuras análises, o *software* do equipamento de μ CT fatiou-o em imagens sequenciais na extensão DICOM (*Digital Imaging and Communications in Medicine* ou “Imagem e comunicação digitais em medicina”). O processamento e análise das imagens exportadas foi feito com o *software* de código-aberto FIJI/ImageJ (PALOMBINI *et al.*, 2016; SCHINDELIN *et al.*, 2012; SILVA *et al.*, 2015). O processamento das imagens no *software* deu-se através de ajustes para melhorar sua qualidade para análise. Após a importação das fatias no *software* FIJI/ImageJ foram conduzidos ajustes de rotação e diminuição de ruído para um melhor resultado na qualidade das imagens, a serem detalhados a seguir.

3.2.2 Ajustes e aplicação de filtros

Para as análises a serem executadas, é necessário que a amostra esteja alinhada de modo a definir a superfície externa, onde foi realizada a gravação a laser, como um plano de referência. No equipamento de μ CT, o posicionamento da amostra é realizado manualmente com o uso de adesivo (cianoacrilato) na fixação em um suporte de alumínio (Figura 16 B). Contudo, ao observar as imagens obtidas na análise, foi verificado que se encontravam ligeiramente rotacionadas devido à fixação manual no suporte, apesar de imperceptível à vista desarmada. Assim, foi realizado um ajuste com os comandos *reslice* e *rotate* para alinhar todas as fatias da μ CT (Figura 18).

Nas Figura 18 A e B são comparadas as seções longitudinais das imagens no *software*, com uma linha amarela representando o posicionamento das fatias transversais, antes e depois do ajuste, respectivamente. A linha posicionada na Figura 18B representa a rotação de 3,5° aplicada nas imagens, para o alinhamento com a superfície externa da amostra (indicada por setas brancas). Nos detalhes A1 e B1, da Figura 18, são apresentadas as seções transversais antes e depois da rotação, respectivamente. Na seção original (Figura 18 A1), os efeitos do laser não estavam alinhados com a superfície externa da amostra, de modo que, aparentemente, a gravação tem o seu início no meio da seção. Já após o alinhamento (Figura 18 detalhe B1), a gravação é mostrada de modo contínuo por toda a seção.

Figura 18 – Ajustes de rotação das fatias de microtomografia da ágata gravada a laser: (A) seção longitudinal com linha de tonalidade amarela representando o alinhamento original das seções, e detalhe (A1) de uma seção transversal das imagens originais, antes do ajuste; (B) seção longitudinal e linha representando a rotação de 3,5° das fatias, e detalhe (B1) de uma seção transversal das imagens ajustadas com ângulo de rotação. As setas brancas representam a superfície externa da amostra.



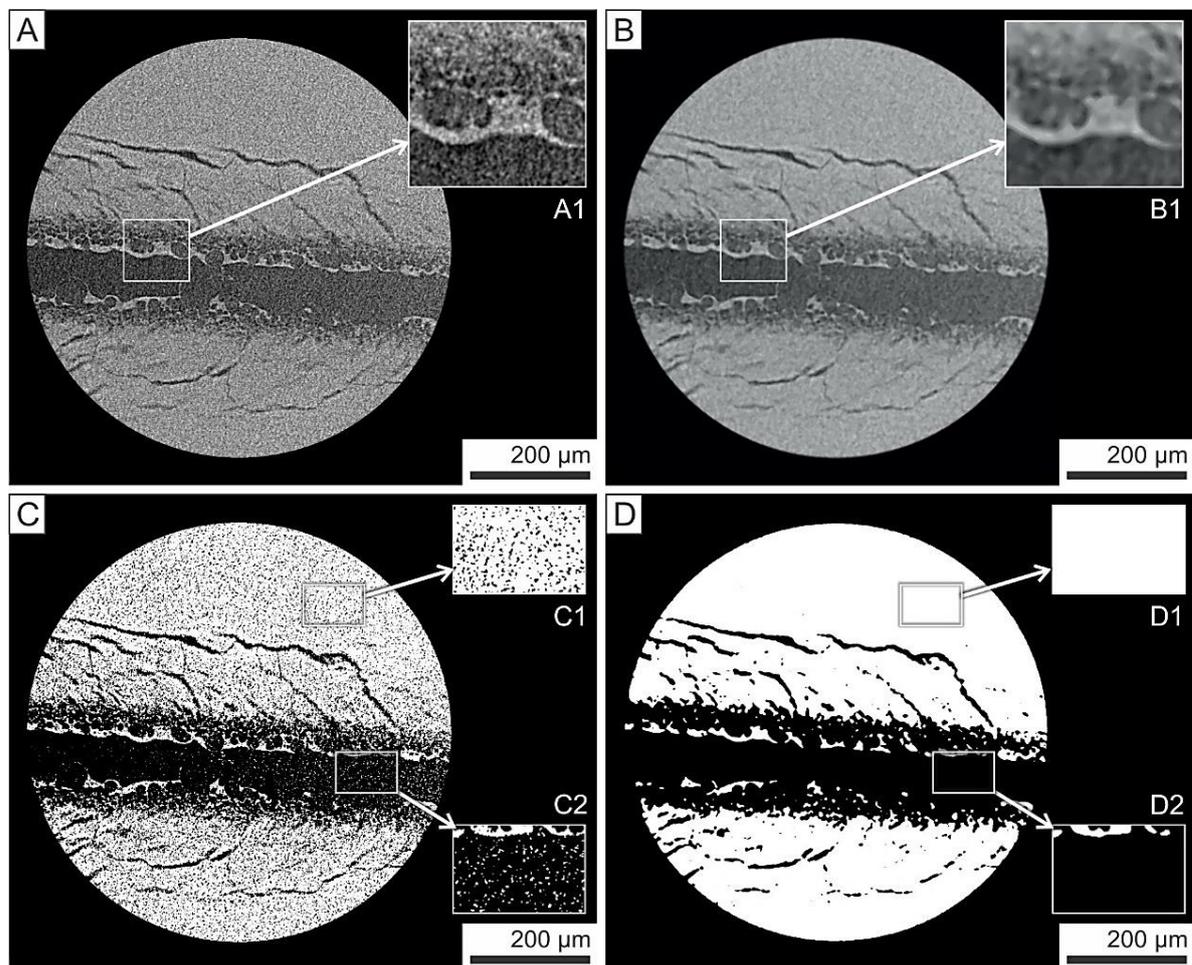
Fonte: Autora (2017).

Após o alinhamento da sequência de imagens, foram realizados ajustes para redução de ruído⁹. Em imagens de microtomografia, a presença de ruído é identificada por *voxels* com tonalidades variantes (cinzas claros e escuros) e aleatórias, em regiões próximas. Para as análises a serem realizadas nas imagens de μ CT, é necessário que o *software* consiga distinguir de maneira correta os *voxels* relativos à ágata, daqueles pertencentes ao espaço vazio. A distinção e a quantificação dos *voxels*, da ágata e do espaço vazio, é realizada com a identificação das tonalidades de cinza de cada um. Assim, é importante diminuir a variação de tonalidades dos *voxels* para cada região de ágata e vazio, deixando-os mais uniformes. Para a redução de

⁹ Ruído são pontos aleatórios (*pixels*, em 2D, ou *voxels*, em 3D) em imagens digitais, relacionados à perda de informações ou qualidade (GOLDSTEIN *et al.*, 2003).

ruído das imagens de μ CT, foi utilizado o filtro Sigma (STOCK, 2009), no *software* FIJI/ImageJ (Figura 19). Uma seção transversal original é visualizada na Figura 19 A, incluindo uma ampliação (detalhe A1), evidenciando a presença de ruído. Desse modo, a mesma seção (Figura 19 B) apresentou tonalidades de cinza mais uniformes, como também mostrado na ampliação (detalhe B1).

Figura 19 – Ajustes de redução de ruído com filtro Sigma e conversão para imagem binária, no *software* FIJI/ImageJ, das fatias de microtomografia da ágata gravada a laser: (A) fatia original sem filtro e detalhe (A1) do contraste dos *voxels*; (B) fatia com filtro e detalhe (B1) dos *voxels* mais uniformes; (C) imagem binária sem filtro, exemplificando a presença de ruído na região da ágata (C1) e do espaço vazio (C2); e (D) imagem binária após o filtro, com redução do ruído na região da ágata (D1) e do espaço vazio (D2).



Fonte: Autora (2017).

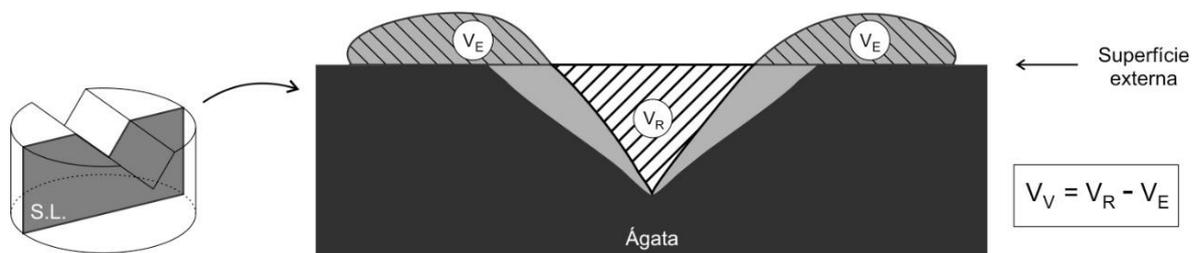
Posteriormente à utilização do filtro Sigma para redução de ruído, para as análises quantitativas na sequência de imagens de μ CT, foi necessário transformá-las em imagens binárias (Figura 19 C e D) para que os volumes das regiões correspondentes à ágata e ao espaço vazio possam ser quantificados. As imagens do tipo binário são compostas por apenas duas tonalidades, preto e branco, representando espaço vazio e o material gemológico, respectivamente.

Para isto, foi utilizado o comando “*make binary*”, no FIJI/ImageJ, que transforma todas as imagens sequenciais. A Figura 19 C exemplifica como seria a conversão da seção original (Figura 19 A) diretamente em imagem binária, sem a utilização de filtro redutor de ruído. Esse processo levaria a uma imagem com muitos pontos (*voxels*) pretos na região da ágata (detalhe C1) e muitos pontos brancos na região de espaços vazios (detalhe C2). Já na conversão finalizada em imagens binárias (Figura 19 D), após o uso do filtro Sigma (Figura 19 B), as fatias apresentam as regiões de ágata sem pontos pretos (detalhe D1) e as regiões de espaços vazios sem pontos brancos (detalhe D2).

3.2.3 Análises quantitativas

Conforme visto no tópico 2.5, o laser funde, vaporiza e solidifica a ágata, levando à remoção de material de duas formas: por expulsão de material fundido, alojado na superfície externa da amostra, e por vaporização. Para quantificar esses efeitos, foi somada a quantidade de material gemológico, *i.e.* os *voxels* brancos das imagens binárias. O volume total de material expulso (V_E) foi calculado, representando somente pelos *voxels* brancos das fatias localizadas acima da superfície externa (Figura 20). Ainda, o volume total de material removido (V_R) presente no interior da amostra, da base até a superfície externa, também foi determinado. Ao considerar a amostra antes da gravação a laser, todo o material expulso encontrava-se no seu interior, juntamente com a quantidade de material que foi vaporizado. Desse modo, ao determinar a diferença entre o V_R e V_E , é possível obter a quantidade de material que foi vaporizado (V_V).

Figura 20 – Seção longitudinal (S.L.) exemplificando a relação entre as regiões quantificadas da ágata gravada a laser, delimitadas pela superfície externa da amostra. Onde V_V é o volume de material vaporizado; V_R é o volume de material removido; e V_E o volume de material expulso.



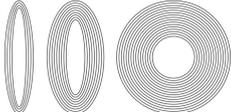
Fonte: Autora (2017).

A quantidade individual de *voxels* de cada fatia transversal, representando a área de cada imagem de μ CT, foi calculada com a ferramenta “*batch measure*” no *software* FIJI/ImageJ. A partir da posição das fatias em relação à superfície externa, os *voxels* de cada imagem foram somados, levando aos valores individuais do V_E , V_R e V_V . Além da especificação dos volumes com relação às fatias transversais, paralelas à superfície externa, também foi realizado o cálculo da quantidade de material vaporizado no sentido longitudinal, ao longo da linha gravada. Com isto, as imagens de μ CT foram reorganizadas de modo a se apresentarem como seções longitudinais, *i.e.* transversais tanto à superfície externa quanto à direção da linha gravada, como apresentado no esquema da Figura 20. Para isso, foram utilizados os comandos “*rotate*” e “*reslice*” no FIJI/ImageJ. Assim, foi possível estimar a quantidade de material que é vaporizado por milímetro de linha gravada, nos parâmetros utilizados.

3.3 Desenvolvimento de desenhos vetoriais

Foram desenvolvidos diferentes tipos de desenhos com o objetivo de qualificar o comportamento de linhas e curvas vetoriais na gravação. O objetivo é definir o espaçamento ideal entre os elementos do desenho vetorial para representá-lo com a menor quantidade de defeitos (que podem ser trincas, fraturas de expansão térmica e zonas de sobreposição) decorrentes da gravação a laser. Os vetores de linhas ou curvas constituem-se de desenhos, em formas abertas ou fechadas, cujo espaçamento entre os mesmos é definido em *software* bidimensional vetorial, sendo exportados em arquivo do tipo PLT. O método escolhido consiste em analisar os resultados das gravações variando-se o espaçamento entre os traçados em: 0,3; 0,2; 0,15; 0,1; 0,07; 0,05 e 0,03 milímetros. Essa análise será realizada através de métodos de observação e caracterização microscópica a serem descritos nos tópicos 3.4 e 3.5. Os valores de 0,3 a 0,1 mm já foram avaliados (CIDADE, 2012; CIDADE; DUARTE, 2014), e os valores com espaçamentos menores, de 0,07 a 0,03 mm, foram adotados para a observação da área de abrangência da gravação a laser para diferentes tipos de desenhos, supondo que vá ocorrer sobreposição de linhas. Os ensaios foram idealizados para contemplar 5 modelos possíveis de desenho, durante o processo de criação (Quadro 1).

Quadro 1 – Modelos de desenhos vetoriais desenvolvidos para o método de análise do comportamento da gravação.

Modelo		Descrição
1		<u>Linhas paralelas próximas</u> : para desenhos em que as linhas representadas possuam proximidade, porém que não haja contato com as linhas paralelas adjacentes;
2		<u>Curvas paralelas próximas</u> : para desenhos em que as curvas representadas, com distintos ângulos internos, possuam proximidade, porém que não ocorra contato com as curvas paralelas adjacentes;
3		<u>Formas poligonais fechadas, paralelas e próximas</u> : para desenhos em que as formas encontram-se fechadas, onde o feixe laser retorna à sua posição inicial de gravação. Nas situações anteriores (linhas e curvas), o laser inicia em um ponto e termina em outra extremidade da amostra. Objetiva-se encontrar espaçamentos com tal proximidade que não haja contato com as formas paralelas adjacentes;
4		<u>Formas curvilíneas fechadas, paralelas e próximas</u> : para desenhos de elipses fechadas e paralelas, de diversas proporções. Do mesmo modo que no modelo de formas poligonais fechadas, o laser também retorna ao seu ponto inicial, resultando em um traçado fechado. Objetiva-se encontrar espaçamentos com tal proximidade que não haja contato com as formas paralelas adjacentes.
5		<u>Formas preenchidas</u> : para desenhos com formas totalmente preenchidas, <i>i.e.</i> , sem espaçamento observável entre os vetores. Objetiva-se encontrar o formato (modelo 1 ao 4) e o espaçamento ideal entre os vetores para a simulação do efeito preenchido.

FONTE: Autora (2017).

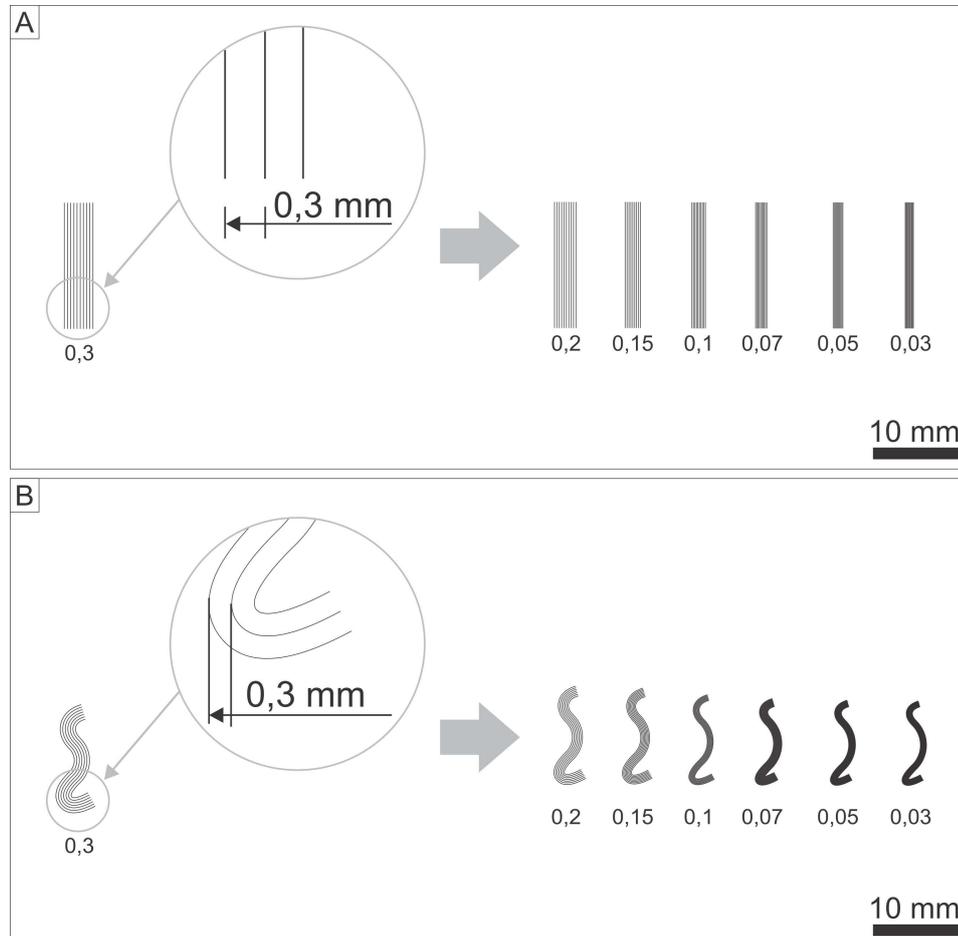
Os modelos 1 a 4, do Quadro 1, compreendem o método para indicar os melhores parâmetros de espaçamento para os diferentes elementos que irão constituir o desenho. Entretanto, esses parâmetros buscam o desenvolvimento de desenhos vetoriais, sem a utilização de preenchimento interno das formas. Para a gravação de desenhos preenchidos, arquivos de imagens, em extensão do tipo JPG (bitmaps JPEG - *Joint Photographic Experts Group*) eram utilizados (CIDADE, 2012; CIDADE; DUARTE, 2014). Para este arquivo, o equipamento laser trabalha por varredura, onde a imagem é digitalmente fragmentada em linhas paralelas de *pixels* que a compõe, até completá-la, de cima para baixo. Assim, torna-se necessário que o feixe percorra a figura em sucessivas passadas, independentemente da presença ou não de formas a serem gravadas, o que leva a um aumento considerável no tempo de gravação em relação à extensão PLT.

Em imagens JPEG monocromáticas (preto e branco), a informação que define se o equipamento irá gravar ou não uma determinada parte é a cor de cada *pixel*. Os *pixels* de cor branca são interpretados pelo laser como regiões em que não deve ser realizada gravação, ao passo que os *pixels* de cor preta significam que deverá existir gravação nesta região. Entretanto, mesmo sem gravar uma região branca, o feixe laser ainda a percorre, sem emitir radiação eletromagnética que provoca a gravação. Isto significa que, em uma figura JPG com fundo branco e apenas algumas formas desenhadas em preto, durante a gravação o equipamento varrerá todas as suas linhas de *pixel*, incluindo as regiões que possuem a cor branca. Por outro lado, se estas mesmas formas forem gravadas por arquivos do tipo PLT, o feixe laser gravará apenas os vetores (regiões com cor preta), sem a necessidade de varrer a imagem por um todo (regiões com cor preta e branca), levando a um tempo menor de execução.

A diferença de tempo entre os diferentes tipos de extensão será quantificada com o desenvolvimento e exportação de um desenho monocromático, preenchido com a cor preta e com regiões de fundo branco. O arquivo será exportado e gravado com extensão JPG, através do preenchimento tradicional; e com extensão PLT, através do melhor método de preenchimento com base nos resultados para o modelo 5, do Quadro 1. Para quantificar a diferença de tempo entre as duas situações, será utilizado o cronômetro nativo do *software* do equipamento de gravação a laser, com precisão de dezenas de milissegundos.

Os espaçamentos inferiores a 0,1 mm, em linhas paralelas, tendem a causar sobreposição nas gravações (CIDADE, 2012; CIDADE; DUARTE, 2014). Valores inferiores de espaçamento, portanto, levarão a diferentes níveis de interferência ou contato entre desenhos gravados. Com a aproximação adequada dos vetores em desenhos em PLT, poderá ser possível simular o efeito de preenchimento de formas como em imagens JPG. Desse modo, foi desenvolvido o 5º modelo de desenho, com formas preenchidas por vetores. Com este método, será possível analisar qual tipo de desenho (formas abertas em linhas, curvas ou formas fechadas, poligonal ou curvilínea) possuirá melhor resultado para aplicação na gravação de formas com preenchimento em arquivos PLT. Para verificar a ação do laser na superfície do material em um primeiro ensaio, foram criadas, via *software* bidimensional vetorial, linhas (modelo 1) e curvas (modelo 2) paralelas e próximas (Figura 21).

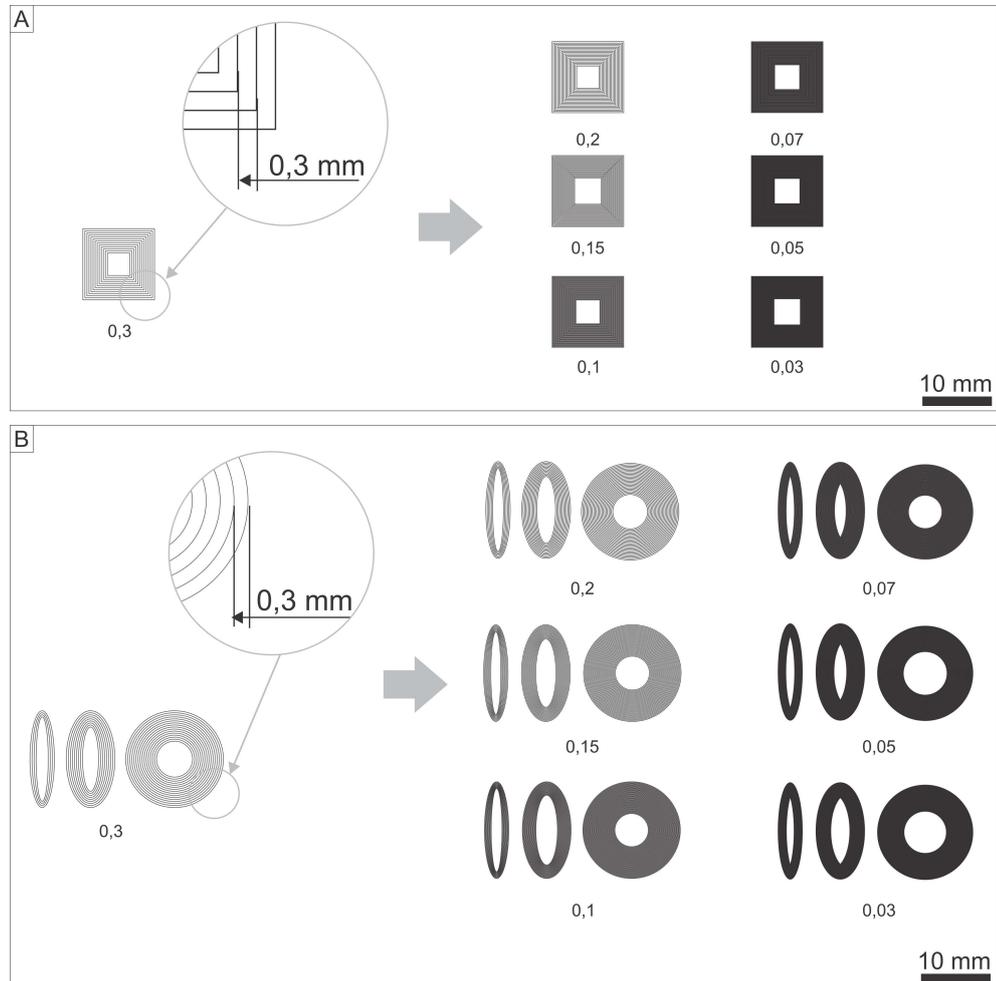
Figura 21 – Método utilizado para determinação dos melhores parâmetros para o modelo 1, linhas (A), e para o modelo 2, curvas (B), paralelas e próximas, com espaçamentos de 0,3 (com detalhes exemplificando o distanciamento entre linhas ou curvas); e ilustração dos sucessivos ensaios com diminuição progressiva dos espaçamentos para 0,2; 0,15; 0,1; 0,07; 0,05 e 0,03 mm.



Fonte: Autora (2017).

O objetivo será analisar os diferentes espaçamentos para verificar a proximidade mínima ideal entre as linhas ou curvas, de modo que não haja contato entre as formas paralelas adjacentes. O intuito desta análise é verificar a ação do laser no material e a interação das linhas e curvas gravadas em relação a suas espessuras, evitando o contato entre elas. Estes dados são de grande importância, pois permitirão a seleção dos melhores resultados para os diferentes espaçamentos entre os traçados no processo de desenvolvimento de desenhos que contenham linhas paralelas. O formato da curva criada para este estudo utiliza raios de maior e menor dimensão, onde seja possível verificar a geometria da linha gravada e o contato por curvas próximas. Com a aplicabilidade dos desenhos das linhas e das curvas paralelas e próximas, partiu-se para ensaios com figuras fechadas (modelos 3 e 4) visualizados na Figura 22.

Figura 22 – Método utilizado para determinação dos melhores parâmetros para o modelo 3, formas poligonais (A), e para o modelo 4, formas curvilíneas (B), paralelas e próximas, com espaçamentos de 0,3 (com detalhe exemplificando o distanciamento dado entre as formas); e ilustração dos sucessivos ensaios com diminuição progressiva dos espaçamentos para 0,2; 0,15; 0,1; 0,07; 0,05 e 0,03 mm



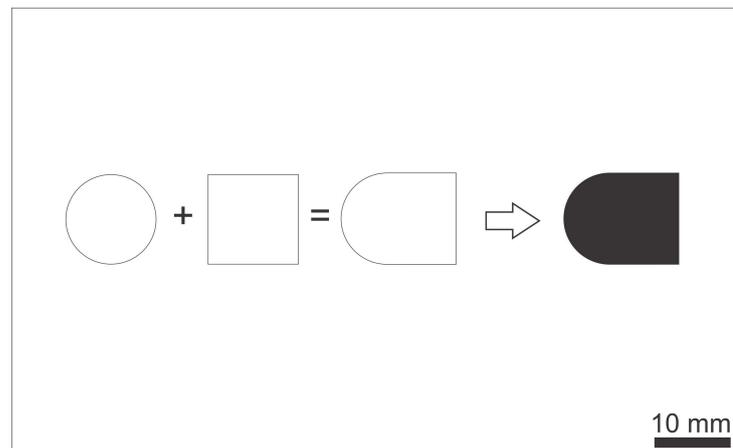
Fonte: Autora (2017).

Baseando-se nos efeitos de interação do laser no material a ser gravado, visto na fundamentação teórica, tem-se que com o uso de formas fechadas, a ação de exposição ao feixe é aumentada, concentrando-o em uma mesma região, por se manter um tempo maior de exposição ao calor. Isso leva a alterações em todas as etapas de gravação, desde a fusão à solidificação, podendo alterar a aparência final. Inicialmente, foram desenvolvidas formas poligonais paralelas (modelo 3), aplicando, novamente, o método de proximidade entre as linhas (Figura 22 A), e para o quarto ensaio foi criada uma sequência de formas fechadas curvilíneas (modelo 4), paralelas e próximas (Figura 22 B). Para o modelo 4, formas curvilíneas, foram elaboradas elipses com três proporções distintas, sendo a primeira um círculo; a segunda possuindo o eixo menor com a metade da dimensão do eixo maior; e a terceira com um quarto deste valor.

Com os ensaios acima desenvolvidos e exemplificados, buscou-se testar uma nova forma de criação de desenhos vetoriais para gravação a laser CO₂. Os desenhos ensaiados nos 4 modelos anteriores foram desenvolvidos com o uso de formas paralelas e espaçadas, sendo abertas ou fechadas; entretanto, nenhuma possuía preenchimento interno. Nesse sentido, foi desenvolvida uma forma com preenchimento (modelo 5), para averiguar como se comportaria os diferentes traçados das situações anteriores na gravação a laser. O objetivo foi identificar o melhor tipo de preenchimento e a proximidade ideal dos traçados, para proporcionar o efeito obtido em arquivos com extensão JPG.

O desenvolvimento dessa forma será baseado na compilação dos resultados dos quatro modelos iniciais (linhas, curvas, formas fechadas poligonais e curvilíneas), tanto forma quanto espaçamento, sendo aplicada a situação que apresentar os melhores resultados para preenchimento. A escolha dar-se-á após análise à vista desarmada e via MEV, a ser apresentada no capítulo seguinte. O contorno da forma do modelo 5 deu-se através da união de formas com linhas poligonais e curvilíneas, obtendo-se um lado arredondado e o outro com arestas (Figura 23). A utilização dessa forma teve como objetivo simular a utilização de preenchimento em ambos formatos.

Figura 23 – Forma utilizada para determinação dos melhores parâmetros para o modelo 5



Fonte: Autora (2017).

3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para caracterização das regiões gravadas a laser, utilizou-se microscopia eletrônica de varredura (MEV) em equipamento TM3000 (Hitachi® High-Technologies Corp., Tóquio, Japão),

com imagens eletrônicas do tipo BSE (*back scattered electron*). A aceleração do feixe de elétrons utilizada foi de 15 KeV, sendo que o equipamento opera com aumentos de até 30.000 vezes. A técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura é considerada uma das mais importantes ferramentas de investigação disponíveis para o estudo de estruturas superficiais de diversos tipos de materiais, sendo obtidas imagens de alta resolução. A superfície das amostras a serem examinadas são excitadas pela incidência de um feixe de elétrons que podem ser refletidos e retroespalhados, dentre outros efeitos (CALLISTER *et al.*, 2006; CANEVAROLO JR., 2004). O equipamento utilizado é de baixo vácuo e dispensa o uso de metalização para materiais não-condutores ou mal condutores.

3.5 Perfilometria de Contato e Microscopia de Luz

Para analisar a rugosidade na superfície das amostras geradas pela gravação a laser, foi utilizado o perfilômetro de contato XP-2 (Ambios Technology Inc., Santa Cruz, CA, EUA), localizado no Instituto de Física, da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Seu funcionamento dá-se através de uma ponteira, posicionada na superfície da amostra, a qual varre transversalmente as linhas gravadas, determinada através de parâmetros estabelecidos via *software* (HEURICH *et al.*, 2010; PAEPEGAEY *et al.*, 2013). Para as amostras selecionadas de ágata gravada, foram realizadas 3 varreduras com a ponteira, em locais diferentes da região gravada.

O deslocamento vertical da ponteira é interpretado e convertido em um sinal digital, registrando as alturas relativas de picos e vales da superfície do material (MENEZES; KAILAS; LOVELL, 2013; SAHOO, 2015). Os parâmetros utilizados para este tipo de material gemológico e ao processo a qual foi submetido podem ser visualizados na Tabela 1.

Segundo a norma ABNT NBR ISO 4287:2002, existem diversos parâmetros empregados para quantificar a rugosidade, tais como: R_a (desvio aritmético médio do perfil avaliado), R_q (desvio médio quadrático do perfil avaliado), R_t (altura total do perfil), R_z (altura máxima), R_{sk} (fator de assimetria) e R_{ku} (fator de achatamento). Nesta análise foi utilizado o valor da rugosidade média (R_a), considerado o parâmetro mais utilizado para quantificar a superfície modificada por processos de fabricação e para controle de qualidade (MENEZES; KAILAS; LOVELL, 2013). Esta é a média aritmética das distâncias verticais absolutas do perfil de rugosidade a partir da linha média, calculada ao longo de todo o comprimento de avaliação (CHAPPARD *et al.*, 2003; MENEZES; KAILAS; LOVELL, 2013).

Tabela 1 - Parâmetros utilizados no *software* do equipamento para a análise de rugosidade das superfícies das amostras

Parâmetros	
Extensão de varredura	10 mm
Velocidade	00,3 mm/seg
Pressão da ponteira	0,80 miligramas
Diâmetro da ferramenta	2,5 μm
Filtro	2 RCPE
Cutoff	0,25 mm

Fonte: Autora (2017).

Como apoio à análise por perfilometria, as amostras foram também observadas com o estereomicroscópio M165 FC (Leica© Microsystems, Wetzlar, Alemanha), localizado no Laboratório de Anatomia Vegetal (LAVeg) do Instituto de Biociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Foram utilizadas lentes sem magnificação (0,7 X) e com magnificação de detalhes (5 X). O uso de microscopia de luz refletida com poucos níveis de magnificação, como no uso da lente-padrão de 0,7 X, deu-se em virtude de um registro considerável representativo à visualização por vista desarmada, em termos de cores e texturas, além de permitir analisar a região gravada por inteiro.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

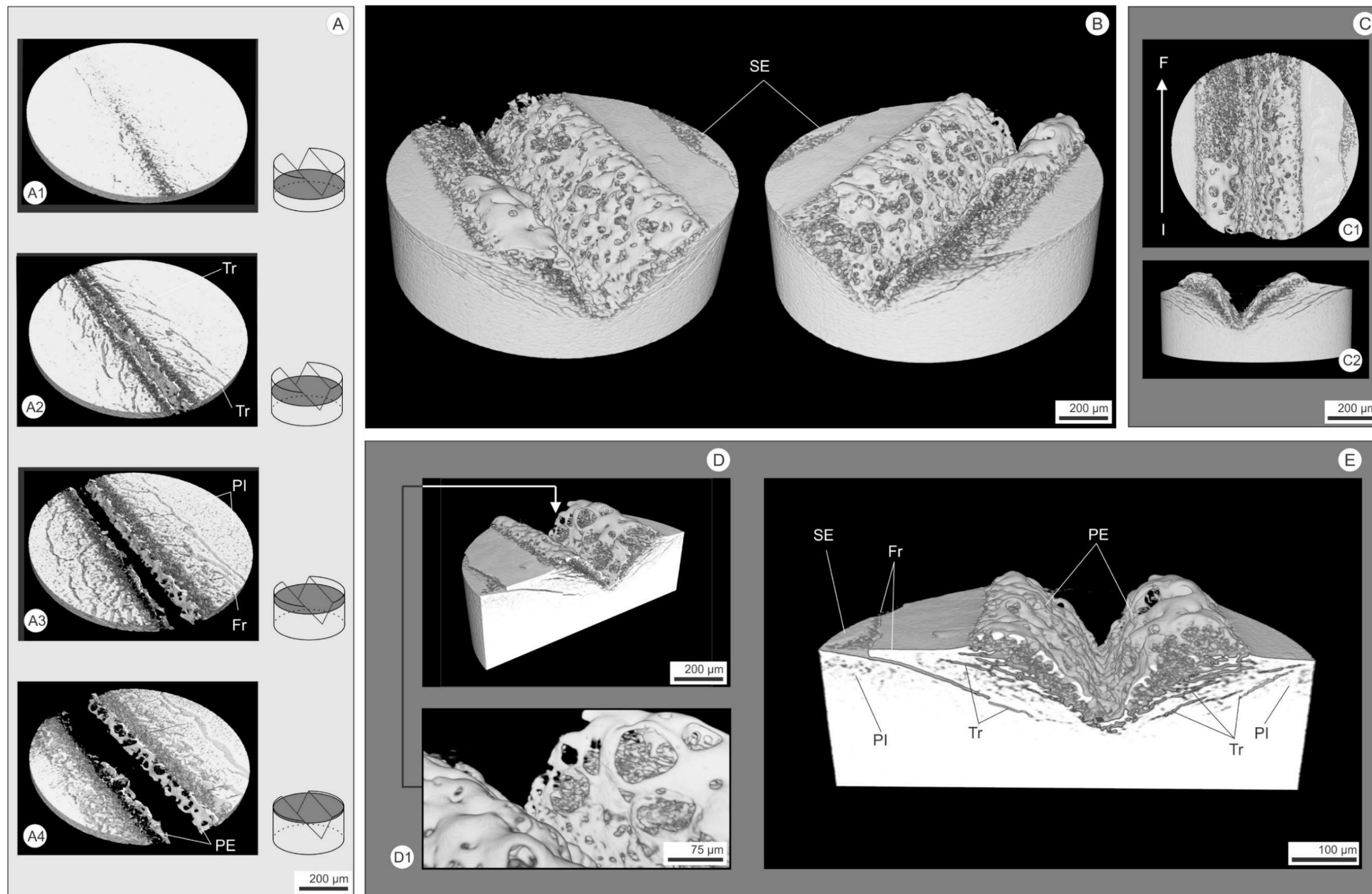
Este capítulo apresenta os resultados a partir dos métodos desenvolvidos e descritos no capítulo 3, abordando todos os passos e procedimentos utilizados para a realização desta tese. No tópico “análise da interação entre o laser e o material por microtomografia computadorizada de raios X (μ CT)” será averiguada e fundamentada a região de abrangência do laser para um melhor entendimento, e a quantificação volumétrica e de vaporização por distância percorrida pelo feixe laser. No tópico “gravações de desenhos vetoriais em arquivos do tipo PLT”, serão apresentados os desenhos referentes aos 4 modelos desenvolvidos e realizada uma análise da interação entre o laser e o material, mostrando todos os resultados da gravação na ágata. No tópico “análise das gravações ao microscópio eletrônico de varredura (MEV)” será caracterizado a ação do laser nas gravações. Por fim, em “compilação dos resultados para aplicação em formas preenchidas” será apontado o método aplicado para o desenvolvimento do modelo 5, a análise da rugosidade das superfícies, o efeito *moiré* na gravação e um comparativo dos processos de preenchimento.

4.1 Análise da interação entre o laser e o material por Microtomografia Computadorizada de Raios X (μ CT)

Com a gravação a laser realizada em uma amostra de ágata sem tingimento, com os parâmetros de potência de 60W e velocidade de 2 m/min, foi realizada a análise por microtomografia computadorizada de raios X (μ CT). A análise da interação entre o laser e a ágata inicia com os ajustes para melhoramento da qualidade das imagens sequenciais adquiridas por μ CT, vistos no tópico 3.2.2.

Após os ajustes e aplicações de filtros nas imagens de μ CT da ágata gravada, a Figura 24 apresenta a reconstrução 3D para análise dos efeitos do laser CO₂ no material. A reconstrução possui formato cilíndrico, devido ao processo de aquisição das imagens tomográficas. A altura da ROI foi definida no momento de reconstrução das imagens, no *software* proprietário do equipamento de μ CT. O diâmetro resultante da reconstrução é delimitado pelas configurações de aquisição, como a resolução espacial, o distanciamento da amostra até o detector, e a objetiva de 20X utilizada, resultando no valor de 770 μ m, informado pelo *software* Fiji/ImageJ.

Figura 24 – Reconstrução da amostra de ágata gravada a laser via imagens de microtomografia: (A) regiões transversais paralelas e detalhe do posicionamento relativo, variando da região inferior à superfície, representando (A1) região com efeitos de gravação mais inferior, a 130 μm da superfície, (A2) a visualização de trincas (Tr), a 115 μm da superfície, (A3) a porosidade interna (PI) e fraturas de expansão térmica (Fr), a 50 μm da superfície, e (A4) região próxima à superfície (20 μm), com porosidade externa (PE); (B) imagens rotacionadas da reconstrução 3D, com indicação da superfície externa (SE); (C) vistas (C1) superior e (C2) frontal, relacionadas do início (I) ao fim (F) da gravação; (D) vista em corte longitudinal, com detalhe (D1) ampliado da porosidade externa; e (E) vista em corte com efeitos de trincas, fraturas, porosidade interna e externa, próximo à superfície externa.



Fonte: Autora (2017).

Para um melhor entendimento da profundidade da ação do laser, desde a base até a superfície da amostra, foram selecionadas 4 regiões paralelas. Na Figura 24 A, são mostradas as regiões selecionadas, correspondendo a 4 agrupamentos de fatias sequenciais. Segundo os parâmetros de gravação utilizados, os efeitos do laser mais profundos são encontrados a aproximadamente 130 μm da superfície, na primeira região selecionada (Figura 24 A1). Nessa região é observado que o laser apresenta os primeiros efeitos perceptíveis da gravação, em termos de distância da superfície.

O desenvolvimento de trincas (Tr) no interior do material torna-se evidente a cerca de 115 μm da superfície (Figura 24 A2). As trincas são formadas devido ao aquecimento rápido e focalizado do laser na superfície da amostra, enquanto que as regiões do entorno da gravação permanecem com temperaturas mais baixas. Com o aquecimento do laser, a região gravada da ágata funde. Na microestrutura dessa região fundida, os grupos silanóis de áreas vizinhas, compostos por hidroxila, reagem quimicamente, como visto no tópico 2.3.1. Com essa reação, ocorre a geração e o aprisionamento de água nas descontinuidades entre os grãos do material que, com a temperatura da gravação a laser, transforma-se em vapor (FLÖRKE *et al.*, 1982; SCHMIDT, 2014). Além da baixa condutividade térmica, o quartzo microcristalino possui um baixo coeficiente de expansão térmica volumétrica, em comparação com outros materiais naturais (SOSMAN, 1927). Desse modo, o vapor aprisionado nas descontinuidades da microestrutura da ágata expande-se a uma taxa maior que seu entorno. A pressão originada da expansão do vapor aprisionado gera tensões locais na microestrutura da ágata, levando ao rompimento do material e à propagação das trincas no sentido do feixe laser (POWELL, 1998; SCHMIDT, 2014; STEEN; MAZUMDER, 2010).

A 50 μm da superfície (Figura 24 A3), visualiza-se a propagação das trincas desenvolvidas em direção transversal ao caminho percorrido pelo laser e à superfície. Também nessa região é vista a presença de fraturas de expansão térmica (Fr), bem como a formação da porosidade secundária interna (PI), originada pela ação do laser, *i.e.*, não correspondendo à porosidade primária da ágata. Por fim, na região mais próxima à superfície (Figura 24 A4), juntamente com as trincas e fraturas, é desenvolvido o início da porosidade secundária externa (PE), a qual representa as marcações brancas, observáveis à vista desarmada, na ágata gravada.

A reconstrução 3D total da amostra é apresentada na Figura 24 B, com vistas em perspectiva e detalhe do posicionamento da superfície externa (SE), não afetada pelo laser. Nessa figura é visualizada a ROI, em formato cilíndrico, com a gravação por inteiro, evidenciando a

formação dos efeitos da gravação na superfície da amostra. A Figura 24 C apresenta a vista superior (Figura 24 C1) e a vista frontal (Figura 24 C2) da ROI reconstruída. Na vista superior, é indicada a localização do início (I) e o fim (F) da gravação, representando o caminho percorrido pelo feixe laser ao gravar a amostra, conforme mencionado no tópico 3.2.1. Na vista frontal, são evidenciados os efeitos de remoção de material, levando à formação de um vale.

Uma vista em corte longitudinal da amostra reconstruída é apresentada na Figura 24 D, no qual é evidenciada a porosidade secundária externa (detalhe D1). Os poros dessa região possuem diâmetros que variam de 5 a 75 μm , aproximadamente. A Figura 24 E mostra uma ampliação da região em corte, perpendicular à superfície externa e também ao sentido da gravação, onde são vistos os efeitos descritos anteriormente. Observa-se que a porosidade secundária interna (PI) aumenta no sentido transversal à gravação, e em direção à superfície externa (SE). Do mesmo modo, as trincas (Tr) propagam-se nesta mesma direção, indicando que apesar de apenas a porosidade secundária externa (PE) ser visível à vista desarmada, a extensão dos efeitos do laser abrange uma região maior. Ao se combinarem, as trincas resultam na formação de uma fratura de expansão térmica (Fr), em que ocorre a separação de uma determinada região da amostra. A vista em corte também apresenta a formação de um vale, com a remoção através da vaporização e da expulsão de material fundido, para fora da superfície externa. O processo de formação de trincas, fraturas de expansão térmica e porosidade secundária, como observado pela Figura 24, está relacionado tanto com a composição da ágata, incluindo as reações químicas do material durante o aquecimento, quanto com suas propriedades físicas. As trincas ocorrem em zonas mais profundas da amostra ou na superfície, em locais mais afastados do caminho do laser.

Na região da superfície da amostra em contato diretamente com o feixe laser, é formada a porosidade secundária externa, visível à vista desarmada. Diferentemente da porosidade secundária interna (PI), a externa (PE) possui poros abertos e de dimensão maior, como visto na reconstrução da Figura 24 E. A geração da porosidade secundária externa ocorre nas regiões da amostra com maior aquecimento, ou seja, com contato direto com o laser, em que a sílica é fundida e parcialmente vaporizada. Assim, a vaporização do material forma os poros secundários em um meio fluido, do material fundido. Isso permite que esses poros sejam acumulados e evacuados para fora da amostra, gerando porosidade aberta e interconectada, com dimensões variadas, como visto anteriormente na Figura 24, detalhe D1.

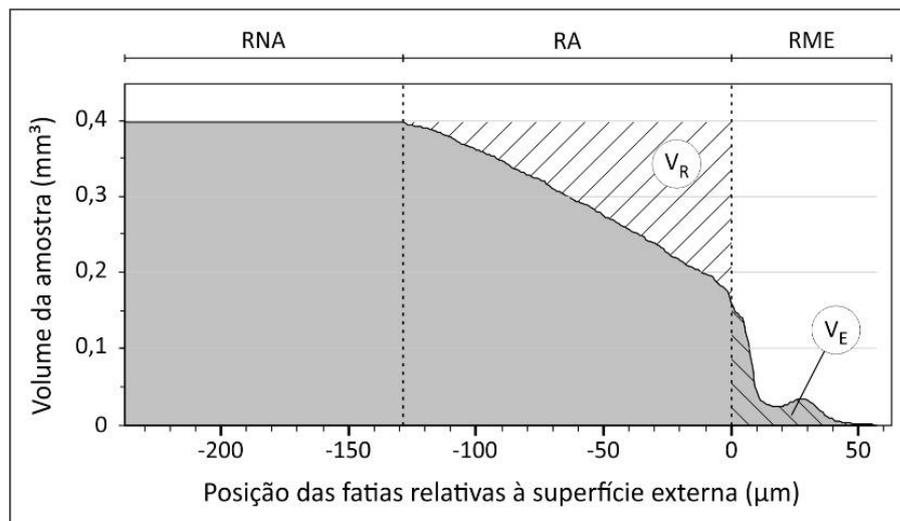
Além da pressão da vaporização da amostra levar à geração da porosidade secundária

externa, também é responsável pela expulsão do material fundido. Esse processo diz respeito à remoção de material em estado fundido e à posterior deposição na superfície da amostra, em uma região próxima ao caminho do laser. Com a deposição na superfície externa, o material expulso solidifica-se, como exemplificado na Figura 20.

4.1.1 Quantificação volumétrica total da amostra reconstruída por μ CT

Além de uma análise qualitativa dos efeitos da gravação a laser na ágata, é possível verificar a quantidade total de material da amostra que foi afetada, incluindo os volumes que foram removidos por expulsão e por vaporização. A Figura 25 apresenta a quantificação do volume total da amostra tomografada, em função das seções paralelas, ou fatias. No eixo X é apresentada a posição relativa das fatias, em micrômetros, em relação à superfície externa, quando o valor de X é igual a 0 μm . No eixo Y é disposto o volume de cada fatia, determinado por sua área, calculada pelo *software* FIJI/ImageJ e por sua espessura, definida pelo tamanho do *voxel* da análise: 0,841 μm . O gráfico da Figura 25 não apresenta relação com a geometria, em formato de vale, da amostra gravada, sendo uma representação da quantidade de material calculado (eixo X) para cada fatia da μ CT (eixo Y).

Figura 25 – Quantificação do volume total da amostra em função das fatias da microtomografia, paralelas à superfície externa, onde RNA é a região não afetada pelo laser, RA é a região afetada e RME é a região de material expulso, acima da superfície externa (0 μm). As áreas hachuradas V_R e V_E representam os volumes de material removido e expulso, respectivamente, devido à ação do laser.



Fonte: Autora (2017).

Para um melhor entendimento, o gráfico foi dividido entre as regiões: não afetada pelo

laser (RNA), afetada pelo laser (RA) e de material expulso (RME). O encontro entre as regiões RNA e RA, representado por uma linha tracejada, é relativo aos efeitos da profundidade máxima alcançada pelo laser, em relação à superfície da amostra, conforme demonstra o agrupamento de fatias da Figura 24 A1.

Na soma de toda a região cinza do gráfico, a amostra apresenta $100,83 \text{ mm}^3$ de volume total. O volume de material removido (V_R), ou seja, a região da amostra em que o material foi expulso ou vaporizado, é representado no gráfico pela área branca hachurada, somando $15,29 \text{ mm}^3$. Uma vez que $2,49 \text{ mm}^3$ de material foi expulso (V_E), representado no gráfico pela área cinza hachurada, pode-se estimar que cerca de $12,80 \text{ mm}^3$, ou 12%, de material foi vaporizado (V_V) durante a gravação, de acordo com a relação apresentada no tópico 3.2.3.

4.1.2 Quantificação da vaporização por distância percorrida pelo feixe laser

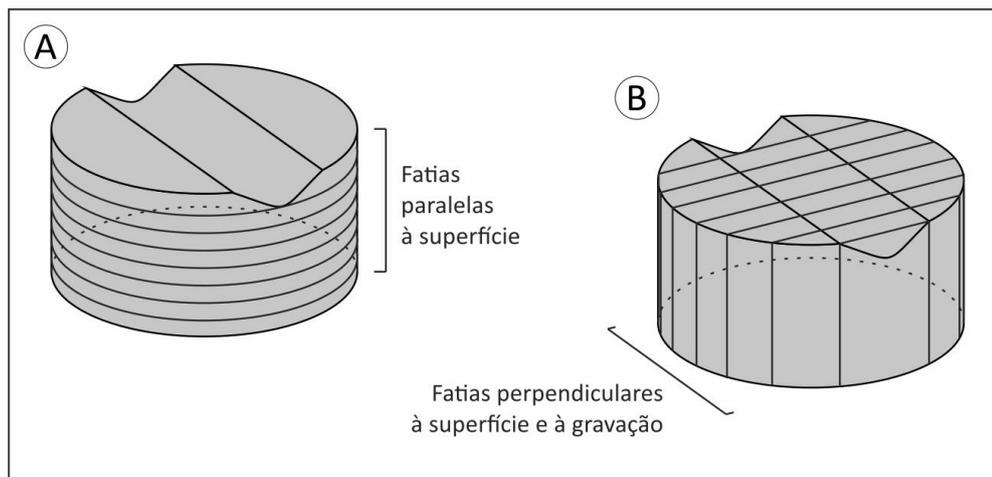
Outra análise quantitativa possibilitada pelas imagens de μCT é a determinação da quantidade de material vaporizado, levando em consideração a distância percorrida pelo feixe laser, na superfície da amostra. Desse modo, um valor médio do volume de material vaporizado é calculado em função do comprimento de uma linha gravada na superfície da ágata. Para isso, torna-se necessário quantificar os volumes em função do sentido da gravação, e não em função da superfície, como feito no tópico 4.1.1. Assim, para estabelecer esse parâmetro, é preciso separar uma nova região de interesse.

Uma das principais características e vantagens da utilização de imagens 3D obtidas por um meio não invasivo como μCT é a possibilidade de fatiar a amostra reconstruída em diferentes ângulos, tanto para novas visualizações específicas quanto para novas análises quantitativas. Isso é possível pois o *software* Fiji/ImageJ trata os *pixels* como *voxels* (*pixel* em 3D), agrupando todas as imagens sequenciais das fatias em um volume único. Com isso, o *software* permite ao usuário seccionar esse volume em qualquer direção, para diferentes análises.

Com a possibilidade de modificação do posicionamento das fatias, o volume reconstruído da amostra foi seccionado em um sentido perpendicular à superfície e à gravação a laser. Assim, a Figura 26 apresenta as diferenças do posicionamento das fatias para determinação dos volumes no sentido paralelo à superfície (Figura 26 A) e em função da direção da gravação a laser (Figura 26 B). Os volumes totais quantificados anteriormente (Figura 25) estão relacionados com as fatias circulares da reconstrução 3D da ROI, que possui um formato cilíndrico

(Figura 26 A). Para a quantificação ser realizada no sentido da gravação (Figura 26 B), ou seja, com novas fatias, perpendiculares à gravação e à superfície externa, cada fatia possuiria dimensões diferentes, em virtude do formato cilíndrico da ROI. Isso levaria à problemas na contagem de material vaporizado em cada fatia, com relação ao seu volume total.

Figura 26 – Esquema de seccionamento de fatias, a partir da reconstrução de imagens de μ CT da ágata gravada: (A) fatias originais, paralelas à superfície da amostra e (B) novo posicionamento das fatias, perpendiculares à superfície e à gravação.



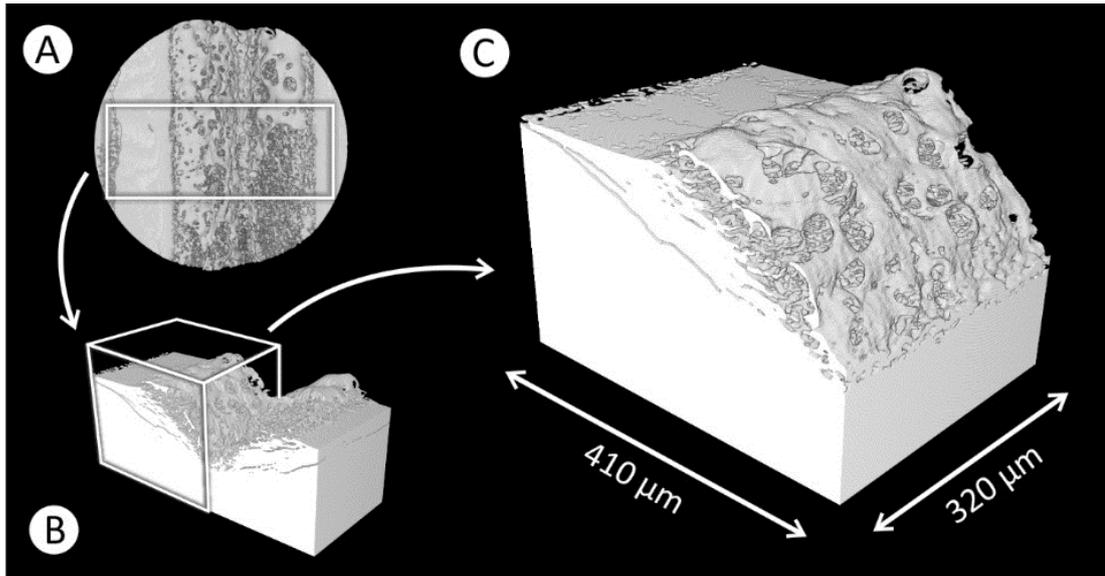
Fonte: Autora (2017).

Para quantificar o volume de material vaporizado em função do sentido da gravação a laser, foi necessário delimitar uma área com fatias de mesmas dimensões, como visto na Figura 27. Inicialmente, a amostra reconstruída por μ CT foi cortada no formato de uma região retangular (Figura 27 A). Nessa região, era essencial que os efeitos do laser fossem apresentados de modo homogêneo, incluindo a porosidade secundária interna e externa, bem como a superfície externa, não gravada, da amostra. A partir desse corte foi selecionada uma nova região de interesse (Figura 27 B), correspondente à metade da região retangular, para que fossem incluídas essas delimitações. As dimensões da Figura 27 C apresentam que a nova região de interesse possui 410 μ m de largura e 320 μ m de profundidade, no sentido da direção do feixe laser.

O material vaporizado da nova região de interesse (Figura 27 C) foi, então, quantificado, resultando em cerca de 0,00754 mm^3 . Uma vez que a região corresponde à metade da área gravada, é possível estimar que o laser remove cerca de 0,015 mm^3 de material a cada 320 μ m de distância percorrida pelo feixe, na superfície da amostra. Assim, é possível inferir que,

dados os parâmetros utilizados de potência e velocidade, para cada 1 mm de distância percorrida pelo feixe laser na superfície da amostra, aproximadamente $0,05 \text{ mm}^3$ de material é removido por meio de vaporização.

Figura 27 – Quantificação do volume de material vaporizado por unidade de distância de linha gravada: (A) vista superior da amostra com indicação de área retangular; (B) corte retangular com detalhe da nova região de interesse; (C) nova região de interesse selecionada.



Fonte: Autora (2017).

Cabe ressaltar que a análise da quantificação da remoção de material, por meio de expulsão e vaporização, foi realizada utilizando uma velocidade de gravação inferior à considerada ideal para a uniformidade do traçado à vista desarmada. Esse parâmetro utilizado para a análise – velocidade de 2 m/min – levou a uma marcação mais profunda na amostra e, conseqüentemente, mais modificações dos efeitos observáveis na sua microestrutura. No entanto, ainda que não ideal, essa configuração foi necessária em virtude das limitações de resolução do equipamento de μCT . Como o objetivo é avaliar os efeitos da interação do feixe laser CO_2 com a superfície da ágata gravada, o procedimento realizado pode ser considerado representativo, em escala, para um entendimento dos efeitos nas demais configurações de velocidade. De modo semelhante, a interpretação dos efeitos observados na ágata foi baseada em resultados da literatura, os quais incluíam análises realizadas principalmente em amostras em escala macrométrica, ainda que fundamentadas nas modificações da sua microestrutura (FLÖRKE *et al.*, 1982; SCHMIDT, 2014).

Como analisado, um dos principais fatores para geração da porosidade secundária

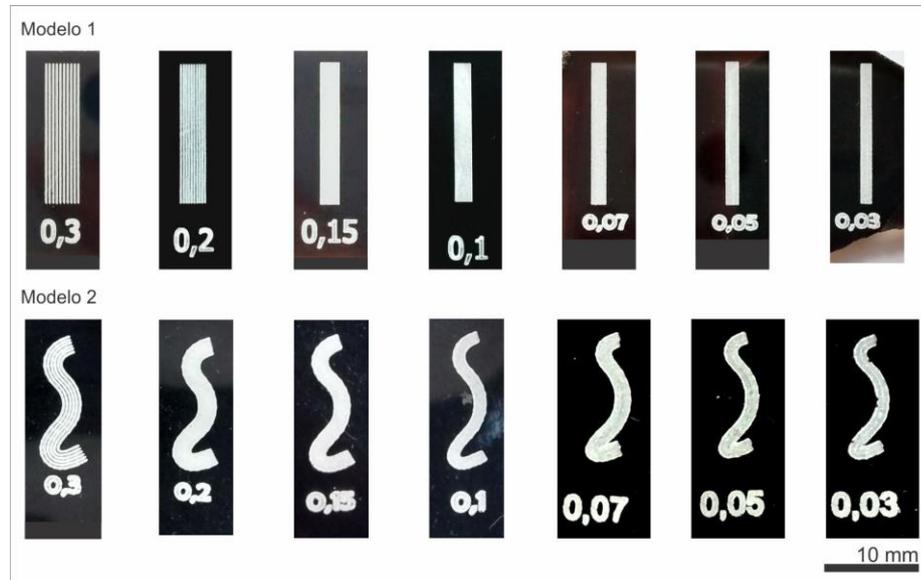
(interna e externa), trincas e fraturas de expansão térmica, foi a geração de tensões internas derivadas do aquecimento da água presente na composição da ágata, e também alojada na sua porosidade primária. A reação química entre grupos silanóis, durante o aquecimento da amostra pelo laser, gerou a formação de água molecular. A combinação destes efeitos leva à vaporização da água aprisionada em poros os quais, estando envoltos em um material frágil, atuam como concentradores de tensão, gerando trincas e, posteriormente, fraturas de expansão térmica. Já os poros localizados no meio mais quente e fluido da amostra, em virtude da fusão e vaporização do material, levou à geração da porosidade externa, visível na superfície. Por fim, cabe ressaltar que a água também é naturalmente encontrada entre os microcristais da ágata. Portanto, é importante destacar a influência direta da água, tanto oriunda da composição do material quanto as reações químicas dos grupos silanóis, na geração de defeitos microestruturais na gravação. Assim, além dos parâmetros do equipamento, a qualidade do traçado na gravação a laser está, também, diretamente relacionada à composição da ágata.

4.2 Gravação de desenhos vetoriais em arquivos do tipo PLT

Após a caracterização tridimensional dos efeitos da gravação a laser na ágata, incluindo o entendimento das modificações que ocorrem na superfície do material durante o processo e a quantificação de volume expulso e vaporizado, parte-se para a aplicação de desenhos vetoriais. Os desenhos desenvolvidos foram importados para o *software* Automatisa Laser Draw[®], e foram configurados para serem gravados com potência máxima de 60 W, velocidade de 30 m/min e lente de 10 cm x 10 cm (100 cm²).

Os primeiros desenhos gravados foram para o modelo 1, com linhas, e para o modelo 2, com curvas (Figura 28), ambos com repetições paralelas e próximas. As gravações com espaçamentos de 0,3 e 0,2 mm (Figura 28) apresentam uma proximidade mínima entre as linhas, sem a sobreposição dos traços, proporcionando a visualização da cor preta do tingimento da ágata juntamente com a tonalidade esbranquiçada do laser. Da mesma forma, podemos visualizar este efeito no desenho com formas curvas, entretanto só com o espaçamento de 0,3 mm.

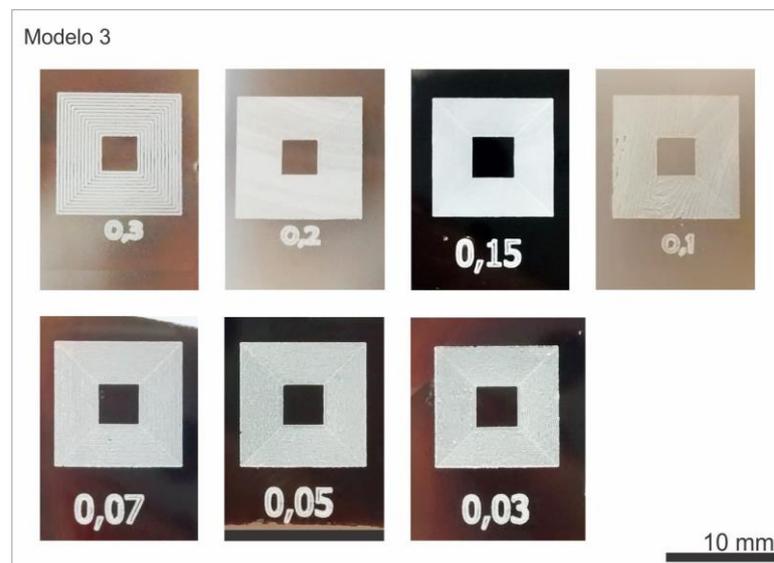
Figura 28 – Gravação a laser de desenhos para os modelos 1 (linhas) e 2 (curvas), em ágata com tingimento preto, onde o espaçamento entre as linhas vetoriais, em milímetros, está indicado abaixo de cada gravação.



Fonte: Autora (2017).

Para as formas fechadas poligonais (modelo 3), paralelas e próximas, as gravações a laser foram executadas em amostras com tingimento preto e natural (Figura 29). Nas formas poligonais gravadas observa-se a presença de traços diagonais em todos os espaçamentos. Nos espaçamentos de 0,15 a 0,03 mm estes traços apresentam-se mais marcados e com tonalidade branca. Esse efeito é devido à proximidade dos vértices dos polígonos que compõem a forma.

Figura 29 – Gravação a laser de desenhos para o modelo 3, formas fechadas poligonais, em ágata com tingimento preto e natural, onde o espaçamento, em milímetros, está indicado abaixo de cada gravação.

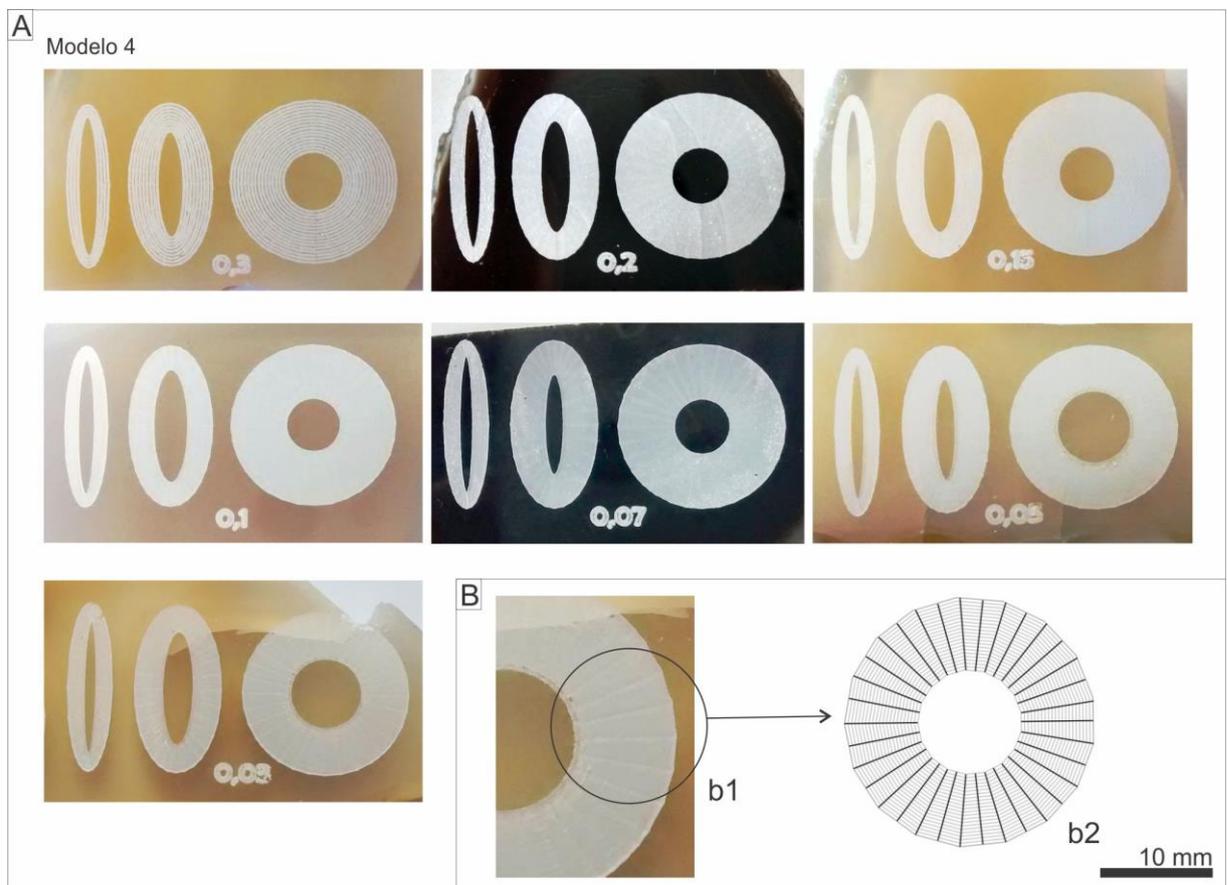


Fonte: Autora (2017).

Posteriormente, foram gravadas as formas fechadas curvilíneas (modelo 4), paralelas e próximas, utilizando três proporções de tamanho (Figura 30). Para este ensaio também foram adotadas amostras de ágata com tingimento preto e natural. Os espaçamentos foram dados nos três formatos elípticos, sendo gravadas em cada amostra de ágata uma elipse com eixos de mesmo tamanho, outra com a metade da dimensão da maior, e a última com um quarto desta dimensão. Para um melhor entendimento, os desenhos vão ser chamados, respectivamente, de círculo, elipse média e elipse pequena.

No espaçamento de 0,3 mm (Figura 30 A), podemos analisar, à vista desarmada, um distanciamento mínimo onde percebemos, entre as linhas gravadas, a presença da tonalidade da ágata ao fundo. Nas amostras gravadas com os espaçamentos de 0,07; 0,05 e 0,03 mm, podemos visualizar a presença de marcações radiais.

Figura 30 – Gravação a laser de desenhos para o modelo 4 (A), em ágata com tingimento preto e natural, onde o espaçamento, em milímetros, está indicado abaixo de cada gravação e (B) exemplificação das marcas radiais ao longo da forma geométrica, com detalhe (b1) evidenciando o efeito na gravação, e (b2) representação das marcações.



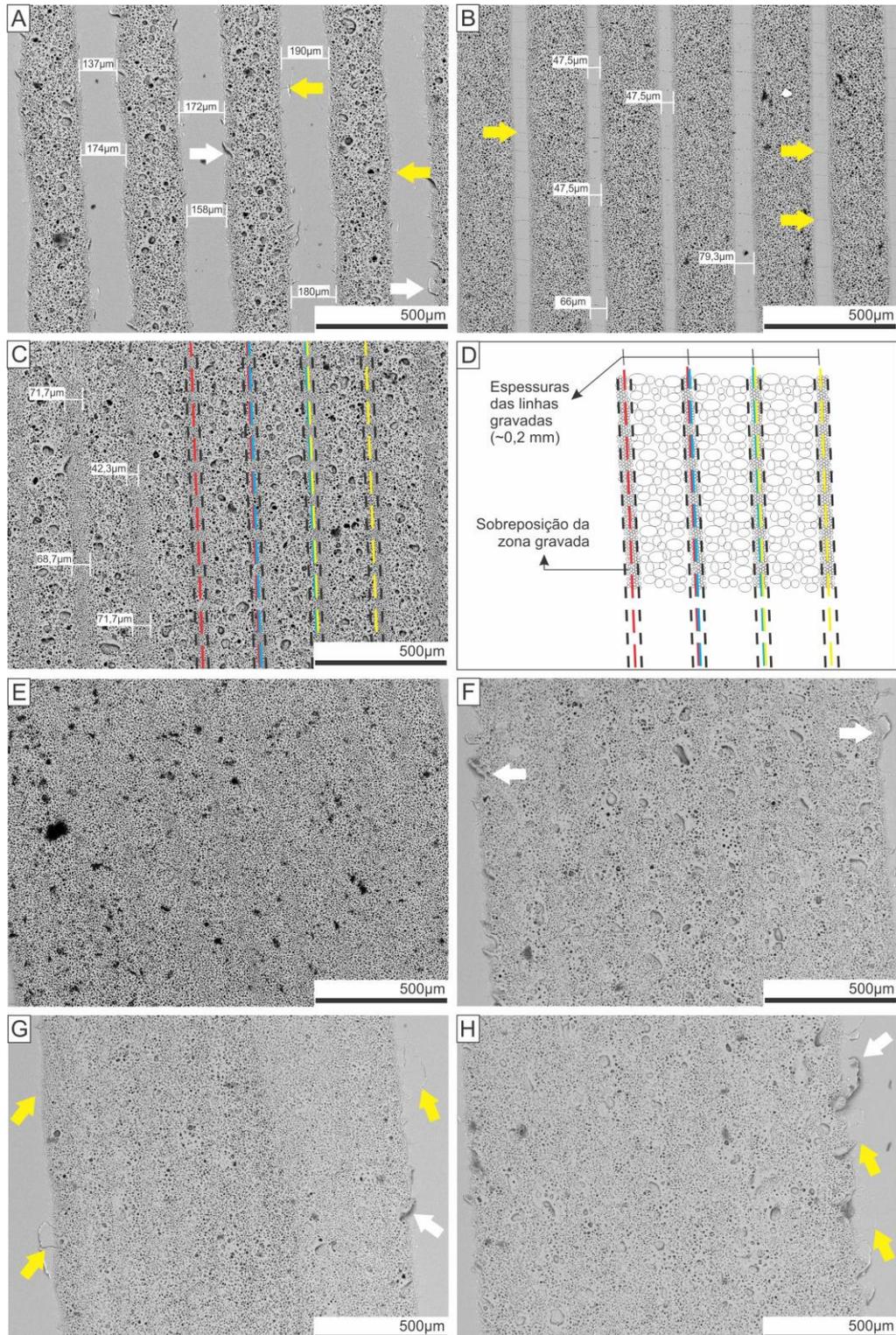
Fonte: Autora (2017).

Esse efeito é devido à aproximação matemática que o equipamento laser realiza em linhas curvas. Desse modo, por exemplo, ao realizar a gravação de uma imagem vetorial de um círculo, o *software* converte a forma geométrica em um polígono regular (Figura 30 B). Nas elipses gravadas o equipamento laser converteu-as em polígonos de 32 lados. Os vértices dos polígonos levam à criação do efeito de marcas radiais (Figura 30 B, detalhe b2), do mesmo modo como nas formas do modelo 3, sendo mais percebido em espaçamentos menores. Este efeito poderia ser atenuado com as configurações de exportação de arquivos PLT, através da resolução de curvatura. Entretanto, mesmo com valores pequenos de resolução de curvatura, tal como 0,01 mm, o efeito não é suprimido devido ao limitador de resolução do equipamento laser (CIDADE, 2012; CIDADE; DUARTE, 2014).

4.3 Análise das gravações ao Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)

Os resultados obtidos via microscopia eletrônica de varredura (MEV), dos desenhos gravados com linhas (modelo 1) paralelas e próximas, podem ser observados na Figura 31. No espaçamento de 0,3 mm (Figura 31 A), observa-se um distanciamento entre as linhas gravadas de aproximadamente 137 a 190 μm e, com o espaçamento de 0,2 mm (Figura 31 B), de 47 a 79 μm . A gravação com estes espaçamentos, apresentou trincas (representado com setas amarelas) e fraturas de expansão térmica (setas brancas). Cabe ressaltar que as linhas gravadas não se interferiram, não havendo uma sobreposição da região afetada pelo laser. Cidade (2012) caracterizou a espessura das linhas gravadas a laser em condições ideais com aproximadamente 0,2 mm (200 μm). Quando as linhas gravadas encontram-se próximas umas das outras, ocorre uma sobreposição das zonas gravadas. Isso leva a ocorrência de uma zona de poros, maiores a menores, do centro para as bordas (Figura 31 C e D), com sobreposição de aproximadamente 72 a 42 μm . No espaçamento de 0,1 mm (Figura 31 E), as linhas também se apresentam unidas, o que torna insatisfatório seu uso para o modelo 1. Entretanto, a gravação tem textura homogênea, preenchendo toda a área do desenho uniformemente. Para o espaçamento de 0,07 mm (Figura 31 F), a gravação ocasionou zonas com poros maiores, com sobreposição de mais de duas linhas, e algumas fraturas de expansão térmica (indicadas por setas) ao longo de todo traçado. Nos espaçamentos de 0,05 e 0,03 mm (Figura 31 G e H), ocorreram sucessivas sobreposições de linhas, onde os poros tornaram-se mais homogêneos, porém, observam-se inúmeras trincas e fraturas (setas).

Figura 31 – Imagens eletrônicas de varredura das gravações do modelo 1, com espaçamentos de: (A) 0,3mm e (B) de 0,2mm, indicando, o distanciamento entre as linhas, e a existência de trincas (setas amarelas) e fraturas (setas brancas); (C) 0,15mm onde não mais se pode observar o distanciamento entre as linhas indicando que ocorre uma sobreposição, como representado em (D), onde estão ilustradas as zonas de abrangência da gravação e suas respectivas sobreposições; (E) 0,1mm, onde a gravação tem textura mais homogênea, dada à sobreposição de quase toda a linha gravada; (F) 0,07mm, ocorre sobreposição de mais de duas linhas, e neste caso pode-se observar que há zonas marcadas por poros maiores, que podem ser resultado desta sobreposição tripla; (G) 0,05 mm e (H) 0,03 mm, ocorrendo sucessivas sobreposições e poros mais homogêneos, porém ainda perceptível.



Fonte: Autora (2017).

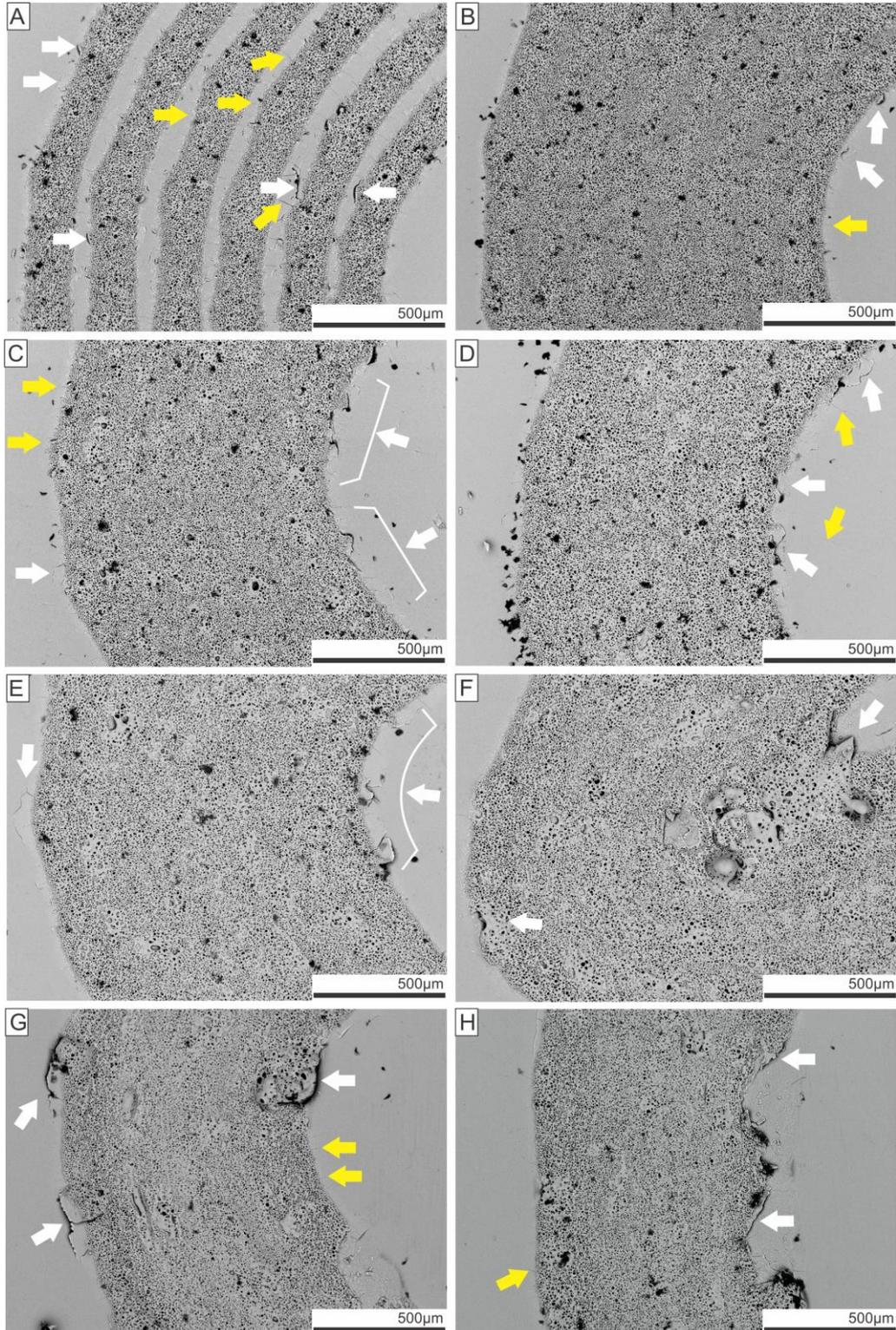
Os desenhos gravados com curvas paralelas e próximas (modelo 2), com espaçamento de 0,3 mm, apresentaram um traçado com linhas distantes umas das outras, mas com a presença de diversas fraturas de expansão térmica (setas brancas) e trincas (setas amarelas), em menor quantidade (Figura 32 A). Com este espaçamento, é possível identificar a presença de vértices ao longo do traçado. Estes se devem à simplificação da curva no *software* de gravação, transformando-a em uma linha poligonal, *i.e.* formadas por segmentos de reta.

Nas curvas com espaçamento de 0,2 mm (Figura 32 B), o distanciamento observado entre as linhas não é mais visualizado, tornando a área de gravação mais homogênea. Entretanto, notam-se zonas de sobreposição de linhas, com poros maiores e, em menor quantidade, trincas (setas amarelas) e fraturas (setas brancas). Com os espaçamentos de 0,15; 0,1 e 0,07 mm (Figura 32 C, D e E), podemos observar a presença de zonas de sobreposições ao longo de toda a gravação e inúmeras trincas (setas amarelas) e fraturas (setas brancas). As formas curvas com espaçamentos de 0,05 e 0,03 mm (Figura 32 F, G e H), também apresentam zonas de sobreposição de linhas, e sucessivas trincas e fraturas, ocasionando uma gravação com acabamento ruim e sem uniformidade.

Na forma poligonal (modelo 3) com espaçamento de 0,3 mm (Figura 33 A), observa-se um distanciamento entre linhas de aproximadamente 79,3 a 47,5 μm , com a existência de inúmeras trincas (indicação com setas em amarelo) e, fraturas (setas em branco), em menor quantidade. Com o espaçamento de 0,2 mm (Figura 33 B), este distanciamento entre as linhas não é mais observável, indicando que ocorre a sobreposição entre os vetores, e trincas (seta amarela). Uma gravação homogênea pode ser observada com o espaçamento de 0,15 mm, dada à sobreposição de quase todas as linhas gravadas (Figura 33 C). Os espaçamentos de 0,1; 0,07 e 0,05 mm (Figura 33 D, E e F) resultaram em zonas de sobreposição de linhas, com a existência de inúmeros poros maiores, ocasionando uma gravação não uniforme. Com o espaçamento de 0,03 mm, sucessivas áreas de sobreposição podem ser visualizadas (Figura 33 G).

Na forma curvilínea (modelo 4), gravação de círculo, elipse média e pequena (Figura 34 A, B e C), com espaçamento de 0,3 mm, observa-se um distanciamento aproximado de 96,8 a 58,1 μm , entre os traços, juntamente com a presença de trincas, indicado na imagem com setas em amarelo, e fraturas, setas em branco. Nas gravações da elipse média e pequena (Figura 34 B e C), os traçados de encontraram em algumas regiões, ocasionando interferências.

Figura 32 – Imagens eletrônicas de varredura do modelo 2, com espaçamentos de: (A) 0,3 mm com distanciamento entre as linhas e indicação de trincas (setas amarelas) e fraturas (setas brancas); (B) 0,2 mm com áreas mais homogêneas, onde não mais se pode observar o distanciamento entre as linhas, indicando que ocorre uma sobreposição, com a presença de trincas (amarelo) e fraturas (branco) em menor quantidade; (C) 0,15 mm (D) 0,1 mm e (E) 0,07 mm, observa-se as zonas de abrangência das gravações e suas respectivas sobreposições com poros maiores, com indicação de inúmeras trincas (amarelas) e fraturas (brancas); (F) 0,05 mm, ocorre fraturas, indicada com setas brancas; e com 0,03 mm (G) e (H), observa-se sucessivas sobreposições, trincas (amarelas) e fraturas (brancas).



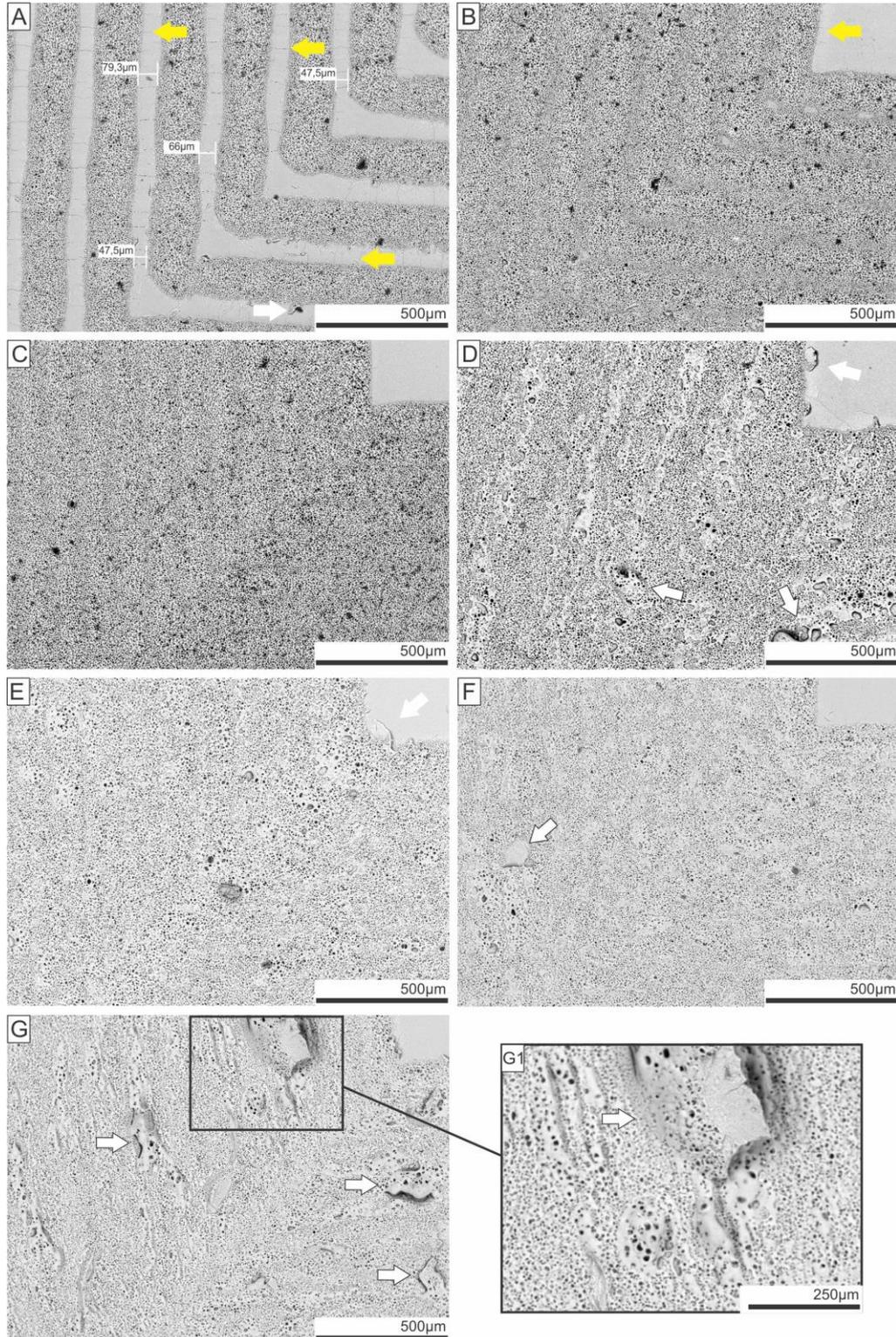
Fonte: Autora (2017).

Com o espaçamento de 0,2 mm (Figura 34 D, E e F), o distanciamento entre linhas não é mais observável, indicando a sobreposição dos vetores com poros maiores e fraturas de expansão térmica em menor quantidade. Com os espaçamentos de 0,15 mm, para as gravações do círculo, elipse média e pequena (Figura 34 G, H e I), visualiza-se zonas com sobreposição das linhas, com poros maiores, juntamente com trincas e fraturas. Entretanto, nota-se que estas sobreposições são mais evidentes nas gravações do círculo e da elipse média (Figura 34 G e H). Com o espaçamento de 0,1 mm (Figura 34 J, L e M), para o círculo, elipse média e pequena, podemos verificar ao longo do traçado do laser, uma quantidade significativa de trincas e fraturas, tendo uma área mais homogênea com sobreposição de linhas. No espaçamento de 0,07 mm, para a gravação do círculo, elipse média e pequena (Figura 35 A, B e C), podemos visualizar a existência de trincas (setas amarelas) e fratura (seta branca), e zonas de sobreposição de linhas com mais evidencia na gravação da elipse pequena. Com o espaçamento de 0,05 mm (Figura 35 D, E e F), podemos analisar, as imagens via MEV, a ocorrência de trincas radiais, juntamente com fraturas. Para as gravações com espaçamento de 0,03 mm (Figura 35 G, H e I), observa-se um traçado mais homogêneo, entretanto, existem fraturas e trincas em algumas regiões da elipse pequena.

De um modo geral, mesmo com uma padronização de velocidade de feixe diferente (2 m/min) da amostra observada via μ CT, os efeitos microestruturais externos da gravação a laser na ágata podem ser comparados com os resultados das imagens obtidas por MEV dos modelos de desenho vetoriais (velocidade de 30 m/min). A porosidade externa (PE) observada nas imagens de microtomografia (Figura 24) apresentou um aspecto semelhante às observadas por microscopia eletrônica, devido aos efeitos estudados do laser no material. Em ambas as análises foi possível observar, também, a presença de trincas e fraturas, ocasionadas pela ação do laser na composição do material. Contudo, nas análises via MEV não é possível determinar as origens internas bem como a direção da propagação das trincas, sendo necessária imagens volumétricas de alta resolução obtidas por μ CT.

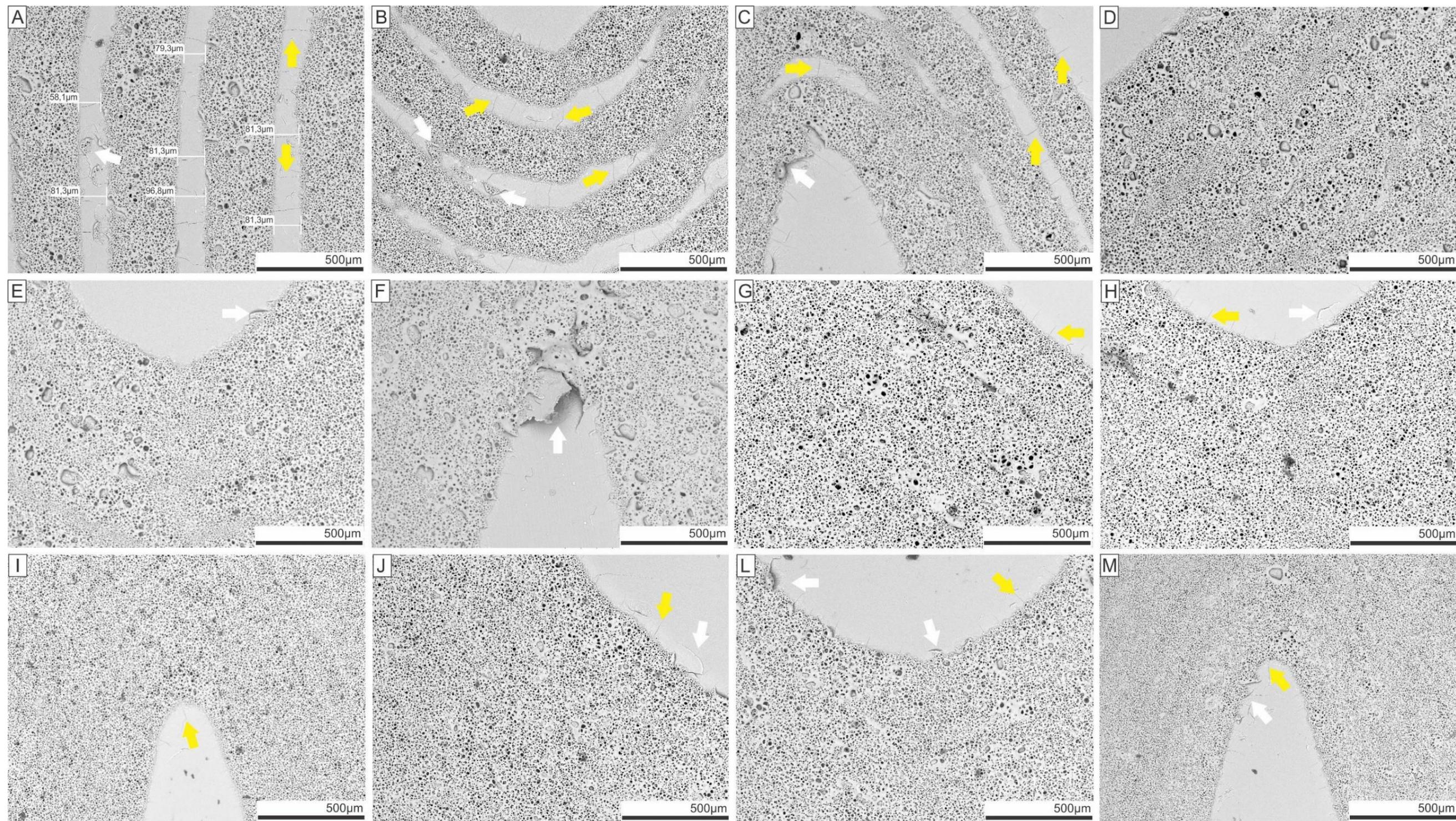
Para fins de caracterização dos espaçamentos, é possível ressaltar que a utilização de MEV torna-se mais adequada, em virtude de a técnica permitir repetição de análises em um curto período de tempo. Contudo, para compreensão geral dos efeitos internos da ação do laser no material, a microtomografia apresenta-se como uma técnica de observação essencial, por permitir uma análise não invasiva, com níveis de resolução compatíveis à microscopia de varredura.

Figura 33 - Imagens eletrônicas de varredura do modelo 3, com espaçamentos de: (A) 0,3 mm, indicando o distanciamento entre as linhas e a existência de trincas (setas amarelas) e fratura (seta branca); (B) 0,2 mm com áreas mais homogêneas, onde não mais se pode observar o distanciamento entre as linhas, indicando que ocorre uma sobreposição, com a presença de trincas (em amarelo) em menor quantidade; (C) 0,15 mm, onde a gravação tem textura mais homogênea, dada à sobreposição de quase toda a linha gravada; (D) 0,1 mm, (E) 0,07 mm e (F) 0,05 mm, observa-se as zonas de abrangência das gravações e suas respectivas sobreposições com poros maiores, com indicação de fraturas (setas brancas); e (G) 0,03 mm, observa-se sucessivas sobreposições e fraturas, com detalhe (G1).



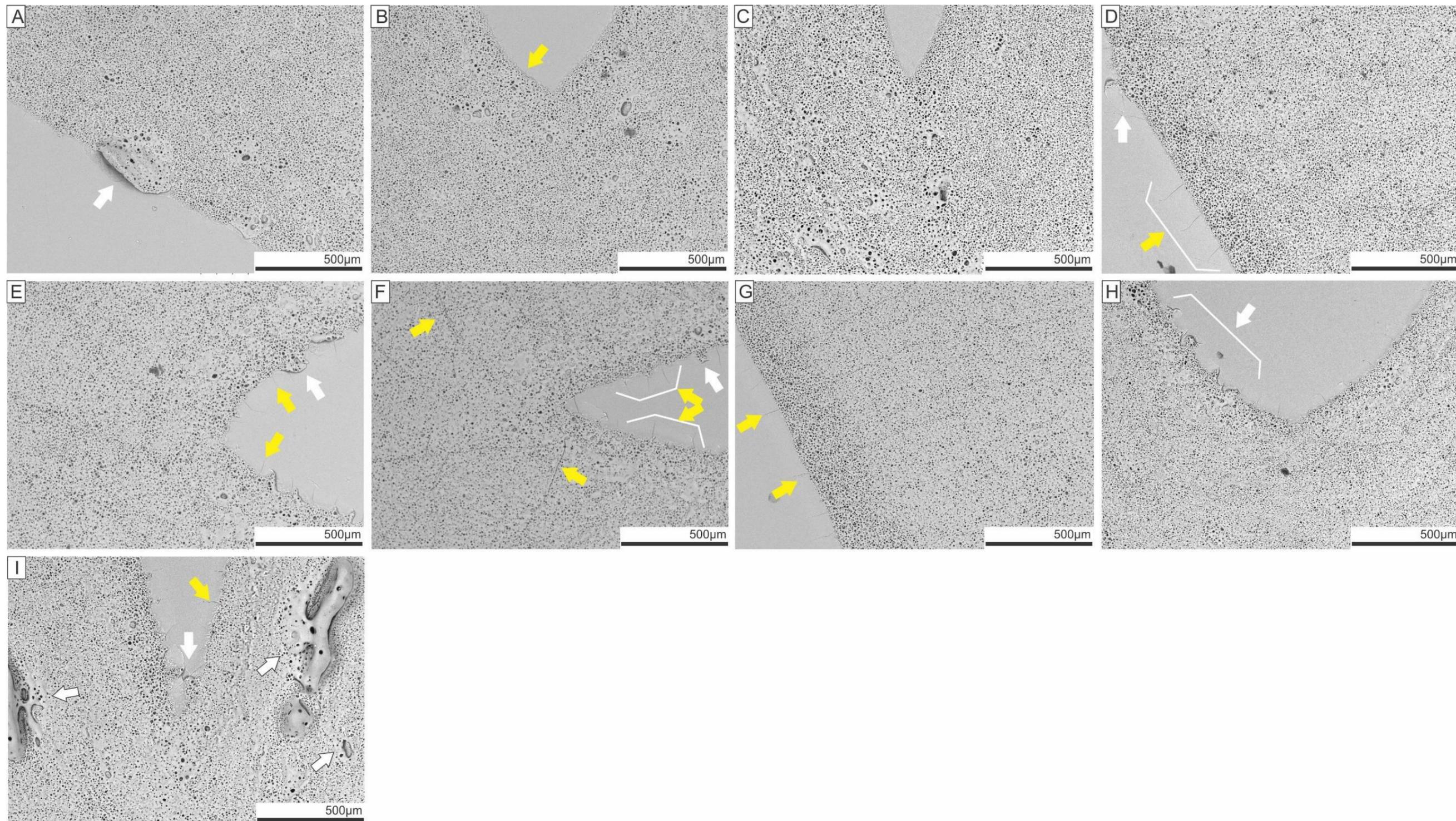
Fonte: Autora (2017).

Figura 34 - Imagens eletrônicas de varredura das gravações a laser do modelo 4 (formas curvilíneas, paralelas e próximas), para círculos, elipses médias e pequenas, com espaçamentos de: (A), (B) e (C) com espaçamento de 0,3 mm, para a gravação de círculo, elipse média e pequena, indicando, o distanciamento entre as linhas, em micrometros, e a existência de trincas (setas amarelas) e fratura (seta branca); (D), (E) e (F) com espaçamento de 0,2 mm, círculo, elipse média e pequena, onde não mais se pode observar o distanciamento entre as linhas, indicando que ocorre uma sobreposição, com a presença de fraturas (setas em branco) em menor quantidade; em (G), (H) e (I), com espaçamento de 0,15 mm, observa-se as zonas de abrangência das gravações e suas respectivas sobreposições com poros maiores, com indicação de trincas (setas amarelas) e fraturas (setas brancas); e com o espaçamento de 0,1 mm (J), (L) e (M), círculo, elipse média e pequena, analisa-se áreas mais homogêneas, dada à sobreposição de quase toda a linha gravada.



Fonte: Autora (2017).

Figura 35 - Imagens eletrônicas de varredura das gravações a laser do modelo 4 (formas curvilíneas, paralelas e próximas), para círculos, elipses médias e pequenas, com espaçamentos de: (A), (B) e (C) com espaçamento de 0,07 mm, para a gravação de círculo, elipse média e pequena, indicando a existência de trincas (setas amarelas) e fratura (seta branca), com zonas de sobreposição de linhas; em (D), (E) e (F) com espaçamento de 0,05 mm, círculo, elipse média e pequena, ocorre trincas radiais, indicadas com setas em amarelo, e fraturas de expansão térmica e com o espaçamento de 0,03 mm, tanto para as gravações com o círculo (G), elipse média (H) e pequena (I), observa-se uma sobreposição mais homogênea, mas com a ocorrência de fraturas (seta em branco) e trincas (setas em amarelo).

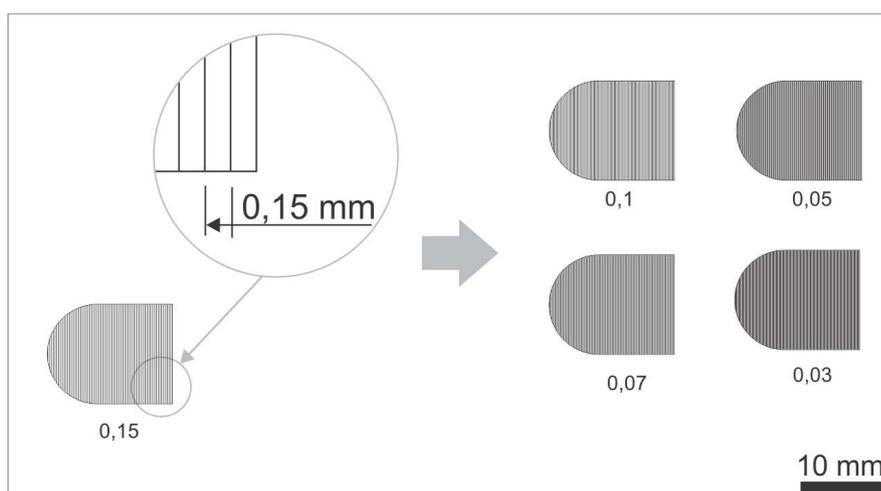


Fonte: Autora (2017).

4.4 Compilação dos resultados para aplicação em formas preenchidas

Com base nos resultados das gravações dos modelos 1 a 4 para linhas, curvas, formas fechadas poligonais e curvilíneas, observou-se que para o desenvolvimento de formas preenchidas é favorável a utilização de configurações onde ocorra interferência das zonas de abrangência da gravação a laser, para um efeito de superfície mais uniforme. Na gravação do modelo 2, de curvas paralelas e próximas, foi constatada a presença de fraturas de expansão térmica e vértices nos traçados. No modelo 3, de formas fechadas poligonais, o espaçamento de 0,15 mm foi considerado satisfatório devido à ausência de fraturas. Entretanto, a gravação possuía marcações diagonais devido ao acúmulo de vértices deste formato. O mesmo efeito ocorreu no modelo 4, de formas fechadas curvilíneas. Por essa razão, para o desenvolvimento de formas preenchidas, via *software* vetorial bidimensional, optou-se por utilizar o padrão de preenchimento do modelo 1, ou seja, linhas com espaçamento de 0,15; 0,1; 0,07; 0,05; e 0,03 mm. Esse tipo de preenchimento foi, então, utilizado no modelo 5 desenvolvido (Figura 36).

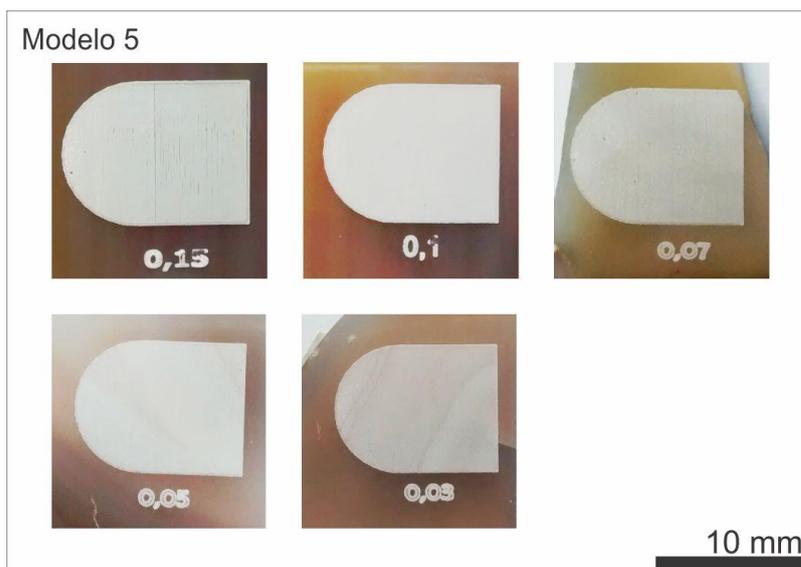
Figura 36 - Método utilizado para determinação dos melhores parâmetros para o modelo 5, formas preenchidas, com espaçamentos de 0,15 (com detalhe exemplificando o distanciamento dado entre linhas); e ilustração dos sucessivos ensaios com diminuição progressiva dos espaçamentos para 0,1; 0,07; 0,05 e 0,03 mm



Fonte: Autora (2017).

Com o método desenvolvido do modelo 5 preenchido por linhas, os desenhos vetoriais foram importados no *software* Automatisa Laser Draw[®]. Do mesmo modo que nas gravações dos anteriores, os desenhos foram configurados com potência máxima de 60 W, velocidade de 30 m/min e lente de 10 cm x 10 cm (100 cm²). As gravações foram executadas em amostras sem tingimento (natural), com os espaçamentos delimitados (Figura 37).

Figura 37 – Gravação a laser de desenhos para o modelo 5, formas preenchidas, em ágata natural, onde o espaçamento, em milímetros, está indicado abaixo de cada gravação

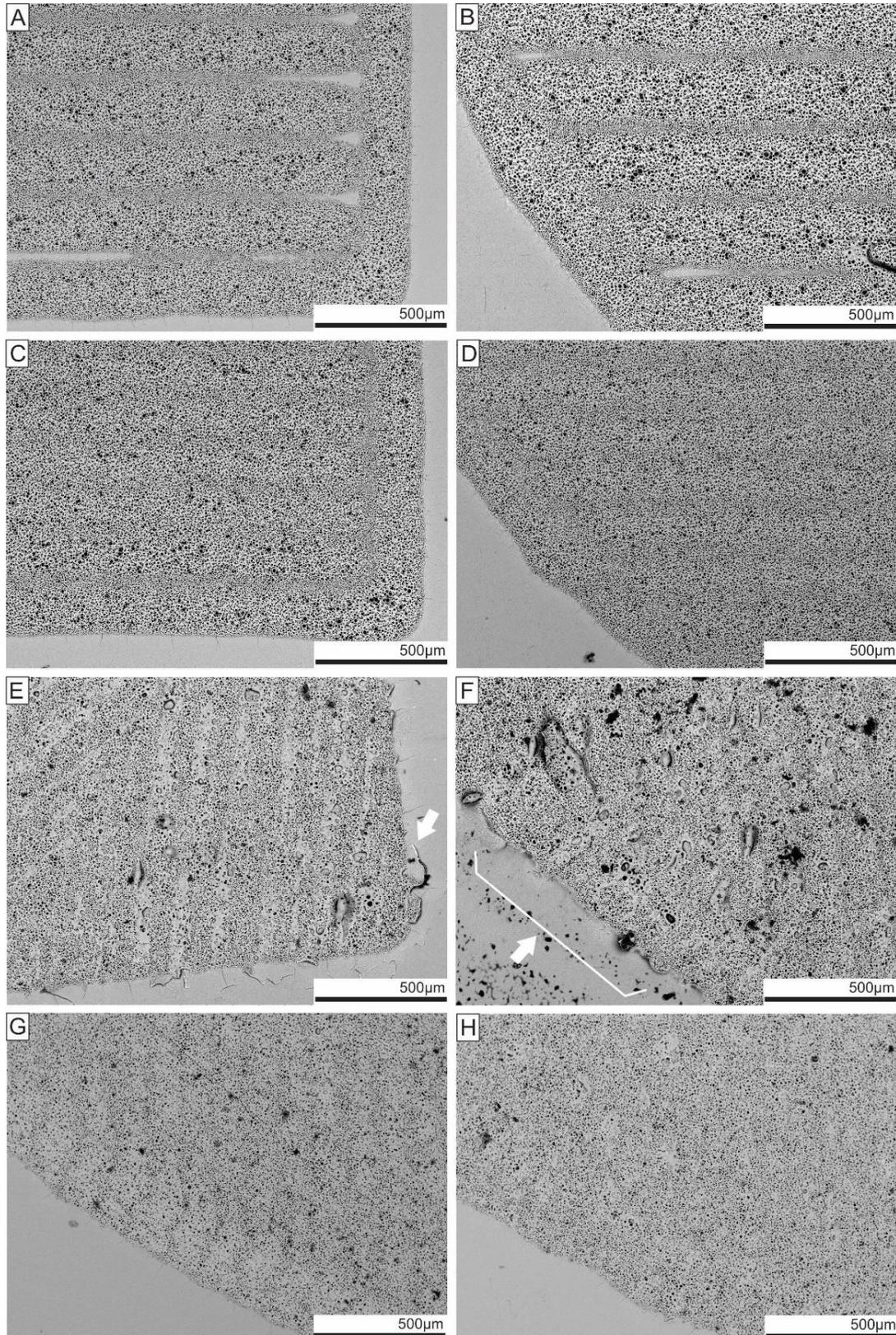


Fonte: Autora (2017).

No espaçamento de 0,15 mm, podemos observar, à vista desarmada, que a gravação não ficou uniforme, apresentando algumas linhas espaçadas. Entretanto, mesmo com esta uniformidade de traçado, a superfície da amostra não apresentou rugosidade, perceptível ao toque. Com o espaçamento de 0,1 mm, a gravação apresentou-se de modo uniforme em traçado à vista desarmada e em rugosidade ao toque. Já nos espaçamentos de 0,07 a 0,03 mm, as gravações apresentaram marcações adicionais de linhas, ao longo de todo o traçado, sendo visíveis à vista desarmada.

Nas imagens eletrônicas de varredura das formas preenchidas (Figura 38), podemos evidenciar que com o espaçamento de 0,15 mm o traçado apresentou falhas ao longo do preenchimento, como o enfatizado anteriormente, à vista desarmada, tanto na parte retangular da forma (Figura 38 A) como na curvilínea (Figura 38 B). Com o espaçamento de 0,1 mm (Figura 38 C e D) os traçados ao longo da forma apresentaram-se uniformes e satisfatórios, sem a presença de falhas de gravação, trincas e fraturas de expansão térmica. Com o espaçamento de 0,07 mm, tanto a parte retangular (Figura 38 E), como curvilínea (Figura 38 F), apresentaram inúmeras fraturas (indicado com setas em branco) e trincas. Nos espaçamentos de 0,05 e 0,03 mm (Figura 38 G e H), as gravações apresentaram-se com poucas fraturas de expansão térmica aparentemente, mas podemos visualizar as sobreposições das linhas, com mais homogeneidade.

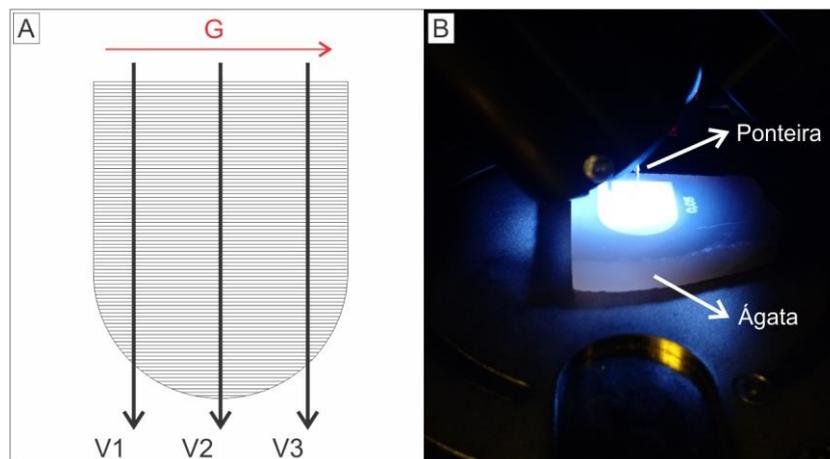
Figura 38 – Imagens eletrônicas de varredura das gravações a laser, para o modelo 5, sendo formas preenchidas, com espaçamento de: (A) 0,15 mm com visualização da parte retangular e (B) parte curvilínea, ocorrendo falhas na gravação; (C) 0,1 mm com visualização da parte retangular e (D) da parte curvilínea; em (E) 0,07 mm, parte retangular e (F) parte curvilínea, com indicação de fraturas (setas em branco); (G) 0,05 mm, parte curvilínea e (H) com espaçamento de 0,03 mm.



4.4.1 Análise de rugosidade das superfícies

As análises dos melhores parâmetros de gravação a laser em desenhos preenchidos foram realizadas através da uniformidade do traçado, observado primeiramente à vista desarmada e via MEV, e da rugosidade ao toque. Contudo, para quantificar esta característica, foi utilizada a técnica de perfilometria de contato juntamente com a microscopia de luz refletida. Para análise por perfilometria (Figura 39), optou-se por realizar 3 varreduras com a ponteira, em locais diferentes da região gravada, para cada amostra. Na representação da Figura 39 A, é visto o posicionamento das três varreduras realizadas (V1, V2, V3) pela ponteira do equipamento, localizadas à esquerda, no centro e à direita da amostra gravada, respectivamente. O sentido das varreduras foi definido como perpendicular à direção das linhas de preenchimento gravadas (G), para melhor detectar a rugosidade entre as mesmas. Os valores de rugosidade Ra , obtidos em cada varredura, foram quantificados de modo a se obter uma média aritmética \overline{Ra} , para cada amostra. A Figura 39 B apresenta a execução da análise por perfilometria, com detalhe da ponteira de varredura e do posicionamento da amostra no interior do equipamento.

Figura 39 – Análise de perfilometria para o modelo 5, forma fechada preenchida com linhas, onde: (A) representação das varreduras realizadas (V1, V2 e V3), em sentido perpendicular à direção das linhas gravadas (G); (B) imagem do ensaio, com detalhe da ponteira e da amostra.



Fonte: Autora (2017).

Os resultados das análises de perfilometria e das microscopias de luz refletida são vistos no Quadro 2. Nas microscopias com lente de 0,7 X as amostras são visíveis por inteiro, representando uma visualização à vista desarmada, e ampliadas com a lente de 5 X. Para a

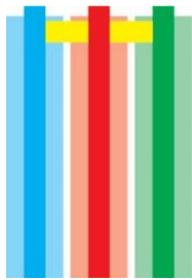
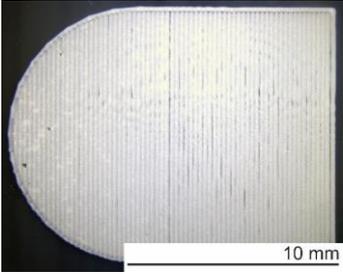
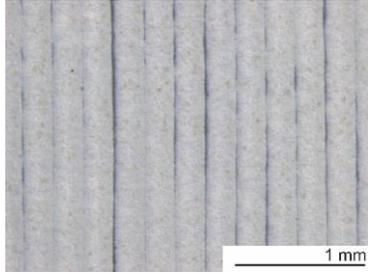
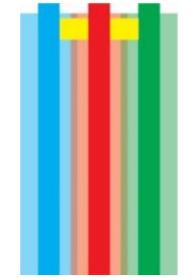
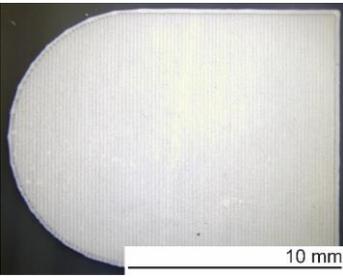
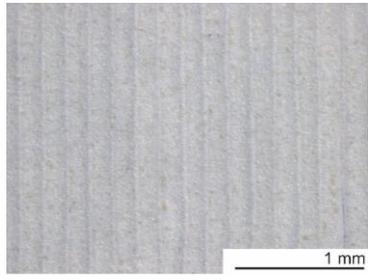
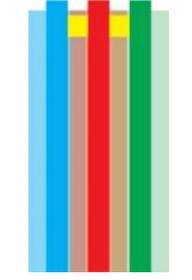
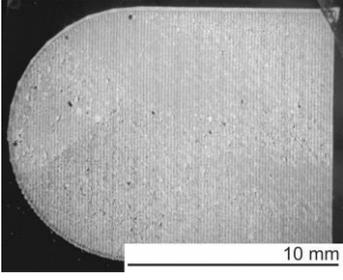
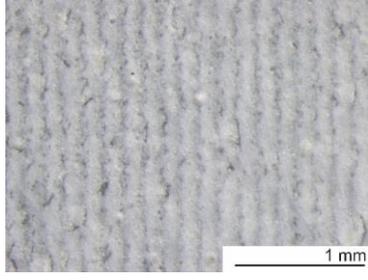
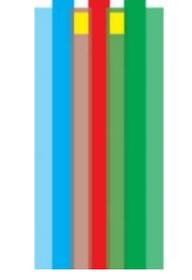
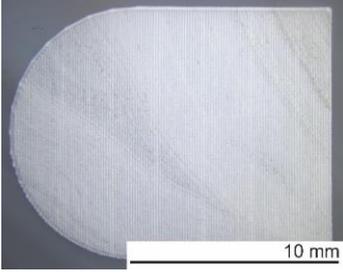
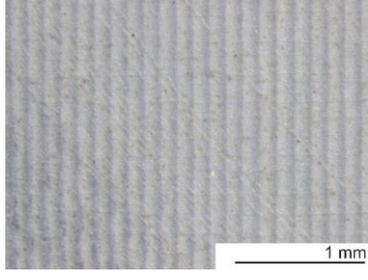
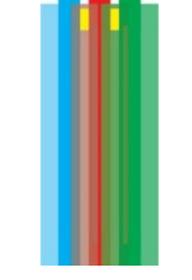
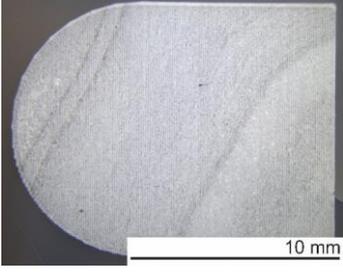
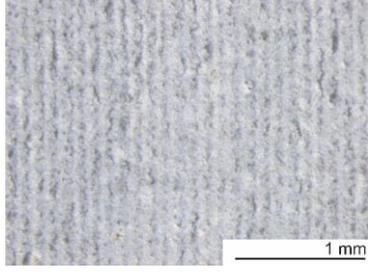
compreensão da posição relativa entre as linhas gravadas, o Quadro 2 apresenta, também, representações gráficas dos distanciamentos realizados. Para isto, cada linha paralela gravada é mostrada por uma cor (azul, vermelho e verde), em duas tonalidades, sendo a mais escura o traçado e, a mais clara, a zona de abrangência deste. Já o espaçamento entre as linhas, configurado nos desenhos vetoriais, é representado pela marcação de tonalidade amarela.

Na amostra com espaçamento de 0,15 mm, a rugosidade média obtida foi cerca de 1,12 μm . Na visualização das microscopias, são visíveis as falhas de uniformidade do traçado, principalmente no detalhe ampliado com lente de 5 X. Na amostra com espaçamento de 0,1 mm a \overline{Ra} apresentou um valor menor, com cerca de 0,94 μm , confirmando a sensação de uma superfície mais lisa ao toque. Do mesmo modo, a microscopia apresenta uma gravação sem espaçamentos entre as linhas e mais homogênea. Já a amostra de espaçamento de 0,07 mm apresentou o maior valor de rugosidade média, com aproximadamente 1,51 μm . A imagem de microscopia com lente de 5 X desta amostra demonstrou um traçado com fraturas de expansão térmica e menos uniforme, com excesso de sobreposição de zonas de abrangência.

A amostra de espaçamento 0,05 mm apresentou um resultado de rugosidade média de cerca de 1,09 μm , muito próximo ao valor da amostra com espaçamento de 0,1 mm. Apesar das linhas encontrarem-se mais próximas e, portanto, ainda mais sobrepostas que nas da amostra de espaçamento 0,07 mm, o efeito de rugosidade observado foi menor. Isto se deve à possível acumulação total das zonas de abrangência de linhas paralelas (como visualizado na representação gráfica). Ao se acumularem, as zonas de abrangência tornaram-se mais semelhantes aos traçados, levando a uma região total relativamente mais uniforme e um valor de \overline{Ra} mais baixo. Por fim, a amostra com espaçamento de 0,03 mm apresentou uma rugosidade média de 1,21, com zonas de abrangência acumuladas e sobrepostas aos traçados. Nas microscopias são visualizadas fraturas de expansão térmica com uma gravação não uniforme.

Mesmo com a rugosidade média da amostra com espaçamento de 0,05 mm muito próxima ao valor da amostra de 0,1 mm, ao verificar a microscopia com lente de 0,7 X, é possível observar efeitos de marcações mais claras, em regiões periódicas paralelas às linhas. Isto ocorre devido ao limite de capacidade de resolução do equipamento de gravação a laser, em virtude de linhas com coordenadas tão próximas. Isso leva ao acúmulo de informações na região a ser gravada, gerando interferência nas linhas com um padrão semelhante ao efeito *moiré* (LIU; LOU; GAO, 2010; PATORSKI; POKORSKI; TRUSIAK, 2011; TANG *et al.*, 2012). Um padrão semelhante é observado nas amostras com espaçamento de 0,07 e 0,03 mm.

Quadro 2 – Resultado da rugosidade média (\overline{Ra}) com representação gráfica das linhas gravadas (azul, vermelho e verde) e microscopias de luz com lentes de 0,7 X e 5 X, para os espaçamentos de 0,15; 0,1; 0,07; 0,05; e 0,03 mm. Na representação gráfica os traçados e as zonas de abrangência são representados por tonalidades escuras e claras, respectivamente; o espaçamento entre os traçados é representado pelas marcações em amarelo.

Esp. (mm)	\overline{Ra} (μm)	Representação Gráfica	Microscopia de luz	
			Lente 0,7 X	Lente 5 X
0,15	1,234			
0,10	0,944			
0,07	1,510			
0,05	1,097			
0,03	1,214			

Fonte: Autora (2017).

4.4.2 Efeito *moiré* na gravação a laser

Moiré é o efeito caracterizado por padrões de interferência encontrados em imagens com detalhes periódicos, como as linhas paralelas utilizadas como preenchimento (GOLDSTEIN *et al.*, 2003). O efeito é principalmente estudado e encontrado em situações em que há a sobreposição de duas ou mais imagens, com padrões periódicos distintos, contudo os processos de reamostragem¹⁰ em uma única imagem podem levar a resultados semelhantes, como visto no Quadro 2 (AMIDROR, 2009; DIMITRIS G. MANOLAKIS; VINAY K. INGLE, 2011). Como a reamostragem gera uma redução na resolução da imagem, conseqüentemente há a perda de detalhes mais finos (JÄHNE, 2005).

O efeito *moiré* caracterizado por mudanças na resolução e perda de detalhes de imagem, apesar de ser mais comumente encontrado em imagens BITMAP, com informações provenientes dos valores e posições dos *pixels*, também pode ocorrer na conversão de dados analógicos para digitais (AMIDROR, 2009). Essa situação é encontrada ao gravar as amostras de preenchimento com linhas, em espaçamentos iguais ou menores que 0,07 mm. Neste caso, as imagens utilizadas do tipo PLT possuem coordenadas de posicionamento (dados digitais) das linhas a serem executadas pelo equipamento laser (dados analógicos). Se o espaçamento das linhas definido nos arquivos PLT é menor que a capacidade máxima de resolução do equipamento, este deverá realizar uma reamostragem nos dados (ao converter as coordenadas digitais e movimentos analógicos do feixe), de modo a modificá-los para dentro de suas limitações. Assim, como o equipamento é programado para executar todo o processo, *i.e.*, gravar sempre o número total de linhas de preenchimento definidas na exportação dos arquivos PLT, será necessário sobrepor determinadas linhas, em distâncias periódicas, para conseguir realizar a tarefa. Como consequência, isso gera o efeito de marcações mais acentuadas e periódicas no preenchimento, como visto à vista desarmada e representado nas micrografias de luz, com lente de 0,7 X, dos modelos com espaçamentos iguais ou menores que 0,07 mm.

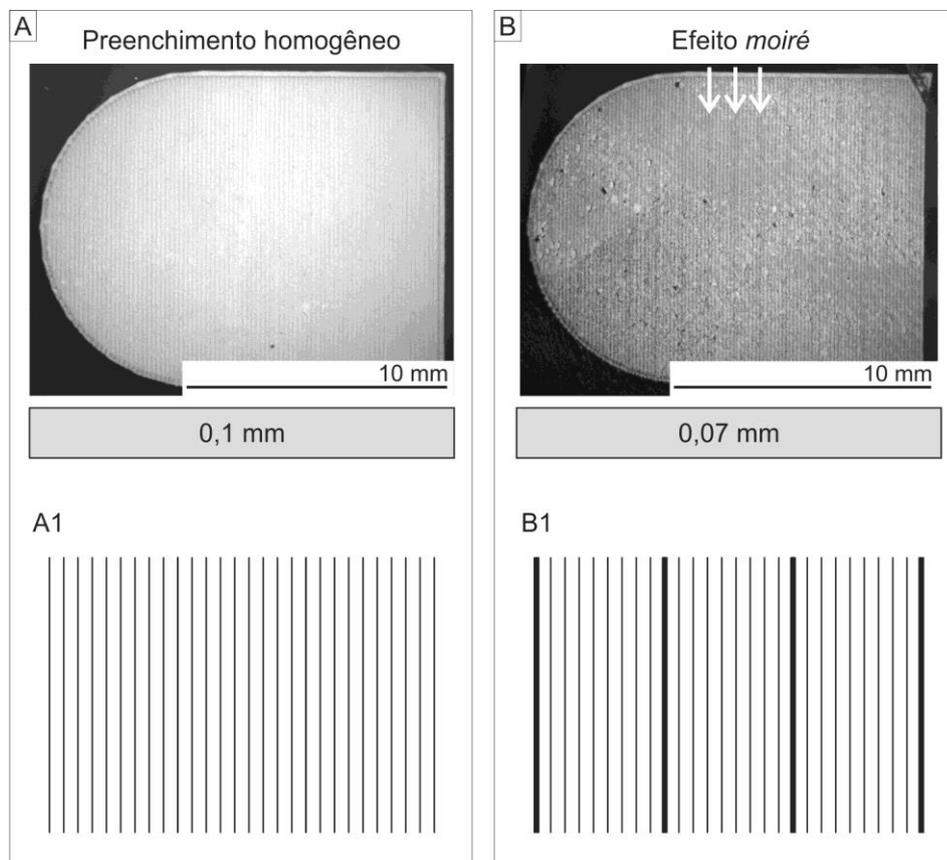
O efeito *moiré* também permite explicar o motivo da amostra com espaçamento de 0,05 mm apresentar um nível de rugosidade próximo ao da amostra com 0,1 mm. Como o laser atinge seu limite máximo de resolução, para este espaçamento, o equipamento grava as

¹⁰ Processo de redimensionamento de imagens digitais, em que os dados de seu conteúdo precisam ser recalculados para se adequarem aos novos tamanhos totais (GONZALEZ; WOODS, 2008).

informações do arquivo PLT de modo que as linhas sejam posicionadas mais próximas possíveis. Contudo, como o arquivo com as coordenadas programadas exige que um determinado número de linhas seja gravado em uma determinada região, há a ocorrência de sobreposição de traçados.

Como mostrado nos resultados do Quadro 2, é possível determinar que o equipamento possui um limite máximo de resolução de gravação de cerca de 10 linhas paralelas em uma região de 1 mm (amostra com espaçamento de 0,1 mm). Para a situação da amostra com espaçamento de 0,07 mm, há a programação de gravar cerca de 14 linhas em 1 mm. Como esse valor ultrapassa a capacidade do laser, periodicamente será necessário gravar linhas duplicadas, ou seja, sobrepostas, levando às marcações visíveis à vista desarmada. O efeito é representado na Figura 40, na comparação da gravação com preenchimento homogêneo de linhas com espaçamento de 0,1 mm (Figura 40 A) e com o preenchimento com linhas sobrepostas, no espaçamento de 0,07 mm (Figura 40 B).

Figura 40 – Representação do efeito *moiré* na gravação a laser: (A) amostra com espaçamento de 0,1 mm mostrando o preenchimento homogêneo das linhas gravadas, e ampliação no detalhe A1; (B) espaçamento de 0,07 mm com o efeito de sobreposição de linhas, e detalhe B1 exemplificando com linhas destacadas em negrito.

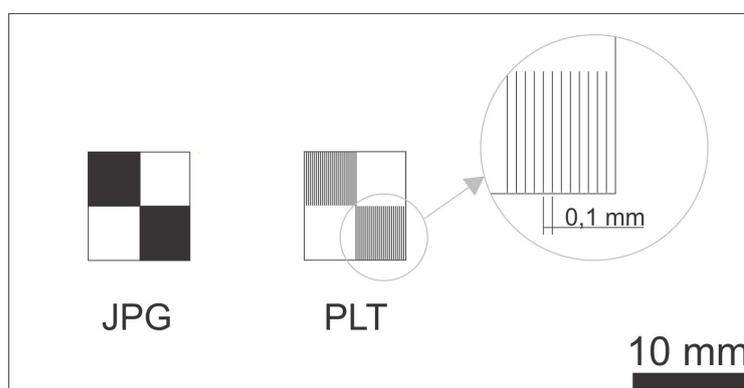


A redução de dados através das modificações de resolução em processos com conversão analógica-digital também pode ocorrer em outros meios, mesmo com altas resoluções. Por exemplo é possível mencionar imagens obtidas por microscopias de luz (WALKER, 2004) e eletrônica de varredura (GOLDSTEIN *et al.*, 2003; LIU; LOU; GAO, 2010), em que padrões periódicos muito finos de amostras (sinais analógicos) são capturados nas micrografias (sinais digitais). Nessas situações, os equipamentos apresentam dificuldades em representar as amostras em imagens devido à alta resolução dos padrões.

4.4.3 Comparativo dos processos de preenchimento

Com base nos resultados das formas preenchidas (modelo 5), foi realizado o ensaio para quantificar a diferença nos tempos de gravação em arquivos com extensão do tipo JPG e PLT. A Figura 41 mostra o desenho utilizado em ambos os formatos, sendo que para o arquivo JPG, as partes preenchidas foram feitas com uma cor sólida preta. Já para o arquivo PLT, essas regiões foram preenchidas conforme o modelo 5, com linhas paralelas com espaçamento de 0,1 mm. Esse espaçamento foi empregado devido à uniformidade da gravação analisadas nas imagens eletrônicas de varredura da Figura 38 e das microscopias de luz do Quadro 2. A gravação com a extensão JPG levou 4s 430ms e com a extensão PLT, o tempo foi de 1s 060ms, ou seja, o arquivo com preenchimento de linhas foi, aproximadamente, 4 X mais rápido.

Figura 41 – Desenhos utilizados para quantificar as extensões de arquivos JPG e PLT



Fonte: Autora (2017).

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A joalheria sempre esteve relacionada com tecnologias de fabricação, escolha de materiais e consideráveis níveis de detalhes e acabamento. Desde a pré-história à joalheria contemporânea, diferentes técnicas de beneficiamento foram utilizadas em gemas, como meios de ressaltar a beleza e simbolizar acontecimentos. Apesar de pouco diversificada a maneira como é utilizada, em termos de beneficiamento e uso em joalheria, a ágata apresenta um grande potencial por ser uma gema em abundância no estado do RS. Desse modo, algumas tecnologias podem ser estudadas para auxiliarem na agregação de valor de produtos com este material gemológico.

A tecnologia de gravação a laser representa um considerável avanço em termos de precisão, acabamento e velocidade de fabricação. A ação do feixe laser leva a diferentes efeitos microestruturais no material, durante o processamento, influenciando diretamente na qualidade final das peças produzidas. Em virtude da velocidade e alta focalização superficial do processo, estudar esses efeitos apresenta-se como uma tarefa multidisciplinar, entre áreas de física, gemologia, engenharia e design. Contudo, torna-se necessário o entendimento da tecnologia e dos processos de interação com o material para permitir uma padronização dos melhores parâmetros para aplicação.

Nesta pesquisa de doutoramento foram abordados os efeitos microestruturais da gravação a laser CO₂ na ágata, por meio de uma técnica não-invasiva 3D de alta resolução, a microtomografia computadorizada de raios X. Após a compreensão dos efeitos, foram conduzidas gravações de desenhos vetoriais compostos por formas simples e/ou complexas, abertas e/ou fechadas e preenchidas, variando-se os espaçamentos. Para caracterizar a qualidade dos traçados foi utilizada microscopia eletrônica de varredura. Os resultados foram compilados e aplicados como preenchimento de desenhos vetoriais em PLT como substituição ao preenchimento de imagens JPEG. Para analisar a homogeneidade do preenchimento gravado foi utilizada a técnica de perfilometria e microscopia de luz refletida. Os efeitos foram discutidos e comparados com o preenchimento tradicional.

5.1 Efeitos microestruturais da gravação a laser na ágata

Os resultados da caracterização dos efeitos microestruturais da gravação na ágata,

levaram ao entendimento dos processos físicos que transformam a superfície do material e permitem marcações de desenhos vetoriais visíveis à vista desarmada. Entre as principais considerações podemos ressaltar:

- Baseando-se no modelo da literatura estudado, e analisando as imagens 3D obtidas por μ CT, as ações da gravação a laser na superfície da ágata ocorrem devido à presença de água na microestrutura. A água encontra-se diretamente presente, como água molecular, e sob a forma de grupos silanóis, com hidroxila;
- Ao ser aquecido, a microestrutura do material reage térmica e quimicamente. Grupos silanóis adjacentes, em defeitos na porosidade primária, levam à síntese de água molecular, que é aprisionada em poros em escala sub-micro, e a superfície torna-se mais frágil. Com a expansão ocasionada pela pressão do vapor na microestrutura, ocorre a porosidade secundária. Com tensões concentradas, esses poros se interligam e geram as trincas. As fraturas de expansão térmica correspondem a combinação de trincas em que ocorre a separação do material.
- Os efeitos mais profundos da ação do laser no material, de acordo com os parâmetros utilizados na amostra observada via μ CT, ocorrem a aproximadamente 130 μ m da superfície, enquanto que a formação de trincas ocorre a 115 μ m. Já a 50 μ m da superfície é visualizada a porosidade interna e a presença de fraturas;
- Além da porosidade interna a gravação também leva à geração de uma porosidade externa, a qual corresponde as marcações visíveis à vista desarmada na superfície da amostra. Esta região apresentou poros com diâmetro variando de 5 a 75 μ m;
- Observou-se que apesar de apenas a porosidade externa ser visível superficialmente, a extensão interna dos efeitos do laser abrange uma região maior, tais como a porosidade interna, a propagação de trincas no sentido transversal à gravação e a sua combinação resultando em fraturas de expansão térmica;
- Em uma observação transversal à gravação, é visível um formato de vale representando

a remoção de material por meio de expulsão de material fundido e por vaporização;

- Ao analisar uma região de interesse foi possível estimar que, com os parâmetros do feixe laser utilizados, cerca de $0,05 \text{ mm}^3$ de material é vaporizado para cada 1 mm de linha gravada. Este valor pode ser utilizado para uma estimativa da quantidade de material que é vaporizado dados os comprimentos totais de linhas vetoriais gravadas;
- Apesar de ser necessária uma gravação com espessura de linha de maior dimensão (velocidade de 2 m/min), devido aos limites de resolução do equipamento de microtomografia, a ação do laser na ágata pôde ser analisada mais detalhadamente, auxiliando na compreensão dos efeitos microestruturais;
- A μCT apresentou-se como uma importante técnica de caracterização 3D de efeitos microestruturais, por permitir análises qualitativas e quantitativas, podendo ser explorada em demais materiais gemológicos e diferentes processos de beneficiamento.

5.2 Padronização da gravação de desenhos vetoriais

Com o entendimento dos efeitos físicos da modificação da microestrutura da ágata por gravação a laser, é possível seguir para etapas de padronização de desenhos vetoriais. O objetivo foi encontrar os melhores parâmetros através de ensaios e caracterização, de modo a facilitar o processo e gerar referência para designers de joias, joalheiros e indústrias do setor e de beneficiamento. Os principais resultados encontrados para a gravação de desenhos vetoriais foram:

- Na criação de linhas paralelas e próximas (modelo 1), para que não ocorra interferência na gravação, o espaçamento entre as mesmas precisa ser definido no *software* bidimensional vetorial como superior a 0,2 mm;
- Para o modelo 2, de curvas paralelas e próximas, é recomendado, também, o espaçamento de 0,3 ou 0,2 mm;

- Na criação do modelo 3, para formas fechadas poligonais, o espaçamento ideal para a distinção de cada traçado é o de 0,3 mm apenas;
- Do mesmo modo, no modelo 4, para formas fechadas curvilíneas, o espaçamento recomendado é de 0,3 mm;
- Mesmo utilizando-se a resolução de exportação de curvatura ideal de 0,01 mm (Cidade, 2012), no *software* bidimensional vetorial, o equipamento laser é delimitado pela sua resolução máxima de operação, convertendo formas curvilíneas (modelos 2 e 4) em traços poligonais;
- Com a conversão de figuras elípticas, paralelas e próximas (modelo 4), em poligonais, pelo *software* de gravação a laser, ocorre o efeito de marcas radiais devido à aproximação dos vértices dos polígonos;
- O efeito de marcas causadas pela aproximação de vértices, durante a gravação de formas paralelas e próximas, também é percebido através dos vértices de desenhos poligonais fechados (modelo 3).

5.3 Padronização da gravação de formas preenchidas

A padronização dos desenhos vetoriais permitiu a escolha do traçado de linhas paralelas para a utilização em formas preenchidas. A caracterização deste tipo de desenho levou em consideração a homogeneidade do traçado, observado com microscopia de luz refletida, e a rugosidade do preenchimento obtido, com o uso de perfilometria de contato. Com isto, podemos considerar que:

- Para a criação de formas preenchidas, modelo 5, é recomendado o emprego de linhas paralelas com espaçamento de 0,1 mm, para um preenchimento uniforme e com a menor rugosidade;
- Nas amostras com espaçamento de 0,15 mm não houve um preenchimento uniforme, deixando falhas no decorrer da gravação;

- Já as amostras com preenchimento de 0,07; 0,05 e 0,03 mm apresentaram sobreposição das linhas gravadas, bem como a identificação do efeito *moiré*, devido às limitações de resolução do equipamento laser;
- Ainda que ocorresse o efeito *moiré*, a amostra com espaçamento de 0,07 mm apresentou uma rugosidade média próxima à amostra ideal (0,1 mm). Isso se deve à homogeneização criada pela sobreposição das zonas de abrangência das linhas paralelas;
- Foi verificado que o equipamento laser utilizado possui um limite máximo de resolução de gravação de cerca de 10 linhas paralelas em uma região de 1 mm. Em resoluções maiores que isto, ou seja, com espaçamentos inferiores a 0,1 mm, ocorrerá então o efeito *moiré*;
- Em um comparativo para quantificar as diferenças dos tempos de gravação em arquivos do tipo JPEG e do tipo PLT, desenvolvido nesta tese, mostrou-se que este é cerca de 4 X mais rápido em situações de preenchimento.

Como sugestões de pesquisas futuras, envolvendo a gravação a laser em ágata, é possível citar a análise de métodos de secagem de amostras, devido à direta influência da água nos efeitos do processo e, conseqüentemente, na qualidade do traçado. Poderiam ser utilizadas técnicas de secagem térmica, com sílica-gel, ou a vácuo. Outro ponto sugerido é a utilização de demais tipos de equipamentos laser como, por exemplo, *plotter*, através do seguimento dos métodos descritos, adaptando as análises às configurações do equipamento. Por fim, a técnica de nanotomografia de raios X poderia ser utilizada para a averiguação dos efeitos da gravação na microestrutura da ágata, em velocidades maiores de feixe laser, como por exemplo a de 30 m/min. Desse modo, regiões afetadas de menor dimensão poderiam também ser analisadas e construídas graficamente em 3D.

REFERÊNCIAS

- ABRAS, C. **Prêmios**, 2015. Disponível em: <<http://carlaabras.com.br/>>. Acesso em: 25 ago. 2015
- AGARWAL, A.; DAHOTRE, N. B. Laser surface engineering of steel for hard refractory ceramic composite coating. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 17, n. 4, p. 283–293, ago. 1999.
- AGOSTINI, I. M. *et al.* **Ágata do Rio Grande do Sul. Ministério de Minas e Energia**. Departamento de Produção Mineral. Brasília: DNPM, 1998.
- AMIDROR, I. (ED.). **The theory of the moiré phenomenon : periodic layers**. London: Springer, 2009. v. I
- ASHBY, M. F.; JOHNSON, K. **Materiais e design : arte e ciência na seleção de materiais em projeto de produto**. 2ª ed. Rio de Janeiro: CAMPUS, 2011.
- AUDITIONS. **AuDITIONS Brasil**, 2015. Disponível em: <<http://www.auditionsbrasil.com.br/>>. Acesso em: 26 ago. 2015
- BAGNATO, V. S. **Laser e suas aplicações em ciência e tecnologia**. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2008.
- BARP, D. R. A. **Design e materiais : contribuição ao estudo do processo de corte de ágata por jato d'água em formas complexas**. 2009. 95 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.
- BARP, D. R. A. *et al.* Processo de usinagem por jato d'água CNC em ágata aplicado ao design de joias. In: **Inovação, Design e Pesquisas aplicadas em Gemas, Joias e Mineração**. Porto Alegre: IGEO/UFRGS, 2015. p. 7–156.
- BAXTER, M. **Projeto de Produto : Guia Prático para o Design de Novos Produtos**. 2ª ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2000.
- BETAT, G. P. **Desenvolvimento de joias com ágata em lapidação diferenciada utilizando como temática a obra do arquiteto Antônio Gaudi**. 2016. 100 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2016.
- BISINELLA, R. C. **Design de gemas : fresadora pantográfica para glíptica em ágata**. 2014. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014.
- BLUMBERG, S. **Joias**, 2015. Disponível em: <<http://silviablumberg.com.br/>>. Acesso em: 25 ago. 2015
- BOUZOUGGAR, A. *et al.* 82,000-year-old shell beads from North Africa and implications for the origins of modern human behavior. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 104, n. 24, p. 9964–9969, 12 jun. 2007.
- BRASIL. LEI Nº 11.196 DE 21 DE NOVEMBRO DE 2005. **Institui o Regime Especial de Tributação para a Plataforma de Exportação de Serviços de Tecnologia da Informação - REPES, o Regime Especial de Aquisição de Bens de Capital para Empresas Exportadoras - RECAP e o Programa de Inclusão Digital; dispõe sobre i. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**. Brasília, DF, 2005.

BRUM, I. A. S.; SILVA, R. A. Sistemas de tingimento em gemas. In: **Tecnologias para o setor de gemas, joias e mineração**. Porto Alegre: IGEO/UFRGS, 2010. p. 205–217.

BÜRDEK, B. E. **Design : história, teoria e prática do design de produtos**. São Paulo: Edgard Blücher, 2006.

ÇALIK, A.; ARZOĞULLARI, U. Occurrence of dendritic agate from Dereyalak village (Eskisehir) - NW of Turkey and its relationship to sepiolite nodules in the region. **Journal of African Earth Sciences**, v. 97, p. 99–108, 2014.

CALLISTER, W. D. *et al.* **Fundamentos da ciência e engenharia de materiais : uma abordagem integrada**. 2ª ed. Rio de Janeiro: LTC Editora, 2006.

CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Fundamentals of Materials Science and Engineering : An Integrated Approach**. 4. ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 2012.

CAMPOS, A. P. DE. **Pensando a joalheria contemporânea com Deleuze e Guattari** *Revista Trama Interdisciplinar*, 2011. Disponível em: <<http://editorarevistas.mackenzie.br/index.php/tint/article/view/4429>>

CANEVAROLO JR., S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2004.

CHAPPARD, D. *et al.* Image analysis measurements of roughness by texture and fractal analysis correlate with contact profilometry. **Biomaterials**, v. 24, n. 8, p. 1399–1407, abr. 2003.

CIDADE, M. K. **Caracterização e padronização do processo de gravação a laser em ágata aplicado ao design de joias**. 2012. 172 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Porto Alegre, 2012.

CIDADE, M. K. *et al.* Método para determinação de parâmetros de gravação e corte a laser CO2 com aplicação na joalheria contemporânea. **Design & Tecnologia**, v. 12, p. 54–64, 2016.

CIDADE, M. K.; DUARTE, L. C. **Gravação a Laser no Design de Joias: caracterização e padronização do processo aplicado em ágata**. Saarbrücken (AL): Novas Edições Acadêmicas, 2014.

CIDADE, M. K.; PALOMBINI, F. L.; KINDLEIN JÚNIOR, W. Biônica como processo criativo: microestrutura do bambu como metáfora gráfica no design de joias contemporâneas. **Educação Gráfica (Online)**, v. 19, n. 1, p. 91–103, 2015.

CORBETTA, G. **Joalheria de arte**. Porto Alegre: AGE, 2007.

COSTA, M. **Beneficiamento de pedras preciosas no Vale do Taquari – Diagnóstico e modelo para análise e redução de perdas nos processos produtivos**. Dissertação apresentada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção: UFRGS, 2007.

DAHOTRE, N. B.; HARIMKAR, S. **Laser Fabrication and Machining of Materials**. New Jersey: Springer Science & Business Media, 2008.

DEER, W. A.; HOWIE, R. A.; ZUSSMAN, J. **Minerais constituintes de rochas : uma introdução**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1981.

DEPREZ, P. *et al.* Glass Marking with CO2 Laser: Experimental Study of the Interaction Laser-Material. **Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology**, v. 2, p. 32–39, 2012.

DEREVIANKO, A. P.; SHUNKOV, M. V.; VOLKOV, P. V. A paleolithic bracelet from denisova cave. **Archaeology, Ethnology and Anthropology of Eurasia**, v. 34, n. 2, p. 13–25, jun. 2008.

DESIGNTUN. **Acessórios contemporâneos para o corpo**, 2015. Disponível em: <<http://www.designtun.com.br/>>. Acesso em: 25 ago. 2015

DIMITRIS G. MANOLAKIS; VINAY K. INGLE. **Applied digital signal processing : theory and practice**. New York: Cambridge University Press, 2011.

DUARTE, L. C. *et al.* Técnicas inovadoras e materiais naturais em joalheria no Laboratório de Design e Seleção de Materiais. In: **Tecnologias para o setor de gemas, joias e mineração**. Porto Alegre: IGEO/UFRGS, 2010. p. 148–164.

DUARTE, L. D. C. *et al.* Design de produto para a ágata: aplicação de microcápsulas fluorescentes em superfícies gravadas a laser. **Design e Tecnologia**, v. 1, n. 2, p. 114, jan. 2011.

DUARTE, L. DA C. *et al.* **Potencialidades do design aplicado a utilização de novos materiais gemológicos no Rio Grande do Sul** Seminário sobre Design e Gemologia de Pedras, Gemas e Jóias do Rio Grande do Sul. **Anais...Soledade (RS): UPF**, 2009

DUBEY, A. K.; YADAVA, V. Laser beam machining—A review. **International Journal of Machine Tools and Manufacture**, v. 48, n. 6, p. 609–628, maio 2008.

FAGGIANI, K. **O poder do design : da ostentação à emoção**. Brasília: Thesaurus, 2006.

FLÖRKE, O. W. *et al.* Water in microcrystalline quartz of volcanic origin: Agates. **Contributions to Mineralogy and Petrology**, v. 80, n. 4, p. 324–333, 1982.

FRONDEL, C. **The system of mineralogy of James Dwight Dana and Edward Salisbury Dana, Silica Materials**. 7th. ed. New York and London: John Wiley & Sons, Inc., 1962. v. III

FRONDEL, C. Structural hydroxyl in chalcedony (type B quartz). **American Mineralogist**, v. 67, n. 11–12, p. 1248–1257, 1982.

GOLA, E. **A joia : história e design**. 2ª ed. São Paulo: Editora Senac São Paulo, 2013.

GOLDSTEIN, J. *et al.* **Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis**. 3. ed. New York: Springer Science & Business Media, 2003.

GONZALEZ, R. C.; WOODS, R. E. **Digital Image Processing**. 3. ed. Upper Saddle River, N.J.: Pearson Prentice Hall, 2008.

GÖTZE, J. *et al.* The role of fluids in the formation of agates. **Chemie der Erde - Geochemistry**, v. 72, n. 3, p. 283–286, 2012a.

GÖTZE, J. *et al.* The origin of black colouration in onyx agate from Mali. **Mineralogical Magazine**, v. 76, n. 1, p. 115–127, 1 fev. 2012b.

GÖTZE, J. *et al.* Origin and geochemistry of agates in Permian volcanic rocks of the Sub-Erzgebirge basin, Saxony (Germany). **Chemical Geology**, v. 428, p. 77–91, jun. 2016.

GRAETSCH, H.; FLÖRKE, O. W.; MIEHE, G. The nature of water in chalcedony and opal-C from brazilian agate geodes. **Physics and Chemistry of Minerals**, v. 12, n. 5, p. 300–306, out. 1985.

GROOVER, M. P. **Fundamentals of modern manufacturing : materials, processes, and systems**. 5. ed. Hoboken, N.J.: John Wiley & Sons, Inc, 2012.

HANKE, R. *et al.* X-ray microtomography for materials characterization. In: HÜBSCHEN, G. *et al.* (Eds.). **Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods**. Duxford, UK: Woodhead, 2016. p. 45–79.

HAYNES, W. M.; LIDE, D. R.; BRUNO, T. J. (EDS.). **CRC handbook of chemistry and physics : a ready-reference book of chemical and physical data**. 97th. ed. Boca Raton, FL: CRC Press, 2016.

HEANEY, P. J.; DAVIS, A. M. Observation and Origin of Self-Organized Textures in Agates. **Science**, v. 269, n. 5230, p. 1562–1565, 15 set. 1995.

HECHT, J.; TERESI, D. **Laser : light of a million uses**. New York: Dover Publications, 1998.

HESKETT, J. **Design**. São Paulo: Ática, 2008.

HEURICH, E. *et al.* Quantification of dental erosion--a comparison of stylus profilometry and confocal laser scanning microscopy (CLSM). **Dental materials : official publication of the Academy of Dental Materials**, v. 26, n. 4, p. 326–36, abr. 2010.

IBGM - INSTITUTO BRASILEIRO DE GEMAS E METAIS PRECIOSOS. **O setor em grandes números : situação atual e perspectivas do mercado interno e externo**. Brasília: IBGM, 2012.

INNOCENTI, C. *et al.* Application of laser welding to the restoration of the ostensory of the martyr St. Ignatius from Palermo. **Journal of Cultural Heritage**, v. 4, p. 362–366, jan. 2003.

JÄHNE, B. **Digital image processing**. 5. ed. Berlin: Springer, 2005. v. I

JOIAS & DESIGN. Champlevé/Cloisonné : arte de esmaltar joias. **Revista Joias & Design**, p. 28, 2014.

JUCHEM, P. L. **Mineralogia, geologia e gênese dos depósitos de ametista da região do Alto Uruguai, Rio Grande do Sul** São Paulo Universidade de São Paulo, , 24 set. 1999.

JUCHEM, P. L. *et al.* Geologia e mineralogia das gemas do Rio Grande do Sul. In: **50 Anos de Geologia**. Porto Alegre: Comunicação e Identidade, 2007. p. 177–197.

JUCHEM, P. L.; BRUM, T. M. M.; RIPOLL, V. M. O laboratório de gemologia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. In: **Tecnologias para o setor de gemas, joias e mineração**. Porto Alegre: IGEO/UFRGS, 2010. p. 133–147.

KLIAUGA, A. M.; FERRANTE, M. **Metalurgia básica para ourives e designers: do metal à jóia**. São Paulo: Blücher, 2009.

LANDIS, E. N.; KEANE, D. T. X-ray microtomography. **Materials Characterization**, v. 61, n. 12, p. 1305–1316, dez. 2010.

LIU, Z.; LOU, X.; GAO, J. Deformation analysis of MEMS structures by modified digital moiré methods. **Optics and Lasers in Engineering**, v. 48, n. 11, p. 1067–1075, nov. 2010.

LU, T. Nanometre Scale Textures in Agate and Beltane Opal. **Mineralogical Magazine**, v. 59, n. 394, p. 103–109, 1995.

MAGTAZ, M. **Joalheria Brasileira : do descobrimento ao século XX**. São Paulo: Mariana Magtaz, 2008.

MENEZES, P. L.; KAILAS, S. V.; LOVELL, M. R. Fundamentals of Engineering Surfaces. In: MENEZES, P. L. et al. (Eds.). **Tribology for Scientists and Engineers**. New York, NY: Springer New York, 2013. p. 3–41.

MICHELIN, C. R. L. **Ágata do Distrito Mineiro de Salto do Jacuí (Rio Grande do Sul, Brasil) uma caracterização com base em técnicas estratigráficas, petrográficas, geoquímicas e isotópicas**. 2014. 167 f. Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2014.

MOL, A. **Manual de lapidação diferenciada de gemas**. Brasília: IBGM. Ed. Athalaia, 2009.

MUSÉE D'ARCHÉOLOGIE NATIONALE. **Collection de paléolithiques**. Disponível em: <<http://musee-archeologienationale.fr/>>.

NIEMEYER, L. **Design no Brasil: origens e instalação**. 4. ed. Rio de Janeiro: 2AB, 2007.

OECD - ORGANIZAÇÃO PARA COOPERAÇÃO ECONÔMICA E DESENVOLVIMENTO. **Manual de Oslo: diretrizes para coleta e interpretação de dados sobre inovação**. 3. ed. Rio de Janeiro: OECD, 1997.

OKUTOMI, M. *et al.* Surface modification and characterization of functional oxide ceramics using CO₂ laser. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 169, n. 1–4, p. 6–11, jun. 2000.

PAEPEGAEY, A.-M. *et al.* Measuring enamel erosion: a comparative study of contact profilometry, non-contact profilometry and confocal laser scanning microscopy. **Dental materials : official publication of the Academy of Dental Materials**, v. 29, n. 12, p. 1265–72, dez. 2013.

PALOMBINI, F. L. *et al.* Bionics and design: 3D microstructural characterization and numerical analysis of bamboo based on X-ray microtomography. **Materials Characterization**, v. 120, p. 357–368, 2016.

PARAL, L. *et al.* Luminescence behaviour and Raman characterization of dendritic agate in the Dereyalak village (Eskiehir), Turkey. **Journal of Luminescence**, v. 131, n. 11, p. 2317–2324, 2011.

PATORSKI, K.; POKORSKI, K.; TRUSIAK, M. Fourier domain interpretation of real and pseudo-moiré phenomena. **Optics Express**, v. 19, n. 27, p. 26065, 19 dez. 2011.

PEDROSA, J. **As principais técnicas decorativas na joalheria através da história**, 2017. Disponível em: <<http://www.joiabr.com.br/artigos/out13a.html>>. Acesso em: 25 ago. 2015

POLIĆ, S. *et al.* Studies of the Iranian medieval ceramics surface modified by pulsed tea CO₂ and Nd:YAG lasers. **Ceramics International**, v. 41, n. 1, p. 85–100, jan. 2015.

POWELL, J. **CO₂ laser cutting**. 2. ed. London: Springer London, 1998.

PRICE, T. D.; CHAPPELL, S.; IVES, D. J. Thermal Alteration in Mesolithic Assemblages. **Proceedings of the Prehistoric Society**, v. 48, p. 467–485, maio 1982.

RADOVČIĆ, D. *et al.* Evidence for Neandertal Jewelry: Modified White-Tailed Eagle Claws at Krapina. **PLOS ONE**, v. 10, n. 3, p. e0119802, 11 mar. 2015.

RICK, J. W.; CHAPPELL, S. Thermal Alteration of Silica Materials in Technological and Functional Perspective. **Lithic Technology**, v. 12, n. 3, p. 69–70, dez. 1983.

RIOS, S.; SALJE, E. K. H.; REDFERN, S. A. T. Nanoquartz vs. macroquartz: a study of the $\alpha \leftrightarrow \beta$ phase transition. **The European Physical Journal B**, v. 20, n. 1, p. 75–83, mar. 2001.

ROUSSEL, A. **Jewellery**, 2016. Disponível em: <<http://www.anthonyrussel.com/>>. Acesso em: 25 ago. 2015

SAHOO, P. Tribology Measurements. In: KUTZ, M. (Ed.). . **Mechanical Engineers' Handbook**. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2015. p. 1–24.

SAMANT, A. N.; DAHOTRE, N. B. Laser machining of structural ceramics-A review. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 29, n. 6, p. 969–993, 2009a.

SAMANT, A. N.; DAHOTRE, N. B. Differences in physical phenomena governing laser machining of structural ceramics. **Ceramics International**, v. 35, n. 5, p. 2093–2097, jul. 2009b.

SAMANT, A. N.; DAHOTRE, N. B. Three-dimensional laser machining of structural ceramics. **Journal of Manufacturing Processes**, v. 12, n. 1, p. 1–7, 2010.

SAMANT, A. N.; DAHOTRE, N. B. Absorptivity transition in the 1.06 μm wavelength laser machining of structural ceramics. **International Journal of Applied Ceramic Technology**, v. 8, n. 1, p. 127–139, 2011.

SANTOS, R. **Joias - fundamentos, processos e técnicas**. São Paulo: SENAC, 2013.

SCHAEFFER, R. D. **Fundamentals of laser micromachining**. Boca Raton, Florida, USA: CRC Press, 2012.

SCHINDELIN, J. *et al.* Fiji: an open-source platform for biological-image analysis. **Nature methods**, v. 9, n. 7, p. 676–682, jul. 2012.

SCHMIDT, P. *et al.* Crystallographic and structural transformations of sedimentary chalcedony in flint upon heat treatment. **Journal of Archaeological Science**, v. 39, n. 1, p. 135–144, jan. 2012.

SCHMIDT, P. What causes failure (overheating) during lithic heat treatment? **Archaeological and Anthropological Sciences**, v. 6, n. 2, p. 107–112, jun. 2014.

SCHMIDT, P.; BADOU, A.; FRÖHLICH, F. Detailed FT near-infrared study of the behaviour of water and hydroxyl in sedimentary length-fast chalcedony, SiO_2 , upon heat treatment. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 81, n. 1, p. 552–559, out. 2011.

SCHNEIDER, B. **Design - uma introdução : o design no contexto social, cultural e econômico**. São Paulo: Edgard Blücher, 2010.

SCHUMANN, W. **Gemas do mundo**. Rio de Janeiro: Editora ao Livro Técnico, 2006.

SEBRAE. **Guia para a Inovação: Instrumento de orientação de ações para melhoria das dimensões da Inovação**. Curitiba. Serviço de Apoio às Micro e Pequenas Empresas do Paraná – SEBRAE/PR, , 2010.

SILVA, L. F. *et al.* Multiscale 3D characterization of discontinuities in underwater wet welds. **Materials Characterization**, v. 107, p. 358–366, set. 2015.

SILVEIRA, F. L. DA. **Uso de usinagem por jato de água, usinagem por controle numérico computadorizado e corte a laser no design de superfícies tácteis a partir de padrões modulares encaixáveis em ágata e cedro**. 2011. 153 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

SOSMAN, R. B. **The properties of silica : an introduction to the properties of substance in the solid non-conducting state**. New York: Book Department, The Chemical Catalog Company, Inc., 1927.

- STEEN, W. M.; MAZUMDER, J. **Laser material processing**. 4. ed. London: Springer London, 2010.
- STOCK, S. R. **MicroComputed tomography : methodology and applications**. Boca Raton, Florida, USA: CRC Press, 2009.
- STRIEDER, A. J.; HEEMANN, R. Structural Constraints on Paraná Basalt Volcanism and their Implications on Agate Geode Mineralization (Salto do Jacuí, RS, Brazil). **Pesquisas em Geociências**, v. 33, n. 1, p. 37–50, 2006.
- TANG, M. *et al.* Study of moiré grating fabrication on metal samples using nanoimprint lithography. **Optics Express**, v. 20, n. 3, p. 2942, 30 jan. 2012.
- THOMPSON, R. **Manufacturing Processes for Design Professionals**. London: Thames & Hudson, 2007.
- THOMPSON, R. **Prototyping and low-volume production**. London: Thames & Hudson, 2011.
- TUBINO, L. C. B. **Tratamento Industrial da Ágata em Bruto no Estado do Rio Grande do Sul**. 1998. 117 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1998.
- VANHAERENY, M. Middle Paleolithic Shell Beads in Israel and Algeria. **Science**, v. 312, n. 5781, p. 1785–1788, 23 jun. 2006.
- VITIELLO, L. **Orfebrería moderna : técnica e prática**. Barcelona: Omega, S.A., 1989.
- VORA, H. D. *et al.* Evolution of surface topography in one-dimensional laser machining of structural alumina. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 32, n. 16, p. 4205–4218, dez. 2012.
- WALKER, C. A. (ED.). **Handbook of moiré measurement**. Londres: IOP Publishing, 2004.
- ZENZ, J. **Agates**. Bode Verlag, Germany: Haltern, 2005.
- ZHOU, B. H.; MAHDAVIAN, S. M. Experimental and theoretical analyses of cutting nonmetallic materials by low power CO₂-laser. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 146, n. 2, p. 188–192, 2004.

ANEXO I

Protocolo de depósito de Patente de Invenção



Pedido nacional de Invenção, Modelo de Utilidade, Certificado de Adição de Invenção e entrada na fase nacional do PCT

Número do Processo: BR 10 2016 004487 1

Dados do Depositante (71)

Depositante 1 de 1

Nome ou Razão Social: Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Tipo de Pessoa: Pessoa Jurídica

CPF/CNPJ: 92969856000198

Nacionalidade: Brasileira

Qualificação Jurídica: Instituição de Ensino e Pesquisa

Endereço: AV. PAULO GAMA Nº 110, 6º ANDAR, CENTRO, PORTO ALEGRE, RS, BRASIL

Cidade: Porto Alegre

Estado: RS

CEP: 90040-060

País: Brasil

Telefone: (51)3308.3800

Fax: (51)3308.4237

Email: sedetec@ufrgs.br

Dados do Pedido

Natureza Patente: 10 - Patente de Invenção (PI)

Título da Invenção ou Modelo de Utilidade (54): PROCESSO DE BENEFICIAMENTO DE MATERIAL GEMOLÓGICO ATRAVÉS DA GRAVAÇÃO POR LASER CO2

Resumo: A presente invenção descreve um processo de beneficiamento de material gemológico, através da gravação de desenhos por meio do uso de laser CO2, com parâmetros de equipamento tais como potência, velocidade, ajuste vertical para foco, configurações de exportação de arquivos, otimizados para a reprodução de formas simples e/ou complexas, compostas por linhas e/ou curvas, contornadas e/ou preenchidas. A presente invenção se situa nos campos de design, joalheria, materiais, gemologia e engenharia.

Figura a publicar: 1

Resumo**PROCESSO DE BENEFICIAMENTO DE MATERIAL GEMOLÓGICO ATRAVÉS DA GRAVAÇÃO
POR LASER CO₂**

A presente invenção descreve um processo de beneficiamento de material gemológico, através da gravação de desenhos por meio do uso de laser CO₂, com parâmetros de equipamento tais como potência, velocidade, ajuste vertical para foco, configurações de exportação de arquivos, otimizados para a reprodução de formas simples e/ou complexas, compostas por linhas e/ou curvas, contornadas e/ou preenchidas. A presente invenção se situa nos campos de design, joalheria, materiais, gemologia e engenharia.